

и с удельным химическим потенциалом:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial N_i}\right)_{T, p, N_{j \neq i}} = m(\mu_i - \mu_n). \quad (7.65)$$

Подставляя это в первый член (7.63) и заменяя два других члена (7.63) через (7.64) и (7.60), получаем выражение элемента химической работы в мольных долях и в мольнодолевых потенциалах

$$-\delta A_{\text{хим}} = \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial Z}{\partial N_i}\right)_{T, p, N_{j \neq i}} dN_i + \left(\frac{\partial Z}{\partial m}\right)_{T, p, N_i} dm. \quad (7.66)$$

Если из экспериментальных данных или из молекулярно-кинетических расчетов установлена величина мольнодолевых потенциалов, то спрашивается, как по этим величинам вычислить обычные мольные (или же удельные) химические потенциалы μ_i ? Ответ на этот вопрос дается двумя помещенными ниже формулами, из которых первая — для потенциала n -го компонента — представляет собою формулу (7.64) при учете (7.65), а вторая получается подстановкой μ_n в (7.64):

$$m\mu_n = Z - \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial Z}{\partial N_i}\right)_{T, p, N_{j \neq i}} N_i, \quad (7.67)$$

$$m\mu_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial N_i}\right)_{T, p, N_{j \neq i}} + Z - \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial Z}{\partial N_i}\right)_{T, p, N_{j \neq i}}.$$

Эти довольно громоздкие формулы являются в сущности обычным преобразованием производных $\partial Z/\partial m$ к другим переменным¹.

7.19. О замене масс компонентов объемными концентрациями

В фундаментальных уравнениях термодинамики массы компонентов m_i могут быть заменены также объемными концентрациями $c_i = m_i/v$ в граммах на литр или в молях на литр. В этом случае вместо (7.61)

$$dm_i = d(c_i v) = vdc_i + c_i dv, \quad (7.68)$$

¹ А именно, чтобы получить (7.67), можно было бы просто исходить из выражения (в котором индексы p и $T = \text{const}$ не написаны, но подразумеваются)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Z}{\partial m_1}\right)_{m_2, m_3, \dots} dm_1 &= \left(\frac{\partial Z}{\partial N_1}\right)_{N_2, N_3, \dots, m} dN_1 + \dots \\ &\dots + \left(\frac{\partial Z}{\partial N_{n-1}}\right)_{N_1, N_2, \dots, m} dN_{n-1} + \left(\frac{\partial Z}{\partial m}\right)_{N_i} dm. \end{aligned}$$

Разделим все члены на dm_1 и учтем, что при неизменности m_2, m_3, \dots мольные доли $N_i = m_i/m$ изменяются вследствие изменения знаменателя на $dm = dm_1$ и что поэтому, в согласии с (7.61),

$$\frac{dN_1}{dm_1} = \frac{1 - N_1}{m}, \quad \frac{dN_2}{dm_1} = -\frac{N_2}{m} \text{ и т. д.,}$$

тогда как $dm/dm_1 = 1$. Если после указанных подстановок мы заменим еще $(\partial Z/\partial m)_N$ через Z/m по (7.60) и умножим все члены уравнения на m , то это сразу даст формулу (7.67) для $m\mu_i$.

и поэтому элемент химической работы выражается так:

$$-\delta A_{\text{хим}} = -\sum_{i=1}^n \mu_i dm_i = v \sum_{i=1}^n \mu_i dc_i + dv \sum_{i=1}^n \mu_i c_i. \quad (7.69)$$

Здесь также концентрация n -го компонента, аналогично формуле (7.59), выражается через концентрации остальных компонентов

$$c_n = \frac{m}{v} - \sum_{i=1}^{n-1} c_i,$$

что приводит к формулам, похожим на выведенные в предыдущем разделе для мольных долей. Мы не будем, однако, воспроизводить в новом варианте приведенные там рассуждения, так как, кажется, никто не пользуется представлением о концентрационных химических потенциалах, и формулы, аналогичные (7.67), не приходится применять. Но для пояснения сути дела и для предотвращения недоразумений при использовании объемных концентраций мы все же несколько ближе рассмотрим формулу (7.68).

Усложнения, вносимые таким выражением элемента химической работы, связаны с необходимостью учитывать, что объем системы (фазы) может изменяться, и притом не только вследствие изменения давления и температуры, но и при $p, T = \text{const}$ вследствие изменения состава системы, определяемого концентрациями c_i , а также и при неизменном составе вследствие изменения массы m системы в целом. Поэтому, если мы хотим подставить (7.68) в выражение для dZ (7.50), то вместо dv нужно написать

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p, c_i} dt + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T, c_i} dp + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial v}{\partial c_i}\right)_{T, p} dc_i + \left(\frac{\partial v}{\partial m}\right)_{T, p, c_i} dm.$$

(Аналогичное выражение с заменой T на S приходится использовать при подстановке (7.68) в выражение для δH и т. п.). Легко видеть, что после упомянутой подстановки простые и весьма важные для применений соотношения (7.54) теперь окажется необходимым заменить более сложными. Только производная от свободной энергии по температуре и от энергии по энтропии по-прежнему будет иметь тот же вид (поскольку $dv = 0$). Остальные соотношения, взятые теперь при постоянстве концентраций, приобретут вид:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial v}\right)_{T, c_i} &= -p + \sum_{i=1}^n \mu_i c_i, \\ \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{p, c_i} &= -S + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p, c_i} \sum_{i=1}^n \mu_i c_i, \\ \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_{T, c_i} &= v + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T, c_i} \sum_{i=1}^n \mu_i c_i \text{ и т. д.} \end{aligned} \quad (7.70)$$

При этом для выражения объемноконцентрационного химического потенциала, т. е. производной $(dZ/dc_i)_{T, p}$, через обычные удельные или мольные потенциалы μ_i получается:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial c_i}\right)_{T, p} = v\mu_i + \left(\frac{\partial v}{\partial c_i}\right)_{T, p} \sum_{i=1}^n \mu_i c_i. \quad (7.71)$$

Понятно, что во всех этих соотношениях можно исключить концентрацию

n -го компонента подстановкой

$$c_n = \frac{m}{v} - \sum_{i=1}^{n-1} c_i.$$

Тогда вместо, например, предыдущего выражения можно написать

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial c_i}\right)_{T, p} = v\mu_i + \left(\frac{\partial \chi}{\partial c_i}\right)_{T, p} \sum_{i=1}^{n-1} \left(\mu_i - \mu_n + \frac{m}{v}\right) c_i. \quad (7.72)$$

Здесь в противоположность (7.67), объемноконцентрационный химический потенциал (если почему-либо он оказался нужен) вычисляется из обычных химических потенциалов.

Следует сказать, что даже в работах весьма компетентных авторов встречаются недосмотры усложнений, создаваемых заменой масс компонентов объемными концентрациями. Поэтому такую замену, когда она необходима, разумно делать в самой последней стадии расчетов, после того как использованы фундаментальные уравнения в том виде, в каком они были даны Гиббсом.

Заметим еще, что хотя рассмотренные выше производные $\partial Z/\partial N_i$ и $\partial Z/\partial c_i$ иногда называют, как это делали и мы, химическими потенциалами — мольнодолевыми и объемноконцентрационными, — но, пожалуй, эти производные и не заслуживают такого наименования. Полный термодинамический потенциал, конечно, не является однородной функцией мольных долей или концентраций. Только определенная часть величины Z выражается через упомянутые производные так, как вся величина Z выражается через обычные химические потенциалы. А именно из приведенных выше соотношений не трудно будет установить, что

$$\sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial Z}{\partial N_i}\right)_{T, p, N_{j \neq i}} N_i = Z - \mu_n m,$$

$$\sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\partial Z}{\partial c_i}\right)_{T, p, c_{j \neq i}} c_i = Z \left(1 + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\partial \ln v}{\partial \ln c_i}\right) - \mu_n m,$$

где m — полная масса системы.

7.20. Уравнения Гиббса — Гельмгольца и Клапейрона — Клаузиуса

Под уравнением Гиббса — Гельмгольца в его самой простой записи понимают выражение свободной энергии F , в котором энтропия заменена, согласно (7.54), производной от свободной энергии по температуре с обратным знаком:

$$F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{v, m_i}. \quad (7.73)$$

Это уравнение приобретает более отчетливый смысл, когда по нему сопоставлены два изотермических и вместе с тем изохорных состояния системы: некоторое начальное 1 и конечное 2:

$$F_1 - F_2 = (U_1 - U_2) + T \left[\frac{\partial (F_1 - F_2)}{\partial T}\right]_v. \quad (7.74)$$

Согласно общему определению термодинамических потенциалов, (7.74) можно переписать так (при $v, T = \text{const}$):

$$A_{\text{max}} = Q_v + T \left[\frac{\partial A_{\text{max}}}{\partial T}\right]_v. \quad (7.74')$$