

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. Отметим, что если компонент j – заряженная частица, то для него в правой части уравнения (1) мы получим электрохимический потенциал:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{S,V,n_{i \neq j}} &= \left(\frac{\partial H}{\partial n_j} \right)_{S,p,n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T,p,n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_j} \right)_{T,V,n_{i \neq j}} = \mu_{j,хим} + Z_i F \varphi \\ &= \mu_{j,эл-хим} \end{aligned} \quad (1a)$$

Величина $Z_i F \varphi$ - это работа по переносу электрического заряда с бесконечности в нашу систему. φ – электрический потенциал в нашей системе, $F = eN_A = 96,485$ Кл моль – число Фарадея. Z_i – зарядовое число. Например, $Z_i(\text{Ca}^{2+}) = 2$, $Z_i(\text{Cl}^-) = -1$. Для любой незаряженной частицы зарядовое число равно нулю, и электрохимический потенциал не отличается от химического.

Ограничимся пока случаем незаряженного компонента (уравнение 1). 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 уравнения (4) уже не работает. Удобно, однако, сохранить форму записи химического потенциала

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

В правую часть уравнения вместо реального, измеряемого давления p ставят формальную величину $f(p, T)$.

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.

CO, 273 К, (Герасимов, т.1, стр.134)	
p, bar	f, bar
1	0.99
50	48.6
100	95.4
300	298
1000	1778

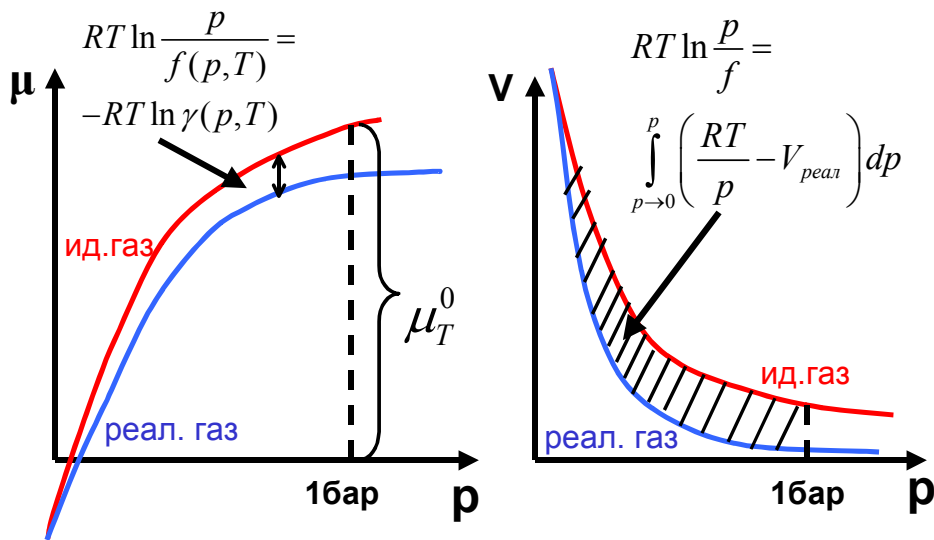


Рис. 1. Зависимости химического потенциала μ (левый рисунок) и объема V (правый рисунок) от давления (p) для идеального (красные линии) и реального (синие линии) газов. Для расчета фугитивности нужно рассчитать площадь заштрихованной области на правом рисунке.

Фугитивность газа в смеси реальных газов.

Вывод условия химического равновесия 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 ξ обозначает *химическую переменную*, степень полноты реакции. Химическая переменная следит за изменением числа молей продуктов и реагентов в ходе реакции.

Проинтегрировав (17), получаем :

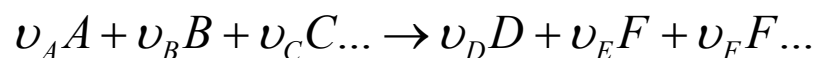
$$\xi = n_{N_2O_4} - n_{N_2O_4}^0 = n_{NO_2}^0 - \frac{1}{2} n_{NO_2}$$

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

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

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



следующим образом

$$(dG_{\text{сист}}) = \{(\nu_D \mu_D + \nu_E \mu_E + \nu_F \mu_F \dots) - (\nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B + \nu_C \mu_C \dots)\} d\xi \quad (19)$$

Где $\nu_D \dots \nu_A \dots$ - 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 :

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

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

$$\{ \nu_D \mu_D + \nu_E \mu_E + \nu_F \mu_F \dots \} - \{ \nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B + \nu_C \mu_C \dots \} = \Delta G_{реак} = 0 \quad (23)$$

(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*.

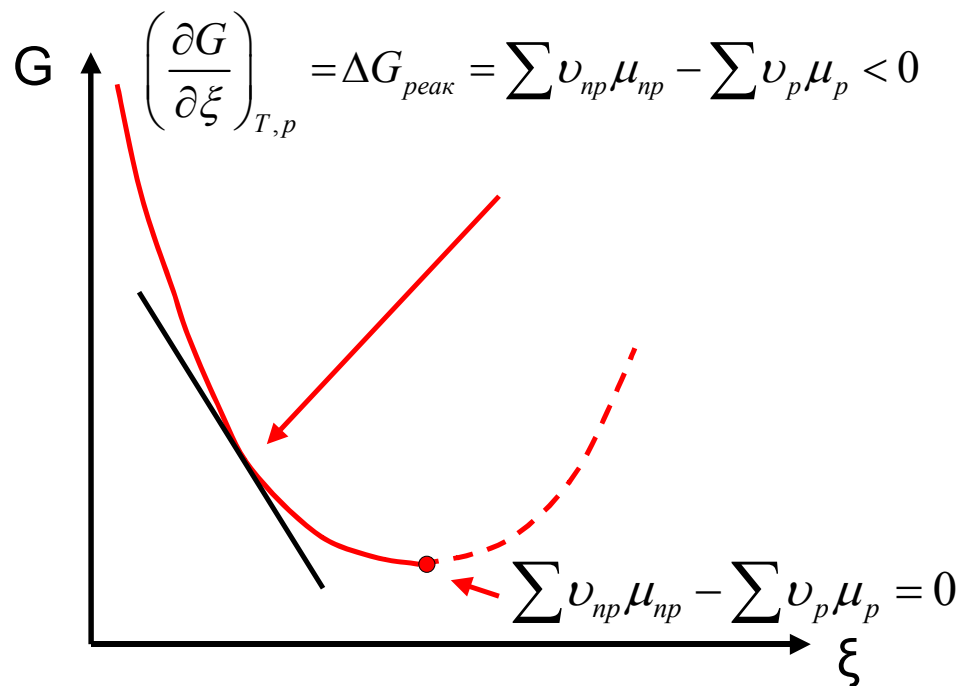
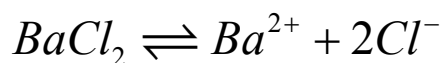


Рис. 2. Изменение энергии Гиббса системы при движении к химическому равновесию. Условие химического равновесия в точке минимума энергии Гиббса при $p, T, n = \text{const}$. Красная линия – зависимость энергии Гиббса системы от химической переменной, черная линия – касательная, тангенс наклона которой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

Реакции с участием заряженных частиц.

Этот случай мы рассмотрим пока только для гомогенных реакций, т.е. будем считать, что все реагенты и продукты находятся в одной фазе, жидкой, твердой или газообразной. Допустим, что речь идет о реакции диссоциации электролита в растворе:



Условие равновесие (19) в этом случае сохраняет свою силу, однако химические потенциалы продуктов и реагентов следует заменить на электрохимические

$$\begin{aligned} (dG_{\text{сист}}) &= (\mu_{\text{Ba}^{2+}, \text{хим}} + 2F\varphi + 2\mu_{\text{Cl}^-, \text{хим}} - 2F\varphi - \mu_{\text{BaCl}_2, \text{хим}}) d\xi = \\ &= (\mu_{\text{Ba}^{2+}, \text{хим}} + 2\mu_{\text{Cl}^-, \text{хим}} - \mu_{\text{BaCl}_2, \text{хим}}) d\xi = 0; \end{aligned}$$

$$\Delta G_{\text{реак}} = (\mu_{\text{Ba}^{2+}, \text{хим}} + 2\mu_{\text{Cl}^-, \text{хим}} - \mu_{\text{BaCl}_2, \text{хим}}) = 0$$

φ - электрический потенциал фазы, в которой происходит химическая реакция. Видно, что слагаемые, связанные с переносом электрического заряда сокращаются. Так будет всегда,

поскольку химическая реакция не нарушает условия электронейтральности в системе. Таким образом, условие химического равновесия в гомогенной реакции с участием заряженных частиц полностью совпадает с общим условием (23).

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

$$\begin{aligned} (dG_{\text{Сист}})_{T,p,n} &= \{ \mu_{N_2O_4} - 2\mu_{NO_2} \} d\xi = \\ &= \left\{ \left(\mu_{N_2O_4}^0 - 2\mu_{NO_2}^0 \right) + RT \ln \left(\frac{p_{N_2O_4}}{p_{NO_2}^2} \right) \times \left(\frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}} \right)^0 \right\} d\xi \end{aligned} \quad (24)$$

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

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

Величину $\Delta G_{\text{реак}}^0$ 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

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

Константа равновесия химической реакции K определяется соотношением:

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

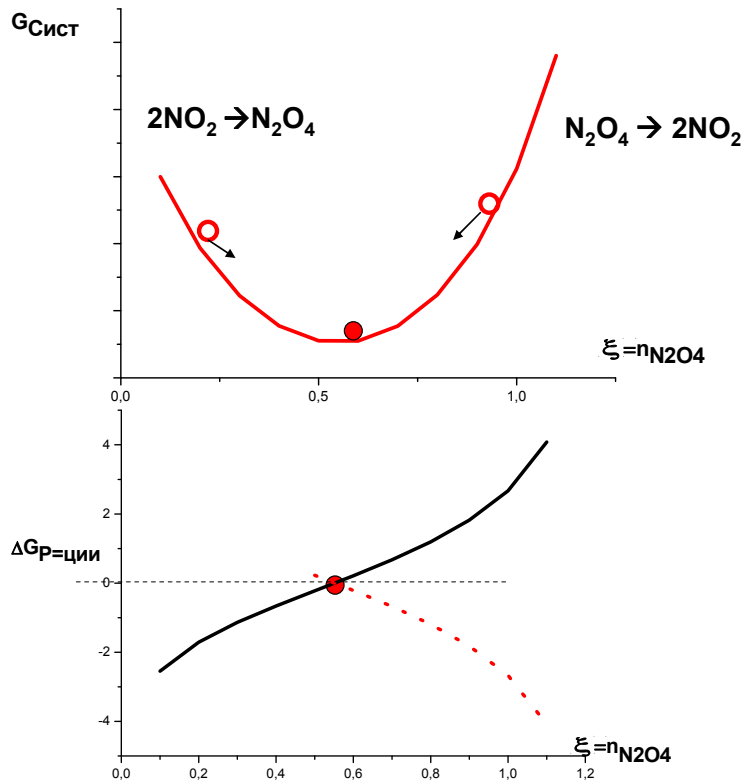
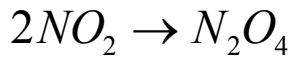


Рис. 3. Зависимости энергии Гиббса системы (вверху) и энергии Гиббса реакции (внизу) от химической переменной. Красный кружок на обоих рисунках – точка равновесия в химической реакции. На верхнем рисунке кружки с черными стрелками показывают направление протекания самопроизвольной реакции. На нижнем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

Для реакции



если все участники - идеальные газы, получаем

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

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

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

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

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

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

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

условие самопроизвольного протекания имеет вид

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

а для константы равновесия получаем

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

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 $\Delta G_{\text{Реак}}^0$. 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!