

**7.23. Химический потенциал идеального газа.**  
**Обобщение формул для смеси газов,**  
**для идеальных растворов и для реальных веществ.**  
**Теоремы Гиббса об аддитивности**  
**и об энтропии смешения**

Применение статистических методов в термодинамике позволяет вычислить энтропию идеального газа как функцию температуры и давления (см. гл. V)

$$S = S_T^* - R \ln p. \quad (7.108)$$

Для точного вычисления температурной части энтропии  $S_T^*$  нужно располагать возможно более полными спектроскопическими сведениями о молекулярных величинах, которые характеризуют вращение молекул и колебание атомов в них, а также сведениями об энергетических уровнях возбуждения электронных оболочек. Определенный минимум такой информации необходим также и для использования квазиклассических формул, точность которых в большинстве случаев оказывается вполне достаточной и которые благодаря своей простоте незаменимы для решения многих прикладных задач химической термодинамики. Например, в области температур, когда вращательные степени свободы возбуждены полностью, согласно уравнению (5.83)

$$S_T^* = C_p \ln T + S_0 + \sum^{\text{Эйншт}} \left( \frac{\Theta_{\text{кол}}}{T} \right) + S_{\text{эл}}. \quad (7.109)$$

Здесь  $S^0$  — энтропийная постоянная ( $S_{\text{пост}}^0 + S_{\text{вращ}}^0$ ),  $S_{\text{эл}}$  — электронная часть энтропии.

Зависимость внутренней энергии идеального газа  $U$  от температуры  $T$  определяется теми же молекулярными постоянными, по которым вычисляется температурная часть энтропии. Таким образом, располагая нужными спектроскопическими сведениями, можно установить, как изменяется с температурой полный термодинамический потенциал идеального газа  $Z$ , равный для чистой фазы химическому потенциалу газа  $\mu$ :

$$Z = \mu = U_T + RT - TS_T^* + RT \ln p, \quad (7.110)$$

или, что то же (поскольку  $p = RT/v$ ),

$$Z = \mu = Z_T^* - RT \ln v, \quad (7.111)$$

где

$$Z_T^* = U_T + RT - TS_T^* + RT \ln RT.$$

Для однокомпонентной (чистой) фазы идеального газа формулы (7.110) и (7.111) одинаково справедливы. Но для смеси идеальных газов дело обстоит иначе. Для полного термодинамического потенциала смеси газов справедлива только формула (7.111), тогда как (7.110), если в ней под  $p$  понимать суммарное давление смеси, оказывается неполной: в ней обнаруживается отсутствие важного члена, который соответствует энтропии смешения газов. Сказанное следует из теорем Гиббса, одна из которых сейчас будет пояснена, а вторая рассмотрена в конце параграфа.

Прежде всего нужно подчеркнуть, что в данном параграфе имеются в виду только смеси химически не реагирующих друг с другом газов. Если газы склонны к химическому превращению, то должны рассматриваться только такие температурные и барические условия (при отсутствии катализаторов), когда химическое превращение практически исключено или, во всяком случае, предельно «заторможено».

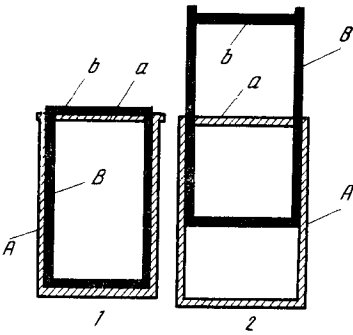


Рис. 25. К доказательству теоремы Гиббса

ме  $v$ , какой занимает смесь в целом, а стало быть, в частности, и данный ее компонент). Здесь, видимо, уместно сразу отметить, что аддитивности не будет, если компоненты взяты хотя бы и при той же температуре, но в объеме или при давлении, которые им были свойственны до процесса смешения.

Теорема Гиббса об аддитивности следует из представления об идеальном газе как системе не взаимодействующих друг с другом частиц. Пусть смесь идеальных газов заполняет цилиндрический сосуд  $B$ , который вставлен внутрь другого такого же сосуда  $A$  (рис. 25, положение 1). Представим себе, что все стенки наружного сосуда  $A$  непроницаемы для всех молекул смеси, кроме крышки-диафрагмы этого сосуда  $a$ , которая проницаема для молекул  $i$ -го компонента смеси. Все стенки внутреннего сосуда  $B$ , включая его крышку  $b$  (которая в начале опыта прилегает к  $a$ ), непроницаемы только для молекул  $i$ -го компонента и вполне проницаемы для всех остальных компонентов смеси. Очевидно, что поскольку частицы газа не связаны силами взаимодействия и исключено также химическое превращение компонентов, то, применяя описанное устройство (разрешаемое принципом термодинамической допустимости, стр. 201), можно сосуд  $B$  выдвинуть из сосуда  $A$  (рис. 25, положение 2), не затрачивая на такое изолирование  $i$ -го компонента ни работы, ни тепла и не изменяя термодинамического состояния как этого компонента, так и оставшейся части смеси. В таком мысленном эксперименте расчленение смеси газов на компоненты происходит без изменения энергии и без изменения энтропии. Стало быть, энергия и энтропия смеси идеальных газов (каждая из этих величин) равны сумме тех же величин, взятых для компонентов смеси, рассматриваемых в том же термодинамическом состоянии и в тех же количествах, в каких они входят в смесь. Конкретнее, компоненты смеси должны быть взяты при той же температуре и такой плотности, чтобы каждый из них в том же количестве, в котором он входит в смесь, занимал весь объем  $v$  смеси (т. е. имел такое же давление, каково его парциальное давление в смеси).

Если  $m_i$  означает число молей  $i$ -го компонента в смеси, то при только что указанных условиях (и соответственно им правильно выбранных аргументах) для смеси газов справедливы следующие соотношения аддитивности:

$$\begin{aligned}
 U &= \sum U_i m_i, \\
 S &= \sum S_i m_i, \\
 p v &= (\sum p_i) v = (\sum m_i) RT, \\
 Z &= \sum Z_i m_i.
 \end{aligned}
 \tag{7.112}$$

Но для любой системы  $Z = \sum \mu_i m_i$ , и, следовательно (при указанных усло-

виях и при указанном выборе независимых переменных), химический потенциал газа в смеси идеальных газов равен полному термодинамическому потенциалу моля компонента смеси

$$\mu_i = Z_i = U_i - TS_i + p_i v. \quad (7.113)$$

Мы видим, таким образом, что из двух формул (7.110) и (7.111) для  $Z$ -потенциала (и химического потенциала) чистого газа формула (7.111) остается справедливой для  $Z$ -потенциала одного моля смеси газов, тогда как (7.110) оказывается пригодной для вычисления химического потенциала компонента смеси газов (конечно, если в ней под  $p$  понимать парциальное давление  $p_i$ ):

$$\mu_i = (\mu_i^0)_{p_i=1} + RT \ln p_i, \quad (7.114)$$

где

$$(\mu_i^0)_{p_i=1} = U_i + RT - TS_{i(T)}^*.$$

Это широко применяемое выражение для химического потенциала газа часто записывают в несколько ином виде; а именно вместо парциального давления  $p_i$  используют в качестве основной независимой переменной мольнообъемную концентрацию  $c_i$ . Подставив в (7.114)

$$p_i = \frac{m_i RT}{v} = c_i RT,$$

получаем

$$\mu = (\mu_i^0)_{c_i=1} + RT \ln c_i, \quad (7.115)$$

где

$$(\mu_i^0)_{c_i=1} = U_i + RT - TS_{i(T)}^* + RT \ln RT.$$

Часто оказывается, что удобнее всего пользоваться мольными долями  $N_i$ . Поскольку

$$p_i = \frac{m_i RT}{v} = N_i \frac{mRT}{v},$$

где  $m = m_0 + \sum m_i$  ( $m_0$  — число молей растворителя), то по (7.1.4)

$$\mu_i = (\mu_i^0)_{N_i=1} + RT \ln N_i, \quad (7.116)$$

причем здесь

$$(\mu_i^0)_{N_i=1} = U_i + RT - TS_{i(T)}^* + RT \ln \left( \frac{mRT}{v} \right).$$

В течение нескольких десятилетий формула (7.115) служила основой термодинамической теории идеальных растворов.

По Вант-Гоффу, Планку, Нернсту идеальный раствор — это бесконечно разбавленный раствор, в котором взаимодействием между молекулами растворенных веществ можно совершенно пренебречь (вследствие большого среднего расстояния между этими молекулами), тогда как взаимодействие между молекулами растворенных веществ и растворителя может быть весьма сильным.

Если бы в рассуждении, которое иллюстрировано выше, мы предположили, что мысленный эксперимент с сосудами  $A$  и  $B$  проводится в среде растворителя, окружающего эти сосуды, и что стенки обоих сосудов вполне проницаемы для растворителя, то заключение об аддитивности  $U$ ,  $S$  и  $Z$  оказалось бы обоснованным для «идеальногазовой смеси растворенных веществ». В сущности именно этот путь вывода для растворенных веществ формул

(7.114) и (7.116) и был принят Планком, который в последние годы прошлого столетия наиболее строго обосновал классическую теорию разбавленных растворов.

Из сказанного ясно, что применительно к идеальным растворам формулы (7.114) — (7.116) в приведенном начертании справедливы, собственно, только для растворенных веществ, а не для растворителя (для которого мы примем обозначение  $i = 0$ ). Однако оказывается, что при иных выражениях для первого члена этих формул  $\mu^0$  те же формулы с несколько худшим приближением могут быть использованы и для растворителя.

Что указанные выше формулы в известной мере пригодны и для растворителя, это следует уже совсем из иных соображений. Дело в том, что формулу (7.114) можно считать правильной для растворителя в том случае, если: 1) в ней под  $p_0$  понимать не парциальное давление растворителя в растворе, а парциальное давление насыщенного пара растворителя над раствором и 2) этот насыщенный пар можно приближенно считать идеальным газом. Тогда правую часть (7.114) при  $i = 0$  можно рассматривать как химический потенциал растворителя в равновесной с раствором газообразной фазе, а этот потенциал вследствие термодинамического равновесия, естественно, равен химическому потенциалу растворителя в растворе. (Подобная трактовка формулы (7.114), понятно, допустима и для растворенных веществ, но для них такая трактовка и указанное ограничение идеальности пара не обязательны.)

По закону Рауля (который может быть получен из (7.114) и о котором далее сказано подробнее) давление насыщенного пара растворителя над раствором пропорционально мольной доле  $N_0$  растворителя, а стало быть, и мольнообъемной концентрации  $c_0$ . Этим оправдывается применение для растворителя формул (7.115) и (7.116), в которых, однако, величины  $(\mu_0^0)_{N_0=1}$  и  $(\mu_0^0)_{c_0=1}$  получают для растворителя иные выражения, чем указанные выше для растворенных веществ.

Для правильного понимания дальнейшего развития термодинамики растворов важно обратить внимание на то, что заключение об аддитивности  $U$ ,  $S$  и  $Z$  остается справедливым еще в одном весьма важном случае. А именно воспроизведенное выше рассуждение, что  $i$ -й компонент может быть без затраты тепла и работы изолирован от других компонентов, справедливо для раствора не только тогда, когда взаимодействие между молекулами растворенных веществ пренебрежимо мало. Все это рассуждение будет справедливо и тогда, когда взаимодействие между молекулами растворенного вещества является интенсивным (в связи, например, с большой концентрацией растворенного вещества), но когда это взаимодействие количественно не отличается от взаимодействия молекул растворенных веществ со средой растворителя. В этом случае выдвигание сосуда  $B$  из сосуда  $A$  опять-таки не потребовало бы затраты тепла или работы, так как разрыв сил связи между молекулами  $i$ -го компонента в точности компенсировался бы заменой этих сил связи тождественными по условию силами связи между молекулами  $i$ -го компонента и теми молекулами растворителя, которые при перемещении  $B$  и  $A$  занимают места, ранее принадлежавшие молекулам  $i$ -го компонента.

Исследования школы Льюиса, а также Е. В. Бирона, Гуггенгейма и других авторов к 20-м годам показали, что если основываться на сказанном в предыдущем абзаце, то представление об идеальных растворах можно расширить так, чтобы идеальными оказались некоторые растворы значительной концентрации. С этой целью под идеальными растворами стали понимать смеси веществ, очень близких по своим молекулярно-физическим свойствам (при заметной концентрации; или же любую смесь при бесконечном разведении).

О том, в какой мере качественно и количественно совпадают силы межмолекулярного взаимодействия веществ, можно судить по изменению объе-

ма и тепловому эффекту при смешении. Опыт показывает, что эти эффекты действительно очень малы для неполярных жидкостей, имеющих более или менее однотипное химическое строение и сходные физические свойства. Чем ближе раствор к идеальному, тем ничтожнее изменение объема при смешении и тем ближе к нулю теплоты смешения и разбавления. В то же время тем точнее оправдывается закон Рауля: для идеальных растворов парциальное давление насыщенного пара растворителя равно давлению насыщенного пара чистой фазы этого вещества при той же температуре, умноженному на мольную долю  $N_0$  растворителя в растворе:

$$p_0 = p_{0 \text{ чист. фаз}} N_0.$$

Аналогично закону Рауля по закону Генри давление насыщенного пара растворенного вещества при данной температуре пропорционально его мольной доле  $N_i$  в растворе

$$p_i = k N_i.$$

Здесь коэффициент пропорциональности  $k$  зависит от природы растворителя и температуры и определяется соотношением  $\partial \ln k / \partial T = L_i^{\text{исп}} / RT^2$ , где  $L_i^{\text{исп}}$  — теплота испарения  $i$ -го компонента из раствора в равновесный с раствором пар (см. уравнение (10.12)).

Экспериментально законы Рауля и Генри были установлены для разбавленных растворов и для них же термодинамически обоснованы Планком. В последующем обнаружилось, что эти законы справедливы и для некоторых довольно концентрированных растворов, образованных смешением веществ, имеющих родственные по свойствам молекулы.

Как справедливо отмечалось, это можно было бы «предвидеть из кинетической теории, так как, если молекулы двух компонентов настолько сходны друг с другом, что силы, действующие между разными молекулами, те же, что и между молекулами одного и того же компонента, то в результате, вследствие законов теории вероятности, число молекул каждого компонента, переходящих в газовую фазу, будет пропорционально относительному числу молекул в жидкости» [А — 16, стр. 163].

Наряду со сказанным классическая теория разбавленных растворов Вант-Гоффа, Планка и других стала вызывать возражения некоторых авторов, указывавших, что, по их мнению, представление о парциальных давлениях компонентов раствора и об осмотическом давлении не является достаточно строго обоснованным. Например, в книге Гуггенгейма [А — 5, стр. 82—85] приведены его довольно пространственные рассуждения, основанные на том, что полупроницаемые перегородки якобы нельзя мыслить себе как перегородки в полной мере идеальные. Конечно, если такие перегородки не идеально проницаемы избирательно для определенных веществ, то при их помощи даже в воображаемом опыте невозможно точно измерить ни осмотическое давление, ни парциальные давления компонентов раствора.

Достаточно, однако, обратиться к принципу термодинамической допустимости (см. стр. 201), чтобы признать рассуждения Гуггенгейма неосновательными. Все же соображения подобного характера (о недостаточной идеальности и т. п.) нашли себе немало последователей. В своем фундаментальном руководстве по химической термодинамике Льюис писал: «В начале развития теории растворов понятие осмотического давления широко применялось Вант-Гоффом и привело к ценным результатам. Однако, за исключением своей исторической ценности, осмотическое давление не имеет теперь первостепенного значения» [А — 16, стр. 158].

Против такой оценки восставали многие. Например, Гиншельвуд писал: «В изложении теории растворов мы будем придерживаться ... метода Вант-Гоффа, несмотря на выдвигаемое иногда против него возражение, что осмотическое давление якобы не является основным свойством растворов.

Это возражение представляется нам совершенно необоснованным. Второй закон термодинамики можно рассматривать как непосредственное следствие молекулярно-кинетической природы материи. В тенденции растворенного вещества к диффузии в растворе эта молекулярно-кинетическая природа обнаруживается в самой простой ее форме. Осмотическое давление является непосредственным мерилом этой тенденции. Таким образом, с теоретической точки зрения осмотическое давление является наиболее характерным свойством раствора» [Е — 5]. К сказанному Гиншельвудом можно было бы только добавить, что для тех, кто отказывается от использования наглядного представления о парциальных давлениях и об осмотическом давлении как их сумме (или как-либо ограничивает эти представления), законы Генри, Рауля и Вант-Гоффа должны выглядеть как соотношения неожиданные, почти таинственные.

Не останавливаясь на более детальном освещении затронутых вопросов, нужно сказать, что в настоящее время под *идеальным раствором* стали обычно понимать систему, для которой справедлив закон Рауля и для которой в связи с этим химический потенциал всех компонентов (включая  $i = 0$ , т. е. растворитель) может быть выражен, как для идеальных газов, уравнением

$$\mu_i = (\mu_i^0)_{p_i=1} + RT \ln p_i, \quad (7.117)$$

где  $p_i$  — парциальное давление пара  $i$ -го компонента в равновесной газовой фазе, или же уравнением

$$\mu_i = (\mu_i^0)_{N_i=1} + RT \ln N_i. \quad (7.118)$$

Льюис предложил, — и постепенно это сделалось общепринятым, — применять уравнения (7.117) и (7.118) для любых реальных фаз (чистых или смесей), но заменив в них фактические величины  $p_i$  и  $N_i$  некоторыми *эффективными* величинами давления и концентрации. Эффективное давление  $f_i$ , определяемое аналогично (7.117) формулой

$$\mu_i = (\mu_i^0)_{f_i=1} + RT \ln f_i, \quad (7.119)$$

называют *летучестью* (или фугитивностью). А эффективную концентрацию  $a_i$ , определяемую аналогично (7.115) и (7.118) формулой

$$\mu_i = (\mu_i^0)_{a_i=1} + RT \ln a_i, \quad (7.120)$$

называют *активностью*.

Все приведенные выше формулы (7.114) — (7.120) определяют химические потенциалы для моля компонента. Но в некоторых случаях приходится применять потенциалы не для одного моля, а удельные, т. е. для единицы массы компонента. Так, например, равновесное распределение вещества в двух фазах характеризуется равенством химических потенциалов, но, вообще говоря, удельных, а не мольных. Если молекулярный вес  $M$  вещества не одинаков в сопоставляемых фазах (вследствие ассоциации в них или диссоциации молекул), то из (7.48) и (7.115) следует, что

$$\frac{(c'')^{M''}}{(c')^{M'}} = K = f(T, p). \quad (7.121)$$

Это — закон распределения Нернста. Он представляет собой обобщение упоминавшегося выше закона Генри, который справедлив, когда отсутствует ассоциация или диссоциация молекул или когда она одинакова в сопоставляемых фазах, т. е. когда  $M'' = M'$ . Если при этом одна из фаз — насыщенный пар и для рассматриваемого компонента он настолько разрежен,

что для него справедливо уравнение Клапейрона ( $p' = c'RT$ ), то парциальное давление пара этого компонента в газовой фазе и концентрация компонента в растворе пропорциональны друг другу.

Мы рассмотрели применяемые обобщения формул для химического потенциала идеального газа, не затрагивая при этом теоремы об энтропии смешения газов. Но можно было бы, напротив, основываться главным образом на теореме о смешении; так поступал, например, Планк в развитой им теории разбавленных растворов [А — 18, стр. 250].

Сопоставим две исходные формулы — (7.110) и (7.111), вспомнив сделанное о них выше замечание. Формула (7.111) справедлива для  $Z$ -потенциала одного моля смеси газов в равновесном состоянии смеси, формула же (7.110) может быть отнесена к начальному состоянию до смешения газов, когда каждый газ, который должен войти в смесь, отделен от других перегородкой и занимает такой объем, что давление его равно  $p$ .

Пусть в (7.110) температурные функции и константы ( $U, S_i^*, R$ ) означают величины, относящиеся к одному молю смеси газов ( $\sum m_i = 1$ ); если смешивание происходит при  $T = \text{const}$ , то все эти величины не изменяются. Чтобы (7.110) можно было применить к состоянию после того, как вследствие диффузии при  $p = \text{const}$  все газы займут общий объем  $v$ , нужно, согласно замечанию по поводу (7.114), заменить в (7.110) член  $RT \ln p$  членом  $\sum m_i RT \ln p_i$ , где  $p_i$  — парциальное давление. Стало быть, убыль  $Z$ -потенциала для одного моля смеси равна

$$Z(\text{до смеш.}) - Z(\text{п. смеш.}) = RT \ln p - \sum m_i RT \ln p_i. \quad (7.122)$$

Но  $p^i = N_i p$  и, следовательно, возрастание энтропии, которое вызывает указанную убыль потенциала, определяется выражением

$$(\Delta S)_{\text{смеш}} = -\sum m_i RT \ln N_i. \quad (7.123)$$

Эта величина — всегда положительная, так как все  $N_i < 1$ .

Иначе и, пожалуй, еще более отчетливо теорему о возрастании энтропии при смешении газов можно доказать так. По (7.108) и по теореме об аддитивности энтропия одного моля смеси газов ( $\sum m_i = 1$ ) определяется формулой

$$S(\text{п. смеш.}) = \sum m_i [S_i^*(T) - R \ln RT + R \ln v].$$

Если смешивание газов производится при  $T = \text{const}$  и  $p = \text{const}$ , то до смешения каждый из газов занимал объем  $v_i = N_i v$  и для одного моля будущей смеси

$$S(\text{до смеш.}) = \sum \overline{m_i} [S_i^*(T) - R \ln RT] + R \ln v_i.$$

Отсюда в подтверждение (7.123) получаем

$$S(\text{п. смеш.}) - S(\text{до смеш.}) = \sum m_i R \ln v - \sum m_i R \ln v_i = -\sum m_i R \ln N_i.$$

Собственно в любом равновесном состоянии газа постоянно происходит самодиффузия — непрерывное перемешивание частей газообразной фазы. Но по термодинамической интерпретации подобные процессы соответствуют представлению о термодинамическом состоянии, и к таким процессам теорема о возрастании энтропии не имеет никакого отношения. Чтобы теорема (7.123) была применима, должно существовать качественное отличие смешивающихся газов: они должны различаться химически, или по массе молекул, как изотопы, или по иному объективно констатируемому признаку. Но хотя требуется указанное качественное отличие смешивающихся газов, однако количественно энтропия смешения по (7.123) ни в какой мере не зависит от физико-химических свойств компонентов смеси. Энтропия

смещения полностью определяется числами, которые характеризуют отступление от однородности состава. Многим ученым и философам все сказанное представлялось парадоксальным (*парадокс Гиббса*). Анализ затронутых вопросов посвящен ряд статей. В комментариях к русскому переводу трудов Гиббса В. К. Семенченко справедливо пишет [А — 4, стр. 476], что разрешение парадокса Гиббса было дано самим Гиббсом еще в 1902 г. в его «Основных принципах статистической механики».

Более обстоятельное изложение некоторых из затронутых в настоящей главе вопросов можно найти в монографии А. В. Сторонкина «Термодинамика гетерогенных систем» (ч. I и II. Л., изд-во ЛГУ, 1967; ч. III, 1967). В первой ее части изложены принцип и условия равновесия гетерогенных систем, критерии устойчивости, общая теория критических фаз и принципы смещения равновесия. Во второй ее части на основе метода Ван-дер-Ваальса обсуждены закономерности, характеризующие взаимосвязь между  $P$ ,  $t$  и концентрацией двух сосуществующих фаз. Третья часть содержит основные результаты, полученные автором и его сотрудниками по термодинамике многокомпонентных многофазных систем. Можно сослаться также на монографии В. Б. Когана «Гетерогенные равновесия» (Л., изд-во «Химия», 1968), Д. С. Циклиса «Расслоение газовых смесей» (М., изд-во «Химия», 1969) и В. В. Свентославского «Азеотропия и полиазеотропия» (М., изд-во «Химия», 1968). (Прим. ред.)