

Е. стр. 137-141, 158-160

Химический потенциал компонента j в многокомпонентной системе - это

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_j}\right)_{S,V,n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_j}\right)_{S,p,n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{T,p,n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_j}\right)_{T,V,n_{i \neq j}} = \mu_j \quad (1)$$

Частные производные берутся при постоянных естественных переменных.

Поскольку

$$G = U - TS + pV = H - TS = \sum_{i=1}^n \mu_i n_i$$

в однокомпонентной системе химический потенциал - это мольная энергия Гиббса, т.е. энергия Гиббса в расчете на один моль:

$$\frac{G}{n} = G_m = \mu \quad (2)$$

Из выражения (2) ясно, что

$$dG_m = d\mu = -S_m dT + V_m dP \quad (3);$$

где S_m, V_m - мольные энтропия и объем.

Для идеального газа (однокомпонентная система) можно получить следующее выражение для химического потенциала (проинтегрируем уравнение (3) для идеального газа при $T = \text{const}$):

$$\mu(p, T) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{p}{p^0} \quad (4)$$

Здесь p - давление идеального газа, p^0 - стандартное давление, $\mu^0(T)$ - стандартное значение химического потенциала:

$$\mu(p^0, T) = \mu^0(T) \quad (5)$$

В качестве стандартного давления выбирают

$$p^0 = 1 \text{ бар} = 100 \text{ кПа} = 0.9685 \text{ атм}$$

Для реального газа вместо уравнения (4) записывают

$$\mu(p, T) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{f(p, T)}{p^0} = \mu^0(T) + RT \ln \left(\frac{\gamma(p, T) \times p}{p^0} \right) \quad (6)$$

Функция $f(p, T)$ называется *фугитивностью*, *летучестью* или *исправленным давлением*. Она имеет размерность давления. Безразмерный коэффициент фугитивности $\gamma(p, T)$ связывает $f(p, T)$ с давлением газа, p

$$f(p, T) = \gamma(p, T) \times p \quad (7)$$

Смысл введения фугитивности состоит в том, чтобы сохранить для реального газа форму записи химического потенциала такой же, какой она была для газа идеального.

Сравним уравнения (4) и (6). Стандартное значение химического потенциала в случае реального газа - такое же, как и для газа идеального. Величины $\mu^0(T)$ в уравнениях (4) и (6) - одинаковы. $\mu^0(T)$ - это химический потенциал идеального газа при стандартном давлении и температуре T . Для реального газа уравнение (5) не выполняется. Вместо него при стандартном давлении выполняется соотношение (8)

$$\mu(p^0, T) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{f(p^0, T)}{p^0} = \mu^0(T) + RT \ln \gamma(p^0, T) \quad (8)$$

Для идеального газа коэффициент фугитивности $\gamma(p, T) = 1$ при любых значениях температуры и давления. Тогда уравнение (6) превращается в (4), а (8) – в (5).

Химический потенциал компонента в смеси идеальных газов.

Уравнение (4) получено для однокомпонентной системы. Однако, поскольку в смеси идеальных газов компоненты не взаимодействуют, верна форма записи

$$\mu_i(p_i, T) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^0}$$

p_i - парциальное давление компонента i в смеси идеальных газов. $\mu^0(T)$ в уравнении (4) совпадает с $\mu_i^0(T)$.

Расчет фугитивности.

Из уравнений (4) и (6) видно, что при любых температурах и давлениях

$$\{\mu(p, T, \text{реал.}) - \mu(p, T, \text{идеал.})\} = RT \ln \frac{f(p, T)}{p} \quad (9)$$

При низких давлениях (и любой температуре, ниже критической) свойства реального газа совпадают со свойствами идеального, поэтому

$$\{\mu(p \rightarrow 0, T, \text{реал.}) - \mu(p \rightarrow 0, T, \text{идеал.})\} = 0 \quad (10)$$

Рассмотрим теперь интеграл

$$\int_{p \rightarrow 0}^p \left\{ \left(\frac{\partial \mu_i(\text{реал.})}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial \mu_i(\text{ид.})}{\partial p} \right)_T \right\} dp = \int_{p \rightarrow 0}^p \left(V_{\text{реал.}} - \frac{RT}{p} \right) dp \quad (11)$$

Интеграл в правой части на верхнем пределе дается соотношением (9), а на нижнем – соотношением (10). В результате получаем

$$\ln \frac{f(p, T)}{p} = \int_{p \rightarrow 0}^p \left(V_{\text{реал.}} - \frac{RT}{p} \right) dp \quad (12)$$

Интеграл в правой части берется по экспериментальной зависимости объема реального газа от давления (см. рис. 1). Возможен расчет фугитивности по уравнению состояния реального газа.

Таблица показывает, насколько фугитивность может отличаться от давления.

Таблица. Фугитивности и давления.

CO, 273 K, (Герасимов, т.1, стр.134)	
p, bar	f, bar
1	0.99
50	48.6

100	95.4
300	298
1000	1778

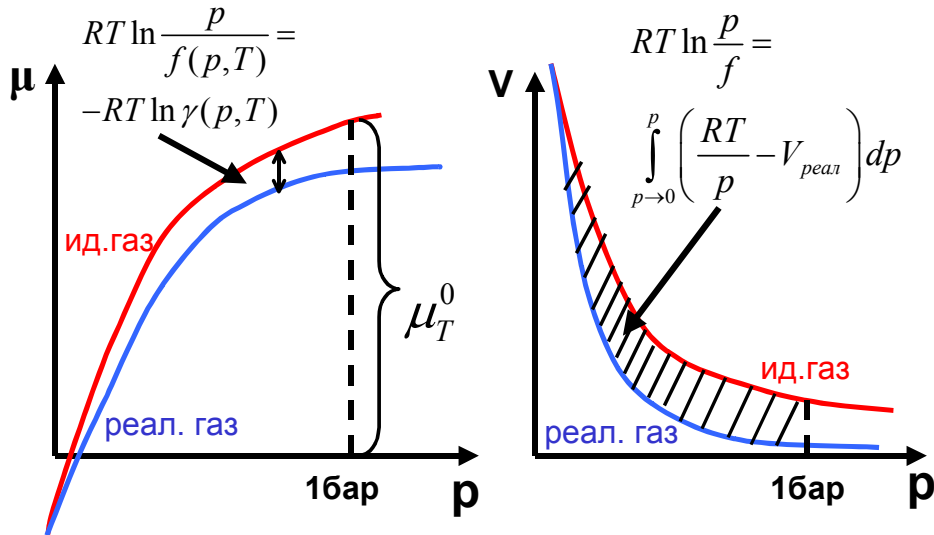


Рис. 1. Зависимости химического потенциала μ (левый рисунок) и объема V (правый рисунок) от давления (p) для идеального (красные линии) и реального (синие линии) газов. Для расчета фугитивности нужно рассчитать площадь заштрихованной области на правом рисунке.

Фугитивность газа в смеси реальных газов.

Вывод условия химического равновесия

Э. стр. 379- 388

Рассмотрим закрытую систему, находящуюся во внутреннем тепловом и механическом равновесии ($T, p = \text{const}$ по всей системе). В системе, однако, идет самопроизвольная химическая реакция. Полное равновесие не достигнуто.

Поскольку химическая реакция - самопроизвольный процесс

$$(dG)_{T,p} < 0 = - T dS_i \quad (13)$$

Давление в системе постоянно и совпадает с внешним давлением

$$p = p_{\text{внеш}} \quad (14)$$

Температура системы постоянна и совпадает с внешней

$$T = T_{\text{внеш}}, \quad (14a)$$

Для того, чтобы следить за движением системы к химическому равновесию, получим выражение для изменения энергии Гиббса через “удобные” параметры системы, свяжем dG с химическими потенциалами. Представим себе химическую реакцию



как процесс удаления из системы одного моля N_2O_4 и одновременное возвращение в систему двух молей NO_2 ($p, T = \text{const}$). Система как бы “открывается”. На самом деле, она остается закрытой, поскольку количество вещества в системе не меняется. Изменение энергии Гиббса в таком процессе можно записать как

$$(dG_{\text{сист}})_{T,p,n} = \mu_{NO_2} dn_{NO_2} + \mu_{N_2O_4} dn_{N_2O_4} \quad (16)$$

Изменения чисел молей связаны между собой стехиометрическим соотношением

$$-dn_{N_2O_4} = 1/2 dn_{NO_2} = d\xi \quad (17)$$

Значок ξ обозначает *химическую переменную*, степень полноты реакции. Химическая переменная следит за изменением числа молей продуктов и реагентов в ходе реакции:

$$n_{N_2O_4} = n_{N_2O_4}(0) - \xi, \quad n_{NO_2} = n_{NO_2}(0) + 2\xi,$$

Величины с индексом «0» относятся к начальному моменту реакции. ξ в начальный момент равна нулю.

Химическая переменная - *внутренний* параметр системы. Он описывает движение системы к состоянию химического равновесия. В состоянии равновесия надобность в нем отпадает. С помощью (17) уравнение (16) можно переписать в виде

$$(dG_{\text{сист}})_{T,p,n} = \{2\mu_{NO_2} - \mu_{N_2O_4}\} d\xi \quad (18)$$

Выражение (18) может быть записано для любой химической реакции

$$(dG_{\text{сист}})_{T,p} = \{\sum(v_{\text{прод}}\mu_{\text{прод}}) - \sum(v_{\text{реаг}}\mu_{\text{реаг}})\} d\xi \quad (19)$$

где $v_{\text{прод}}$, $v_{\text{реаг}}$ - стехиометрические коэффициенты продуктов и реагентов.

Выражение в фигурных скобках называется *изменением энергии Гиббса при химической реакции*, $\Delta G_{\text{реак}}$. Оно также равно *сродству химической реакции* A , взятому с обратным знаком :

$$(dG_{\text{сист}}/d\xi)_{T,P} = \{ \sum (\nu_{\text{прод}} \mu_{\text{прод}}) - \sum (\nu_{\text{реак}} \mu_{\text{реак}}) \} = \Delta G_{\text{реак}} = -A \quad (20)$$

Внимание! В уравнении (20) две энергии Гиббса : системы и химической реакции. Они, конечно, не равны друг другу.

В момент достижения химического равновесия в системе, согласно Второму закону, должно быть

$$(dG_{\text{сист}})_{T,P,n} = 0 \quad (21)$$

Необходимым и достаточным условием этого является

$$\{ \sum (\nu_{\text{прод}} \mu_{\text{прод}}) - \sum (\nu_{\text{реак}} \mu_{\text{реак}}) \} = \Delta G_{\text{реак}} = -A = 0 \quad (22)$$

(см. рис. 2).

Выражение (22) есть общее условие химического равновесия (равновесия в конкретной химической реакции). Неважно, в каком состоянии находятся продукты и реагенты: газообразном, жидком или твердом.

Если в системе возможны несколько химических реакций, то в каждой из них должно быть выполнено условие равновесия (22). Это - дополнительная аксиома, она называется принципом *детального равновесия*.

Получим выражение для скорости производства энтропии в химической реакции.

Комбинируя уравнения (13), (19) и (20) можно записать

$$TdS_i = A d\xi$$

и затем

$$\frac{dS_i}{Vdt} = \frac{A}{T} \times \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (23)$$

Здесь V - объем системы, t - время.

Скорость производства энтропии выражена как произведение силы $\frac{A}{T}$ на поток $\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$.

Поток представляет собой обычную скорость химической реакции Γ , равную разности скоростей прямой Γ_1 и обратной Γ_{-1} реакций

$$\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = r = r_1 - r_{-1}$$

Дальнейшие наши рассуждения мы можем пока провести только для идеальных и реальных газов.

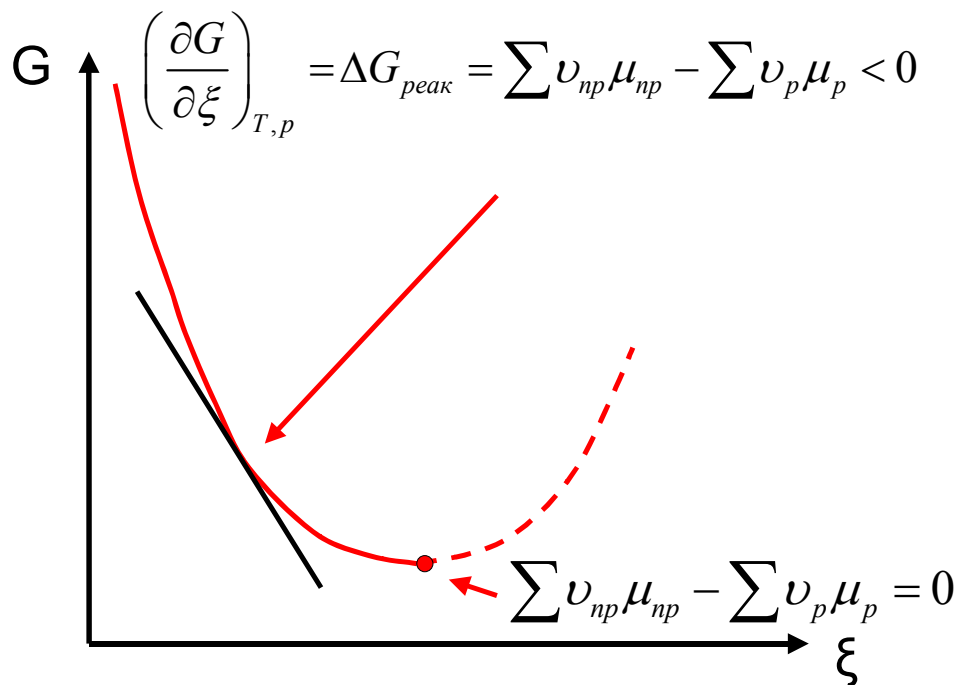


Рис. 2. Изменение энергии Гиббса системы при движении к химическому равновесию. Условие химического равновесия в точки минимума энергии Гиббса при $p, T = const$.

Стандартные энергии Гиббса химических реакций.

Получим выражение для ΔG через стандартные химические потенциалы:

$$\begin{aligned}
 \Delta G_{\text{реакции}} &= \{ \sum (v_{\text{прод}} \mu_{\text{прод}}) - \sum (v_{\text{реак}} \mu_{\text{реак}}) \} = \\
 &= \{ \sum (v_{\text{прод}} \mu_{\text{прод}}^0) - \sum (v_{\text{реак}} \mu_{\text{реак}}^0) \} + \{ RT \ln Q \} = \Delta G^0 + \{ RT \ln Q \} = \\
 &= -A \leq 0
 \end{aligned}
 \tag{24}$$

Уравнение (24) называется изотермой химической реакции.

Величину ΔG^0 называют стандартным изменением энергии Гиббса при химической реакции или просто стандартной энергией Гиббса химической реакции. Величину Q назовем *химическим отношением*.

В момент равновесия

$$\Delta G^0 + \{ RT \ln Q \} = -A = 0$$

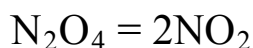
Константа равновесия химической реакции K определяется соотношением:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -RT \ln Q_{\text{рав}} \quad (25)$$

или

$$e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = K = Q_{\text{рав}} \quad (25a)$$

Для реакции



если все участники - идеальные газы, получаем

$$Q = \left(\frac{(p_{\text{NO}_2})^2 \times p_{\text{N}_2\text{O}_4}^0}{(p_{\text{NO}_2}^0)^2 \times p_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right) \quad (26)$$

При самопроизвольном протекании реакции

$$-RT \ln K + \{ RT \ln Q \} < 0 \quad (27)$$

В этом случае парциальные давления p_{NO_2} и $p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ в Q - это текущие давления продукта и реагента в ходе реакции.

Для константы равновесия нашей реакции из (25a) в случае идеальных газов получаем, подставляя (4) в (24)

$$K = Q_{\text{равн}} = \left(\frac{(p_{\text{NO}_2})^2 \times p_{\text{N}_2\text{O}_4}^0}{(p_{\text{NO}_2}^0)^2 \times p_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right) \quad (28)$$

для реальных газов

$$K = Q_{\text{равн}} = \left(\frac{(f_{NO_2})^2 \times p_{N_2O_4}^0}{(p_{NO_2}^0)^2 \times f_{N_2O_4}} \right) \quad (29)$$

В выражениях (28) и (29) p_{NO_2} и $p_{N_2O_4}$ или f_{NO_2} и $f_{N_2O_4}$ - это, соответственно, давления или фугитивности продукта и реагента в момент равновесия. В левой части (28) и (29) стоит одна и та же величина К.

Взгляните на левую часть уравнения (25а). Она показывает, что константа равновесия определяется выбором стандартных химических потенциалов для продуктов и реагентов.

Именно стандартные химические потенциалы составляют величину ΔG^0 . Зависимость К от температуры, давления и других параметров определяется зависимостью от них левой части уравнения (20). Константа равновесия - величина безразмерная.

Для реальных и идеальных газов, при одной и той же температуре, константа равновесия одинакова!

Так были выбраны стандартные химические потенциалы для реальных и идеальных газов!