Лекции по термодинамике
доцент каф. Э6, ктн Рыжков С.В.

Лекция №24
Парциальные молярные свойства. Химический потенциал

- Парциальные молярные свойства. Уравнение Гиббса—Дюгема
- Зависимость химического потенциала от давления и температуры
- Химический потенциал составляющей смеси идеальных газов
- Летучесть и активность

1. Парциальные молярные свойства. Уравнение Гиббса—Дюгема.

Обозначим любое экстенсивное свойство сложной системы буквой $\boldsymbol{Z}$. Будучи функцией состояния, оно может быть представлено в виде функции температуры, давления и числа молей каждой из составляющих системы:

$$\mathbf{Z} = \mathbf{Z}(T, p, n_1, n_2, \ldots).$$

Бесконечно малое изменение функции Z в связи с бесконечно малыми изменениями независимых переменных определяется выражением.

$$d\boldsymbol{Z} = \left(\frac{\partial \boldsymbol{Z}}{\partial T}\right)_{p,n_j} dT + \left(\frac{\partial \boldsymbol{Z}}{\partial p}\right)_{T,n_j} dp + \left(\frac{\partial \boldsymbol{Z}}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_j} dn_1 + \ldots, \qquad (1)$$

где индекс «n_j» указывает, что все числа молей постоянны, за исключением одного, присутствующего в знаменателе частной производной. Частная производная

называется *парциальным молярным свойством* системы в отношении составляющей i. Если температуру и давление системы поддерживают постоянными, то уравнение (1) можно записать в виде

$$\mathrm{d}\boldsymbol{Z}_{T,p} = \sum \boldsymbol{Z}_i \,\mathrm{d}n_i \qquad (2)$$

$$\boldsymbol{Z}_{T,\, p,\, nj} = \sum \bar{\boldsymbol{Z}}_i \, n_i \qquad (3)$$

Продифференцируем уравнение (3):

$$\mathrm{d}\boldsymbol{Z}_{T,\,p} = \sum (n_i \mathrm{d}\overline{\boldsymbol{Z}}_i + \overline{\boldsymbol{Z}}_i \mathrm{d}n_i) = \sum n_i \mathrm{d}\overline{\boldsymbol{Z}}_i + \sum \overline{\boldsymbol{Z}}_i \mathrm{d}n_i$$

$$\sum n_i \mathrm{d}\overline{\boldsymbol{Z}}_i = 0, \tag{4}$$

Парциальное молярное свойство чистого вещества представляет собой свойство, отнесенное к единице количества вещества, т.е. удельное свойство. Это следует из уравнения (3), из которого для чистого вещества имеем $Z = Z_n$ и, следовательно,

$$\overline{\boldsymbol{Z}} = \left(\frac{\partial \boldsymbol{Z}}{\partial n}\right)_{T,\,p} = \frac{\boldsymbol{Z}}{n} = Z$$

Следовательно, для каждой из составляющих смеси идеальных газов, находящейся при T = const и p = const, можно записать $Z_i = \mathrm{const} = Z_i$, а для смеси в целом

$$\boldsymbol{Z} = \sum \overline{\boldsymbol{Z}}_i n_i = \sum Z_i n_i \tag{5}$$

$$\Delta \boldsymbol{Z} = \sum Z_i \Delta n_i \tag{6}$$

где Z_i — молярное (удельное) значение функции для i-й составляющей системы при определенных T и p; Δn_i - изменение числа молей i-й составляющей.

Химический потенциал выражается через частные производные от характеристических функций:

$$\mu = \left(\frac{\partial \boldsymbol{U}}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_j} = \left(\frac{\partial \boldsymbol{F}}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial \boldsymbol{G}}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$$

Отсюда видно, что химический потенциал представляет собой парциальную энергию Гиббса:

$$\mu_i = \overline{\boldsymbol{G}} = \left(\frac{\partial \boldsymbol{G}}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} .$$

$$\boldsymbol{G}_{T,p,nj} = \sum \mu_i \, n_i \qquad (7)$$

Дифференцируя уравнение (7) и сравнивая полученный результат с основным уравнением термодинамики, записанным через свободную энтальпию , получаем уравнение Гиббса — Дюгема

$$- \boldsymbol{S}\, \mathrm{d}T + \boldsymbol{V} \mathrm{d}p - \sum n_i \, \mathrm{d}n_i = 0. \qquad (8)$$

При T, p — const уравнение Гиббса — Дюгема имеет вид

$$\sum n_i \, \mathrm{d}\mu_i = 0 \qquad (9)$$

Разделив уравнения (7) и (9) на общее число молей сложной системы $\sum n_i$, можно записать

их с помощью молярных долей:

$$G_{T,p,ni} = \sum \mu_i \, r_i; \qquad \sum r_i \, \mathrm{d}\, \mu_i = 0. \qquad (10)$$

2. Зависимость химического потенциала от давления и температуры.

Так как dG является полным дифференциалом, то, имея в виду, что

$$\left(\frac{\partial^2 \boldsymbol{G}}{\partial n \partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 \boldsymbol{G}}{\partial p \partial n}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = \overline{V}_i$$

— парциальный молярный объем. Таким образом, зависимость химического потенциала от давления

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{T,n_j} = \overline{\boldsymbol{V}}_i \qquad (11)$$

Аналогичным образом,

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n_j} = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} = -\overline{\boldsymbol{S}}_i \qquad (12)$$

имеем

$$\mu_i = \overline{\boldsymbol{H}}_i + T\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n_j} \qquad (13)$$

Производная от μ/T по температуре

$$\frac{d(\mu/T)}{dT} = \frac{1}{T}\frac{d\mu}{dT} - \frac{\mu}{T^2}$$

Для процесса $p,\ n_j = \mathrm{const}$ соответственно

$$\left(\frac{\partial(\mu/T)}{\partial T}\right)_{p,n_j} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{p,n_j} - \frac{\mu}{T^2}$$

Подставив в это уравнение значение

$$\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial T}\right)_{p,n_j} = \frac{\mu_i - \overline{\boldsymbol{H}}_i}{T}$$

полученное из уравнения (13), можно записать зависимость химического потенциала от температуры в виде

$$\left(\frac{\partial(\mu_i/T)}{\partial T}\right)_{p,n_j} = -\frac{\overline{\boldsymbol{H}}_i}{T^2} \qquad (14)$$

3. Химический потенциал составляющей смеси идеальных газов.

Уравнение (11) для чистого вещества при условии постоянства температуры может быть записано так:

$$d\mu_T = V dp. \qquad (15)$$

Выражая из уравнения состояния идеального газа удельный объем и подставляя его в уравнение (15), получаем

$$d\mu_T = RT(dp / p) = RT\, d\ln p. \qquad (16)$$

Интегрируя при $T = \text{const}$, можно записать

$$\Delta\mu_T = \int_{p^o}^{p} RTd\ln p = RT\ln\frac{p}{p^o}$$

Отсюда выражение для химического потенциала можно представить в виде

$$\mu(T, p) = \mu^\circ(T, p^\circ) + RT\ln(p / p^\circ). \qquad (17)$$

Принимая $p^\circ = 1$, получаем

$$\mu(T, p) = \mu^\circ(T, p^\circ = 1) + RT\ln p, \qquad (18)$$

где $\mu^\circ(T, p^\circ = 1)$ — постоянная интегрирования, представляющая собой химический потенциал газа при данной температуре и давлении, равном единице.

уравнение (18) для *i-й* составляющей смеси может быть записано так:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT\ln p_i, \tag{19}$$

где p_i — парциальное давление *i-й* составляющей.

Выражение химического потенциала через концентрацию c_i *i-й* составляющей имеет вид

$$\mu_i = \mu_{ci}^\circ + RT\ln c_i \tag{20}$$

где μ_{ci}°, как и μ_i°, зависит только от температуры, т.е.

$$\mu_{ci}^\circ = f(T) \tag{21}$$

Выразим теперь химический потенциал через молярную долю r_i *i*-й составляющей:

$$\mu_i = \mu_{ri}^\circ + RT\ln r_i \tag{22}$$

где $\mu_{ri}^\circ = \mu_i^\circ + RT\ln p$. Величина μ_{ri}° зависит от температуры и давления смеси, т.е. $\mu_{ri}^\circ = \mu^\circ\ (T, p)$.

Наконец, химический потенциал через число молей n_i *i*-й составляющей смеси выражается так:

$$\mu_i = \mu_{ni}^\circ + RT\ln n_i \tag{23}$$

где $\mu_{ni}^\circ = \mu^\circ + RT\ln(RT/V)$. Величина μ_{ni}° как видно, зависит от температуры и объема:

$\mu_{ni}^\circ = \mu^\circ\ (T, \boldsymbol{V})$.

4. Летучесть и активность.

Летучесть f_i представляет собой некоторую функцию, подстановка которой вместо давления в уравнения, выведенные для идеальных систем в изотермических процессах (см. уравнение (19)), делает их применимыми для реальных систем. С учетом выражения (15) летучесть определяется уравнением

$$\mathrm{d}G_T = RT\,\mathrm{d}\ln f = V\mathrm{d}p. \qquad (24)$$

Дифференциальная зависимость летучести от давления имеет вид

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{RT}$$

Интегрируя уравнение (24) при постоянной температуре между двумя состояниями с различными давлениями p и $p°$, получаем

$$G - G^o = RT\ln\frac{f}{f^o} = \int_{p^o}^{p} Vdp. \qquad (25)$$

где $p°$ — давление в состоянии, выбранном за стандартное.

Под ***активностью*** вещества в данном состоянии понимают отношение летучести вещества в этом состоянии к летучести того же вещества в определенном фиксированном стандартном состоянии: $a = f / f°$. Из уравнения (25) имеем

$$G - G° = RT\ln a.$$

Контрольные вопросы

- Парциальные молярные свойства. Уравнение Гиббса—Дюгема
- Зависимость химического потенциала от давления и температуры
- Химический потенциал составляющей смеси идеальных газов
- Летучесть и активность