

Лекція 6

ХІМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ

В рівняння, які ми раніш ввели, входить параметр, який ми назвали **хімічний потенціал**. Треба зрозуміти його сенс і вяснити спосіб його визначення. Із відомого рівняння

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_1^n \mu_i dn_i \quad (1)$$

Можна отримати вираз для хімічного потенціала

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \quad (2)$$

З математичної точки зору рівняння (2) досить строге, але фізичної прозорості поки не дає. Звернемося до другого раніш отриманого рівняння (на основі теореми Ейлера)

$$U = TS - pV + \sum_1^n \mu_i n_i \quad (3)$$

Перенесемо з правої частини до лівої всі доданки, крім суми хімічних потенціалів і числа молей молекул. Отримали дуже корисне рівняння

$$G = \sum_1^n \mu_i n_i \quad (4)$$

Якщо в системі присутній лише один компонент, то

$$G = \mu \cdot n$$

А якщо кількість цього компонента один моль молекул, то, очевидно, хімічний потенціал – це вільна енергія Гіббса. Таким чином, хімічний потенціал – це вільна енергія Гіббса, яка припадає на один моль молекул цього компонента. Якщо спростити ситуацію, то можна сказати, що хімічний потенціал – це «маленька енергія Гіббса». Тому всі властивості енергії Гіббса переходять на хімічний потенціал, і можна записати, наприклад, для закритої системи

$$d\mu = -sdT + vdp \quad (5)$$

При цьому ентропія і об'єм відносяться до одного моля молекул речовини.

Для кількісного визначення хімічного потенціала необхідно ввести його стандартне значення як точку відліку. Ми не можемо визначити абсолютне значення хімічного потенціалу, тому треба закріпитися десь у

просторі, зафіксувати реперну точку (для кожної речовини вона окрема) і вже від неї відлікувати усізміни, які обумовлені різними факторами. Отже, хімічний потенціал є функція температури і тиску, тому можна записати

$$\mu(T, p) = \mu^\circ(T, p = 1\text{бар}) + \int_{p^\circ=1\text{бар}}^p \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T dp. \quad (6)$$

З урахуванням (5) вираз (6) можна переписати у наступному вигляді

$$\mu(T, p) = \mu^\circ(T, p = 1\text{бар}) + \int_{p^\circ=1\text{бар}}^p v dp \quad (7)$$

Необхідно зауважити, що доданок в правій частині є зсув хімічного потенціалу, обумовлений тиском, який відрізняється від одного бара при певній температурі, для якої визначається хімічний потенціал. А тепер уявимо, що маємо справу з ідеальним газом. Тоді знаходимо мольний об'єм під інтегралом з рівняння Менделєєва-Клапейрона і переписуємо вираз (7) за умови вирішення визначеного інтегралу

$$\mu(T, p) = \mu^\circ(T, p = 1\text{бар}) + \int_{p^\circ=1\text{бар}}^p \frac{RT}{p} dp$$

$$\mu(T, p) = \mu^\circ(T, p = 1\text{бар}) + RT \ln \frac{p}{p^\circ = 1\text{бар}}. \quad (8)$$

Рівняння (8) є класичним виразом для хімічного потенціалу ідеального газу. Але на практиці часто маємо діло з реальними газами. У цьому випадку мольний об'єм під інтегралом в рівнянні (7) вже некоректно знаходити з рівняння Менделєєва – Клапейрона. Ціком зрозуміле бажання звернутися до рівняння Ван-дер-Ваальса і спробувати знайти за його допомогою мольний об'єм

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT.$$

Але ж для цього необхідно розв'язати квадратне рівняння. А потім ще треба інтегрувати результат. Важко. До того ж поведінка не всіх реальних газів в повній мірі описується цим рівнянням. Іншим шляхом пішов американський фізико-хімік Гілберт Ньютон Льюїс. У 1901 році він запропонував залишити структуру рівняння для реальних газів такою ж, як для газів ідеальних. Лише під логарифмом у чисельнику замість тиску використовувати певний «скорегований тиск» або летучість (вона ж фугітивність), і для цієї величини ввести позначення f .

$$\mu(T, p) = \mu^\circ(T, p = 1\text{бар}) + RT \ln \frac{f(p)}{p^\circ = 1\text{бар}} \quad (9)$$

Важливо відмітити, що за Льюїсом стандартні значення хімічних потенціалів для ідеального і реального газів дорівнюють одне одному. Це буде використано у подальшому неодноразово. А звідки брати цю фугітивність? Якщо тиск - параметр з реальним фізичним змістом, який легко вимірюється, то фугітивність - параметр, сконструйований людиною для своєзручності. Очевидно, його можна отримати розрахунковим шляхом. Ми знаємо, що будь-який реальний газ перетворюється в ідеальний при низькому тиску. Значить, у натуральному вираженні (9) при $p \rightarrow 0$ замість фугітивності з'являється тиск (Рис.1).

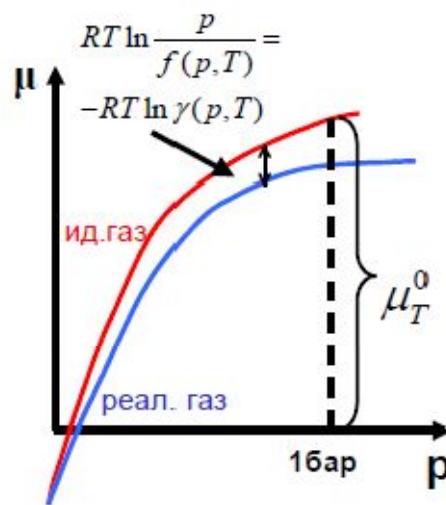


Рис.1. Залежність хімічного потенціалу від тиску для ідеального і реального газів.

Тому різницю між хімічним потенціалом реального і ідеального газу можна представити у вигляді виразу

$$(\mu_{реал} - \mu_{ид})(p, T) = \int_{p \rightarrow 0}^p \left\{ \left(\frac{\partial \mu_{реал}}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial \mu_{ид}}{\partial p} \right)_T \right\} dp \quad (10)$$

Це рівняння цілком правомірне, тому що на нижній границі інтеграла вираз дорівнює нулю. Дійсно, при низькому тиску обидві частини похідної під інтегралом дорівнюють одна одній. Тоді на верхній границі тримаємо необхідну різницю. При цьому частини похідної під інтегралом рівні мольному об'єму реального газу і виразу, який є слідством рівняння Менделєєва-Клапейрона

$$\left(\frac{\partial \mu_{реал}}{\partial p} \right)_T = v_{реал} ; \quad \left(\frac{\partial \mu_{ид}}{\partial p} \right)_T = \frac{RT}{p}$$

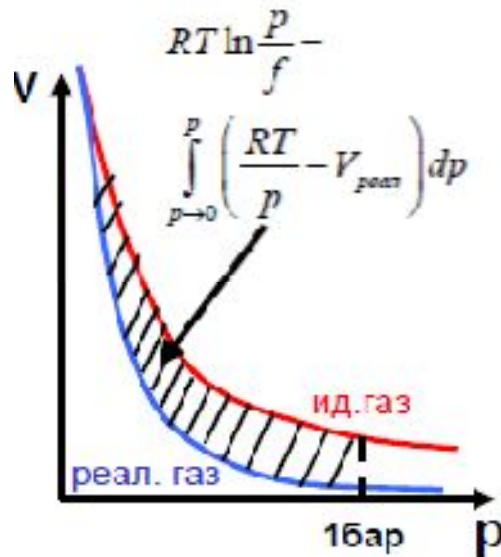


Рис.2. Залежність об'єму від тиску реального і ідеального газів.

Інтеграл (10) геометрично відповідає площі заштрихованої фігури на Рис.2. І якщо червона крива вже має аналітичний вираз відповідно до рівняння Менделєєва-Клапейрона

$$v_{ид} = \frac{RT}{p},$$

то синю криву доведеться будувати по точках і знаходити аналітичний вид експериментальної залежності. А тепер розглянемо ліву частину рівняння (10).

$$(\mu_{реал} - \mu_{ид})(p, T) =$$

$$= \mu^\circ(T, p = 1 \text{ бар}) + RT \ln \frac{f(p)}{p^\circ = 1 \text{ бар}} - \mu^\circ(T, p = 1 \text{ бар}) - RT \ln \frac{p}{p^\circ = 1 \text{ бар}}.$$

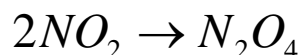
Після скорочення стандартних хімічних потенціалів і складання логарифмів отримуємо

$$(\mu_{реал} - \mu_{ид})(p, T) = RT \ln \frac{f(p)}{p}.$$

Таким чином, знайшовши експериментальну залежність об'єму від тиску реального газу, можна визначити його fugitivity. Це найнадійніший метод знаходження цієї величини.

ЯК ОПИСУВАТИ ХІМІЧНУ РІВНОВАГУ

Нехай в системі перебігає реакція



Температура і тиск в системі постійні. Система замкнута. Якщо процес мимовільний, то має спостерігатися спад енергії Гіббса системи.

$$(dG)_{T,p} < 0.$$

Як тільки спадання енергії Гіббса припиниться, і цей параметр стабілізується, система досягне стану рівноваги.

$$(dG)_{T,p} = 0 \Rightarrow 2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4.$$

Уявімо нашу систему псевдооткритою. Гіпотетично уявімо, що реакція зводиться до виводу за межі системи за певний час якоїсь кількості двоокису азоту і вкидання в систему еквівалентної кількості чотириокису азоту. В цьому випадку для даної реакції можемо записати

$$dG = \mu_{N_2O_4} dn_{N_2O_4} - \mu_{NO_2} dn_{NO_2}.$$

Ще треба врахувати закон збереження речовини. Зміни чисел молей молекул пов'язані між собою співвідношенням

$$dn_{N_2O_4} = 0,5 dn_{NO_2}$$

З урахуванням цього записуємо

$$dG = \mu_{N_2O_4} dn_{N_2O_4} - 2\mu_{NO_2} dn_{N_2O_4} = (\mu_{N_2O_4} - 2\mu_{NO_2}) dn_{N_2O_4} \quad (11)$$

У рівнянні (11) dG - це зміна енергії Гіббса системи. Позначимо

$$\Delta G = \mu_{N_2O_4} - 2\mu_{NO_2} \quad (12)$$

і назвемо це співвідношення зміною енергії Гіббса хімічної реакції. І тоді

$$dG = \Delta G dn_{N_2O_4}. \quad (13)$$

Поки реакція перебігає зліва направо, зміна кількості молей молекул продуктів реакції позитивно, тобто

$$dn_{N_2O_4} > 0.$$

Для протікання мимовільної реакції, як ми сказали, вільна енергія Гіббса системи повинна спадати. Тому має бути негативною зміна енергії Гіббса хімічної реакції

$$dG = \Delta G dn_{N_2O_4} < 0 \quad (14)$$

Але це значить, виходячи з рівняння (12), що сумарний хімічний потенціал продуктів реакції повинен бути менше сумарного хімічного потенціалу реагентів. Поки зберігається таке співвідношення, хімічна реакція йде направлено зліва направо. Коли хімічні потенціали реагентів і продуктів зрівнюються, реакція досягне стану рівноваги. Наочно зміну енергії Гіббса системи при русі до рівноваги представлено на рисунку 3.

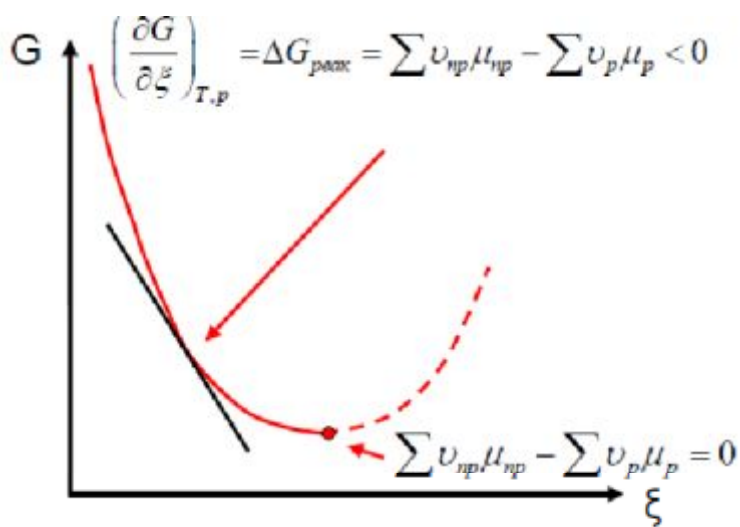


Рис.3. Зміна енергії Гіббса системи при русі до рівноваги

По осі абсцис на рисунку 3 відкладена координата реакції ζ (ксі). У розглянутому випадку $\zeta = n_{N_2O_4}$. Поки реакція перебігає направлено, похідна енергії Гіббса системи по координаті реакції негативна, функція, представлена на малюнку, убиває. Звернемо увагу на те, що ця похідна є не що інше, як зміна енергії Гіббса хімічної реакції. Коли реакція досягає рівноваги, функція досягає мінімального значення. Система при ізоляції від зовнішнього середовища може перебувати в цьому стані як завгодно довго. Образно можна уявити кульку, що скотилася в лунку по похилій площині і залишається в цьому стані.

Отже, умова рівноваги хімічної реакції - рівність хімічних потенціалів продуктів і реагентів. У нашому випадку

$$\mu_{N_2O_4} = 2\mu_{NO_2}.$$

У загальному випадку, з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів a_i - реагентів і b_j - продуктів, можна записати

$$\sum_{i=1}^{i=k} a_i (\mu_{\text{реак.}})_i = \sum_{j=1}^{j=n} b_j (\mu_{\text{прод.}})_j.$$

Ми звикли до визначення рівноваги як стану, при якому швидкість прямої реакції дорівнює швидкості реакції зворотної. У класичній термодинаміці про швидкості не говорять. Тут обійшлися потенціалами.

МИМОХІДЬ ПРО ТЕРМОДИНАМІКУ НЕРІВНОВАЖНИХ ПРОЦЕСІВ

Ми показали, що спрямований, нерівноважний процес характеризується співвідношенням

$$dG = -T dS_i = \Delta G d\xi \quad (15)$$

Коли в системі перебігає тільки хімічна реакція, а все інше - в рівновазі, можна розрахувати виробництво ентропії.

$$dS_i = -\frac{\Delta G}{T} d\xi. \quad (16)$$

У термодинаміці нерівноважних процесів використовується параметр, пов'язаний з часом. Це швидкість виробництва ентропії

$$\sigma_i = \frac{dS_i}{dt} \quad (17)$$

Поєднуючи рівняння (16) і (17), можна записати

$$\sigma_i = -\frac{\Delta G}{T} \frac{d\xi}{dt} \quad (18)$$

У цій термодинаміці використовують термін «спорідненість», що дорівнює від'ємному значенню зміни вільної енергії Гіббса хімічної реакції: $A = -\Delta G$. Похідна в рівнянні (18) – це швидкість хімічної реакції ($v_{\text{хим}}$). З урахуванням цієї передмови отримуємо

$$\sigma_i = \frac{A}{T} v_{\text{хим}} \quad (19)$$

Це класичний вираз для швидкості виробництва ентропії в системах, де перебігають спрямовані хімічні процеси.