

## ХЕМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ

*Залежність характеристичних функцій та ентропії від тиску. Фугітивність. Підхід Льюїса. Стандартний стан. Поправка на зменшення об'єму реального газу. Хемічний потенціал та умови рівноваги при  $p, T = \text{const}$ . Хемічний потенціал та умови рівноваги при  $V, T = \text{const}$ . Хемічний потенціал та умови рівноваги при  $V, S = \text{const}$ . Хемічний потенціал та умови рівноваги при  $p, S = \text{const}$ . Хемічний потенціал ідеального газу. Хемічний потенціал реального газу.*

### 8.1. ЗАЛЕЖНІСТЬ ХАРАКТЕРИСТИЧНИХ ФУНКЦІЙ ТА ЕНТРОПІЇ ВІД ТИСКУ. ФУГІТИВНІСТЬ

1. Термодинамічні властивості реальних газів розглядають на основі введення додаткових термодинамічних величин:

- фугітивності;
- активності.

2. Рівняння для термодинамічних потенціалів і розрахунку властивостей реальних газів можна отримати двома способами:

**2.1. На основі рівнянь термодинамічного стану реальних газів, наприклад**

- ван-дер-Ваальса (van-der-Waals)

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = RT, \quad (8.1)$$

де **a**, **b** обчислюють для певного газу за його критичними характеристиками;

- Бітті-Бріджмена

$$pV^2 = RT \left[ V + B_0 \left(1 - \frac{b_0}{V}\right) \right] \left(1 - \frac{c_0}{VT^3}\right) - A_0 \left(1 - \frac{a_0}{V}\right), \quad (8.2)$$

де  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$ ,  $A_0$ ,  $B_0$  – характерні емпіричні сталі, які залежать від природи газу.

Відомо більше, ніж 150 рівнянь термодинамічного стану реальних газів.

Але кількісно ці рівняння часто на відповідають експериментальним даним, правдиві лише для певного значення тиску і температури, правдиві у вузькому інтервалі тисків і температур, крім того сталі, що входять у ці рівняння, навіть для звичайних умов на ~50% відрізняються від значень, розрахованих за допомогою критичних параметрів. При дуже високих тисках помилки у розрахунках термодинамічних параметрів за цими рівняннями досягають 500-600%. Використання більш складних рівнянь не може забезпечити достатню точність розрахункових показників термодинамічних властивостей реальних газів.

**2.2. На основі підходу Льюїса (1901 р.),** за яким для розрахунку показників властивостей реальних газів використовуються термодинамічні співвідношення, які виведені для ідеальних газів, і в які введено

фугітивність і активність замість абсолютного тиску і концентрації відповідно.

**3. Фугітивність  $f$**  (від лат. *fugitivus* – втікач, леткий; леткість, звітрюваність, випаровуваність, розсіяння) даного газу (або  $i$ -го компоненту газової суміші) – це така функція абсолютного тиску  $p$  і абсолютної температури  $T$  (і концентрації кожного з компонентів суміші), підстановка якої замість абсолютного тиску в термодинамічні рівняння для ідеального газу перетворює їх у правдиві рівняння для реального газу.

**Фугітивність  $f$**  газу (або парціальна фугітивність  $f_i$   $i$ -го компоненту газової суміші) – це величина, яка пов'язана з термодинамічними властивостями так само, як абсолютний тиск пов'язаний з цими ж величинами ідеального газу (парціального тиску  $i$ -го компоненту газової суміші):

- для газу  $f = \Psi(p, T)$ ;
- для компоненту газової суміші  $f_i = \Psi(p_i, T, \text{концентрації } i\text{-го компоненту})$ .

**4.** Незважаючи на те, що підхід Льюїса є формально-математичним, він при певних умовах є дієвим і точним для розрахунку показників властивостей реальних газів.

**5.** Так при  $T = \text{const}$  для ідеального газу (або суміші ідеальних газів) відомі співвідношення:

- для ідеального газу

$$S = -R_\mu \ln p + K'_S; \quad (8.3)$$

$$\Delta S = -R_\mu \ln \frac{p_2}{p_1}; \quad (8.4)$$

$$G = R_\mu T \ln p + K'_G; \quad (8.5)$$

$$\Delta G = R_\mu T \ln \frac{p_2}{p_1}; \quad (8.6)$$

$$L^o_{\text{кор., } T, p} = L^o_{\text{max., } T, p} = -\Delta G = -R_\mu T \ln \frac{p_2}{p_1}, \quad (8.7)$$

де  $S$ ,  $G$  – ентропія та ізобарно-ізотермний потенціал одного моля ідеального газу відповідно;

$\Delta S$ ,  $\Delta G$  – зміна ентропії та ізобарно-ізотермного потенціалу одного моля ідеального газу відповідно при зміні тиску;

$K'_S$ ,  $K'_G$  – сума членів, які при  $T = \text{const}$  зберігають сталі значення для певного газу і його кількості, які чисельно дорівнюють  $K'_S = S$ ,  $K'_G = G$  для 1 моля,  $p = 1$  атм при даній температурі  $T = \text{const}$ .

$L^o_{\text{кор., } T, p}$  – корисна робота в оборотньому процесі.

- для  $i$ -го компоненту суміші ідеальних газів

$$S_i = -R_\mu \ln p_i + K'_S; \quad (8.8)$$

$$\Delta S_i = -R_\mu \ln \frac{p_{i2}}{p_{i1}}; \quad (8.9)$$

$$G_i = R_\mu T \ln p_i + K_G; \quad (8.10)$$

$$\Delta G_i = R_\mu T \ln \frac{p_{i2}}{p_{i1}}; \quad (8.11)$$

$$L_{кор.,T,p_i}^o = L_{max,T,p_i}^o = -\Delta G_i = -R_\mu T \ln \frac{p_{i2}}{p_{i1}}, \quad (8.12)$$

де  $p_i$  – парціальний тиск  $i$ -го компоненту у суміші ідеальних газів;

$S_i$  – ентропія  $i$ -го компоненту у суміші ідеальних газів;

$G_i$  – парціальний ізобарно-ізотермний потенціал.

6. При  $T = \text{const}$  при підстановці фугітивності  $f$  ( $f_i$ ) замість тиску  $p$  ( $p_i$ ) у рівняння (8.3)-(8.12) отримуємо для реального газу (або суміші реальних газів) такі співвідношення:

- для реального газу

$$S = -R_\mu \ln f + K'_S; \quad (8.13)$$

$$\Delta S = -R_\mu \ln \frac{f_2}{f_1}; \quad (8.14)$$

$$G = R_\mu T \ln f + K_G; \quad (8.15)$$

$$\Delta G = R_\mu T \ln \frac{f_2}{f_1}; \quad (8.16)$$

$$L_{кор.,T,p}^o = L_{max,T,p}^o = -\Delta G = -R_\mu T \ln \frac{f_2}{f_1}, \quad (8.17)$$

- для  $i$ -го компоненту суміші реальних газів

$$S = -R_\mu \ln f_i + K'_S; \quad (8.18)$$

$$\Delta S_i = -R_\mu \ln \frac{f_{i2}}{f_{i1}}; \quad (8.19)$$

$$G_i = R_\mu T \ln f_i + K_G; \quad (8.20)$$

$$\Delta G_i = R_\mu T \ln \frac{f_{i2}}{f_{i1}}; \quad (8.21)$$

$$L_{кор.,T,p_i}^o = L_{max,T,p_i}^o = -\Delta G_i = -R_\mu T \ln \frac{f_{i2}}{f_{i1}}. \quad (8.22)$$

## 7. Стандартний стан

**1. Стандартним** (нормальним, нормалізованим, уявним, зведеним, приведеним) станом називають такий гіпотетичний стан реального газу, якби він при стандартній температурі ( $T^0 = 298,15\text{K}$ ) і стандартному абсолютному тиску  $p^0 = 1 \text{ атм}$  мав властивості ідеального газу, тобто його властивості можна було б розрахувати за рівняннями ідеального газу.

Це стосується і стандартного стану  $i$ -го компоненту реальної газової суміші.

2. Якщо  $f_i^o$  (або  $f_i^o$ ) і  $G_i$  ( $G_i^o$ ) – функції стандартного стану, то:

- для реального газу

$$S^o = -R_\mu \ln f^o + K'_S, \text{ звідки } K'_S = S^o + R_\mu \ln f^o; \quad (8.23)$$

$$G^o = R_\mu T \ln f^o + K_G, \text{ звідки } K_G = G^o - R_\mu T \ln f^o; \quad (8.24)$$

- для і-го компонента суміші реальних газів

$$S_i^o = -R_\mu \ln f_i^o + K'_S, \text{ звідки } K'_S = S_i^o + R_\mu \ln f_i^o; \quad (8.25)$$

$$G_i^o = R_\mu T \ln f_i^o + K_G, \text{ звідки } K_G = G_i^o - R_\mu T \ln f_i^o. \quad (8.26)$$

Підставимо (8.23)-(8.26) у відповідні рівняння (8.13), (8.15), (8.18), (8.20), тоді отримаємо:

- для реального газу

$$S = S^o - R_\mu \ln \frac{f}{f^o}; \quad (8.27)$$

$$G = G^o + R_\mu T \ln \frac{f}{f^o}; \quad (8.28)$$

- для і-го компонента суміші реальних газів

$$S_i = S_i^o - R_\mu \ln \frac{f_i}{f_i^o}; \quad (8.29)$$

$$G_i = G_i^o + R_\mu T \ln \frac{f_i}{f_i^o}. \quad (8.30)$$

**8.** Для ідеальних газів  $f^o = p^o = 1 \text{ атм}$ , а для і-го компонента суміші ідеальних газів  $f_i^o = p_i^o = 1 \text{ атм}$ . Тоді (8.27)-(8.30) будуть мати вигляд:

$$S = S^o - R_\mu \ln f; \quad (8.31)$$

$$G = G^o + R_\mu T \ln f; \quad (8.32)$$

$$S_i = S_i^o - R_\mu \ln f_i; \quad (8.33)$$

$$G_i = G_i^o + R_\mu T \ln f_i. \quad (8.34)$$

Якщо розмірність  $f$ ,  $f^o$  (або  $f_i$ ,  $f_i^o$ ) виражена в МПа, чи в інших одиницях, то  $f^o$  (або  $f_i^o$ ) лишаються в рівняннях (8.27)-(8.30).

**9.** Коефіцієнтом фугітивності газу (коефіцієнтом парціальної фугітивності і-го компонента суміші реальних газів) називають співвідношення:

- для реального газу  $\gamma = \frac{f}{p}; \quad (8.35)$

- для і-компонента суміші  $\gamma_i = \frac{f_i}{p_i}. \quad (8.36)$

У стандартному стані стандартний коефіцієнт фугітивності:

$$\gamma^o = \frac{f^o}{p^o} = 1 \text{ (стан ідеального газу);} \quad (8.37)$$

$$\gamma_i^o = \frac{f_i^o}{p_i^o} = 1. \quad (8.38)$$

Відмінність  $\gamma$  (або  $\gamma_i$ ) від 1 характеризує ступінь відхилення реального газу від ідеального стану.

10. З практичних міркувань до фугітивності  $f$  ( $f_i$ ) звертаються при достатньо високих тисках, так як:

- при  $p \approx 0,1-1$  МПа відхилення малі;
- при  $p \approx 5-10$  МПа відхилення складають 5-10%;
- при  $p > 10$  МПа відхилення значні.

11. Так як фугітивність речовини, що утворює конденсовану фазу (при  $T$  або  $p$ ) або що входить у її склад, дорівнює його фугітивності в насиченій парі цієї фази, то фугітивність можна розглядати і як величину, яка кількісно характеризує (при заданих  $p$  і  $T$  та складу фази) здатність речовини до виходу з неї.

12. Поправка на зменшення об'єму реального газу порівняно з ідеальним виражається у такій різниці:

$$\alpha = V_\mu - V'_\mu \left[ \frac{m^3}{\text{моль}} \right], \quad (8.39)$$

де  $V_\mu$  – мольний об'єм ідеального газу,  $\left[ \frac{m^3}{\text{моль}} \right]$ ;

$V'_\mu$  – мольний об'єм реального газу,  $\left[ \frac{m^3}{\text{моль}} \right]$ .

Так як правдиві рівняння  $pV_\mu = R_\mu T$  для ідеального газу, а  $f \frac{dp}{df} V'_\mu = R_\mu T$  для реального газу, то запишемо (8.39) у вигляді

$$\alpha = \frac{R_\mu T}{p} - \frac{R_\mu T}{f} \cdot \frac{df}{dp}. \quad (8.40)$$

І далі

$$\alpha = R_\mu T \left( \frac{1}{p} - \frac{d(\ln f)}{dp} \right); \quad (8.41)$$

$$\alpha = \frac{R_\mu T}{dp} \left[ \frac{dp}{p} - d(\ln f) \right]; \quad (8.42)$$

$$\frac{dp}{p} - d(\ln f) = \frac{\alpha dp}{R_\mu T}; \quad (8.43)$$

$$d(\ln f) = \frac{dp}{p} - \frac{\alpha dp}{R_\mu T}. \quad (8.44)$$

Проінтегруємо рівняння (8.44):

$$\int_{f_1}^{f_2} d(\ln f) = \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} - \int_{p_1}^{p_2} \frac{\alpha dp}{R_\mu T}. \quad (8.45)$$

Отримаємо при  $T = \text{const}$

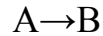
$$\ln f_2 - \ln f_1 = \ln p_2 - \ln p_1 - \frac{1}{R_\mu T} \int_{p_1}^{p_2} \alpha dp. \quad (8.46)$$

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \ln \frac{p_2}{p_1} - \frac{1}{R_\mu T} \int_{p_1}^{p_2} \alpha dp$$

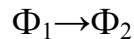
## 8.2. ХЕМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ

### 8.2.1. Хемічний потенціал при $p, T = \text{const}$

Реальні хемічні і фізико-хемічні процеси протікають при зміні кількості компонентів ( $n_i = \text{var}$ ). Так, для гомогенної реакції



кількість компонентів вихідної речовини  $n_A$  зменшується, а продуктів реакції  $n_B$  зростає. Теж саме для фазового перетворення



кількість фази 1 ( $n_1$ ) зменшується, а фази 2 ( $n_2$ ) зростає.

1. Так як ізобарно-ізотермний потенціал (потенціал Гіббса)  $G$  для системи із змінною кількістю компонентів залежить від тиску, температури і кількості компонентів (нехай компонентів  $N$ ):

$$G = G(p, T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_N),$$

то його повний диференціал  $dG$  дорівнює:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_j} dn_1 + \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_j} dn_2 + \dots + \left( \frac{\partial G}{\partial n_N} \right)_{p, T, n_j} dn_N; \quad (8.47)$$

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} dn_i, \quad (8.48)$$

де  $n_i$  – постійна кількість молей  $i$ -го компоненту;

$n_j$  – постійна кількість молей всіх інших компонентів (окрім одного  $i$ -го).

$1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N$  – номер компоненту;

$n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_j, \dots, n_N$  – кількість молей  $1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N$ -го компоненту.

2. Означимо хемічний потенціал  $i$ -го компоненту при  $p, T = \text{const}$  так:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j}, \quad (8.49)$$

тоді (8.48) запишемо так:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left( \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \right)_{p, T, n_j}. \quad (8.50)$$

3. При  $p, T = \text{const}$  рівняння (8.50) набуде вигляду:

$$dG = \left( \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \right)_{p, T, n_j}. \quad (8.51)$$

Після інтегрування (8.51), отримаємо вираз для зміни потенціалу Гіббса:

$$\Delta G = (\mu_i \Delta n_i)_{p, T, n_j}; \quad (8.52)$$

$$\Delta G / \Delta n_i = (\mu_i)_{p,T,n_j}, \quad (8.53)$$

де  $\Delta n_i$  – зміна кількості молей  $i$ -го компоненту.

4. Якщо  $\Delta n_i = 1$  моль, то

$$\Delta G = (\mu_i)_{p,T,n_j}. \quad (8.54)$$

Звідки витікає фізичний смисл хемічного потенціалу при  $p, T = \text{const}$ : він чисельно дорівнює зміні термодинамічного потенціалу Гіббса  $G$  при додаванні 1 моля  $i$ -го компоненту до безкінечної кількості системи, яка знаходиться при  $p, T = \text{const}$ .

5. Хемічний потенціал чистої речовини при  $p, T = \text{const}$  дорівнює:

$$\mu = G, \quad (8.55)$$

тобто потенціалу Гіббса 1 моля чистої речовини.

При додаванні 1 моля чистої речовини потенціал Гіббса зміниться на величину  $G$  1 моля.

6. При  $p, T = \text{const}$  самочинний процес відбувається у напрямку зменшення термодинамічного потенціалу Гіббса:

$$\Delta G \leq 0. \quad (8.56)$$

Звідки, враховуючи рівняння (8.51), хемічний потенціал при  $p, T = \text{const}$  буде змінюватися так:

$$\sum_{i=1}^N (\mu_i dn_i)_{p,T,n_j} \leq 0. \quad (8.57)$$

7. Умови термодинамічної рівноваги при  $p, T = \text{const}$  визначаються так:

$$dG = 0. \quad (8.58)$$

Звідки хемічний потенціал при термодинамічній рівновазі при  $p, T = \text{const}$  буде дорівнювати:

$$dG = \sum_{i=1}^N (\mu_i dn_i)_{p,T,n_j} = 0. \quad (8.59)$$

8. При цьому в процесі  $p, T = \text{const}$  корисна робота дорівнює:

$$L_{\text{кор.}, p, T, n_j}^o = L_{\text{max}, p, T, n_j}^o = -\Delta G = (-\mu_i \Delta n_i)_{p, T, n_j}. \quad (8.60)$$

### 8.2.2. Хемічний потенціал при $V, T = \text{const}$

1. Так як ізохорно-ізотермний потенціал (потенціал Гельмгольца)  $F$  для системи із змінною кількістю молей компонентів залежить від об'єму, температури і кількості компонентів (нехай компонентів  $N$ ):

$$F = F(V, T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_N), \quad (8.61)$$

то його повний диференціал  $dG$  дорівнює:

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_i} dV + \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_i} dT + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_j} dn_i. \quad (8.62)$$

2. Означимо хемічний потенціал  $i$ -го компоненту при  $V, T = \text{const}$  так:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_j}. \quad (8.63)$$

Тоді (8.62) запишемо так:

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, n_i} dV + \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, n_i} dT + \left( \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \right)_{V, T, n_j} . \quad (8.64)$$

3. При  $V, T = \text{const}$  рівняння (8.64) набуде вигляду:

$$dF = \left( \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \right)_{V, T, n_j} . \quad (8.65)$$

Після інтегрування (8.65), отримаємо вираз для зміни потенціалу Гельмгольца:

$$\Delta F = (\mu_i \Delta n_i)_{V, T, n_j} ; \quad (8.66)$$

звідки

$$\Delta F / \Delta n_i = (\mu_i)_{V, T, n_j} . \quad (8.67)$$

4. Якщо  $\Delta n_i = 1$  моль, то

$$\Delta F = (\mu_i)_{V, T, n_j} . \quad (8.68)$$

Звідки витікає фізичний смисл **хемічного потенціалу** при  $V, T = \text{const}$ : він чисельно дорівнює зміні термодинамічного потенціалу Гельмгольца  $F$  при додаванні 1 моля  $i$ -го компонента до безкінечної кількості системи, яка знаходиться при  $V, T = \text{const}$ .

5. Хемічний потенціал чистої речовини при  $V, T = \text{const}$  дорівнює:

$$\mu = F, \quad (8.69)$$

тобто при додаванні 1 моля чистої речовини потенціал Гельмгольца змінюється на величину  $F$  1 моля.

6. При  $V, T = \text{const}$  самочинний процес відбувається у напрямку зменшення термодинамічного потенціалу Гельмгольца:

$$\Delta F \leq 0. \quad (8.70)$$

Звідки, враховуючи рівняння (8.65), хемічний потенціал при  $V, T = \text{const}$  буде змінюватися так:

$$\sum_{i=1}^N (\mu_i dn_i)_{V, T, n_j} \leq 0 . \quad (8.71)$$

7. Умови термодинамічної рівноваги при  $V, T = \text{const}$  визначаються так:

$$dF = 0. \quad (8.72)$$

Звідки хемічний потенціал при термодинамічній рівновазі при  $V, T = \text{const}$  буде дорівнювати:

$$dF = \sum_{i=1}^N (\mu_i dn_i)_{V, T, n_j} = 0 . \quad (8.73)$$

8. При цьому в процесі  $V, T = \text{const}$  корисна робота дорівнює:

$$L_{\text{кор.}, V, T, n_j}^o = L_{\text{max}, V, T, n_j}^o = -\Delta F = (-\mu_i \Delta n_i)_{V, T, n_j} . \quad (8.74)$$



### 8.2.3. Хемічний потенціал при $V, S = \text{const}$

1. Так як внутрішня енергія  $U$  як термодинамічний потенціал для системи із змінною кількістю молей компонентів залежить від об'єму, ентропії і кількості компонентів:

$$U = U(V, S, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_N), \quad (8.75)$$

то його повний диференціал  $dU$  дорівнює:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j} dn_i. \quad (8.76)$$

2. Означимо хемічний потенціал  $i$ -го компонента при  $V, S = \text{const}$  так:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j}. \quad (8.77)$$

Тоді (8.76) запишемо так:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left( \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \right)_{V, S, n_j}. \quad (8.78)$$

3. При  $V, S = \text{const}$  рівняння (8.78) набуде вигляду:

$$dU = \left( \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \right)_{V, S, n_j}. \quad (8.79)$$

Після інтегрування (8.79), отримаємо вираз для зміни потенціалу  $U$ :

$$\Delta U = (\mu_i \Delta n_i)_{V, S, n_j}; \quad (8.80)$$

звідки

$$\Delta U / \Delta n_i = (\mu_i)_{V, S, n_j}. \quad (8.81)$$

4. Якщо  $\Delta n_i = 1$  моль, то

$$\Delta U = (\mu_i)_{V, S, n_j}. \quad (8.82)$$

Звідки витікає фізичний смисл **хемічного потенціалу** при  $V, S = \text{const}$ : він чисельно дорівнює зміні термодинамічного потенціалу  $U$  при додаванні 1 моля  $i$ -го компонента до безкінечної кількості системи, яка знаходиться при  $V, S = \text{const}$ .

5. Хемічний потенціал чистої речовини при  $V, S = \text{const}$  дорівнює:

$$\mu = U, \quad (8.83)$$

тобто при додаванні 1 моля чистої речовини потенціал  $U$  змінюється на величину  $U$  1 моля.

6. При  $V, S = \text{const}$  самочинний процес відбувається у напрямку зменшення термодинамічного потенціалу  $U$ :

$$\Delta U \leq 0. \quad (8.84)$$

Звідки, враховуючи рівняння (8.79), хемічний потенціал при  $V, S = \text{const}$  буде змінюватися так:

$$\sum_{i=1}^N (\mu_i dn_i)_{V, S, n_j} \leq 0. \quad (8.85)$$

7. Умови термодинамічної рівноваги при  $V, S = \text{const}$  визначаються так:

$$dU = 0. \quad (8.86)$$

Звідки хемічний потенціал при термодинамічній рівновазі при  $V, S = \text{const}$  буде дорівнювати:

$$dU = \sum_{i=1}^N (\mu_i dn_i)_{V, S, n_j} = 0. \quad (8.87)$$

#### 8.2.4. Хемічний потенціал при $p, S = \text{const}$

1. Так як ентальпія  $H$  як термодинамічний потенціал для системи із змінною кількістю молей компонентів залежить від тиску, ентропії і кількості молей компонентів:

$$H = H(p, S, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_N), \quad (8.88)$$

то його повний диференціал  $dH$  дорівнює:

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, n_i} dp + \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, n_i} dS + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, S, n_j} dn_i. \quad (8.89)$$

2. Означимо хемічний потенціал  $i$ -го компоненту при  $p, S = \text{const}$  так:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, S, n_j}. \quad (8.90)$$

Тоді (8.89) запишемо так:

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, n_i} dS + \left( \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \right)_{p, S, n_j}. \quad (8.91)$$

3. При  $p, S = \text{const}$  рівняння (8.91) набуде вигляду:

$$dH = \left( \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \right)_{p, S, n_j}. \quad (8.92)$$

Після інтегрування (8.92), отримаємо вираз для зміни потенціалу  $H$ :

$$\Delta H = (\mu_i \Delta n_i)_{p, S, n_j}; \quad (8.93)$$

звідки

$$\frac{\Delta H}{\Delta n_i} = (\mu_i)_{p, S, n_j}. \quad (8.94)$$

4. Якщо  $\Delta n_i = 1$  моль, то

$$\Delta H = (\mu_i)_{p, S, n_j}. \quad (8.95)$$

Звідки витікає фізичний смисл **хемічного потенціалу** при  $p, S = \text{const}$ : він чисельно дорівнює зміні термодинамічного потенціалу  $H$  при додаванні 1 моля  $i$ -го компоненту до безкінечної кількості системи, яка знаходиться при  $p, S = \text{const}$ .

5. Хемічний потенціал чистої речовини при  $p, S = \text{const}$  дорівнює:

$$\mu = H, \quad (8.96)$$

тобто при додаванні 1 моля чистої речовини потенціал  $H$  змінюється на величину  $H$  1 моля.

6. При  $p, S = \text{const}$  самочинний процес відбувається у напрямку зменшення термодинамічного потенціалу  $H$ :

$$\Delta H \leq 0. \quad (8.97)$$

Звідки, враховуючи рівняння (8.92), хемічний потенціал при  $p, S = \text{const}$  буде змінюватися так:

$$\sum_{i=1}^N (\mu_i dn_i)_{p, S, n_j} \leq 0. \quad (8.98)$$

7. Умови термодинамічної рівноваги при  $p, S = \text{const}$  визначаються так:

$$dH = 0.$$

Звідки хемічний потенціал при термодинамічній рівновазі при  $p, S = \text{const}$  буде дорівнювати:

$$dH = \sum_{i=1}^N (\mu_i dn_i)_{p, S, n_j} = 0. \quad (8.99)$$

### 8.3. ХЕМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ІДЕАЛЬНОГО ГАЗУ

1. Будь-які властивості газів при рівновазі можемо виразити через хемічні потенціали, якщо відома залежність, наприклад

$$\mu = \varphi(p, T). \quad (8.100)$$

2. З рівняння

$$Vdp - SdT \geq dG \quad (8.101)$$

при  $T = \text{const}$  і оборотньому процесі отримаємо

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V. \quad (8.102)$$

Звідки

$$dG = Vdp. \quad (8.103)$$

3. Для  $n=1$  моль чистої речовини  $G = \mu$ , тоді (8.103) набуде вигляду:

$$d\mu = Vdp. \quad (8.104)$$

Після інтегрування (8.104), отримаємо

$$\mu = \int Vdp + c_0, \quad (8.105)$$

де  $c_0$  – стала інтегрування.

Якщо  $p=1$  атм, то (8.105) має вигляд

$$\mu = c_0 = f(p, T). \quad (8.106)$$

4. Для ідеального газу рівняння (8.104), враховуючи що

$$V = \frac{nR_\mu T}{p}, \quad (8.107)$$

набуде вигляду

$$d\mu = nR_\mu T \frac{dp}{p}, \quad (8.108)$$

де  $n$  – кількість молей ідеального газу.

5. Для  $n=1$  моль (8.108) має вигляд:

$$d\mu = R_\mu T d(\ln p). \quad (8.109)$$

Після інтегрування (8.109), отримаємо

$$\mu = R_\mu T \ln p + \mu^*, \quad (8.110)$$

де  $\mu^*$  – стала інтегрування.

6. Введемо стандартні умови:

для  $p^0=1 \text{ атм}$   $\mu^0 = \mu^*$  (в SI  $p^0=0,101325 \text{ МПа}$ ).

Тоді (8.110) для стандартних умов набуде вигляду

$$\mu^0 = R_\mu T \ln p^0 + \mu^*, \quad (8.111)$$

де  $\mu^0$  – стандартний хемічний потенціал ідеального газу.

7. Візьмемо різницю між (8.110) і (8.111), тоді отримуємо:

$$\mu - \mu^0 = R_\mu T \ln p - R_\mu T \ln p^0, \quad (8.112)$$

звідки хемічний потенціал дорівнює

$$\mu = \mu^0 + R_\mu T \ln \frac{p}{p^0}. \quad (8.113)$$

8. Позначимо  $\frac{p}{p^0} = \bar{p}$  – зведений (приведений, відносний) тиск.

$$\text{Тоді} \quad \mu = \mu^0 + R_\mu T \ln \bar{p}, \quad (8.114)$$

де  $\mu^0$  – стандартний хемічний потенціал при  $T=298,15 \text{ К}$  і  $p^0=1 \text{ атм}=0,101325 \text{ МПа}$ .

9. При зміні тиску від  $p_1$  до  $p_2$  зміна хемічного потенціалу дорівнює:

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = R_\mu T \ln \frac{\bar{p}_2}{\bar{p}_1} = R_\mu T \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (8.115)$$

10. Для суміші ідеальних газів при зміні парціального тиску  $i$ -го компоненту від  $p_{i1}$  до  $p_{i2}$  зміна парціального хемічного потенціалу дорівнює:

$$\Delta\mu_i = \mu_{i2} - \mu_{i1} = R_\mu T \ln \frac{\bar{p}_{i2}}{\bar{p}_{i1}} = R_\mu T \ln \frac{p_{i2}}{p_{i1}}. \quad (8.116)$$

#### 8.4. ХЕМІЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ РЕАЛЬНОГО ГАЗУ

1. Знайти вирази для хемічного потенціалу реального газу (або парціального хемічного потенціалу  $i$ -го компоненту суміші реальних газів) можна двома способами.

2. Перший спосіб полягає в тому, що з рівнянь стану реального газу, наприклад ван-дер-Ваальса або Бітті-Бріджмена знаходять залежність  $V=f(p)$  при  $T=\text{const}$  і підставляють у рівняння (8.104):

$$d\mu = V dp.$$

3. Другий спосіб полягає у використанні підходу Льюїса: заміна в рівняннях ідеального газу для хемічного потенціалу тиску  $p$  на фугітивність  $f$ .

Так від рівняння для ідеального газу (8.109):

$$d\mu = R_\mu T d(\ln p)$$

переходять до рівняння для реального газу:

$$d\mu = R_\mu T d(\ln f). \quad (8.117)$$

Після інтегрування (8.117), отримуємо:

$$\mu = R_\mu T \ln f + \mu^*, \quad (8.118)$$

де  $\mu^*$  – стала інтегрування.

І далі, проводячи послідовність викладок, аналогічних для ідеального газу, знаходимо:

$$\begin{aligned}\mu &= \mu^0 + R_\mu T \ln \frac{f}{f^0}, \\ \mu &= \mu^0 + R_\mu T \ln \bar{f},\end{aligned}\quad (8.119)$$

де  $\mu^0$  – стандартний хемічний потенціал для реального газу;

$\bar{f} = f/f^0$  – зведена (відносна, приведена) фугітивність.

$f^0$  – стандартна фугітивність реального газу.

4. При зміні фугітивності реального газу від  $f_1$  до  $f_2$  зміна хемічного потенціалу дорівнює:

$$\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1 = R_\mu T \ln \frac{\bar{f}_2}{\bar{f}_1} = R_\mu T \ln \frac{f_2}{f_1}, \quad (8.120)$$

де  $\bar{f}_1 = f_1/f_1^0$ ,  $\bar{f}_2 = f_2/f_2^0$  – зведені фугітивності для двох станів.

5. Для суміші реальних газів замість парціального тиску  $p_i$  у рівняння для суміші ідеальних газів підставляємо парціальну фугітивність  $f_i$ :

$$d\mu_i = R_\mu T d \ln f_i. \quad (8.121)$$

Після інтегрування отримаємо

$$\mu_i = \mu_i^0 + R_\mu T \ln \bar{f}_i,$$

де  $\bar{f}_i = f_i/f_i^0$  – зведена парціальна фугітивність для  $i$ -го компоненту

суміші реальних газів.

6. Для суміші реальних газів при зміні парціальної фугітивності  $i$ -го компоненту від  $f_{i1}$  до  $f_{i2}$  зміна парціального хемічного потенціалу дорівнює:

$$\Delta\mu_i = \mu_{i2} - \mu_{i1} = R_\mu T \ln \frac{\bar{f}_{i2}}{\bar{f}_{i1}} = R_\mu T \ln \frac{f_{i2}}{f_{i1}}. \quad (8.122)$$