

# Лекция 8

**Условия химического, фазового и мембранного равновесий. Правило фаз.**

**Диаграммы состояния однокомпонентных систем (вода).**

# Лекция 7

**Фугитивность. Химический потенциал идеального и реального газов.**

**Условие химического равновесия. Стандартная энергия Гиббса химической реакции.**

1 балл

Что такое уравнения Максвелла (УМ)? Какие утверждения – правильные?

- 1) УМ - это равенство вторых производных функций  $H, G, F$  друг другу.
- 2) УМ - это равенство вторых смешанных производных функций  $H, G, F$  по естественным переменным.
- 3) УМ справедливы только для идеальных газов.
- 4) УМ справедливы потому, что  $H, G, F$  – функции состояния.

# Какие формулы здесь – правильные?

2 балла

1) Уравнение Гиббса-Дюгема:

$$-SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i = 0$$

2) Условие «самопроизвольности протекания процесса»

$$ds_i > 0$$

---

3) Условие «самопроизвольности протекания процесса»

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

---

4) Условие «самопроизвольности протекания процесса»

$$dS_{\text{сист}} > 0$$

5) Уравнение Гиббса-Дюгема:

$$-SdT + Vdp - \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

---

«Неравенство Клаузиуса».

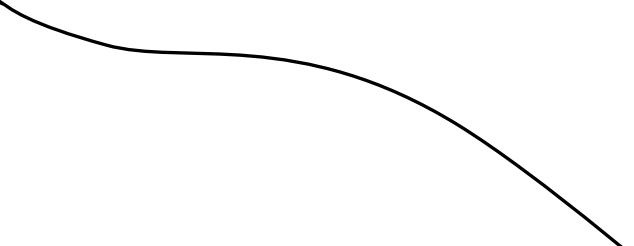
$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}; \quad dS = \frac{\delta Q}{T} + ds_i; \quad ds_i \geq 0$$

# ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

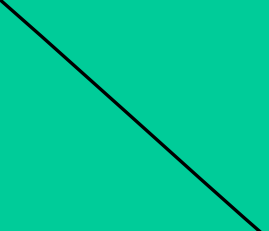
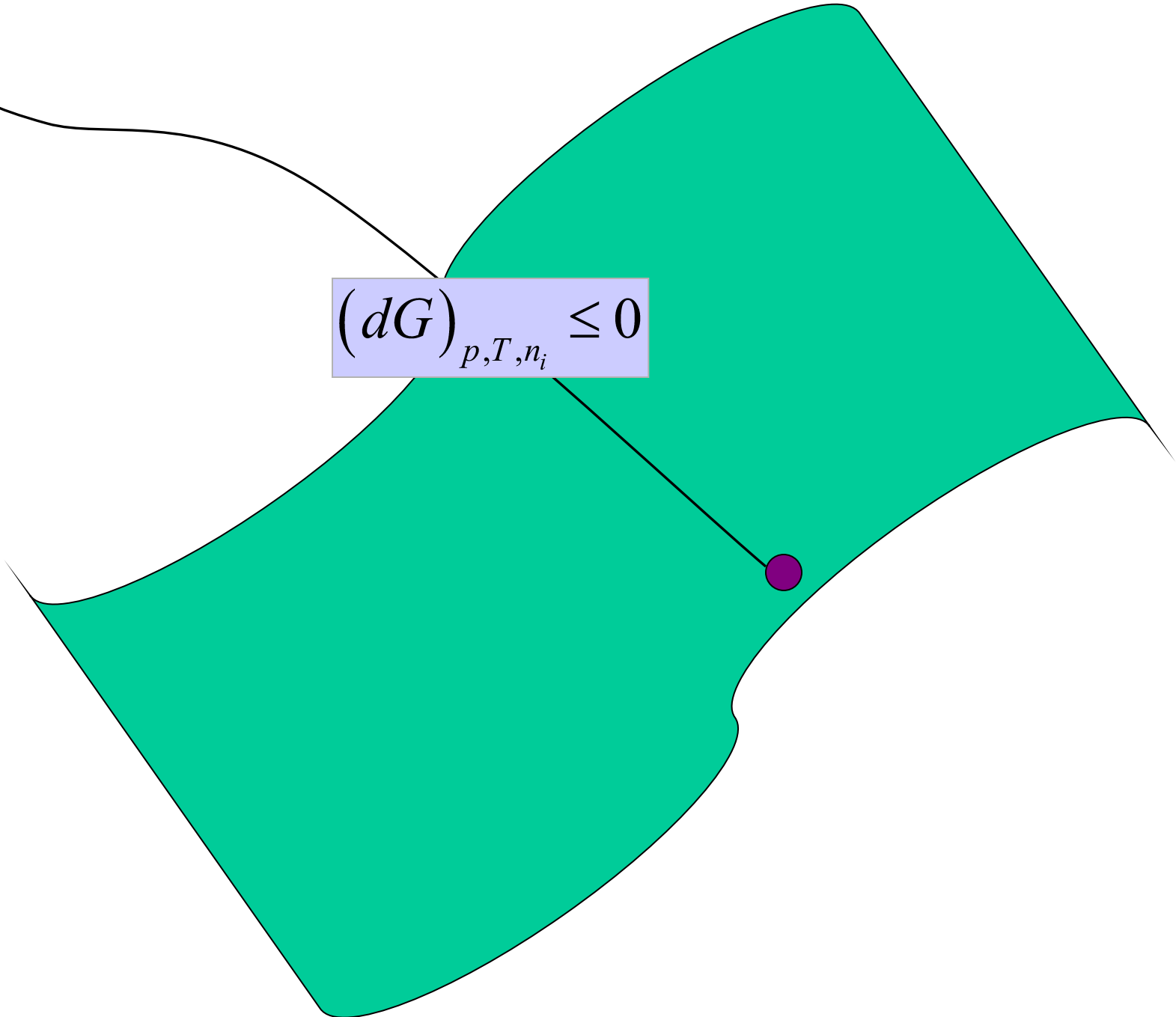

$$p_{\text{внеш}} = p_{\text{внут}} = \text{const}$$



$$T = \text{const}$$



$$(dG)_{p,T,n_i} \leq 0$$





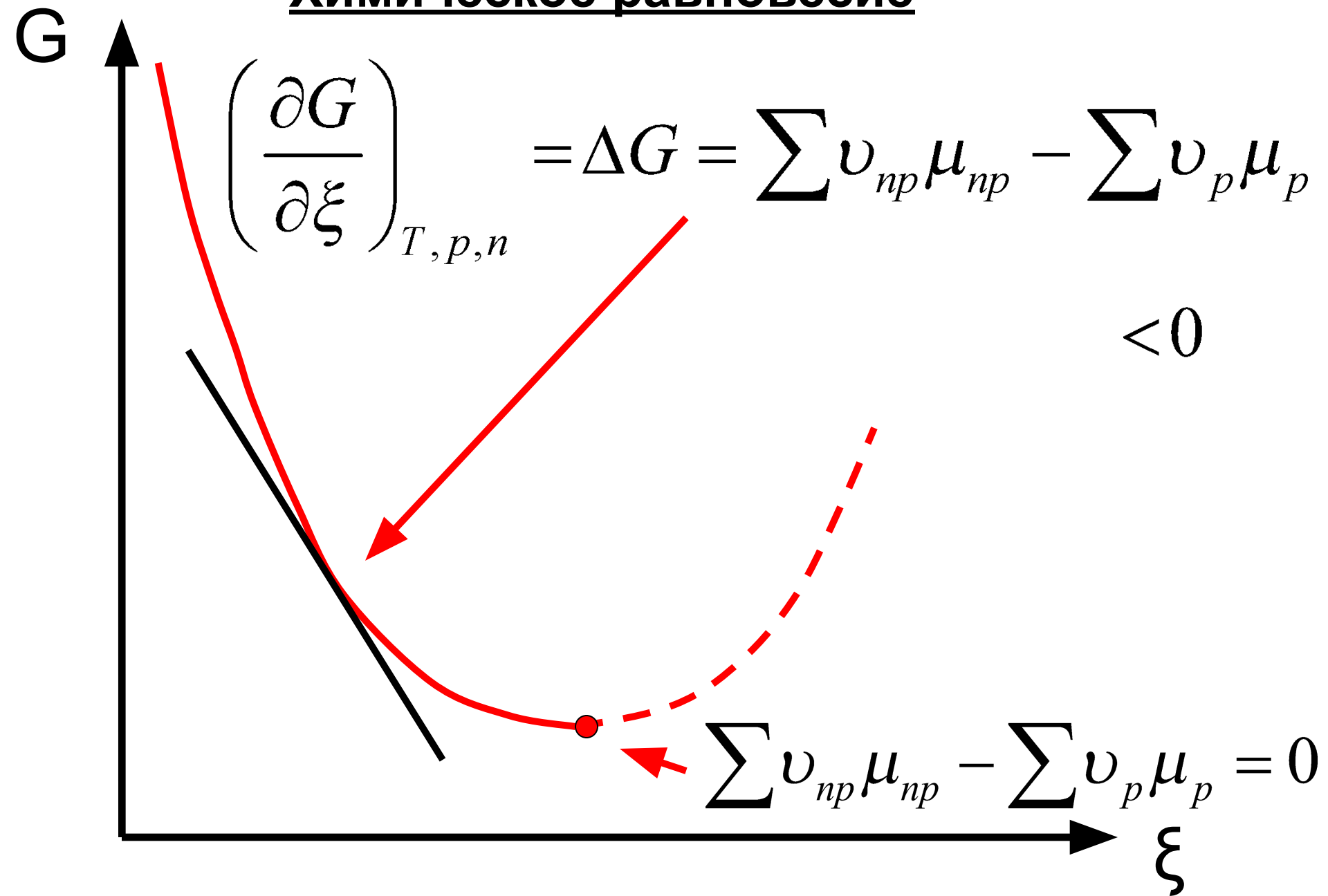
## Условия химического равновесия

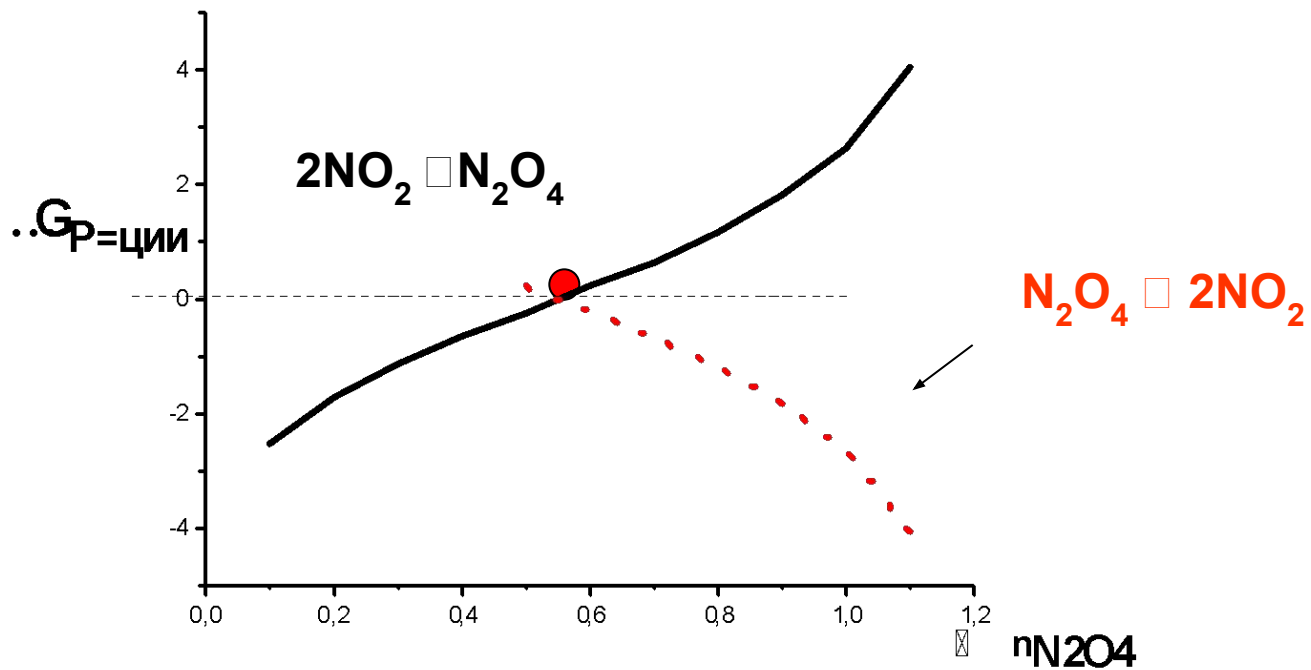
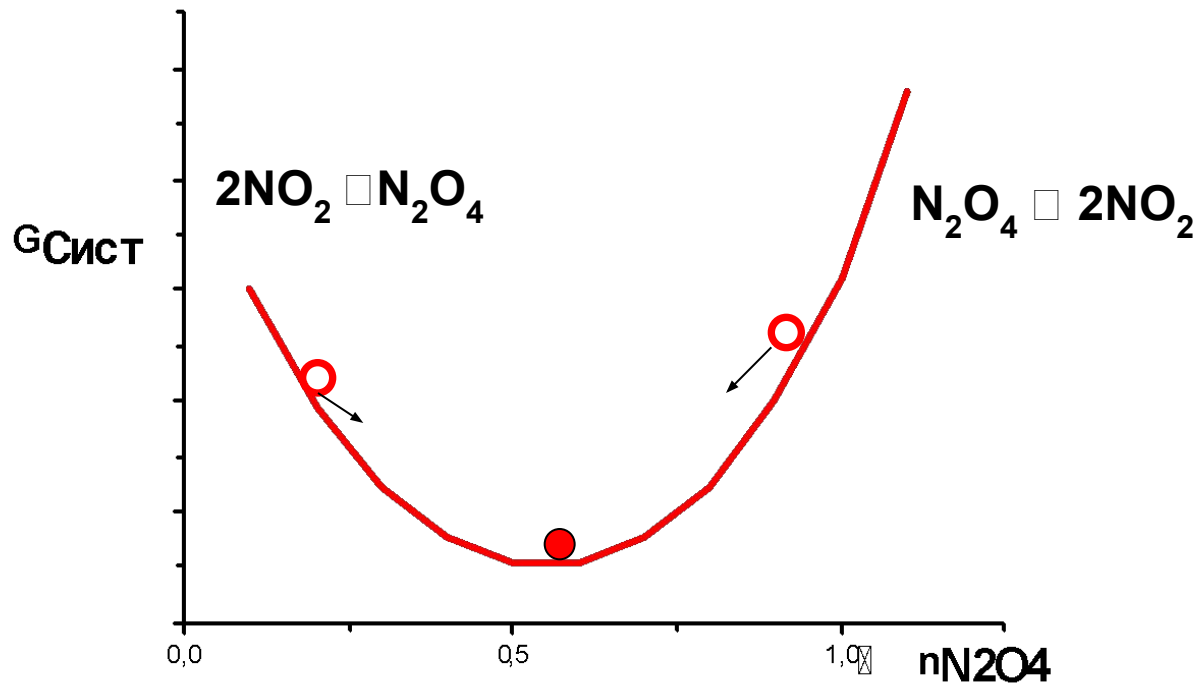
$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \Delta G_r = \mu_{N_2O_4} - 2\mu_{NO_2} = 0$$

$$\mu_{N_2O_4} - 2\mu_{NO_2} = 0$$

$$\sum_{\text{Продукты}} \nu_i \mu_i - \sum_{\text{Реагенты}} \nu_j \mu_j = 0$$

# Химическое равновесие



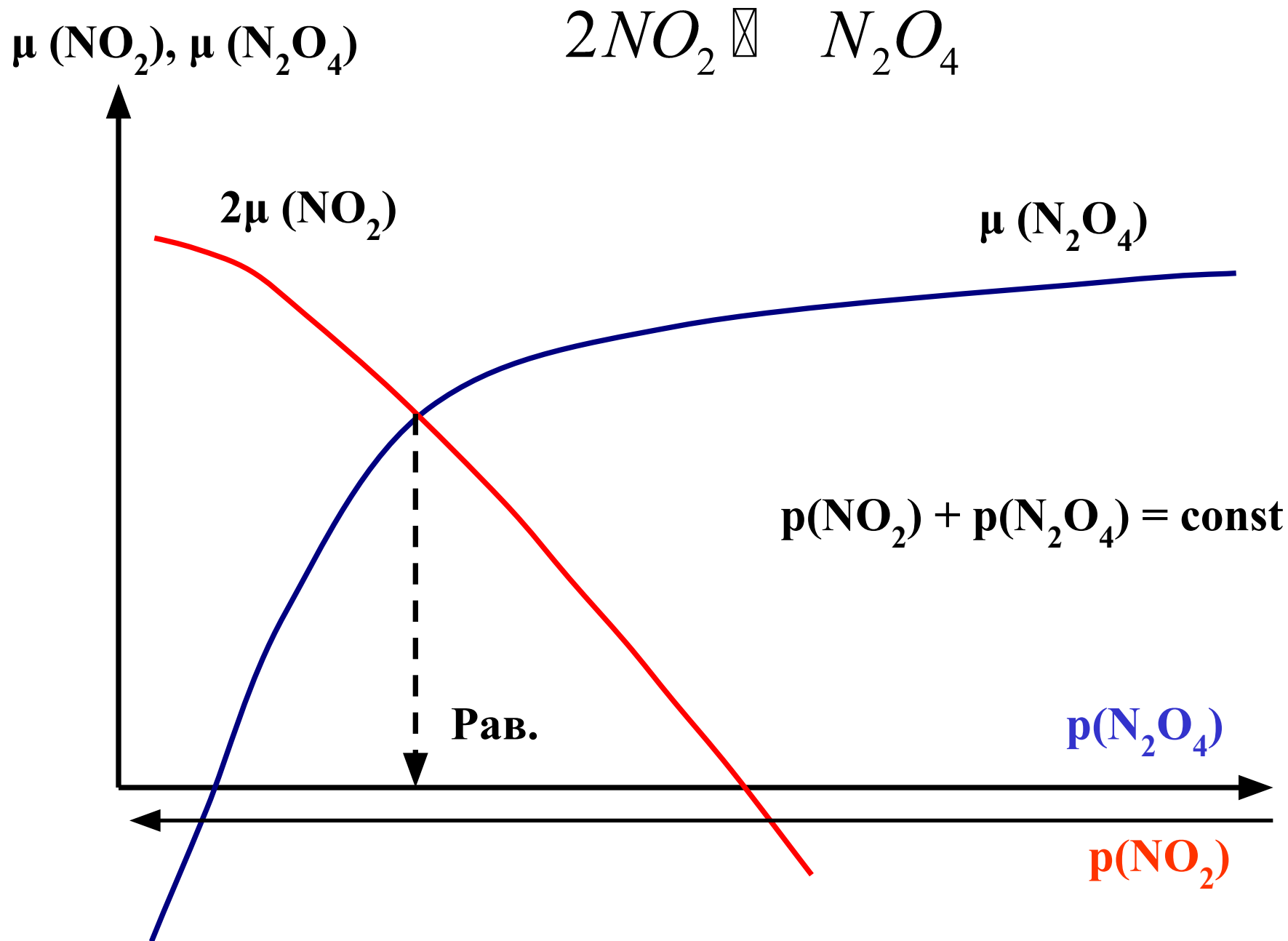


## Химический потенциал идеального газа

$$\mu_{NO_2}(T; p) = \mu_{NO_2}^0(T) + RT \ln \frac{p_{NO_2}}{p^0}$$

$$\mu_{N_2O_4}(T, p) = \mu_{N_2O_4}^0(T) + RT \ln \frac{p_{N_2O_4}}{p^0}$$

# Достижение равновесия в химической реакции



# Изотерма химической реакции

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta G_r = \mu_{N_2O_4} - 2\mu_{NO_2} < 0$$

$$\mu_{N_2O_4}(p, T) = \mu_{N_2O_4}^0(T) + RT \ln \frac{p_{N_2O_4}}{p_{N_2O_4}^0}; \quad \mu_{NO_2}(p, T) = \mu_{NO_2}^0(T) + RT \ln \frac{p_{NO_2}}{p_{NO_2}^0}$$

$$\Delta G_T = \left(\mu_{N_2O_4}^0 - 2\mu_{NO_2}^0\right) + RT \ln \left(\frac{p_{N_2O_4}}{p_{NO_2}^2}\right) \times \left(\frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}}\right)^0 < 0$$

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln Q < 0$$

$$\Delta G_{\text{равн}} = \Delta G_T^0 + RT \ln Q = 0; \quad Q = K$$

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K; \quad e^{-\frac{\Delta G_T^0}{RT}} = K = \left(\frac{p_{N_2O_4}}{p_{NO_2}^2}\right) \times \left(\frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}}\right)^0$$

## Химический потенциал идеального и реального газа

$$\mu_{ид.}(T; p) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{p}{p^0}$$

||

$$\mu_{реал}(T, p) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{f(p, T)}{p^0}$$

# Изотерма химической реакции

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta G_r = \mu_{N_2O_4} - 2\mu_{NO_2} < 0$$

$$\mu_{N_2O_4}(p, T) = \mu_{N_2O_4}^0(T) + RT \ln \frac{f_{N_2O_4}}{p_{N_2O_4}^0}; \quad \mu_{NO_2}(p, T) = \mu_{NO_2}^0(T) + RT \ln \frac{f_{NO_2}}{p_{NO_2}^0}$$

$$\Delta G_T = \left(\mu_{N_2O_4}^0 - 2\mu_{NO_2}^0\right) + RT \ln \left(\frac{f_{N_2O_4}}{f_{NO_2}^2}\right) \times \left(\frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}}\right)^0 < 0$$

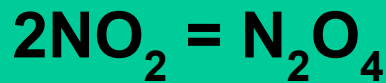
$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln Q < 0$$

$$\Delta G_{\text{равн}} = \Delta G_T^0 + RT \ln Q = 0; \quad Q = K$$

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K; \quad e^{-\frac{\Delta G_T^0}{RT}} = K = \left(\frac{f_{N_2O_4}}{f_{NO_2}^2}\right) \times \left(\frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}}\right)^0$$

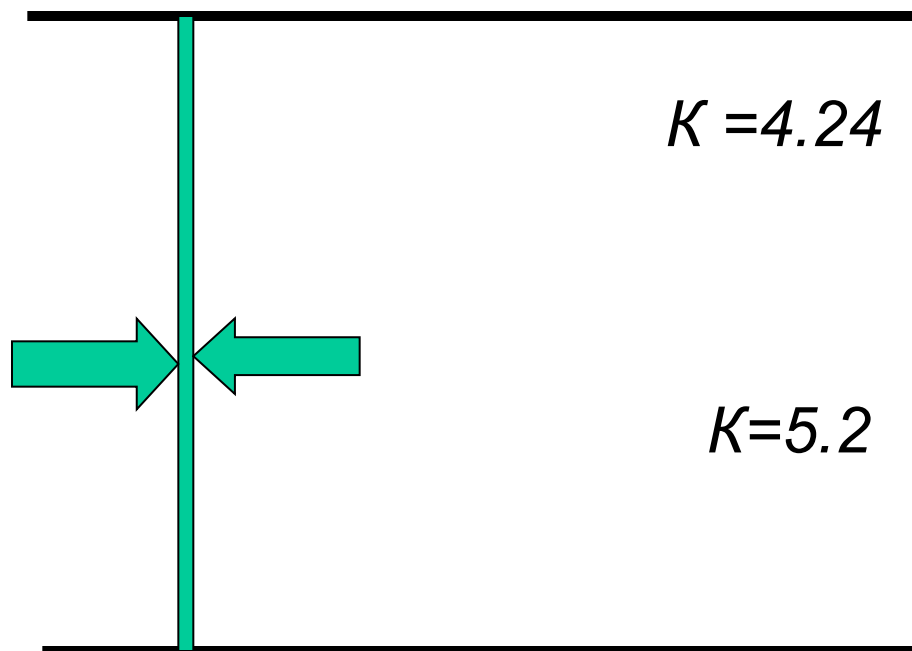


3 балла



$$K = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} \times \left( \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right)^0$$

$$p_{\text{внеш}} = p_{\text{внут}}, \quad T = 298\text{K} = \text{const}$$



$$K = e^{-\frac{\Delta G_T^0}{RT}}$$

$$K_{298\text{K}} = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} \times \left( \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right)^0 = 4.24 = K_{298\text{K}} = \frac{f_{\text{N}_2\text{O}_4}}{f_{\text{NO}_2}^2} \times \left( \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right)^0$$

# Уравнение Гиббса-Гельмгольца

$$G = U - TS + pV = H - TS; \quad dG = -SdT + Vdp; \quad \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

$$G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = H; \quad \frac{G}{T^2} - \frac{1}{T} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \frac{H}{T^2}$$



$$\left( \frac{\partial \left( -\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_p = \frac{H}{T^2}$$

# Уравнение Гиббса-Гельмгольца для хим. реакции

$$\left( \frac{\partial \left( -\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right)_p = \frac{H}{T^2}; \quad \Delta G_{\text{прод}} = G_{\text{реак}}; \quad \Delta H_{\text{прод}} = H_{\text{реак}}$$

$$\left( \frac{\partial \left( -\frac{\Delta G_r^0}{T} \right)}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_r^0}{T^2}; \quad \Delta G_r^0 = -RT \ln K$$

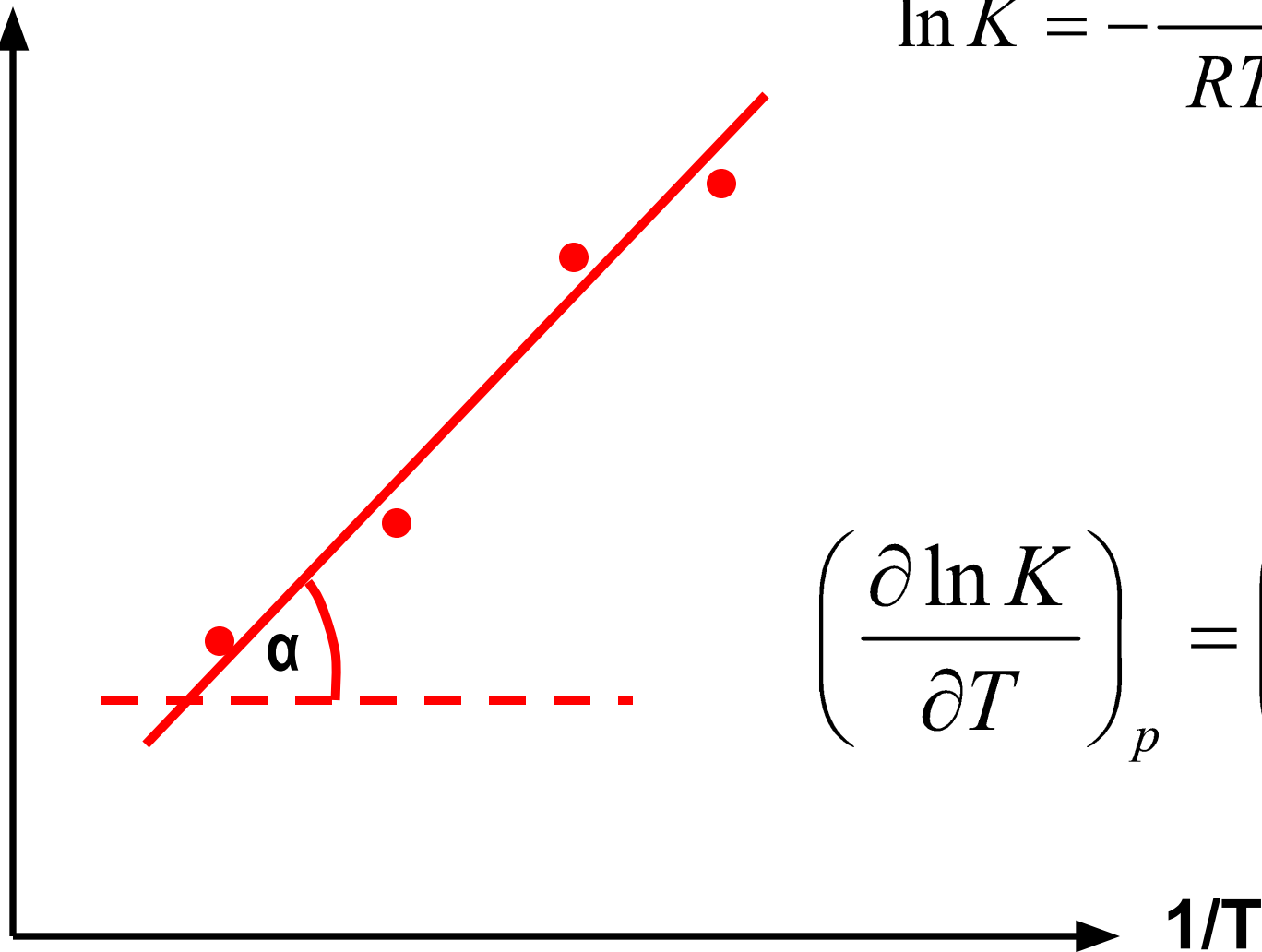


$$\left( \frac{\partial (\ln K)}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_r^0}{RT^2}$$

# Уравнение изобары

$\ln K$

$$\ln K = -\frac{\Delta H_T^0}{RT} + C$$

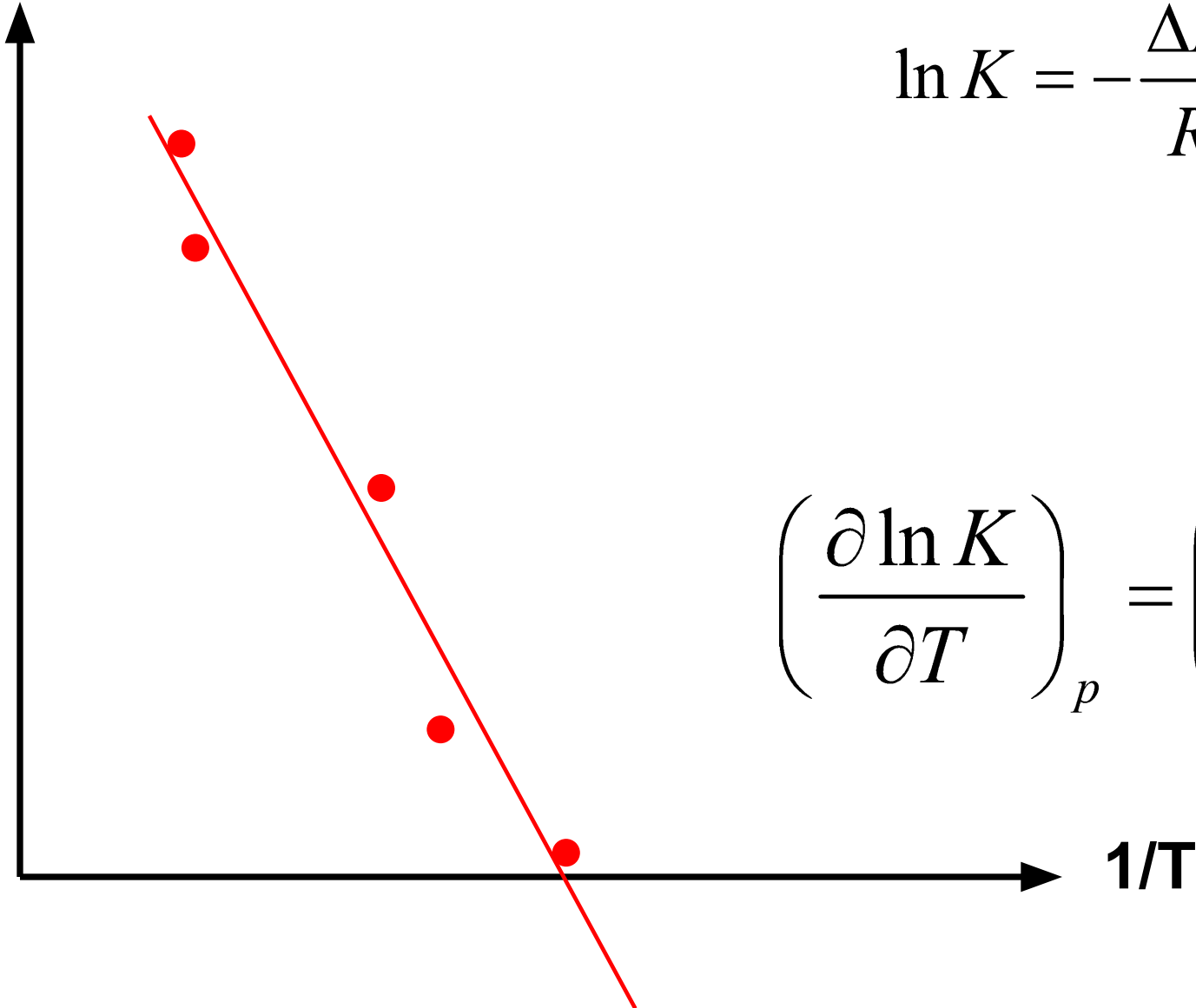


$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} \right)$$

# Уравнение изобары

1 балл

$\ln K$



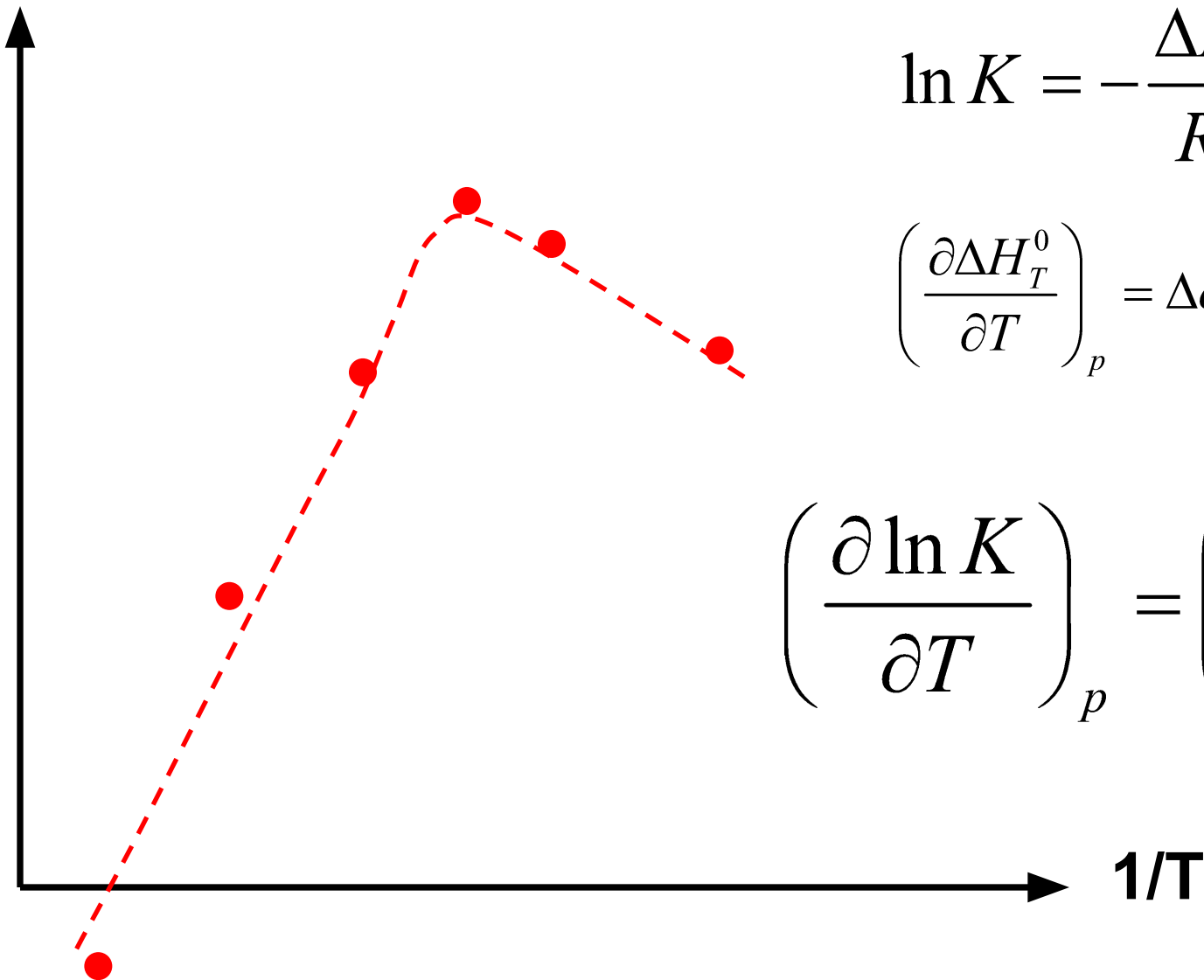
$$\ln K = -\frac{\Delta H_T^0}{RT} + C$$

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} \right)$$

# Уравнение изобары

3 балл

$\ln K$



$$\ln K = -\frac{\Delta H_T^0}{RT} + C$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H_T^0}{\partial T}\right)_p = \Delta c_p$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\Delta H_T^0}{RT^2}\right)$$

Химическая реакция. Отметьте правильные утверждения

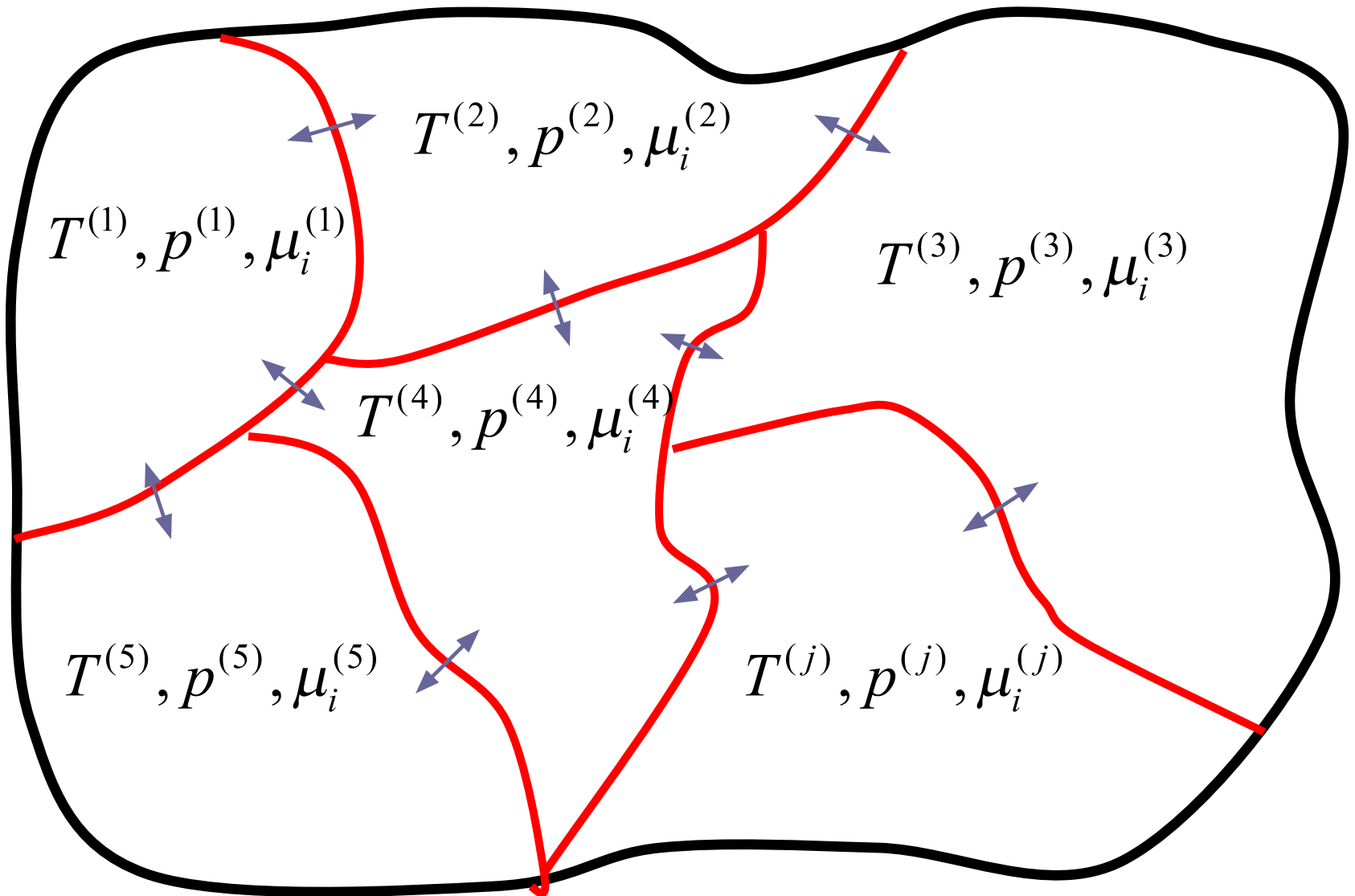
- 1) Энергия Гиббса самопроизвольной химической реакции должна убывать.
- 2) При самопроизвольной реакции  $(dG)_{сист.} < 0$
- 3) Условие химического равновесия: равенство химических потенциалов продуктов и реагентов (с учетом стехиометрии).
- 4) При самопроизвольной реакции энергия Гиббса закрытой системы при постоянных  $p, T$  должна убывать.
- 5) При самопроизвольной реакции энергия Гельмгольца закрытой системы при постоянных  $V, T$  должна убывать.

# Фазовое равновесие

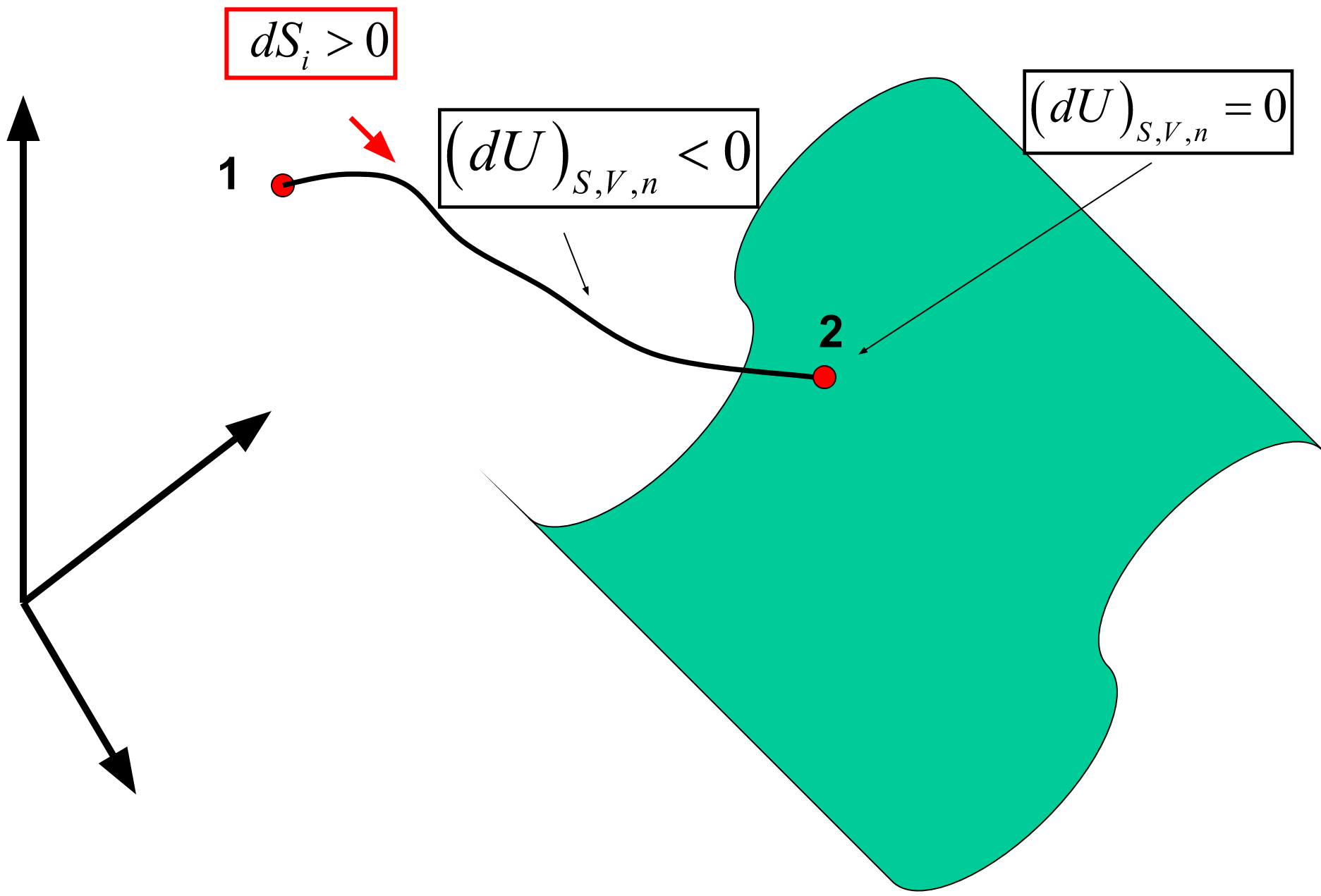


# Фазовое равновесие: $j$ фаз, $i$ компонентов

$$(dU)_{V,S,n_i} = 0; \quad V, S, n_i = \text{const}$$

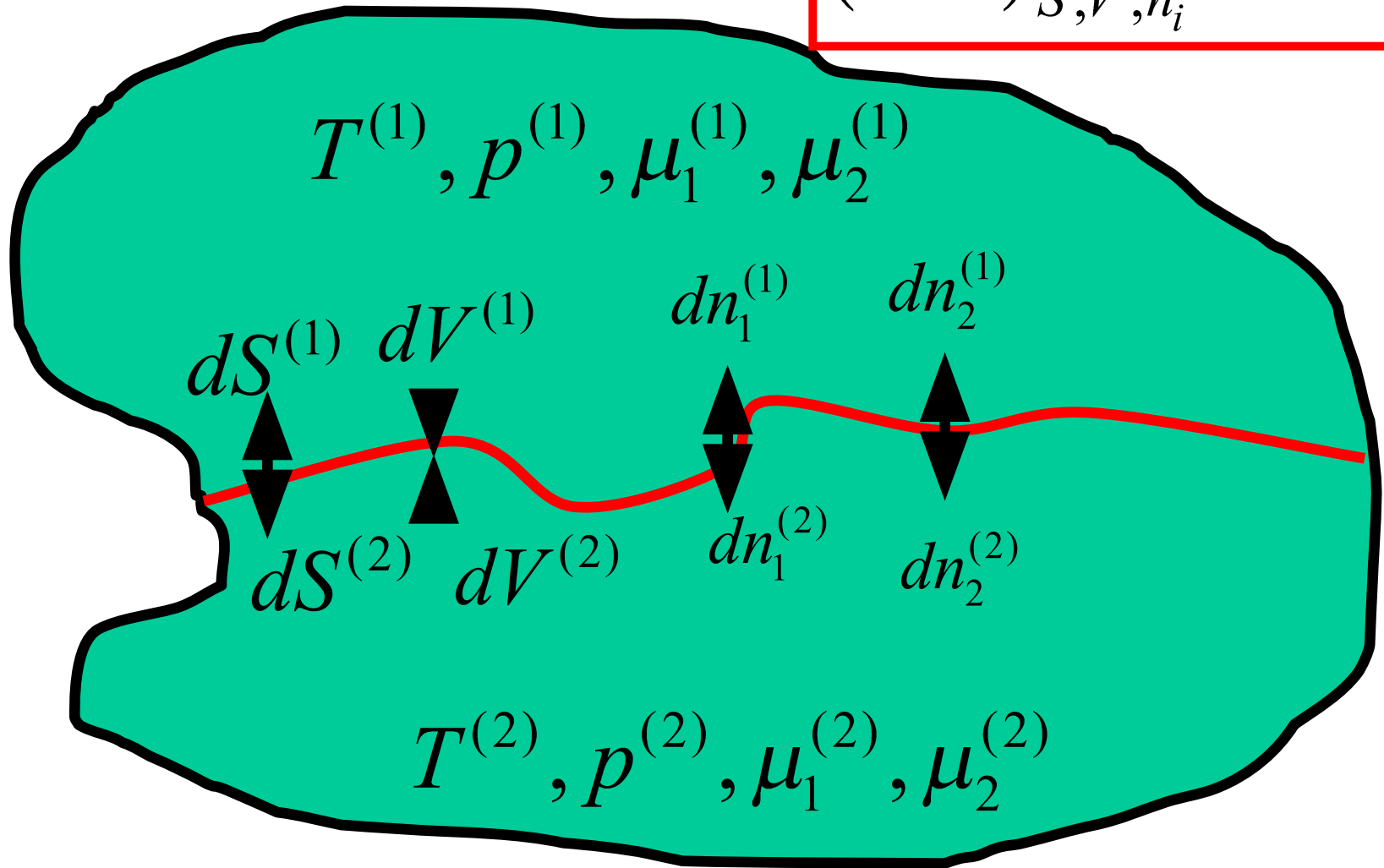


# Самопроизвольное движение к фазовому равновесию



Фазовое равновесие: 2 фазы, 2 компонента.

$$(dU)_{S,V,n_i} = 0;$$



$$(dU)_{S,V,n_1,n_2} = TdS - pdV + \sum_{i=1}^2 \mu_i dn_i - Tds_i \leq 0$$

$$\begin{aligned} (dU)_{S,V,n_1,n_2} &= dU^{(1)} + dU^{(2)} = \\ &= T^{(1)}dS^{(1)} - p^{(1)}dV^{(1)} + \mu_1^{(1)}dn_1^{(1)} + \mu_2^{(1)}dn_2^{(1)} + \\ &+ T^{(2)}dS^{(2)} - p^{(2)}dV^{(2)} + \mu_1^{(2)}dn_1^{(2)} + \mu_2^{(2)}dn_2^{(2)} \leq 0 \end{aligned}$$

$$dS^{(1)} + dS^{(2)} = dS = 0; \quad dV^{(1)} + dV^{(2)} = dV = 0$$

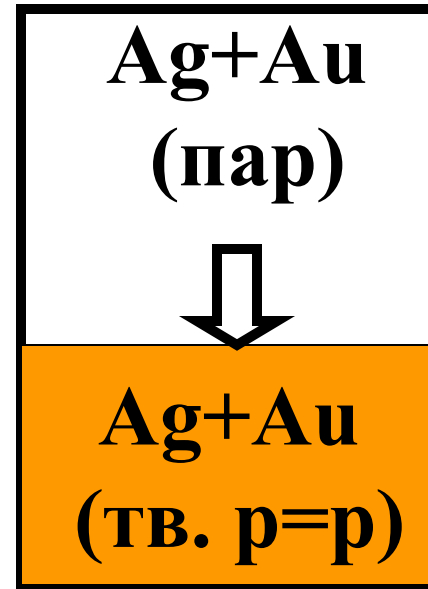
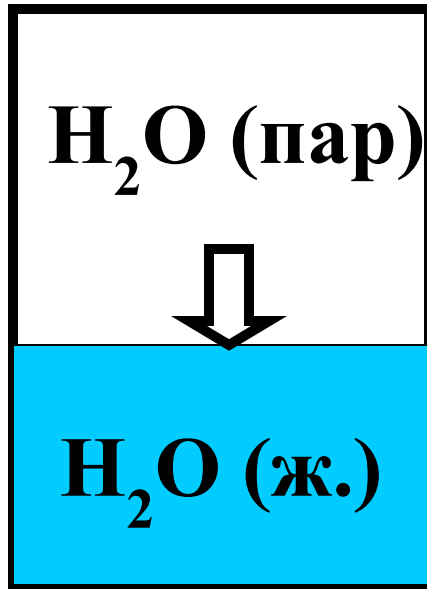
$$dn_1^{(1)} + dn_1^{(2)} = dn_1 = 0; \quad dn_2^{(1)} + dn_2^{(2)} = dn_2 = 0$$

$$\begin{aligned} (dU)_{S,V,n_1,n_2} &= -Tds_i \leq 0 = dU^{(1)} + dU^{(2)} = \\ &= (T^{(1)} - T^{(2)})dS^{(1)} - (p^{(1)} - p^{(2)})dV^{(1)} + \\ &+ (\mu_1^{(1)} - \mu_1^{(2)})dn_1^{(1)} + (\mu_2^{(1)} - \mu_2^{(2)})dn_2^{(1)} \leq 0 \end{aligned}$$

$$T^{(1)} = T^{(2)}; \quad p^{(1)} = p^{(2)}$$

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}; \quad \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)}$$

# Испарение и сублимация



$$T^{пар} = T^{ж}; \quad p^{пар} = p^{ж};$$

$$\mu_{H_2O}^{пар} = \mu_{H_2O}^{ж}$$

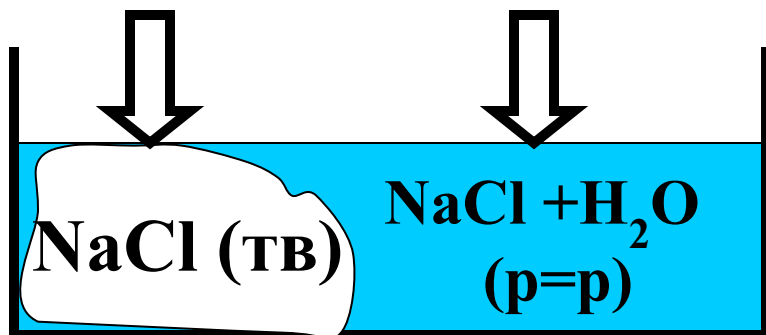
$$T^{пар} = T^{тв.p-p}; \quad p^{пар} = p^{тв.p-p};$$

$$\mu_{Ag}^{тв.p-p} = \mu_{Ag}^{пар}; \quad \mu_{Au}^{тв.p-p} = \mu_{Au}^{пар}$$

# Растворение

$$T^{p \neq p} = T^{NaCl}, \quad T^{NaCl} \neq T^{p} \quad ,$$

$$\mu_{NaCl}^{NaCl, p} = \mu_{NaCl}^{-}; \quad \mu_{H_2O}^{NaCl} \neq \mu_{H_2O}^{-}$$

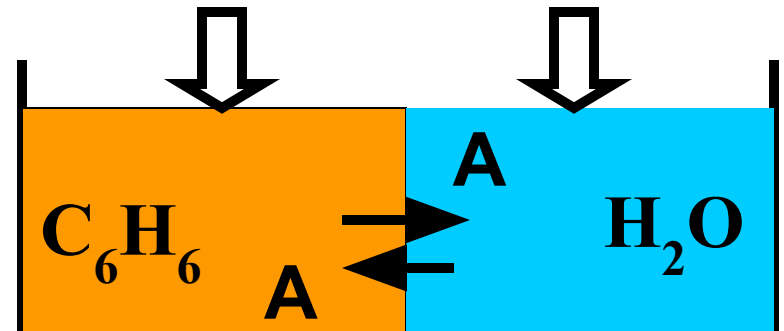


# Экстракция

$$T^{C_6H_6} = T^{H_2O}; \quad p^{C_6H_6} = p^{H_2O}$$

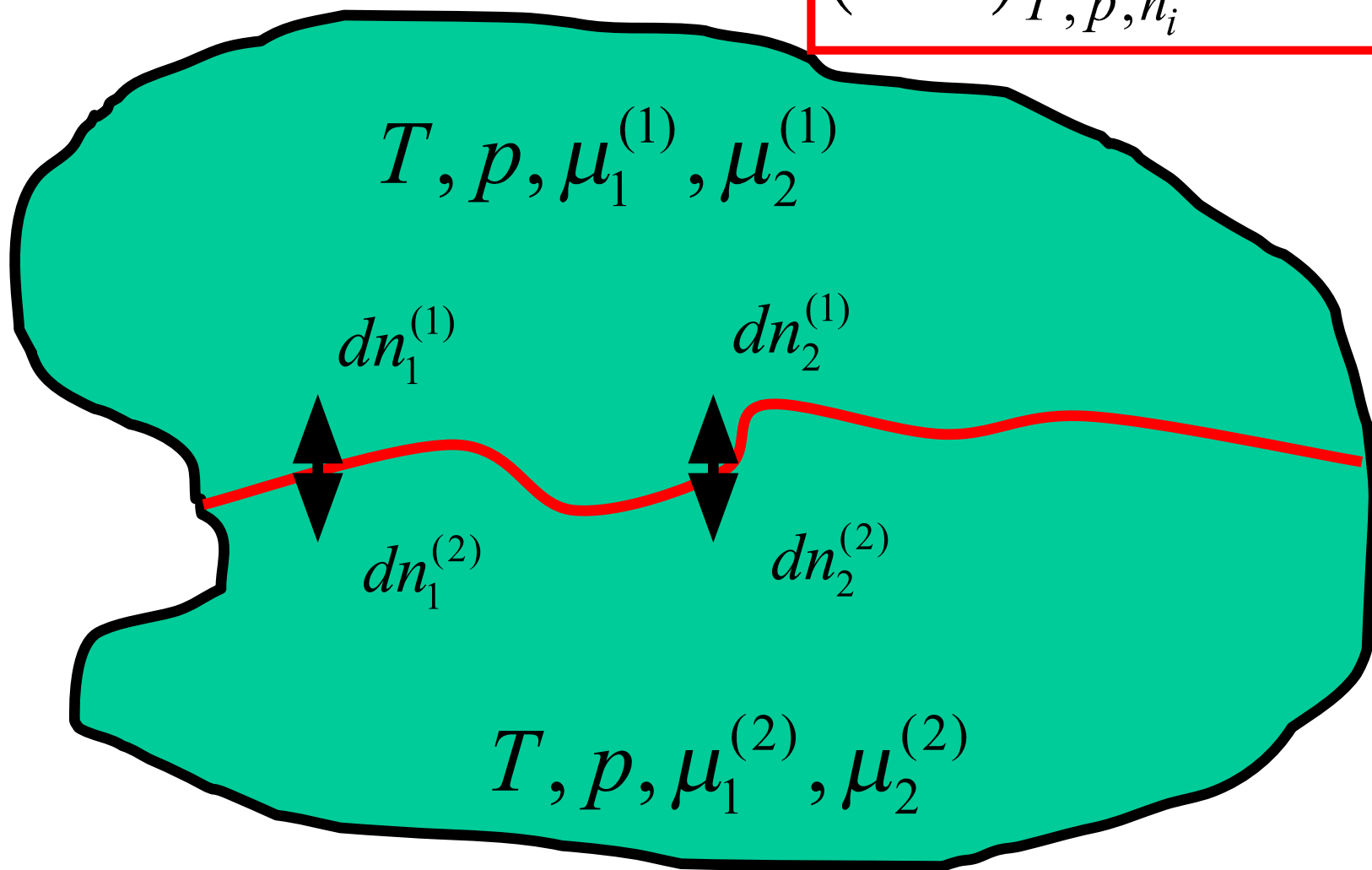
$$\mu_A^{C_6H_6} = \mu_A^{H_2O}$$

$$\mu_{H_2O}^{C_6H_6} > \mu_{H_2O}^{H_2O}; \quad \mu_{C_6H_6}^{C_6H_6} < \mu_{C_6H_6}^{H_2O}$$



Фазовое равновесие: 2 фазы, 2 компонента.

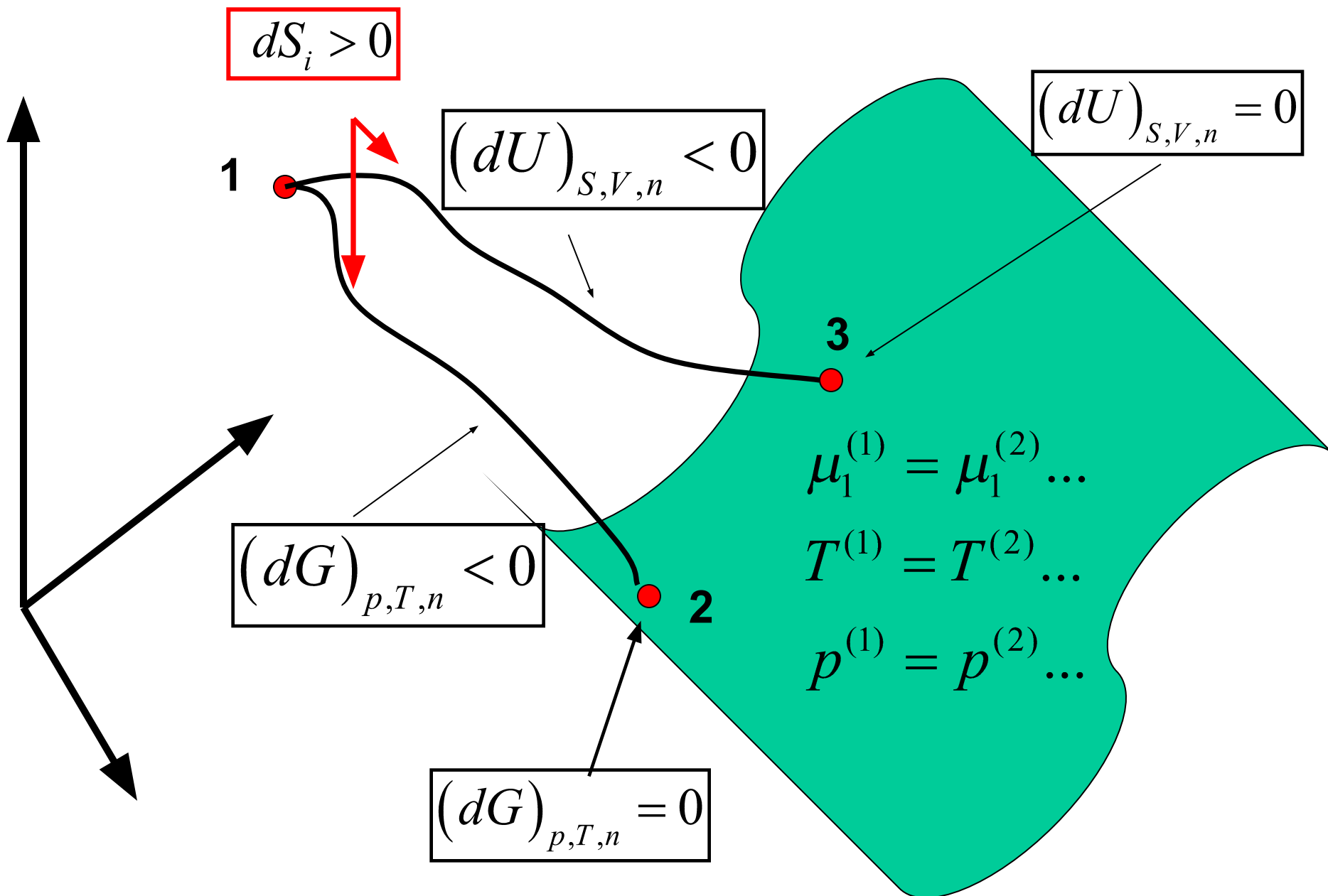
$$(dG)_{T,p,n_i} = 0;$$



$$T; p; \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}; \dots; \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)}$$



# Самопроизвольное движение к фазовому равновесию



# Равновесие в химической реакции

$$\sum_{\text{Продукты}} \nu_i \mu_i - \sum_{\text{Реагенты}} \nu_j \mu_j = 0$$

## Фазовое равновесие

Число Фаз (j)

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots T^{(j)}$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} = \dots p^{(j)}$$

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots \mu_1^{(j)}$$

.....

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots \mu_i^{(j)}$$

Число Компонентов (i) + 2

# Правило фаз

Число Фаз ( $j$ )

$$dT^{(1)} = dT^{(2)} = \dots dT^{(j)}$$

$$dp^{(1)} = dp^{(2)} = \dots dp^{(j)}$$

$$d\mu_1^{(1)} = d\mu_1^{(2)} = \dots d\mu_1^{(j)}$$

.....

$$d\mu_i^{(1)} = d\mu_i^{(2)} = \dots d\mu_i^{(j)}$$

Число Компонентов ( $i$ ) + 2

Число переменных:  $\Phi \times (K+2)$

Число уравнений:  $(\Phi-1) \times (K+2)$

Уравнения Гиббса-Дюгема ( $\Phi$  штук!):

$$-SdT + Vdp - \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

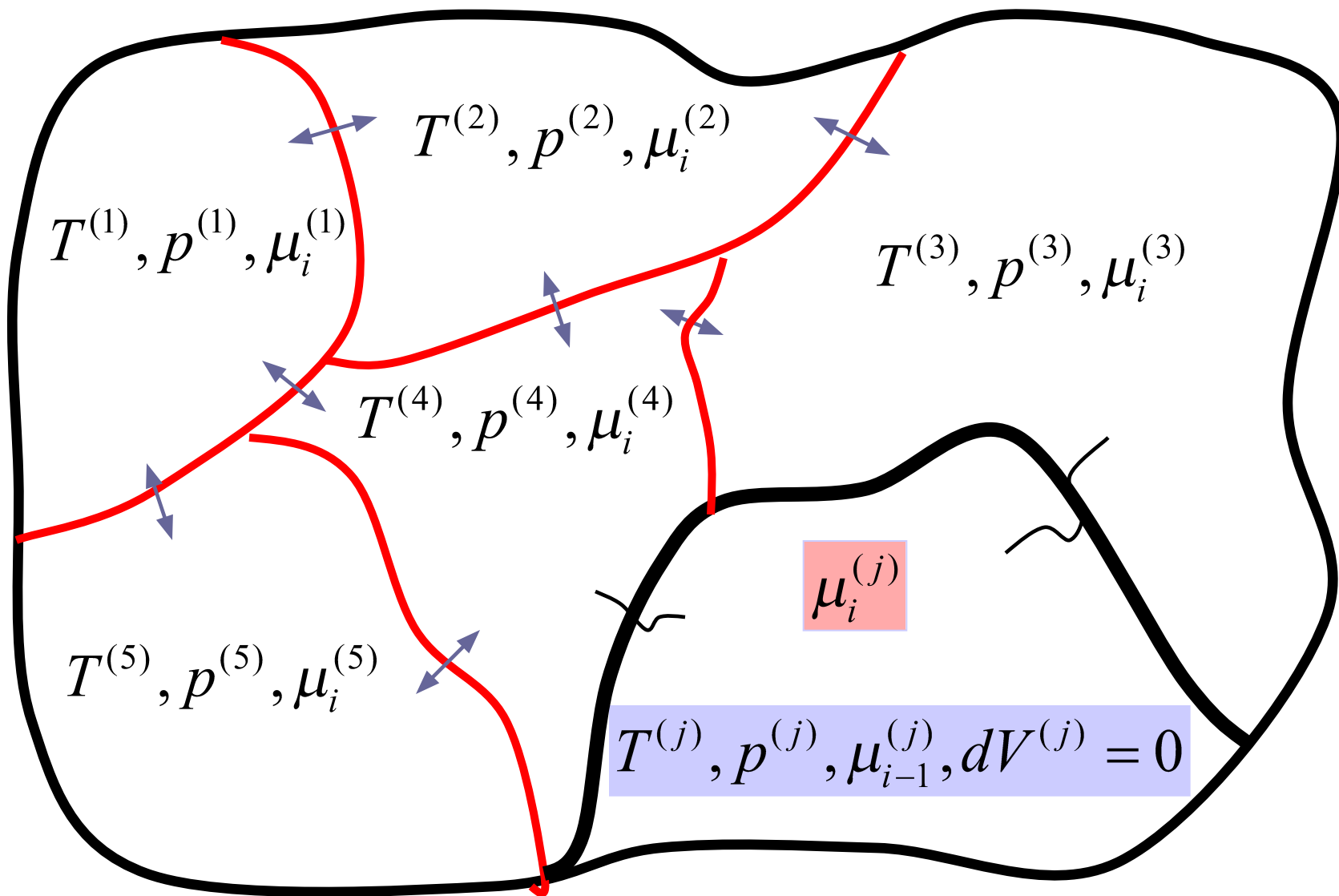
Число «Свобод» =  $\Phi \times (K+2) - (\Phi-1) \times (K+2) - \Phi = K+2 - \Phi$

$$C = K+2 - \Phi; \quad F = C+2 - P$$

# Мембранное равновесие

# Мембранное равновесие: $j$ фаз, $i$ компонентов

$$(dU)_{S,V,n_i} = 0; \quad V, S, n_i = \text{const}$$



# Мембранное равновесие: $j$ фаз, $i$ компонентов

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots T^{(j)}$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} = \dots p^{(j-1)}$$

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots \mu_1^{(j)}$$

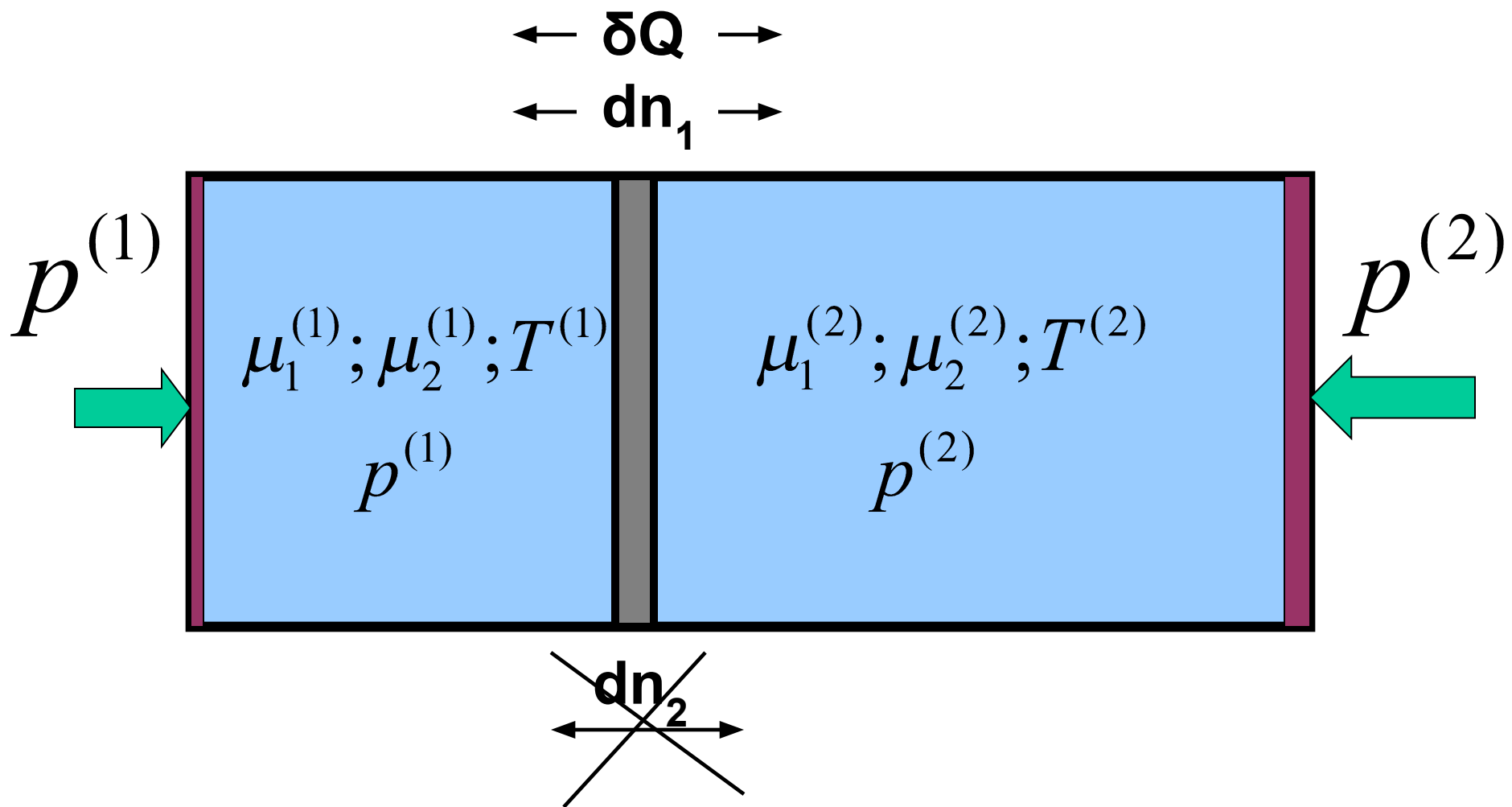
.....

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots \mu_i^{(j)}$$

$$V^j = const; \quad p^j \neq p^{j-1} = p^{j-2} = \dots p^1$$

$$\mu_i^j \neq \mu_i^{j-1} = \mu_i^{j-2} = \dots \mu_i^1$$

# Осмотическое равновесие



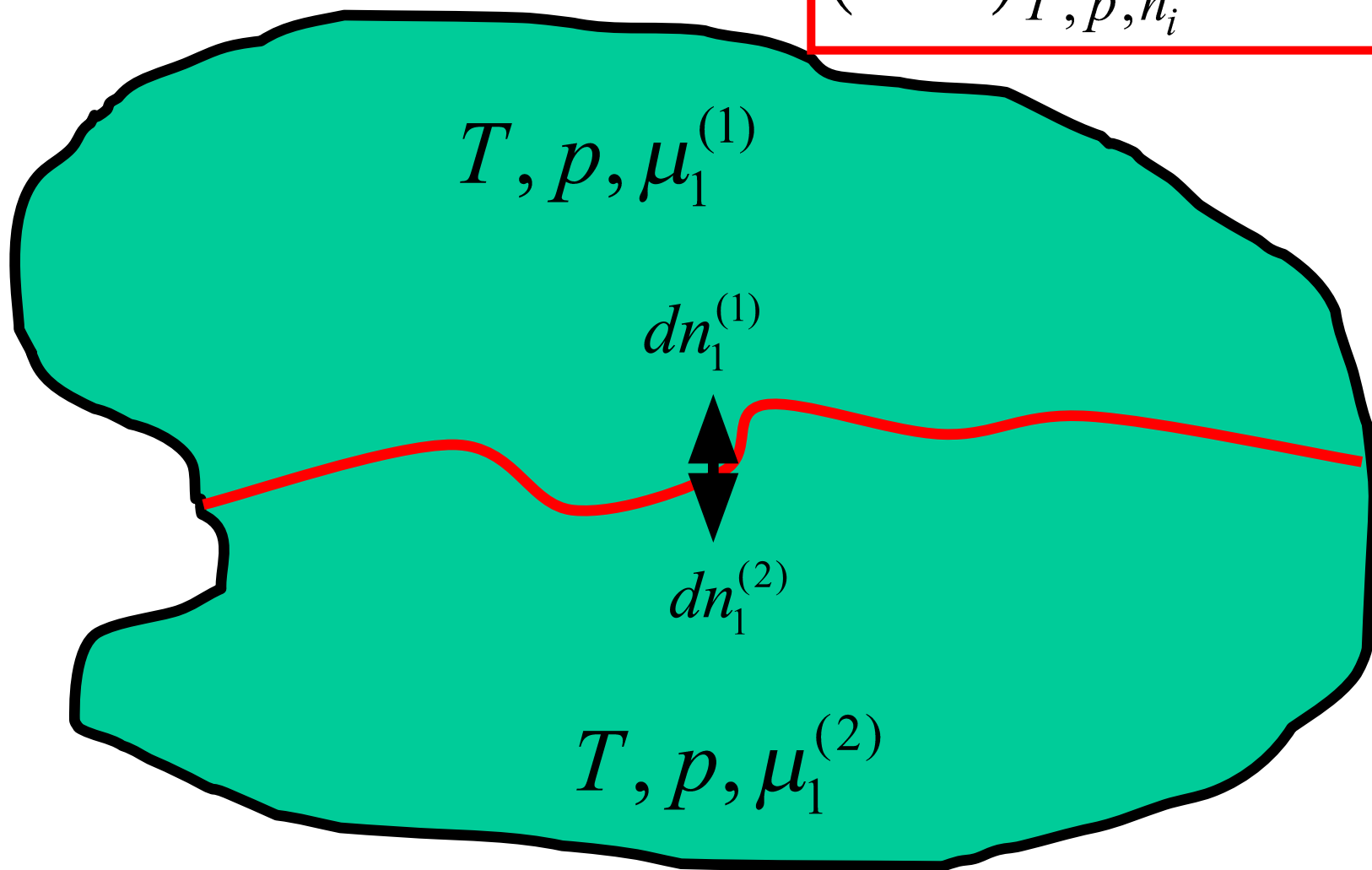
$$T^{(1)} = T^{(2)}; p^{(1)} \neq p^{(2)}; \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}; \mu_2^{(1)} \neq \mu_2^{(2)}$$

# Фазовое равновесие в однокомпонентной системе

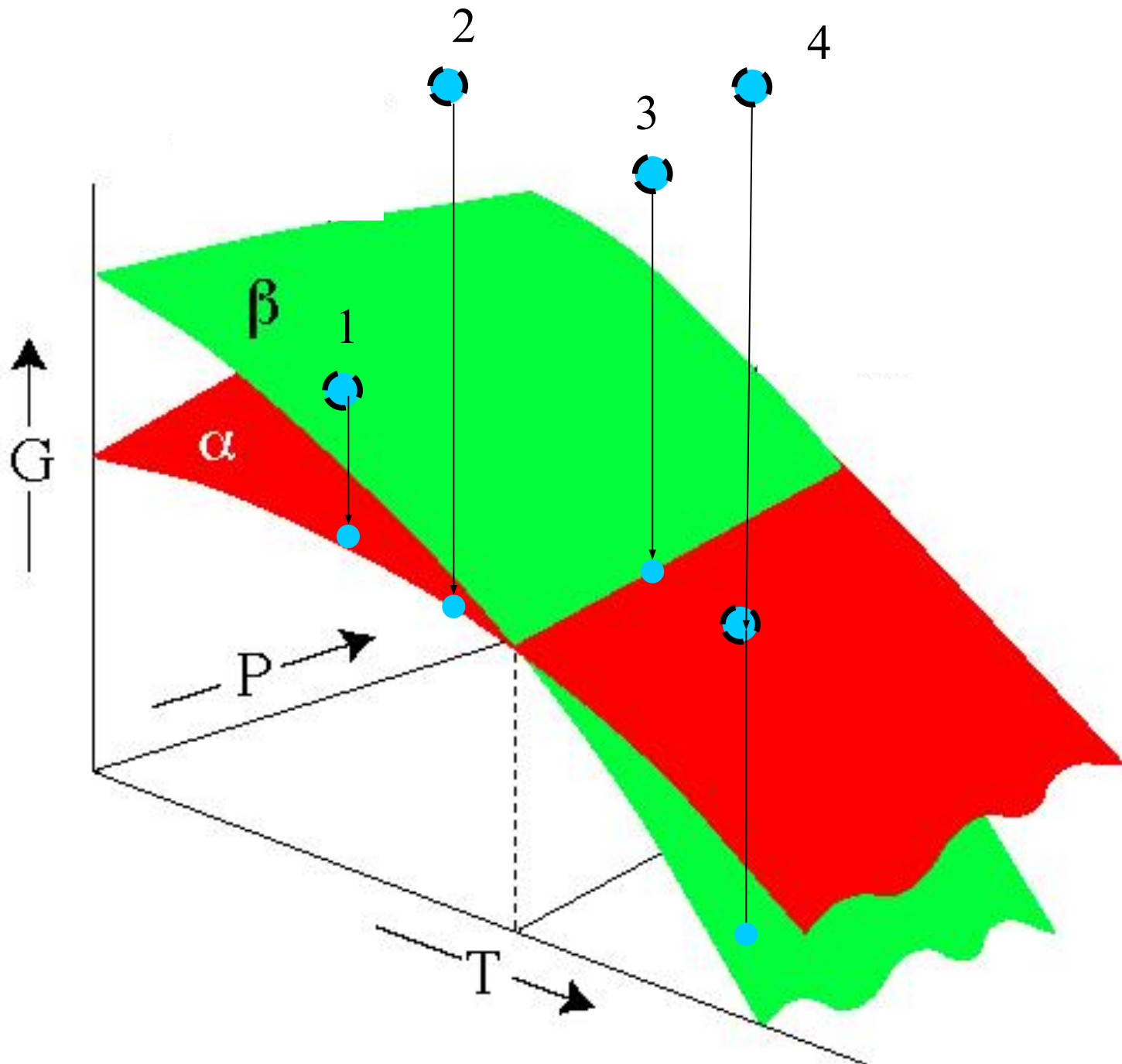


Фазовое равновесие: 2 фаза, 1 компонент.

$$(dG)_{T,p,n_i} = 0;$$



$$T; p; \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}$$



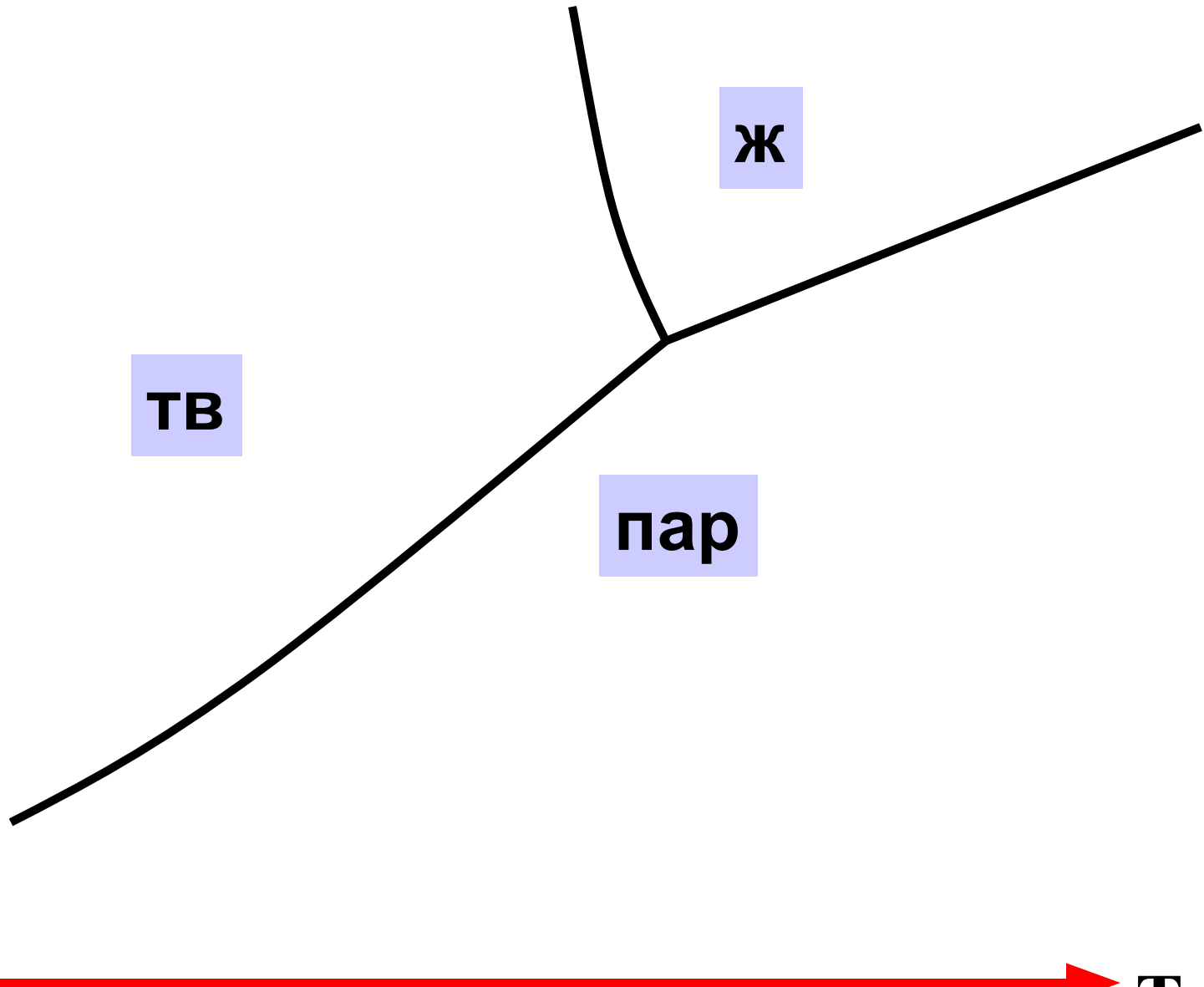
$\rho$

Ж

ТВ

пар

T



# Диаграмма состояния воды

