

**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 в закрытой однокомпонентной системе

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

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. Для этого необходимо представить объем реального газа в виде функции от давления и взять интеграл в правой части (12). В качестве уравнения состояния можно использовать уравнение Ван-дер-Ваальса, вириальное уравнение и т.д.

Таблица 1 показывает, насколько фугитивность может отличаться от давления.

Таблица 1. Фугитивности и давления.

СО, 273 К, (Герасимов, т.1, стр.134)	
$p$ , bar	$f$ , bar

1	0.99
50	48.6
100	95.4
300	298
1000	1778

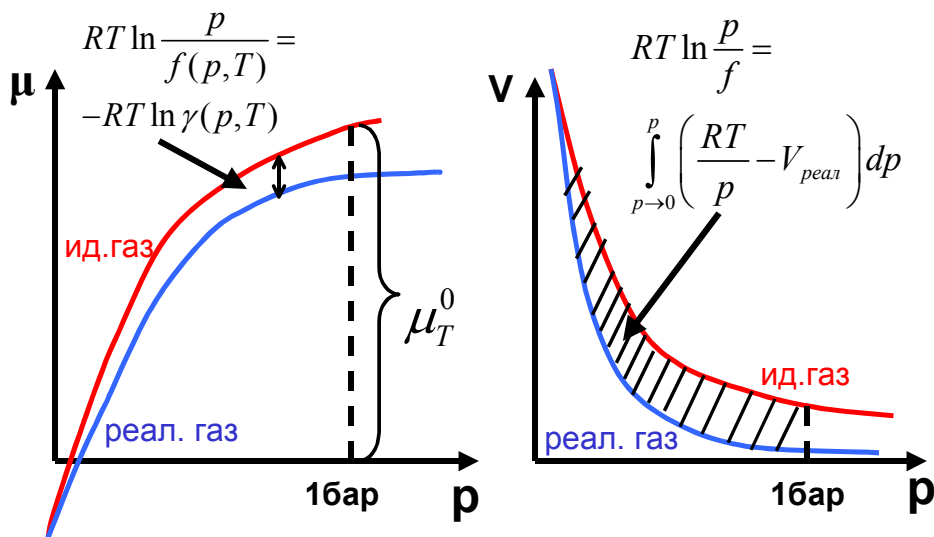


Рис. 1. Зависимости химического потенциала  $\mu$  (левый рисунок) и объема  $V$  (правый рисунок) от давления ( $p$ ) для идеального (красные линии) и реального (синие линии) газов. Для расчета фугитивности нужно рассчитать площадь заштрихованной области на правом рисунке.

### Фугитивность газа в смеси реальных газов.

### Вывод условия химического равновесия и условия самопроизвольности протекания химической реакции.

### 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

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

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 участников реакции.

Представим себе химическую реакцию



как процесс удаления из системы двух молей  $NO_2$  и одновременное возвращение в систему одного моля  $N_2O_4$  ( $p, T = \text{const}$ ). 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  $\xi$  обозначает *химическую переменную*, степень полноты реакции. Химическая переменная следит за изменением числа молей продуктов и реагентов в ходе реакции.

Проинтегрировав (17), получаем :

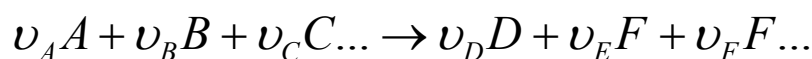
$$\xi = n_{N_2O_4} - n_{N_2O_4}^0 = n_{NO_2}^0 - \frac{1}{2} n_{NO_2}$$

Величины с индексом «0» относятся к начальному моменту реакции.  $\xi$  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

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

Выражение (18) может быть записано для любой химической реакции вида



следующим образом

$$(dG_{сист}) = \{v_D\mu_D + v_E\mu_E + v_F\mu_F \dots - v_A\mu_A + v_B\mu_B + v_C\mu_C \dots\} d\xi \quad (19)$$

Где  $v_D \dots v_A$  - стехиометрические коэффициенты продуктов и реагентов.

Выражение в фигурных скобках в формулах (18) и (19) называется *энергией Гиббса химической реакции*,  $\Delta G_{реак}$ . Оно также равно *сродству химической реакции A*, взятому с обратным знаком :

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

Внимание! В уравнении (20) две энергии Гиббса : системы и химической реакции. Они, конечно, не равны друг другу.  $\Delta G_{реак}$  - это производная энергии Гиббса системы по химической переменной.

Условие самопроизвольного протекания химической реакции

$$(dG_{сист})_{T,p,n} = (dG_{сист}/d\xi)_{T,p,n} d\xi < 0, \quad (dG_{сист}/d\xi)_{T,p,n} = \Delta G_{реак} < 0 \quad (21)$$

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

$$(dG_{сист})_{T,p,n} = (dG_{сист}/d\xi)_{T,p,n} d\xi = 0, \quad (dG_{сист}/d\xi)_{T,p,n} = \Delta G_{реак} = 0 \quad (22)$$

Из (22) и (20) следует, что в момент равновесия

$$\{v_D\mu_D + v_E\mu_E + v_F\mu_F \dots - v_A\mu_A + v_B\mu_B + v_C\mu_C \dots\} = \Delta G_{реак} = 0 \quad (23)$$

(см. рис. 2).

Выражение (23) 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 (23). Это - дополнительная аксиома, она называется принципом *детального равновесия*.

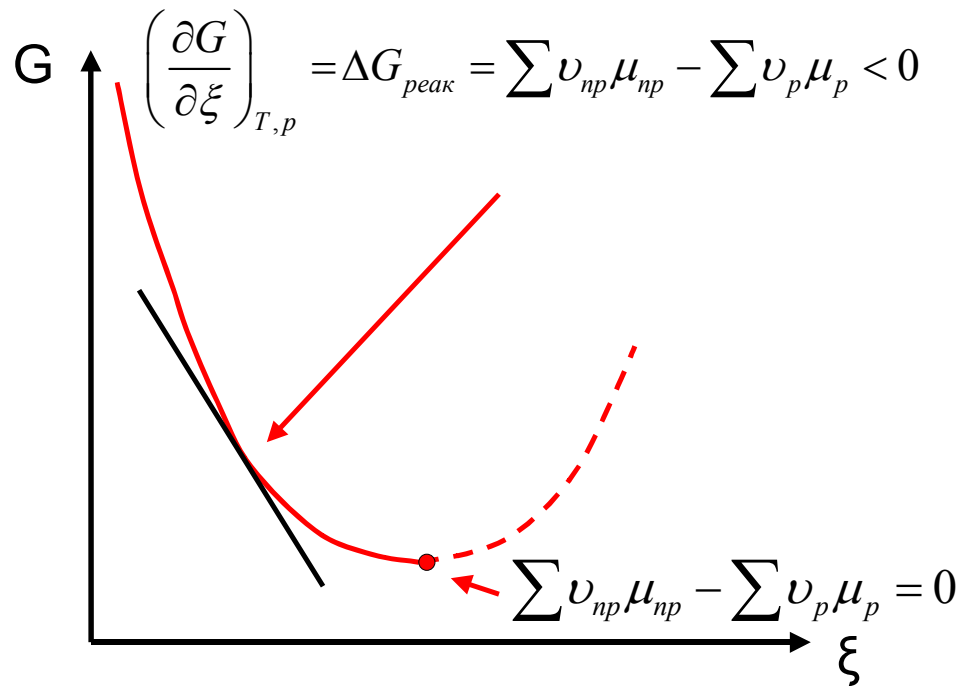


Рис. 2. Изменение энергии Гиббса системы при движении к химическому равновесию. Условие химического равновесия в точке минимума энергии Гиббса при  $p, T, n = \text{const}$ . Красная линия – зависимость энергии Гиббса системы от химической переменной, черная линия – касательная, тангенс наклона которой равен энергии Гиббса химической реакции. Красная точка отвечает химическому равновесию. Красная пунктирная линия соответствует области, где реакция перестает быть самопроизвольной.

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

Стандартные энергии Гиббса химических реакций.

Вернемся к рассмотрению газовой реакции (15). Будем считать, что участники реакции – идеальные газы. Тогда, используя выражение для химического потенциала идеального газа (4), условие (18) можно записать так

$$\begin{aligned}
 (dG_{\text{сист}})_{T,p,n} &= \{ \mu_{\text{N}_2\text{O}_4} - 2\mu_{\text{NO}_2} \} d\xi = \\
 &= \left\{ \left( \mu_{\text{N}_2\text{O}_4}^0 - 2\mu_{\text{NO}_2}^0 \right) + RT \ln \left( \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} \right) \times \left( \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right)^0 \right\} d\xi
 \end{aligned} \tag{24}$$

Получим выражение для  $\Delta G_{реак}$ . В (24) оно стоит в фигурных скобках

$$\Delta G_{реак} = \left\{ \left( \mu_{N_2O_4}^0 - 2\mu_{NO_2}^0 \right) + RT \ln \left( \frac{p_{N_2O_4}}{p_{NO_2}^2} \right) \times \left( \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} \right)^0 \right\} = \quad (25)$$

$$= \Delta G_{реак}^0 + RT \ln Q$$

Величину  $\Delta G_{реак}^0$  называют стандартным изменением энергии Гиббса при химической реакции или просто *стандартной энергией Гиббса химической реакции*. Величину  $Q$  назовем

*химическим отношением*. Величина  $Q$  состоит из двух сомножителей.  $\left( \frac{p_{N_2O_4}}{p_{NO_2}^2} \right)$  - это

текущее отношение давлений продукта и реагентов в ходе реакции. В ходе реакции оно меняется. Если реакция (15) идет, как она записана, то числитель растет, а знаменатель

уменьшается.  $\left( \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} \right)^0$  - это отношение стандартных давлений, каждое из которых равно

1 бару, т.е. численно эта скобка равна единице. Величина  $Q$  - безразмерна.

Уравнение (25) называется *изотермой химической реакции*.

На рис. 3 представлены зависимости  $G_{Сист}$  и  $\Delta G_{реак}$  от химической переменной для реакции (15).

В момент равновесия

$$\Delta G_{реак}^0 + RT \ln Q_{равн} = 0, \quad (\text{см. уравнения (22) и (25)})$$

Константа равновесия химической реакции  $K$  определяется соотношением:

$$\Delta G_{реак}^0 = -RT \ln Q_{равн} = -RT \ln K \quad \text{или} \quad e^{-\frac{\Delta G_{реак}^0}{RT}} = K = Q_{равн} \quad (25)$$



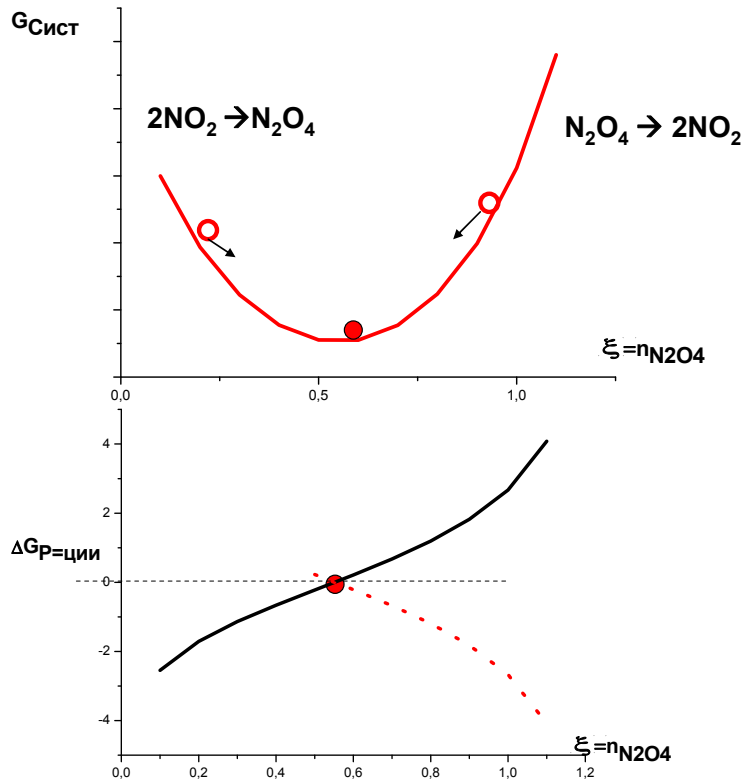
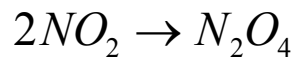


Рис. 3. Зависимости энергии Гиббса системы (вверху) и энергии Гиббса реакции (внизу) от химической переменной. Красный кружок на обоих рисунках – точка равновесия в химической реакции. На верхнем рисунке кружки с черными стрелками показывают направление протекания самопроизвольной реакции. На нижнем рисунке пунктирной красной линией показана энергия Гиббса обратной реакции.

Для реакции



если все участники - идеальные газы, получаем

$$Q = \left( \frac{(p_{NO_2}^0)^2 \times p_{N_2O_4}}{(p_{NO_2})^2 \times p_{N_2O_4}^0} \right) \quad (26)$$

При самопроизвольном протекании реакции, согласно (21), должно быть

$$\Delta G_{\text{Реак}} = \Delta G_{\text{Реак}}^0 + RT \ln Q = \Delta G_{\text{Реак}}^0 + RT \ln \left( \frac{p_{N_2O_4}}{p_{NO_2}^2} \right) \times \left( \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} \right)^0 < 0 \quad (27)$$

В этом случае парциальные давления  $p_{NO_2}$  и  $p_{N_2O_4}$  в  $Q$  - это текущие давления продукта и реагента в ходе реакции.

Для константы равновесия нашей реакции из (25) в случае идеальных газов получаем

$$K = Q_{\text{равн}} = \left( \frac{(p_{NO_2})^2 \times p_{N_2O_4}^0}{(p_{NO_2}^0)^2 \times p_{N_2O_4}} \right) \quad (28)$$

В выражении (28)  $p_{N_2O_4}$  и  $p_{NO_2}$  - это, соответственно, давления продукта и реагента в момент равновесия.

Если в реакции (15) участвуют реальные, а не идеальные газы, то в соотношение (24) нужно подставлять выражения для химических потенциалов реальных газов (6). Тогда

$$Q = \left( \frac{(p_{NO_2}^0)^2 \times p_{N_2O_4}}{(p_{NO_2})^2 \times p_{N_2O_4}^0} \right),$$

условие самопроизвольного протекания имеет вид

$$\Delta G_{\text{Реак}} = \Delta G_{\text{Реак}}^0 + RT \ln Q = \Delta G_{\text{Реак}}^0 + RT \ln \left( \frac{f_{N_2O_4}}{p_{NO_2}^2} \right) \times \left( \frac{p_{NO_2}^2}{f_{N_2O_4}} \right)^0 < 0$$

а для константы равновесия получаем

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

где  $f_{NO_2}$  и  $f_{N_2O_4}$  - это, соответственно, фугитивности продукта и реагента в момент равновесия.

В левой части (28) и (29) стоит одна и та же величина  $K$ . Почему это так?

Взгляните уравнение (25). Оно показывает, что константа равновесия определяется выбором стандартных химических потенциалов для продуктов и реагентов. Именно стандартные химические потенциалы составляют величину  $\Delta G_{Reak}^0$ . Как мы видели (см. уравнения (6) и (7)) стандартные химические потенциалы для реальных и идеальных газов одинаковы!

Следовательно, константа равновесия одной и той же реакции при одной и той же температуре для реальных и идеальных газов одинакова!