

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 $v, T = \text{const}$):

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

Пользуясь (7.54), можно выражение для Z записать в виде

$$Z = H + T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p, m_i} \quad (7.75)$$

аналогичном (7.73). Сопоставим по (7.75) два изотермических состояния системы при одинаковых давлениях

$$Z_1 - Z_2 = (H_1 - H_2) + T \left[\frac{\partial (Z_1 - Z_2)}{\partial T} \right]_p. \quad (7.76)$$

Отсюда следует, что ($p, T = \text{const}$)

$$A_{\text{max}} - p(v_2 - v_1) = Q_p - T \left\{ \frac{\partial [A_{\text{max}} - p(v_2 - v_1)]}{\partial T} \right\} \quad (7.76')$$

Если для убыли внутренней энергии при $p = \text{const}$ ввести обозначение $Q'_v = (U_1 - U_2)_p$ и учесть, что

$$Q_p = U_1 + pv_1 - (U_2 + pv_2) = Q'_v - p(v_2 - v_1),$$

то мы видим, что работа расширения в левой и правой частях уравнения (7.76') сокращается. Кроме того, по условию многих рассматриваемых в химической термодинамике задач давление на систему фиксируется как неизменное (даже при небольших изменениях T), и тогда $\partial A_{\text{факт}}/\partial T = 0$. При указанном нестеснительном ограничении уравнение (7.76') может быть записано в форме, совершенно аналогичной уравнению (7.74'), в особенности, если в них обоих вместо Q_v и Q'_v поставить $(U_1 - U_2)$. Тогда получаем ($p, T = \text{const}$)

$$A_{\text{max}} = Q'_v + T \left[\frac{\partial A_{\text{max}}}{\partial T} \right]_p. \quad (7.76'')$$

(Полезно обратить внимание: если здесь вместо Q'_v написано Q_p , что можно встретить в некоторых руководствах, то это сразу делает уравнение неточным.)

Известно, что если осуществить химическую реакцию в гальваническом элементе, то по его электродвижущей силе можно вычислить максимально возможную работу процесса (см. стр. 311); измерение же зависимости электродвижущей силы от температуры позволяет определить второй член вышеприведенных формул.

В применении к равновесию фаз, например жидкости и ее насыщенного пара, уравнение Гиббса — Гельмгольца в любой из приведенных форм, хотя бы в форме (7.76), приводит к уравнению Клапейрона — Клаузиуса. В этом случае $Z_1 = Z_2$ и $H_{\text{ж}} - H_{\text{пар}} = -L_{\text{исп}}$. Что касается второго члена в уравнении (7.76), то, хотя $Z_{\text{ж}} - Z_{\text{пар}} = 0$, но производная от $(Z_{\text{ж}} - Z_{\text{пар}})$ по температуре не равна нулю. При равновесном парообразовании фактическая работа, производимая системой вследствие расширения, равна максимально возможной работе этого процесса $A_{\text{факт}} = p(v_{\text{пар}} - v_{\text{ж}}) = A_{\text{max}}$. Но когда при неизменном, фиксированном давлении на систему p тот же процесс парообразования повторяется при температуре $T + dT$, то фактическая работа в связи с неизменностью давления остается прежней, тогда как максимально возможная работа возрастает на величину $dA_{\text{max}} = (v_{\text{пар}} - v_{\text{ж}})dp$, поскольку вследствие повышения температуры система оказывается способной развить давление насыщенного пара, увеличенное на dp . Следовательно,

$$\left[\frac{\partial (Z_{\text{ж}} - Z_{\text{пар}})}{\partial T} \right]_p = (v_{\text{пар}} - v_{\text{ж}}) \frac{dp}{dT},$$

и поэтому

$$L_{\text{исп}} = (v_{\text{пар}} - v_{\text{ж}}) T \frac{dp}{dT}.$$

Это уравнение тождественно (4.22).

На примере уравнений (7.74) и (7.76) поучительно было бы сопоставить метод потенциалов с методом круговых процессов. Как известно, оба метода позволяют вывести любую формулу термодинамики. Читатель, который дал бы себе труд сравнить текст настоящего раздела с обоснованием тех же уравнений методом круговых процессов, как это сделано хотя бы в моем «Курсе физики» (т. I, § 107, стр. 428—432; изд. 1959—1963 гг.), вероятно, согласится, что метод круговых процессов более нагляден и прост, но зато метод потенциалов легче позволяет избежать неточностей в деталях, и поэтому он оказывается как бы более надежным.

Одной из форм уравнения Гиббса — Гельмгольца несколько условно считают соотношение для химического потенциала, получающееся из (7.75) дифференцированием по массе одного из компонентов m_i при неизменности масс других компонентов и при постоянстве p и T ; при таком дифференцировании левая часть (7.75) будет представлять собой по определению химический потенциал μ_i ; производная от энтальпии будет представлять собой парциальную энтальпию i -го компонента \bar{H}_i ; что касается второго члена правой части уравнения, то, если изменить в нем последовательность дифференцирования, он будет содержать производную от химического потенциала

$$\mu_i = \bar{H}_i + T \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_p \quad (7.77)$$

Кроме перечисленных выше начертаний уравнений Гиббса — Гельмгольца, иногда этому уравнению (например, для его интегрирования) придают иной вид. А именно по (7.73)

$$\frac{U}{T} = \frac{F}{T} - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v.$$

Но правая часть этого соотношения есть не что иное, как $-T[\partial/\partial T (F/T)]$. Следовательно,

$$\frac{U}{T^2} = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)_v \quad (7.78)$$

и аналогично (7.76) можно представить в виде

$$\frac{H}{T^2} = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{Z}{T} \right)_p. \quad (7.79)$$

7.21. Фазовые равновесия и уравнение Гиббса — Дюгема

Пусть имеется многокомпонентная система, состоящая из нескольких фаз и помещенная в термостат при $p = \text{const}$. Допустим, что мы изменили температуру и давление на систему. Спрашивается, как окажутся связаны друг с другом изменения термодинамических величин, вызванные смещением равновесия. Для частного случая однокомпонентной системы ответ на этот вопрос уже был дан в предыдущем разделе при обосновании уравнения Клапейрона — Клаузиуса. В более общем виде ответ на этот вопрос дает уравнение Гиббса — Дюгема. Чтобы вывести это уравнение, исходим из выражения (7.50) для дифференциала полного термодинамического потенциала. Ограничимся анализом неактивированных систем, когда $\delta A_{\text{физ}} = 0$, и заменим элемент химической работы, взятый со знаком минус, суммой $\sum \mu_i dm_i$. Тогда в качестве исходного уравнения имеем

$$dZ = -SdT + vdp + \sum_{i=1}^n \mu_i dm_i. \quad (7.80)$$