



ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Авторы: Н. А. Коваленко

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ, термодинамич. функция, определяющая изменение *потенциалов термодинамических* при изменении числа частиц в системе и необходимая для описания состояния открытых систем (с переменным числом частиц). Для *i*-го компонента многокомпонентной системы *X*. п. (μ_i) равен частной производной от любого из термодинамич. потенциалов (*внутренней энергии* *U*, *энтальпии* *H*, *Гельмгольца энергии* *F* или *Гиббса энергии* *G*) фазы по количеству этого компонента (n_i) при фиксиров. значениях соответствующих естественных переменных (энтропии *S*, объёме *V*, давлению *p*, абсолютной темп-ре *T*, количестве остальных компонентов n_j): $\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$. Понятие *X*. п. введено Дж. У. Гиббсом в 1875 при рассмотрении химич. равновесия в многокомпонентных системах (отсюда назв.).

X. п. является парциальной мольной энергией Гиббса, откуда следует $G = \sum_i \mu_i n_i$. Для индивидуальных веществ ($i=1$) *X*. п. равен мольной энергии Гиббса: $\mu = \frac{G}{n} = G_m$ Как и др. парциальные мольные величины, *X*. п. компонентов раствора взаимозависимы. Вид этой зависимости устанавливается уравнением Гиббса – Дюгема: $-SdT + Vdp - \sum_i n_i d\mu_i = 0$, которая при фиксиров. давлении и темп-ре сводится к уравнению $\sum_i n_i d\mu_i = 0$. Это выражение позволяет рассчитывать *X*. п. компонента раствора по известным зависимостям от состава *X*. п. др. компонентов. *X*. п. как парциальное мольное свойство компонентов гомогенной системы – интенсивная величина, зависящая от темп-ры, давления и концентраций др. компонентов: $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, n_{j \neq i}} = -\overline{S}_i$, $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, n_{j \neq i}} = \overline{V}_i$ где \overline{S}_i и \overline{V}_i – парциальные мольные энтропия и объём соответственно. Для газовых растворов зависимость *X*. п. от состава принимает следующий вид: $\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{f_i}{p^0}$ где $\mu_i^0(T)$ – стандартный *X*. п. *i*-го газа (его *X*. п. в состоянии чистого вещества при заданной темп-ре и давлении 1 бар); f_i – летучесть (*фугитивность*) *i*-го компонента, которая в приближении идеального газа равна p_i (парциальному давлению *i*-го газа в смеси); p^0 – стандартное давление, равное 1 бар; *R* – универсальная газовая постоянная. Для жидких и твёрдых растворов *X*. п. зависит от состава следующим образом: $\mu_i(T, p) = \mu_i^0(T, p) + RT \ln a_i$ где μ_i^0 – стандартный *X*. п. *i*-го компонента, т. е. его *X*. п. в состоянии чистого вещества при заданных темп-ре и давлении; a_i – термодинамич. *активность* *i*-го компонента, которая в приближении идеального раствора равна x_i (мольной доли *i*-го компонента раствора).

X. п. используют для описания термодинамич. свойств *растворов*, расчёта равновесных составов фаз (см. *Фазовое равновесие*, *Химическое равновесие*).

Литература

Лит.: Основы физической химии. 2-е изд. М., 2013. Ч. 1.