

## § 6. Химический потенциал газа

Химический потенциал на 1 моль (термодинамический потенциал Гиббса)  $\bar{G}(T, p)$  однокомпонентного идеального газа имеет вид

$$\bar{G}(T, p) = \bar{G}(T, p_0) + RT \ln \frac{p}{p_0} \equiv \quad (4.14)$$

$$\equiv \bar{\bar{G}}(T) + RT \ln p. \quad (4.14')$$

Здесь

$$\bar{\bar{G}}(T) = U_0 - C_p^0 T \ln T - T \int_0^T \frac{dT_1}{T_1^2} \int_0^{T_1} C'(T_2) dT_2 - RTi + RT \ln p_0 \quad (4.15a)$$

— химический потенциал при температуре  $T$  и нормальном давлении <sup>1)</sup>  $p_0$  (если принять его равным единице, то последний член обратится в нуль),  $i$  — химическая постоянная.

Для внутренней энергии на 1 моль имеем также

$$\bar{U}(T) = U_0 + (C_p^0 - R)T + \int_0^T C'(T_1) dT_1. \quad (4.156)$$

Здесь  $U_0$  — удельная молярная внутренняя энергия при  $T = 0$ , а  $C_p^0$  — удельная молярная теплоемкость при постоянном давлении, обусловленная поступательным и вращательным движением молекулы (для одноатомного газа  $C_p^0 = 5/2R$ , для двухатомного  $C_p^0 = 7/2R$ , для многоатомного  $C_p^0 = 4R$ );  $C'(T)$  — удельная теплоемкость, обусловленная внутренними колебаниями молекул, которые при комнатной температуре обычно малы.

**З а м е ч а н и е.** При обычных условиях, т. е. для не очень низких температур и не слишком легких газов, соотношение (4.15a) является хорошим приближением. Однако у легких газов, например у водорода, вращательная теплоемкость не является постоянной ниже  $100^\circ \text{K}$ , так что соотношение (4.15a) требует некоторых поправок (см. книгу Кубо «Статистическая механика», [9], гл. 3, пример 1 и задача 6).

Молярный химический потенциал  $j$ -го компонента в смеси идеальных газов имеет вид

$$\bar{G}_j(T, p) = \bar{G}_j^0(T, p_0) + RT \ln \frac{p_j}{p_0} \equiv \quad (4.16)$$

$$\equiv \bar{\bar{G}}_j^0(T) + RT \ln p_j = \bar{\bar{G}}_j^0(T) + RT \ln p + RT \ln y_j. \quad (4.16')$$

<sup>1)</sup> Далее двойной чертой над символом (например,  $\bar{\bar{G}}$ ) будут отмечаться величины, отнесенные к единице объема при нормальном давлении.

Здесь  $\bar{G}_j^0(T, p_0)$  представляет собой химический потенциал<sup>1)</sup> чистого  $j$ -го компонента при давлении  $p_0$ ,  $\bar{\bar{G}}_j^0(T)$  — этот же химический потенциал при нормальном давлении  $p_0 = 1$ ,  $p$  — полное давление и

$$p_j = y_j p \quad (\text{парциальное давление}),$$

$$y_j = \frac{n_j}{\sum n_j} \quad (\text{молярная доля } j\text{-го компонента}). \quad (4.17)$$

Термодинамический потенциал смеси идеальных газов запишется в виде

$$G(T, p, n_1, \dots, n_c) = \sum_{j=1}^c n_j \bar{G}_j(T, p) = \sum_{j=1}^c n_j G_j^0(T, p) - T \Delta S. \quad (4.18)$$

Здесь

$$\Delta S = -R \sum n_j \ln y_j = -Rn \sum y_j \ln y_j \quad (4.19)$$

— энтропия смешения (см. гл. 2, пример 5; гл. 3, задача 13).

*Реальные газы.* Чтобы учесть отклонение от идеальности, модифицируем соотношения (4.14) и (4.16) следующим образом:

однокомпонентный газ

$$\bar{G}(T, p) = \bar{\bar{G}}(T) + RT \ln pv, \quad (4.20)$$

смесь

$$\begin{aligned} \bar{G}_j(T, p) &= \bar{\bar{G}}_j^0(T) + RT \ln p_j v_j = \\ &= \bar{\bar{G}}_j^0(T) + RT \ln p + RT \ln y_j v_j. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Здесь  $\bar{\bar{G}}$  или  $\bar{\bar{G}}_j^0$  обозначает химический потенциал чистого газа при температуре  $T$  и нормальном давлении  $p_0$ . Величина  $v$  (или  $v_j$ ) называется *фугативностью* и обладает следующим свойством:

$$\lim_{p \rightarrow 0} v = 1, \quad \lim_{p \rightarrow 0} v_j = 1. \quad (4.22)$$

**З а м е ч а н и е.** В случае реальных газов выражение (4.15) для  $\bar{G}$  и  $\bar{G}_j^0$  не является точным. Кроме того, парциальное давление  $p_j = p y_j$  в (4.21) представляет собой теперь лишь некую формально определенную величину и не имеет прямого физического смысла, как в случае идеального газа. Так как при давлении  $p$ , стремящемся к нулю, всякий реальный газ переходит в идеальный, фугативность  $v$  должна стремиться к единице при  $p \rightarrow 0$ .

<sup>1)</sup> В дальнейшем индекс 0 будет обозначать чистое однокомпонентное вещество.