

## Лекция 7

**Фундаментальные уравнения для открытых систем. Понятие химического потенциала**

Фундаментальные уравнения, полученные нами выше, справедливы лишь для систем с постоянным составом. Они применимы, например, для процессов фазовых превращений. Если же в систему вводятся вещества или выводятся или в системе происходит химическая реакция, то термодинамические свойства такой системы уже не будут описываться, полученными нами уравнениями. Такие системы называются открытыми. Выведем уравнения, применимые для открытых систем. Для этого вспомним, что внутренняя энергия является функцией не только энтропии и объема, как это следует из первого фундаментального уравнения, но еще и зависит от количества вещества. Поэтому полный дифференциал внутренней энергии будет иметь вид:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} \cdot dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} \cdot dV + \sum \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} \cdot dn_i \dots (7.1)$$

Производные из первых двух слагаемых определяются фундаментальным уравнением для закрытых систем. Производная же в третьем слагаемом получила название *химического потенциала*  $i$ -го компонента:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} \dots (7.2)$$

Таким образом, из (7.1) и с учетом (7.2) получим

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \dots (7.3)$$

Аналогично, используя определения  $H$ ,  $A$  и  $G$  легко получить подобные выражения для полных дифференциалов энтальпии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса:

$$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dn_i \dots (7.4)$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i \dots (7.5)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \dots (7.6)$$

Формулы (7.3 - 7.6) отличаются от соответствующих формул, характеризующих закрытую систему, на одно и то же слагаемое. Это и не удивительно. Дело в том, что преобразование от одних потенциалов к другим не затрагивает переменную  $n$ . По этой причине величины  $\mu_i$  можно получить дифференцированием по  $n_i$  любого из потенциалов. При этом, конечно, надо помнить какие другие переменные считаются при дифференцировании постоянными.

Соответственно, получаются четыре определения химического потенциала

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,p,n_j} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \dots (7.7)$$

Последнее из этих определений рекомендуется международной организацией стандартов ИСО использовать в качестве основного.

Из выражений (7.7) следует, что химический потенциал тела, состоящего из одинаковых частиц, есть не что иное, как термодинамический потенциал, отнесенный к одной частице. Это значит, что, будучи выражен, например, в функции от  $p$ , и  $T$ , химический потенциал не зависит от числа частиц. Для дифференциала химического потенциала, следовательно, сразу можно написать следующее выражение:

$$d\mu = -sdT + vdp \quad (7.7a)$$

где  $s$  и  $v$  - энтропия и объем, отнесенные к одной молекуле. Именно отнесенные к одной молекуле, а не энтропия одной молекулы. Ибо мы помним, что энтропия является статистическим понятием.

Кроме всего прочего, фундаментальные уравнения позволяют, зная какую-либо из величин  $U$ ,  $H$ ,  $A$ ,  $G$  (как функцию соответствующих двух переменных) и составляя ее частные производные, определить все остальные термоди-

намические величины. Например, рассматривая  $G$ , как функцию давления и температуры, из фундаментального уравнения найдем

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_j} ; \dots V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_j} ; \dots U = G - pV + TS \dots (7.8)$$

Недостающие здесь для полного комплекта термодинамические параметры давление и температура предполагаются известными, поскольку они являются в данном случае аргументами функции  $G$ .

Возможность полного описания состояния функциями  $U$ ,  $H$ ,  $A$ ,  $G$  позволила присвоить им название термодинамических потенциалов, т.е. функций полностью описывающих данное состояние.

Вернемся к фундаментальному уравнению (7.3). Можно показать, что оно может быть переписано в интегральном виде

$$U = TS - pV + \sum \mu_i n_i \quad (7.9)$$

Откуда, принимая во внимание определения термодинамических потенциалов, получим:

$$H = U + pV = TS + \sum \mu_i n_i \quad (7.10)$$

$$A = U - TS = -pV + \sum \mu_i n_i \quad (7.11)$$

$$G = U + pV - TS = \sum \mu_i n_i \quad (7.12)$$

Последнее выражение представляет особый интерес. Оно показывает, что изобарный потенциал системы является суммой вкладов различных компонентов.

При протекании химической реакции концентрация одних веществ убывает, других возрастает, поэтому изменение свободной энергии Гиббса, происходящее в ходе химической реакции можно представить как разность сумм  $\sum \mu_i n_i$  продуктов реакции и исходных веществ, т.е.

$$\Delta G = \sum \mu_i n_i(\text{прод}) - \sum \mu_i n_i(\text{исх}) \quad (7.13)$$

Очевидно, что если в ходе расчетов окажется, что эта величина отрицательна, то, следовательно, такая реакция может идти самопроизвольно. Следует только отметить, что тот факт, что эта реакция термодинамически возможна, не значит, что данная реакция пойдет с заметной скоростью.

### **Уравнение Гиббса - Дюгема**

Дифференцирование уравнения (7.9)) позволяет получить простое выражение, показывающее, что возможные вариации интенсивных переменных  $T$ ,  $p$  и  $\mu_i$ , для системы ограничены. Это ограничение описывается уравнением Гиббса – Дюгема. Получим его.

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i + SdT - Vdp + \sum d\mu_i(n_i) \quad (7.14)$$

Вычтем из уравнения (7.14) (7.3)

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i$$

Тогда получим искомое уравнение

$$SdT - Vdp + \sum d\mu_i(n_i) = 0 \quad (7.15)$$

### **Химический потенциал идеального газа**

Уравнение для химического потенциала идеального газа можно получить интегрированием фундаментального уравнения для энергии Гиббса при постоянной температуре, используя уравнение состояния идеального газа Клапейрона – Менделеева.

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i$$

При постоянной температуре отсюда следует

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} \dots\dots(7.16)$$

Проинтегрируем (7.16) с заменой объема на

$$V = \frac{nRT}{p} \dots (7.17)$$

В результате получим

$$G = G_0 + nRT \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) \dots (7.18)$$

Уравнение (7.18) выражает изменение энергии Гиббса при переходе системы к  $p$  атм от давления  $p_0$ , в качестве которого используют давление в 1 атм ( $1.013 \cdot 10^5$  Па). Величина  $nRT \ln(p/p_0)$  отражает работу перехода системы к  $p_0$  от давления  $p$ . (Изменение изобарного потенциала отражает работу, совершаемую системой).

Если продифференцировать (7.18) по количеству вещества, то получим уравнение для изобарного потенциала одного моля идеального газа, который называется химическим потенциалом идеального газа:

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_T = \mu_0 + RT \ln p \dots (7.19)$$

В этом уравнении  $p_0 = 1$  атм., а  $\mu_0$  – стандартный химический потенциал, не зависящий от парциального давления газа, но зависящий от температуры.

Форма записи уравнения (7.19) предполагает, что под знаком логарифма безразмерная величина. На самом деле под знаком логарифма не  $p$ , а  $p/p_0$ . Нельзя взять логарифм от 10 атм, но можно взять от 10.

Изменение химического потенциала характеризует способность 1 моля вещества производить работу – способность переходить из одного агрегатного состояния в другое. При самопроизвольных процессах химический потенциал уменьшается. Уравнением (7.19) для идеальных газов можно пользоваться до давлений  $\sim 50$  атм.

**Уравнение химического потенциала реального газа. Фугитивность газа. Понятие активности.**

При высоких давлениях в газах начинают существенно сказываться силы взаимодействия между молекулами. Для учета этого взаимодействия вводится понятия *фугитивности* (рассеиваемости) и *активности*.

*Фугитивностью газа (или компонента газовой смеси) называют величину, которая аналитически связана с различными термодинамическими свойствами данного газа, как с этими свойствами в идеальных газах связывается давление газа.*

Фугитивность зависит от температуры и давления газа, а для компонентов газовой смеси – также и от состава смеси. Для выражения соотношения между фугитивностью и свойствами реального газа в любом его состоянии в чистом виде или в газовой смеси достаточно в соотношения, выражающие зависимость этих свойств от давления идеального газа, подставить значения фугитивности вместо давления. Следовательно, для реального газа уравнение химического потенциала будет иметь вид:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln f \quad (7.20)$$

где  $f$  фугитивность газа. Следует помнить, что здесь тоже под логарифмом отношение фугитивностей, т.е. безразмерная величина.

При рассмотрении свойств реальных газов широко применяется понятие стандартного состояния, по отношению к которому можно сопоставлять различные другие состояния газа.

В качестве *стандартного состояния* принято такое гипотетическое состояние газа, когда при той же температуре и давлении в 1 атм ( $1,013 \cdot 10^5$  Па) данный газ обладал бы свойствами идеального газа. Величины, относящиеся к стандартному состоянию, обозначают индексом «0». Отсюда  $\mu_0$  – стандартное значение химического потенциала.

Из определения фугитивности следует, что для идеальных газов фугитивность равна его давлению. Следовательно,  $f_0=1$  – *фугитивность газа в стандартном состоянии равна единице.*

Широкое применение понятия фугитивности основано на том, что фугитивность может быть выражена через измеряемые свойства газа. Весьма простым и достаточно точным (для не очень больших давлений) является соотношение:

$$f = \frac{p^2}{p_{ид}} \dots (7.21)$$

где  $p$  и  $p_{ид}$  – давление реального и идеального газа, соответственно, при данных условиях. Первая величина измеряется в эксперименте, а вторая рассчитывается из уравнения состояния идеального газа ( $p=RT/V$ ).

Отношение  $f/p = p/p_{ид} = \gamma$  называется *коэффициентом активности*.

$$f = \gamma p \quad (7.22)$$

Из определения следует, что для идеальных газов  $\gamma=1$ .

Фугитивность имеет размерность давления. Это следует из (7.21).

Из определения же следует, что коэффициент активности величина безразмерная.

Фугитивность и коэффициент активности отражают совокупное влияние взаимодействия молекул на внутреннюю энергию и энтропию системы.

С понятием фугитивности тесно связано понятие *активности*.

*Активностью газа (или компонента газовой смеси) называют величину, которая аналитически связана с различными термодинамическими свойствами данного газа, как с этими свойствами в идеальных газах связывается концентрация.*

Активность зависит от температуры и давления газа, а для газовой смеси и от состава смеси. Активность характеризует, как бы характеризует активную концентрацию газа. Ее обычно обозначают через « $a$ » и используют не только для изучения свойств газа, но и других состояний вещества.

Активность можно определить через фугитивность соотношением

$$a = f/f_0 \quad (7.23)$$

Поскольку для газов  $f_0 = 1$ , то для газов активность численно равна фугитивности. Это значит, что

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a \quad (7.25)$$

Однако активность – это безразмерная величина.

Различают активность абсолютную  $\lambda_i$  и активность относительную  $a_i$ . Согласно стандарту международной организации ИСО первая определяется уравнением:

$$\lambda_i = \exp(\mu/RT) \quad (7.26)$$

а вторая

$$a_i = \exp((\mu - \mu_0)/RT) \quad (7.27)$$

Как можно видеть из этих уравнений, выше шла речь об активности относительной. Можно показать, что относительная активность может быть выражена через моляльность  $b_i$ .

$$a_i = \gamma_0 b_i/b_0 \quad (7.28)$$

Для чистых жидкостей и твердых тел активность принимается равной единице, когда при данной температуре они находятся при давлении в 1 атм.

### ***Термодинамика химического равновесия. Константа равновесия.***

Химическое равновесие выражается законом действующих масс. Такое его название сложилось исторически. Ибо первоначально закон говорил «химическое действие газов зависит от давления и, смотря по величине давления, может совершаться в обратном направлении».

Зачастую этот закон выводят исходя из равенства прямой и обратных реакций в условиях равновесия. Однако, этот путь применим лишь для сравнительно простых реакций. Поэтому приведем здесь термодинамический вывод Пусть происходит реакция при постоянном давлении и температуре в условиях, когда к компонентам реакции применимы законы идеальных газов.

Для любой системы справедливо отношение:



$$G = \sum n_i \mu_i \quad (7.29)$$

Учитывая, что для идеальных газов

$$\mu_i = \mu_{0i} + RT \ln p_i \quad (7.30)$$

из (7.29) получим

$$G = \sum n_i \mu_i = \sum n_i \mu_{0i} + RT \sum n_i \ln p_i \quad (7.31)$$

Изменение изобарного потенциала в реакции равно разности значений его для конечных и начальных веществ.

$$\Delta G = G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}} = \Delta G^0 + RT(\sum n_i \ln p_i)_{\text{кон}} - RT(\sum n_i \ln p_i)_{\text{нач}} \quad (7.32)$$

Здесь через  $\Delta G^0$  обозначена величина, которую называют стандартным изменением энергии Гиббса (изобарного потенциала), вычисляемым из выражения:

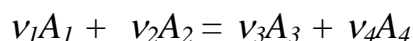
$$\Delta G^0 = (\sum n_i \mu_{0i})_{\text{кон}} - (\sum n_i \mu_{0i})_{\text{нач}} \quad (7.33)$$

При каждой температуре эта величина является постоянной для данной реакции, так как в этих условиях постоянны стандартные химические потенциалы каждого из компонентов реакции.

Перейдем к равновесному состоянию. В этом случае  $\Delta G = 0$ . При постоянной температуре  $\Delta G^0$  и  $RT$  постоянны. Значит должна быть постоянной и разность  $(\sum n_i \ln p_i)_{\text{кон}} - (\sum n_i \ln p_i)_{\text{нач}}$ . Эту разность обозначим

$$\ln K_p = (\sum n_i \ln p_i)_{\text{кон}} - (\sum n_i \ln p_i)_{\text{нач}} \quad (7.34)$$

Рассмотрим реакцию в гомогенной газовой смеси:



Для этой реакции соотношение (7.34) выражается равенством:

$$\ln \left( \frac{p_3^{v_3} p_4^{v_4}}{p_1^{v_1} p_2^{v_2}} \right) = \ln K_p \dots (7.35)$$

Величина

$$\left( \frac{p_3^{v_3} p_4^{v_4}}{p_1^{v_1} p_2^{v_2}} \right) = K_p \dots (7.36)$$

называется **константой равновесия**. Для данной реакции она зависит только от температуры.

Аналогичное выражение можно получить, если выразить давления, через концентрации (например, из уравнения состояния идеального газа).

$$\left( \frac{c_3^{v_3} c_4^{v_4}}{c_1^{v_1} c_2^{v_2}} \right) = K_c \dots (7.37)$$

Концентрационная константа равновесия  $K_c$  численно совпадает с константой  $K_p$  только в том случае, если реакция идет без изменения числа молей, т.е. суммарное количество молей до реакции равно суммарному количеству молей после реакции.

Для реальных газов константы равновесия получают путем замены давлений и концентраций на фугитивности и активности, соответственно. Эти константы обычно называют **термодинамическими константами равновесия**.

Все эти **соотношения типа (7.36) и (7.37)** являются аналитическим выражением **закона действующих масс**.

Константы равновесия всегда безразмерны т.к. под знаком логарифма не давление (или концентрация), а отношение давлений (концентраций).

Один из важнейших выводов из закона действующих масс заключается в установлении взаимосвязанности давлений (концентраций) всех веществ, участвующих в реакции.

*Нельзя изменить парциального давления (концентрации) ни одного из веществ, участвующих в реакции, чтобы это не повлекло за собой изменения парциальных давлений (концентраций) остальных веществ, участвующих в реакции.*