НАО «Казахский национальный университет имени аль-Фараби»
Факультет химии и химической технологии
Кафедра физической химии, катализа и нефтехимии

Дисциплина: «Физическая химия 1» (ID 91792)
Образовательная программа: «6B05301 – Химия»

ЛЕКЦИЯ № 6

Химический потенциал и его связь с термодинамическими функциями и составом системы. Химический потенциал в идеальных и реальных системах

Цель, результаты обучения и план лекции

Цель: ввести химический потенциал и научить записывать его зависимость от состава для идеальных и реальных газов и растворов.

РО 1. ИД 1.2 — объясняет понятия: парциальная мольная величина, химический потенциал, фугитивность, активность, стандартное состояние; ИД 1.3 — применяет уравнение Гиббса для открытых систем.

РО 2. ИД 2.2 — определяет направление переноса вещества и условие равновесия по химическим потенциалам.

РО 3. ИД 3.1 — применяет уравнения μ_i для газов и растворов.

План

1. Парциальные мольные величины
2. Химический потенциал
3. Уравнение Гиббса для открытых систем
4. Критерии направления и равновесия
5. μ идеального и реального газа
6. μ компонента раствора; активность

1. Парциальные мольные величины

Свойства раствора **не равны** сумме свойств чистых компонентов. Вклад компонента описывает парциальная мольная величина:

$$\bar{Z}_i = (\partial Z/\partial n_i)_{p,T,nj\neq i}$$
$$Z = \Sigma n_i \bar{Z}_i \quad (p,\ T = \text{const})$$

- Z — любое экстенсивное свойство: V, H, S, G …
- $\bar{Z}_i$ — изменение свойства при добавлении 1 моль компонента к очень большому количеству раствора данного состава.
- **Пример:** 1 моль воды (V_m = 18 см^3/моль), добавленный к большому объёму этанола, увеличивает объём лишь примерно на 14 см^3.

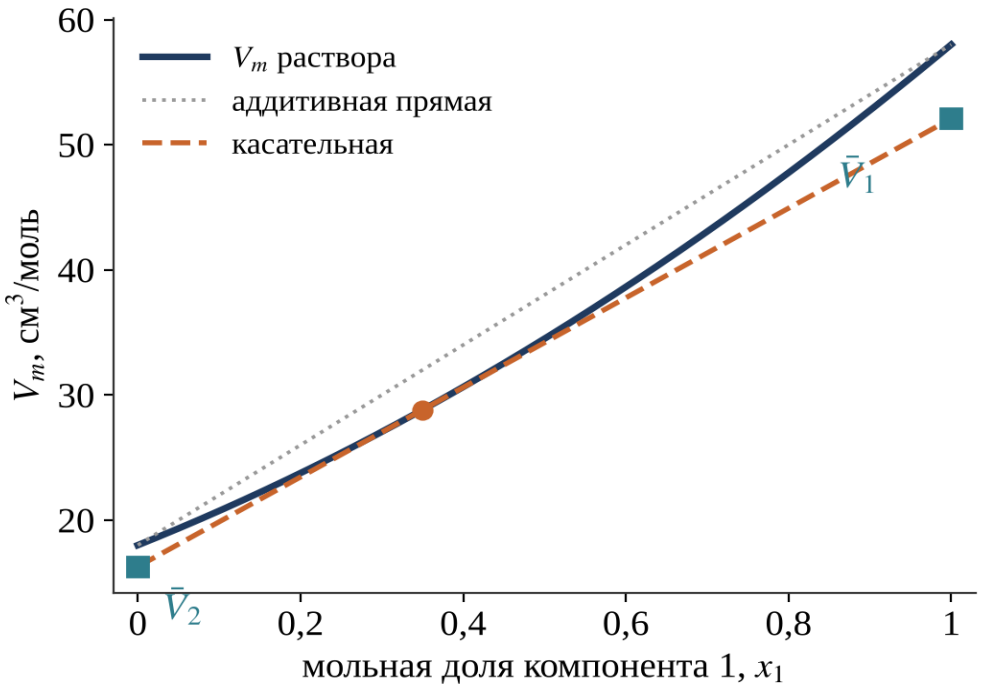

Рис. 1. Парциальные мольные объёмы — отрезки, отсекаемые касательной к $V_m(x)$ (схема)

2. Химический потенциал

$$\mu_i = (\partial G/\partial n_i)_{T,p,nj\neq i} = \bar{G}_i$$

$G = \Sigma n_i \mu_i$ $(T, p = \text{const})$; для чистого вещества $\mu = G_m$

- Введён Дж. Гиббсом (1876). Химический потенциал — **интенсивная** величина: парциальная мольная энергия Гиббса.
- Его можно записать и через другие потенциалы: $\mu_i = (\partial U/\partial n_i)_{S,V} = (\partial H/\partial n_i)_{S,p} = (\partial F/\partial n_i)_{T,V}$.
- Но парциальной мольной величиной μ_i является только для G: у U, H, F среди естественных переменных есть экстенсивные S или V, а не только T и p.
- μ_i зависит от T, p, состава системы и природы вещества.

3. Уравнение Гиббса для открытых систем

Если количества веществ меняются (перенос через границу или реакция), в дифференциалы потенциалов добавляется член $\Sigma \mu_i dn_i$:

$$\mathbf{d}G = -S\mathbf{d}T + V\mathbf{d}p + \Sigma \mu_i \mathbf{d}n_i$$

$$dU = TdS - pdV + \Sigma \mu_i dn_i \qquad dF = -SdT - pdV + \Sigma \mu_i dn_i$$

Уравнение Гиббса–Дюгема связывает изменения химических потенциалов компонентов:

$$SdT - Vdp + \Sigma n_i d\mu_i = 0; \quad \text{при } T, p = \text{const}: \ \Sigma x_i d\mu_i = 0$$

Для двухкомпонентной системы $x_1 d\mu_1 = -x_2 d\mu_2$: если μ одного компонента растёт, μ другого уменьшается. Это позволяет найти μ_2 по измеренному μ_1.

4. Критерии направления процесса и равновесия

При T, p = const:

$\Sigma \mu_i dn_i < 0$ — самопроизвольный процесс

$\Sigma \mu_i dn_i = 0$ — равновесие

- **Фазовое равновесие:** вещество переходит из фазы с большим μ в фазу с меньшим μ; в равновесии $\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$ для каждого компонента.
- **Химическое равновесие:** $\Delta_r G = \Sigma \nu_i \mu_i = 0$ (лекция 7).
- G характеризует систему в целом при любом её составе, а μ_i — вклад отдельного компонента. Поэтому μ определяет, **куда** переносится каждое вещество.

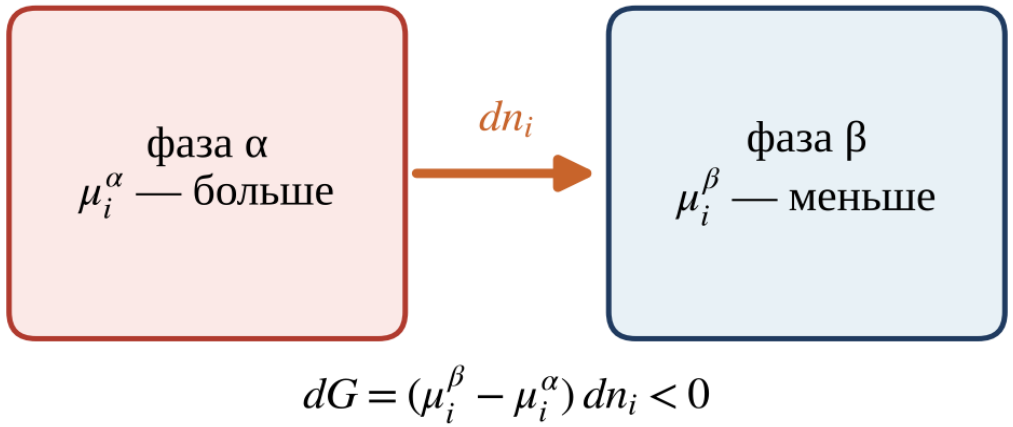

Рис. 2. Компонент самопроизвольно переходит в фазу с меньшим химическим потенциалом

5. Химический потенциал идеального газа

Из $\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p$ при $T = \text{const}$: $(\partial\mu/\partial p)_T = V_m = RT/p$. Интегрируем от p° до p:

$$\boldsymbol{\mu = \mu^\circ + RT\ln(p/p^\circ)}$$

компонент смеси идеальных газов: $\mu_i = \mu^\circ_i + RT\ln(p_i/p^\circ)$, $p_i = x_i p$

- μ° — стандартный химический потенциал: чистый идеальный газ при $p^\circ = 1$ бар $= 10^5$ Па и данной T.
- Под логарифмом стоит **безразмерное** отношение p/p°, а не давление в паскалях.

Пример. При изотермическом сжатии идеального газа от 1 до 10 бар при 298,15 К: $\Delta\mu = RT\ln 10 = 8{,}314\cdot 298{,}15\cdot 2{,}303 =$ **5,71 кДж/моль**.

Реальные газы: фугитивность

Чтобы сохранить простую форму уравнения, давление заменяют **фугитивностью** (летучестью) f — «эффективным давлением»:

$$\mu_i = \mu^\circ_i + RT \ln(f_i/p^\circ)$$
$$f_i = \varphi_i p_i; \quad \varphi_i \to 1 \text{ при } p \to 0$$

- φ — коэффициент фугитивности (безразмерный);
- μ° относится к гипотетическому идеальному газу при p°;
- $\mu_{реал} - \mu_{ид} = RT \ln \varphi$.

Пример: $\varphi = 0{,}95$ при 298 К $\to RT \ln \varphi = -127$ Дж/моль.

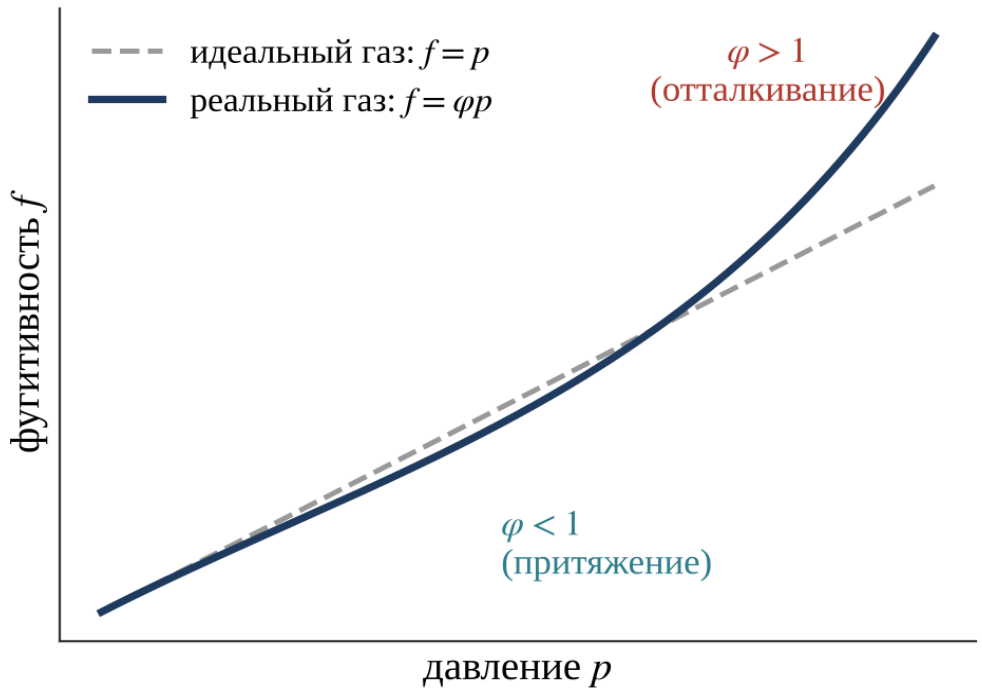

Рис. 3. Фугитивность реального газа в зависимости от давления (схема)

6. Химический потенциал компонента раствора

Система	Уравнение	Стандартное состояние
идеальный раствор	$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$	чистый компонент при тех же T, p
растворённое вещество, разбавленный раствор	$\mu_i = \mu^\circ_i + RT \ln(b_i/b^\circ)$	гипотетический раствор с $b^\circ = 1$ моль/кг
реальный раствор	$\mu_i = \mu^\circ_i + RT \ln a_i$	как для идеальной системы

- **Активность** — «эффективная концентрация»: $a_i = \gamma_i x_i$ или $a_i = \gamma_i b_i / b^\circ$.
- γ_i — коэффициент активности; $\gamma \to 1$ для растворителя при $x \to 1$ и для растворённого вещества при $b \to 0$.
- Вместо моляльности иногда используют молярность с $c^\circ = 1$ моль/дм^3.

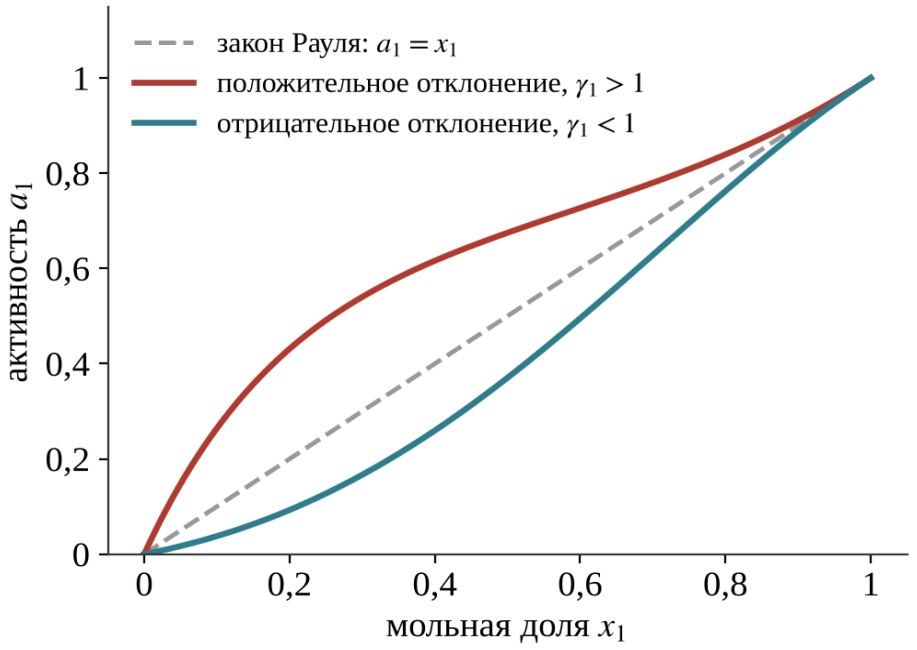

Рис. 4. Отклонения реальных растворов от закона Рауля (схема)

Пример: идеальный раствор

Задача. Найдите изменение энергии Гиббса при образовании 1 моль идеального раствора с $x_1 = x_2 = 0{,}5$ при 298,15 К.

$$\Delta_{mix}G = \Sigma n_i(\mu_i - \mu_i^*) = nRT\,\Sigma x_i \ln x_i$$

$$\Delta_{mix}G = 1 \cdot 8{,}314 \cdot 298{,}15 \cdot (0{,}5 \ln 0{,}5 + 0{,}5 \ln 0{,}5) = \mathbf{-1{,}72\ кДж}$$

Проверка: $\Delta_{mix}H = 0$, $\Delta_{mix}S = 5{,}76$ Дж/К (лекция 4) $\rightarrow -T\Delta_{mix}S = -1{,}72$ кДж

Выводы. $\Delta_{mix}G < 0$ — смешение самопроизвольно и обусловлено только энтропией. Так как $\ln x_1 < 0$, химический потенциал растворителя в растворе **меньше**, чем в чистом веществе; на этом основаны коллигативные свойства растворов.

Заключение

$\mu_i = \bar{G}_i$

Химический потенциал — парциальная мольная энергия Гиббса, интенсивная величина.

$\Sigma \mu_i dn_i \leq 0$

Вещество переходит туда, где его μ меньше; в равновесии μ_i одинаков во всех фазах.

$\mu^\circ + RT \ln(...)$

Одна форма уравнения для всех систем: p/p°, f/p°, x, a — с соответствующим стандартным состоянием.

f* и *a

Фугитивность и активность учитывают неидеальность; далее — закон действующих масс (лекция 7).

Вопросы и задачи для самоконтроля

1. Что такое парциальная мольная величина? Почему μ_i — парциальная мольная энергия Гиббса, но не парциальная мольная энтальпия?
2. Запишите уравнение Гиббса для открытой системы и уравнение Гиббса–Дюгема.
3. Сформулируйте критерий направления процесса и условие фазового равновесия через μ.
4. Выведите $\mu = \mu^\circ + RT \ln(p/p^\circ)$. Почему под логарифмом стоит безразмерное отношение?
5. Что такое фугитивность и коэффициент фугитивности? Чему равен φ при $p \to 0$?
6. Что такое активность и коэффициент активности? Как выбирают стандартное состояние для растворителя и растворённого вещества?
7. **Задача.** Рассчитайте Δμ при изотермическом расширении идеального газа от 5 до 1 бар при 350 К.
8. **Задача.** Найдите $\Delta_{mix}G$ при смешении 1 моль бензола и 3 моль толуола при 300 К (раствор идеальный).

Рекомендуемая литература

Основная

1. Atkins P., de Paula J., Keeler J. Atkins' Physical Chemistry. – 12th ed. – Oxford: Oxford University Press, 2022. – 960 p.
2. Levine I.N. Physical Chemistry. – 6th ed. – Boston: McGraw-Hill, 2009. – 989 p.
3. Engel T., Reid P. Physical Chemistry: Thermodynamics, Statistical Thermodynamics, and Kinetics. – 4th ed. – Harlow: Pearson, 2021. – 692 p.
4. Оспанова А.К., Сейлханова Г.А., Сыздыков Л.И., Жусупова А.К. Физическая химия. Ч. 1–2: учебное пособие и тесты. – Алматы: Қазақ университеті, 2019. – 148 с.
5. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 1999. – 527 с.
6. Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н. и др. Физическая химия. Кн. 1. – М.: Высшая школа, 1995. – 512 с.

Дополнительная

7. Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N., de Azevedo E.G. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. – 3rd ed. – Upper Saddle River: Prentice Hall, 1999. – 860 p.
8. Gibbs J.W. On the Equilibrium of Heterogeneous Substances // Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences. – 1876–1878. – Vol. 3.
9. Ерёмин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А. и др. Основы физической химии. Ч. 1. Теория. – 5-е изд. – М.: Лаборатория знаний, 2021. – 262 с.
10. Морачевский А.Г., Фирсова Е.Г. Физическая химия. Термодинамика химических реакций: учебное пособие. – СПб.: Лань, 2015. – 112 с.
11. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. – М.: Экзамен, 2016. – 416 с.
12. NIST Chemistry WebBook: Thermophysical Properties of Fluid Systems. – URL: https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/