

Лекция 14

Химические равновесия в растворах. Константы равновесия при различном выборе стандартных состояний для участников реакции. Химическое равновесие в разбавленном растворе. Влияние инертного растворителя. Гетерогенные химические равновесия. Расчет равновесного состава и выходов продуктов при протекании нескольких химических реакций (на примере реакции образования NH_3 , гидрирования этилена)

Лекция 13

Уравнения Гиббса-Дюгема-Маргулеса.

Обобщенное уравнение Гиббса-Дюгема.

Мольные (интегральные) и парциальные мольные величины. Их определение для бинарных растворов.

Зависимость парциальных мольных объемов от состава в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

29-ого октября лекция будет

2-ого ноября лекция будет

5-ого ноября ЛЕКЦИИ не БУДЕТ!

9-ого ноября лекция будет

Выберите для каждого химпотенциала (левая колонка) название (правая колонка).

3 балла

Формат ответа: Номер химпот. ; номер названия.

$$1) \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

1) Химпот. в реальном ж-д растворе.

$$2) \mu_j = \mu_j^{\otimes} + RT \ln x_j$$

2) Химпот. в идеальном ж-д растворе.

$$3) \mu_k = \mu_k^0 + RT \ln \frac{f_k}{p^0}$$

3) Химпот. в реальном ж-д растворе, если пар – идеальный газ.

$$4) \mu_l = \mu_l^0 + RT \ln x_l$$

4) Химпот. в реальном газе.

$$5) \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{p_k}{p_k^0}$$

5) Химпот. в разбавленном тв. растворе.

Выберите правильные утверждения

2 балла

- 1) При добавке примеси температура плавления чистой жидкости всегда понижается

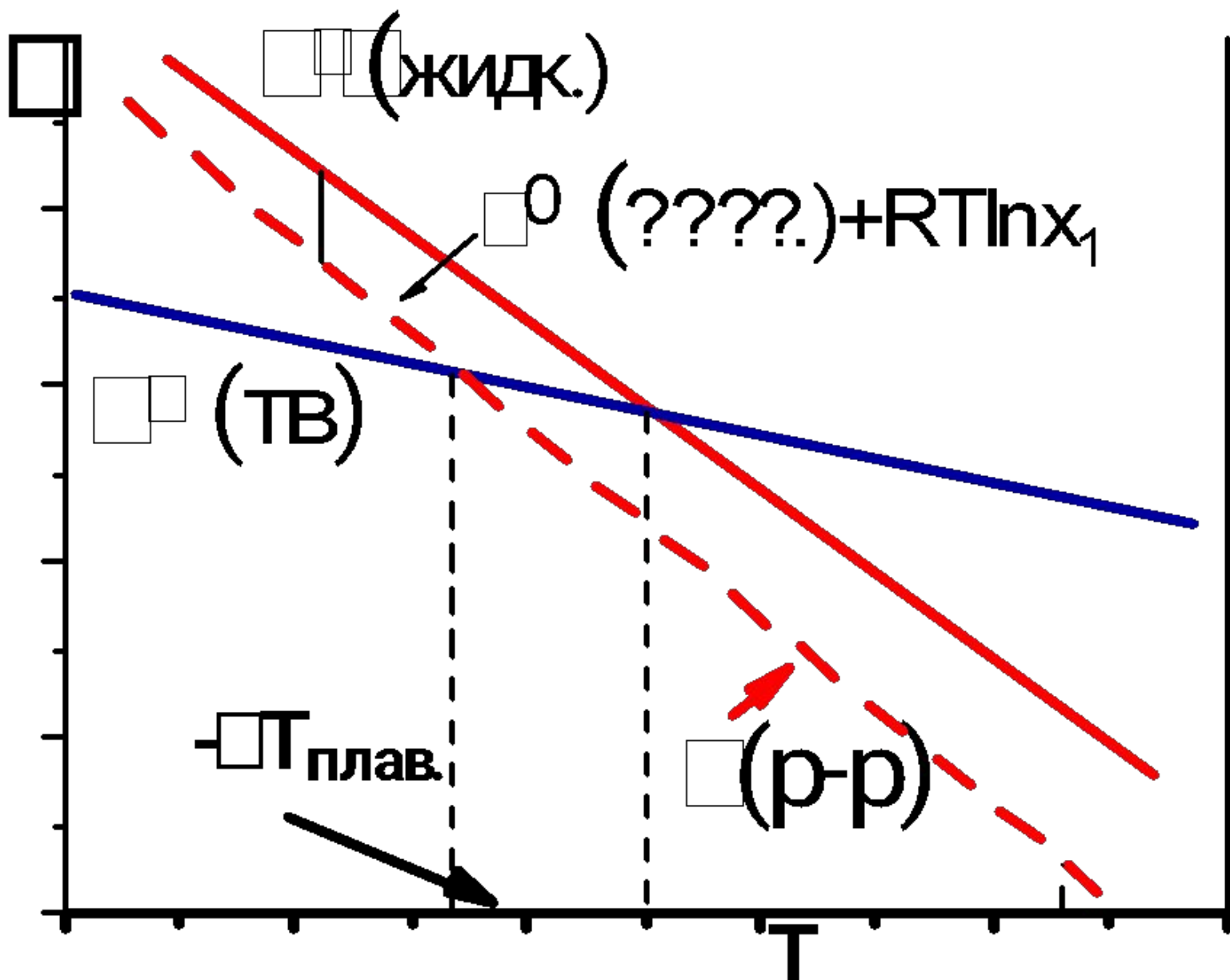
- 2) Повышение температуры кипения жидкости всегда пропорционально мольной доле примеси
- 3) Над любым раствором парциальное давление компонента пропорционально его мольной доле в растворе
- 4) Над любым раствором парциальное давление компонента пропорционально его активности в растворе
- 5) Осмотическое давление возникает при установлении мембранного равновесия.

$$\frac{p_i(x_i)}{p_i(x_i=1)} = a_i(x_i) \Rightarrow p_i(x_i) = p_i(x_i=1) \times a_i(x_i); \quad T = \text{const}$$

$$\frac{f_i\{p_i(x_i)\}}{f_i(x_i=1)} = a_i(x_i) \Rightarrow p_i(x_i) = \frac{1}{\gamma_i(x_i)} f_i(x_i=1) \times a_i(x_i)$$

$$f_i\{p_i(x_i)\} = \gamma_i p_i(x_i)$$

Только, если пар идеальный газ!



Выберите правильные утверждения

2 балла

- 1) Активность в растворах – безразмерная величина
- 2) Активности компонента всегда растет с увеличением мольной доли компонента
- 3) Активность компонента не может быть меньше его мольной доли
- 4) Активность компонента не может быть больше единицы, если за стандартное состояние выбран μ^0
- 5) Активность компонента в растворе может иметь экстремумы по составу

Выберите правильные утверждения

2 балла

- 1) Расслоившейся раствор – это неравновесное состояние
- 2) Расслаивание раствора - самопроизвольный процесс
- 3) В азеотропе химические потенциалы компонентов $\mu_1^{(ж)}$ и $\mu_1^{(п)}$ равны.
- 4) В азеотропе мольные доли компонентов $x_1^{(ж)}$ и $x_1^{(п)}$ равны.
- 5) Азеотроп может образоваться в системе жидкий раствор – твердый раствор.

Выберите правильные формулы

2 балла

1.
$$\left(\frac{\partial G^*}{\partial x_1} \right)_{T,p} = \mu_1$$

2.
$$\left(\frac{\partial V^*}{\partial x_1} \right)_{T,p} = \bar{V}_1 - \bar{V}_2$$

3.
$$\frac{F}{n_1 + n_2} = F^*$$

4.
$$\left(\frac{\partial^2 G^*}{\partial x_1^2} \right) = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right) - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} \right)$$

5.
$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{S,p} = \bar{V}_1$$

ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В ЖИДКИХ и ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

Возможность протекания химической реакции.

G

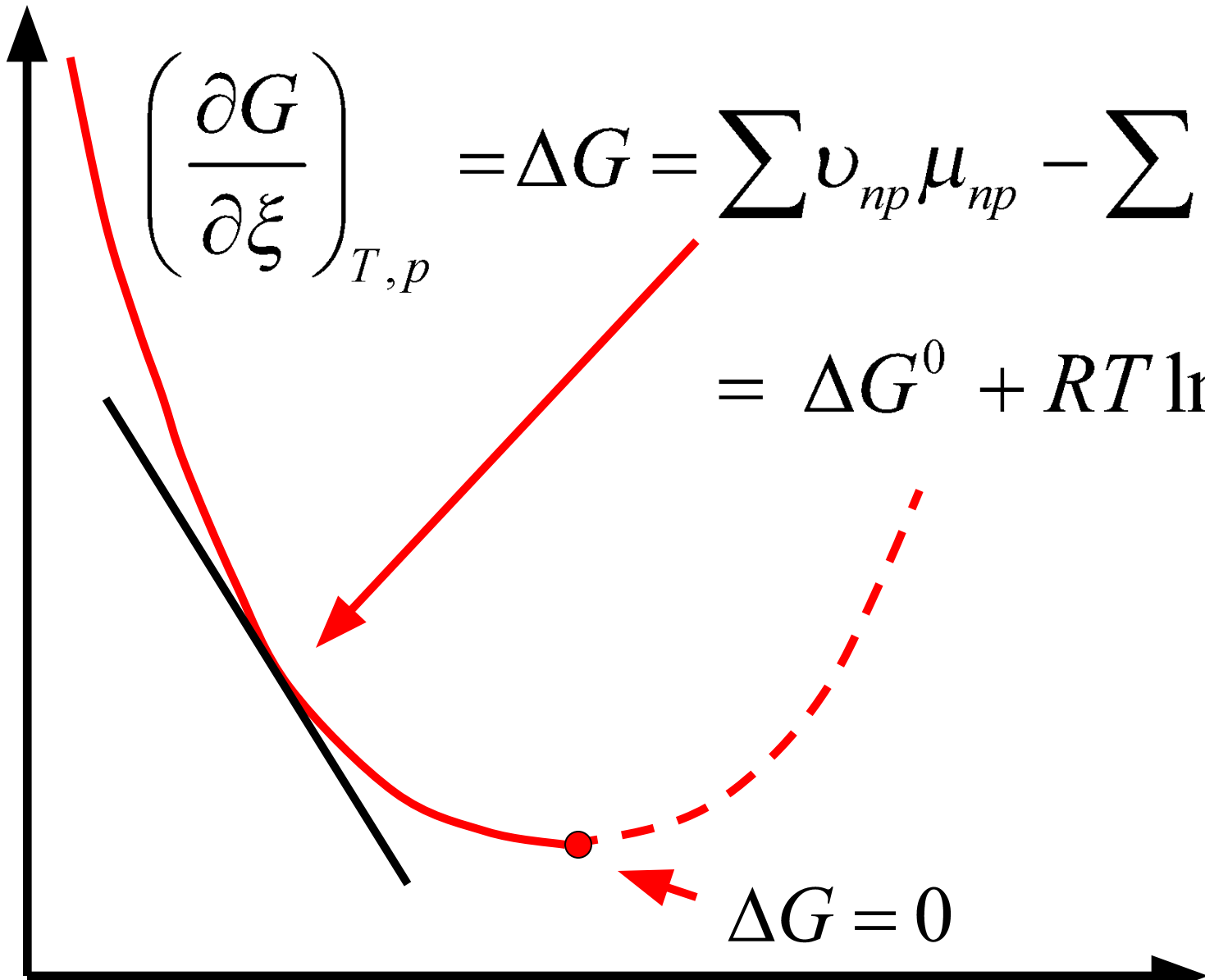
$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}$$

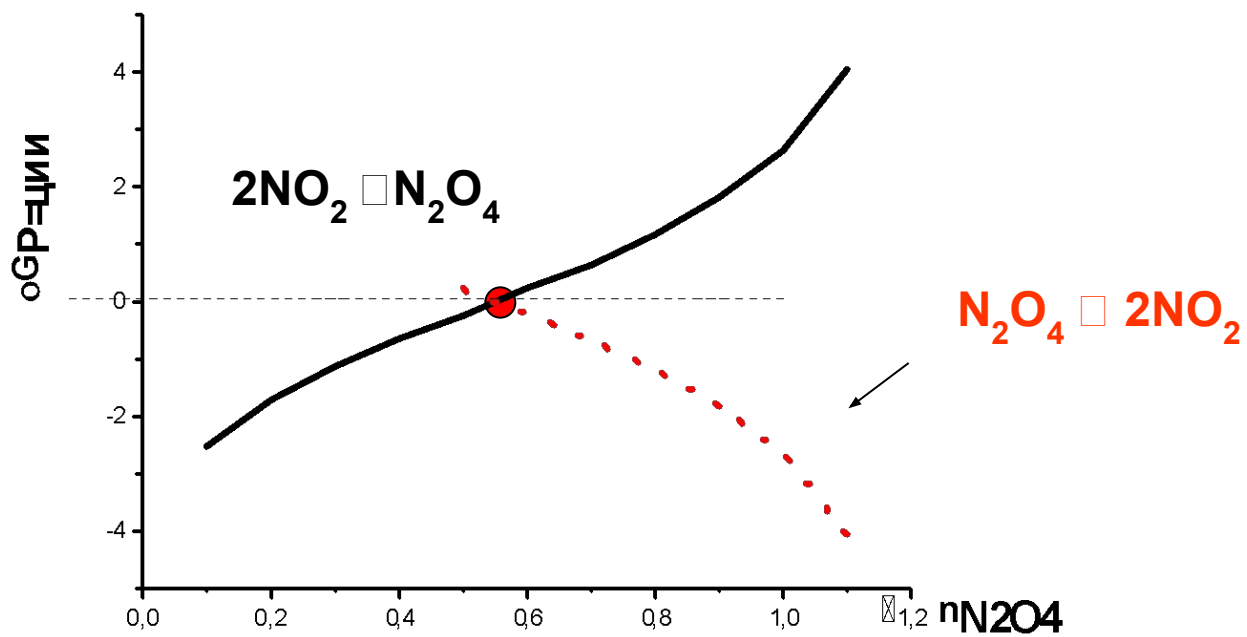
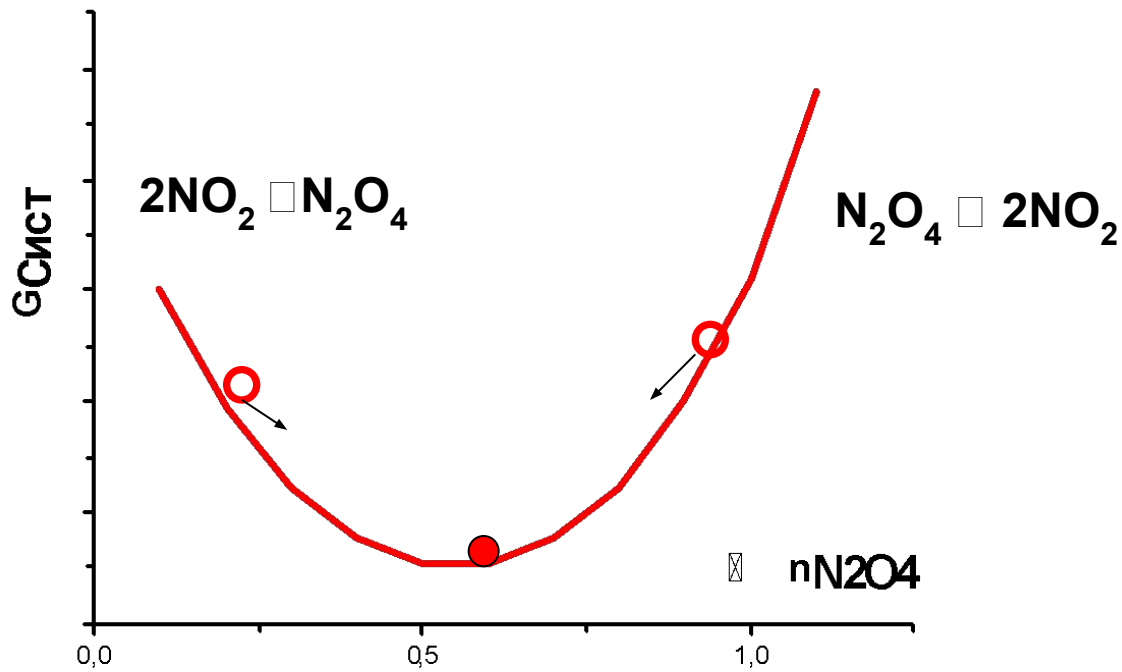
$$= \Delta G = \sum \nu_{np} \mu_{np} - \sum \nu_p \mu_p =$$

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

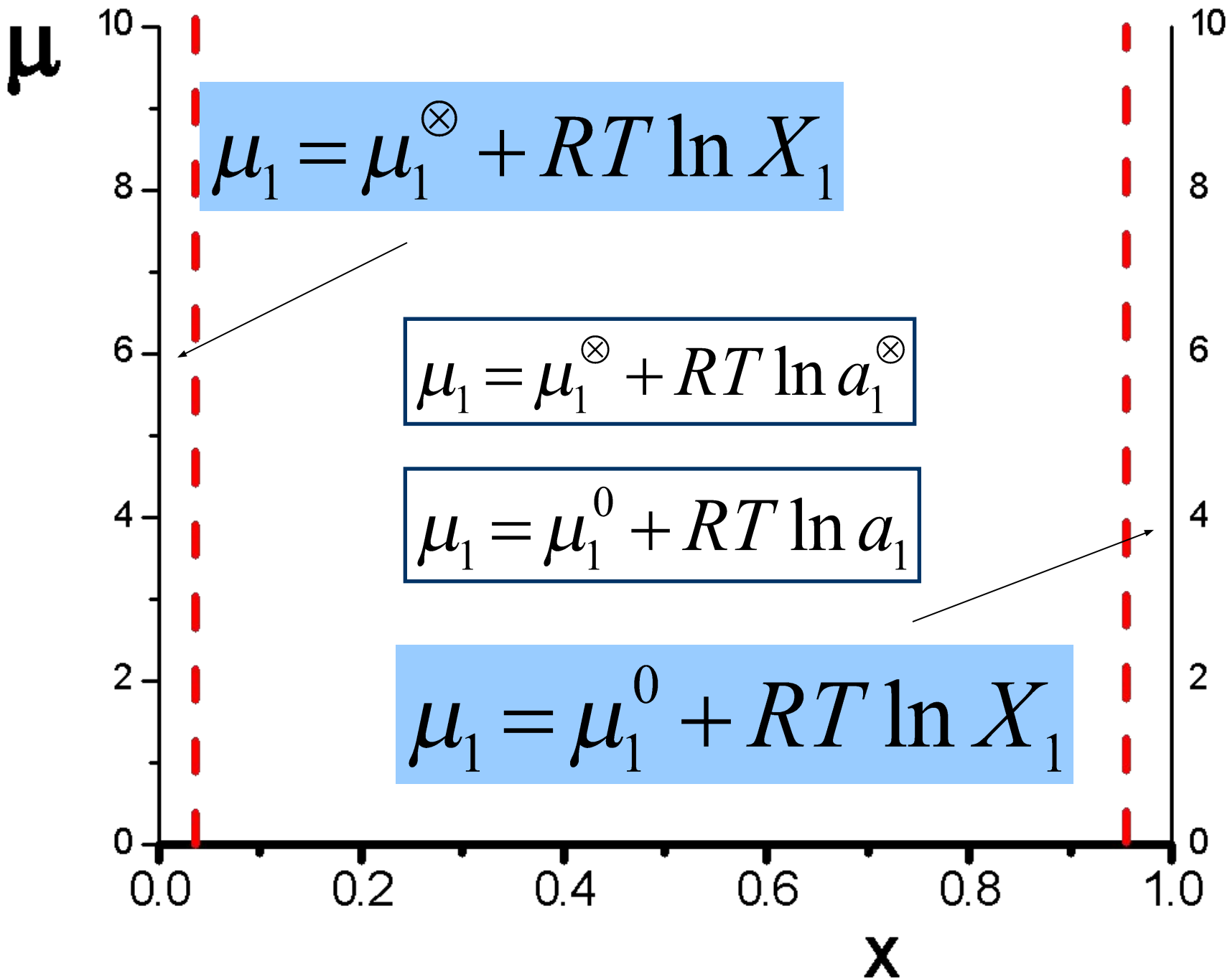
$$\Delta G = 0$$

ξ





Фаза	μ	μ^0, μ^\otimes
<p>Газ:</p> <p>Ид.</p> <p>Реал.</p>	$\mu^0(T) + RT \ln \frac{p}{p^0}$ \boxtimes $\mu^0(T) + RT \ln \frac{f}{p^0}$	$\mu^0(\text{ид.}, T, p^0 = 1 \text{ бар})$ $\left(\frac{\partial \mu^0}{\partial T} \right)_p = -S^0; \left(\frac{\partial \mu^0}{\partial p} \right)_T = 0$
<p>Жд., тв.:</p> <p>Ид.</p> <p>Реал.</p>	$\mu^0(T, p) + RT \ln x$ \boxtimes $\mu^0(T, p) + RT \ln a$	$\mu^0(T, p, x = 1)$ $\left(\frac{\partial \mu^0}{\partial T} \right)_p = -S^0; \left(\frac{\partial \mu^0}{\partial p} \right)_T = V^0$
<p>Жд., тв.:</p> <p>Раз. р-р.</p>	$\mu^\otimes(T, p) + RT \ln x$ \boxtimes $\mu^\otimes(T, p) + RT \ln a^\otimes$ <p>↖ Растворитель !</p>	$\mu^\otimes(T, p) = \lim_{x \rightarrow 0} \{ \mu - RT \ln x \}$ $\left(\frac{\partial \mu^\otimes}{\partial T} \right)_p = -S^\otimes; \left(\frac{\partial \mu^\otimes}{\partial p} \right)_T = V^\otimes$



Электрохимический потенциал.

$$\mu_{хим}^{(I)} = \mu_{A^\pm}^{(I)} + ZF\varphi(I) = \mu_{\pm}^{\otimes,(I)} + RT \ln a_{\pm}^{\otimes} + ZF\varphi(I)$$

$$F = 96485 \text{ МОЛЬ}^{-1}$$

$$\mu_{OH^-}^{(H_2O)} = \mu_{OH^-}^{\otimes,(H_2O)} + RT \ln x_{OH^-} - F\varphi(H_2O)$$

ИЗОТЕРМЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Изотерма химической реакции. Идеальные газы

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

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

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

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

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

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

Изотерма химической реакции. Реальные газы

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

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

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

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

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

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

Изотерма химической реакции. Растворы

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta G_{np} = \sum_i \nu_i \mu_i - \sum_j \nu_j \mu_j < 0$$

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^0(T, p, x=1) + RT \ln a_i; \quad \mu_j(p, T) = \mu_j^{\oplus}(T) + RT \ln a_j$$

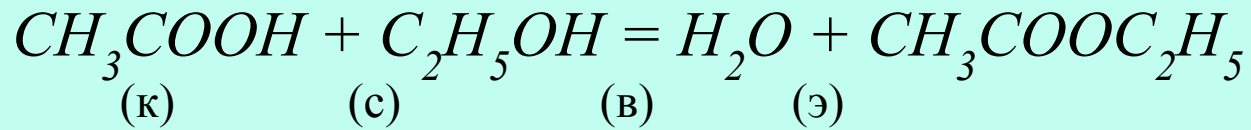
продукты реагенты

$$\Delta G_{np} = \left(\sum_{np} \nu \mu^{0,\oplus} - \sum_{реаг} \nu \mu^{0,\oplus} \right) + RT \ln \left(\frac{\prod a_{np}^{\nu_{np}}}{\prod a_{реаг}^{\nu_{реаг}}} \right)^{0,\oplus} < 0$$

$$\Delta G_T = \Delta G_T^{0,\oplus} + RT \ln Q^{0,\oplus} < 0; \quad Q^{0,\oplus} = \left(\frac{\prod a_{np}^{\nu_{np}}}{\prod a_{реаг}^{\nu_{реаг}}} \right)^{0,\oplus}$$

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

$$\Delta G_T^{0,\oplus} = -RT \ln K^{0,\oplus}; \quad e^{-\frac{\Delta G_T^{0,\oplus}}{RT}} = K^{0,\oplus} = \left(\frac{\prod a_{np}^{\nu_{np}}}{\prod a_{реаг}^{\nu_{реаг}}} \right)_{равн}$$



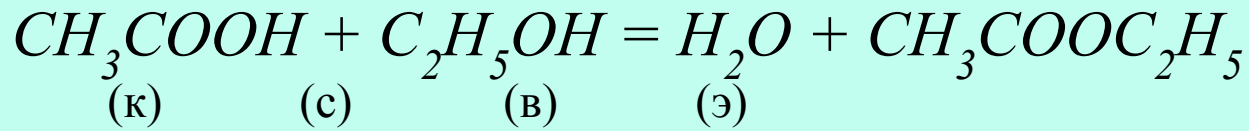
Общий случай

$$\mu_{\text{э}} = \mu_{\text{э}}^0 + RT \ln a_{\text{э}}; \quad \mu_{\text{в}} = \mu_{\text{в}}^0 + RT \ln a_{\text{в}};$$

$$\mu_{\text{к}} = \mu_{\text{к}}^0 + RT \ln a_{\text{к}} \quad \mu_{\text{с}} = \mu_{\text{с}}^0 + RT \ln a_{\text{с}}$$

$$\Delta G^{0,0,0,0} = \mu_{\text{в}}^0 + \mu_{\text{э}}^0 - \mu_{\text{к}}^0 - \mu_{\text{с}}^0; \quad e^{\frac{\Delta G^{0,0,0,0}}{RT}} = K^{0,0,0,0}$$

$$\text{Ключайт} = \frac{a_{\text{в}}^0 a_{\text{э}}^0}{a_{\text{к}}^0 a_{\text{с}}^0}, \quad (0,0,0,0)$$



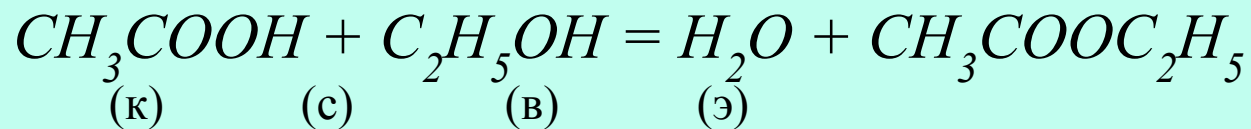
Вода - растворитель

$$\mu_{\text{э}} = \mu_{\text{э}}^{\otimes} + RT \ln a_{\text{э}}; \quad \mu_{\text{б}} = \mu_{\text{б}}^{\otimes} + x_{\text{б}} \ln a_{\text{б}};$$

$$\mu_{\text{к}} = \mu_{\text{к}}^{\otimes} + RT \ln a_{\text{к}}; \quad \mu_{\text{с}} = \mu_{\text{с}}^{\otimes} + x_{\text{с}} \ln a_{\text{с}}$$

$$\Delta G^{0, \otimes, \otimes, \otimes} = \mu_{\text{б}}^0 + \mu_{\text{э}}^{\otimes} - \mu_{\text{к}}^{\otimes} - \mu_{\text{с}}^{\otimes}; \quad e^{-\frac{\Delta G^{0, \otimes, \otimes, \otimes}}{RT}} = K^{0, \otimes, \otimes, \otimes}$$

$$\text{Ключай}^{0, \otimes, \otimes, \otimes} = \frac{x_{\text{б}} x_{\text{э}}}{x_{\text{к}} x_{\text{с}}}, \quad x_{\text{б}}^{0, \otimes, \otimes, \otimes} \approx 1$$



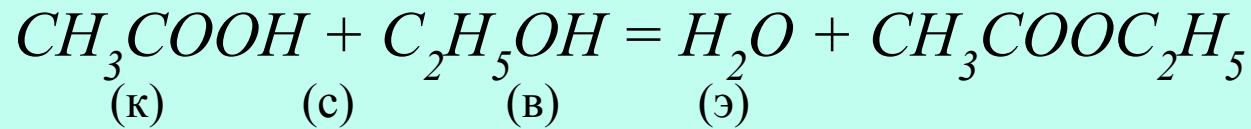
Спирт - растворитель

$$\mu_{\text{э}} = \mu_{\text{э}}^{\otimes} + RT \ln x_{\text{э}}; \quad \mu_{\text{в}} = \mu_{\text{в}}^{\otimes} + x_{\text{в}} \ln x_{\text{в}};$$

$$\mu_{\text{к}} = \mu_{\text{к}}^{\otimes} + RT \ln x_{\text{к}} \quad \mu_{\text{с}} = \mu_{\text{с}}^{\otimes} + x_{\text{с}} \ln x_{\text{с}}$$

$$\Delta G^{\otimes, \otimes, \otimes, 0} = \mu_{\text{в}}^{\otimes} + \mu_{\text{э}}^{\otimes} - \mu_{\text{к}}^{\otimes} - \mu_{\text{с}}^{\otimes}; \quad e^{\frac{\Delta G^{\otimes, \otimes, \otimes, 0}}{RT}} = K^{\otimes, \otimes, \otimes, 0}$$

$$\text{Ключай}^{\otimes, \otimes, \otimes, 0} = \frac{x_{\text{в}} x_{\text{э}}}{x_{\text{к}} x_{\text{с}}}, \quad x(\text{от, от, от, 0}), \quad x_{\text{с}} \cong 1$$



Инертный растворитель – R (P)


$$\mu_{\text{э}} = \mu_{\text{э}}^{\otimes} + RT \ln a_{\text{э}}; \quad \mu_{\text{в}} = \mu_{\text{в}}^{\otimes} + x_{\text{в}} \ln a_{\text{в}};$$

$$\mu_{\text{к}} = \mu_{\text{к}}^{\otimes} + RT \ln a_{\text{к}}; \quad \mu_{\text{с}} = \mu_{\text{с}}^{\otimes} + x_{\text{с}} \ln a_{\text{с}}$$

$$\Delta G^{\otimes}(\text{III}) = \mu_{\text{в}}^{\otimes} + \mu_{\text{э}}^{\otimes} - \mu_{\text{к}}^{\otimes} - \mu_{\text{с}}^{\otimes}; \quad e^{-\frac{\Delta G^{\otimes, \otimes, \otimes, \otimes}}{RT}} = K^{\otimes, \otimes, \otimes, \otimes}$$

$$K^{\otimes, \otimes, \otimes, \otimes} = \frac{x_{\text{в}} x_{\text{э}}}{x_{\text{к}} x_{\text{с}}}, \quad (\otimes, \otimes, \otimes, \otimes)$$

$$K^{\otimes, \otimes, \otimes, \otimes}(\text{R}) \neq K^{\otimes, \otimes, \otimes, \otimes}(\text{P})$$

Фаза	μ	μ^0, μ^\otimes
Газ: Ид. Реал.	$\mu^0(T) + RT \ln \frac{p}{p^0}$ \boxtimes $\mu^0(T) + RT \ln \frac{f}{p^0}$	$\mu^0(\text{ид.}, T, p^0 = 1 \text{ бар})$ $\left(\frac{\partial \mu^0}{\partial T} \right)_p = -S^0; \left(\frac{\partial \mu^0}{\partial p} \right)_T = 0$
<u>Жд., тв.:</u> Ид. Реал.	$\mu^0(T, p) + RT \ln x$ \boxtimes $\mu^0(T, p) + RT \ln a$	$\mu^0(T, p, x = 1)$ $\left(\frac{\partial \mu^0}{\partial T} \right)_p = -S^0; \left(\frac{\partial \mu^0}{\partial p} \right)_T = V^0$
<u>Жд., тв.:</u> Раз. р-р.	$\mu^\otimes(T, p) + RT \ln x$ \boxtimes $\mu^\otimes(T, p) + RT \ln a^\otimes$ <p style="text-align: center;">  Растворитель ! </p>	$\mu^\otimes(T, p) = \lim_{x \rightarrow 0} \{ \mu - RT \ln x \}$ $\left(\frac{\partial \mu^\otimes}{\partial T} \right)_p = -S^\otimes; \left(\frac{\partial \mu^\otimes}{\partial p} \right)_T = V^\otimes$



$$\mu_{H_2O} = \mu_{H_2O}^0 + RT \ln x_{H_2O}$$

$$\mu_{\text{эл.}OH^-}^{(H_2O)} = \mu_{OH^-}^{\otimes, (H_2O)} + RT \ln x_{OH^-} - F\varphi(H_2O)$$

$$\mu_{\text{эл.}H^+}^{(H_2O)} = \mu_{H^+}^{\otimes, (H_2O)} + RT \ln x_{H^+} + F\varphi(H_2O)$$

Ион – молекулярные реакции в одной фазе



$$\Delta G_{\text{элхим}}^0 = \Delta G_{\text{хим}}^0$$

$$\Delta G_{\text{элхим}} = \Delta G_{\text{хим}}$$



$$\Delta G^{0,\otimes,\otimes} = \mu_{OH^-}^{\otimes,H_2O} + \mu_{H^+}^{\otimes,H_2O} - \mu_{H_2O}^0$$

$$e^{-\frac{\Delta G^{\otimes,\otimes,0}}{RT}} = K^{0,\otimes,\otimes} = \frac{x_{H^+} x_{OH^-}}{x_{H_2O}} = x_{H^+} x_{OH^-};$$

$$K^{0,\otimes,\otimes} \approx 2 \times 10^{-18}; \quad \Delta G^{\otimes,\otimes,0} = 99.4$$



$$\Delta G^{0,\otimes,\otimes} = \mu_{OH^-}^{\otimes,H_2O} + \mu_{H^+}^{\otimes,H_2O} - \mu_{H_2O}^0$$

$$e^{-\frac{\Delta G^{0,\otimes,\otimes}}{RT}} = K^{0,\otimes,\otimes} = \frac{x_{H^+} x_{OH^-}}{x_{H_2O}} = x_{H^+} x_{OH^-};$$



Эксп. $[OH^-] \times [H^+] = 10^{-14}$ (моль² л⁻²); $[H_2O] = 55.6$ моль л⁻¹

КДЖ моль² $\times 10^{-18}$; $\Delta G^{0,\otimes,\otimes} = 99.4$

ЗАКОН РАУЛЯ и ЗАКОН ГЕНРИ

$$p(x) = p^0(x=1)x$$

ЗАКОН ГЕНРИ

$$p(x) = k_x x, \quad x \rightarrow 0, \quad \mu_x^\otimes = \lim_{x \rightarrow 0} \{ \mu - RT \ln x \}$$

$$p(c) = k_c c, \quad c \rightarrow 0, \quad \mu_c^\otimes = \lim_{c \rightarrow 0} \left\{ \mu - RT \ln \frac{c}{c^0} \right\}; \quad c^0 = M$$

$$p(m) = k_m m, \quad m \rightarrow 0, \quad \mu_m^\otimes = \lim_{m \rightarrow 0} \left\{ \mu - RT \ln \frac{m}{m^0} \right\}; \quad m^0 = 1$$

Связь между стандартными потенциалами $C_0 = 1M$

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \mu_x^\otimes + RT \ln x_1 + RT \ln \left(\frac{\rho_{\text{раств}}}{\rho_{\text{раств}}} \right) + RT \ln \left(\frac{c_0}{c_0} \right) \\ &= \mu_x^\otimes + RT \ln \left(\frac{c_0}{\rho_{\text{раств}}} \right) + RT \ln \left(\frac{c_1}{c_0} \right) = \mu_c^\otimes + RT \ln \left(\frac{c_1}{c_0} \right)\end{aligned}$$

$$\mu_c^\otimes = \mu_x^\otimes + RT \ln \frac{c_0}{\rho_{\text{раств.}}}$$

Практические константы равновесия

Практические константы равновесия в идеальном газе

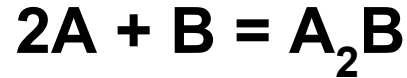


$$K = \left(\frac{p_{A_2B}}{p_A^2 p_B} \right) \left(\frac{p_A^2 p_B}{p_{A_2B}} \right)^0$$

$$K_p = K * \left(\frac{p_{A_2B}}{p_A^2 p_B} \right)^0 = \frac{p_{A_2B}}{p_A^2 p_B} \left\{ \begin{array}{l} -2 \end{array} \right\}$$

$$K_p (); \quad \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Практические константы равновесия в идеальном газе



$$K = \left(\frac{p_{A_2B}}{p_A^2 p_B} \right) \left(\frac{p_A^2 p_B}{p_{A_2B}} \right)^0$$

$$\begin{aligned} K_c &= K * \left(\frac{p_{A_2B}}{p_A^2 p_B} \right)^0 (RT)^2 = \frac{p_{A_2B}}{p_A^2 p_B} (RT)^2 = \\ &= \frac{c_{A_2B}}{c_A^2 c_B} \{ M^{-2} \} \end{aligned}$$

$$K_c (); \quad \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H^0 + 2RT}{RT^2} = \frac{\Delta U^0}{RT^2}$$

Практические константы равновесия
в разбавленном растворе
Инертный растворитель!

$$K = \frac{x_{A_2B}}{x_A^2 x_B}$$


$$K_c = \frac{c_{A_2B}}{c_A^2 c_B} \left\{ \dots \right\}^{-2} \approx \frac{x_{A_2B}}{x_A^2 x_B} \left(K_{\rho_{расм}} \right)^{-2} = \dots \left(\rho_{расм} \right)^{-2}$$

$$K_c(\rho, \dots); \left(\frac{d \ln K_c}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2} - 2 \left(\frac{d \ln \rho_{расм}}{dT} \right)_p$$

Зависимость констант равновесия от давления

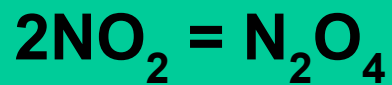
$$dG = -SdT + Vdp; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V;$$

$$d\Delta G_T^0 = -RTd \ln K; \quad \left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = -\frac{\Delta V^0}{RT}$$

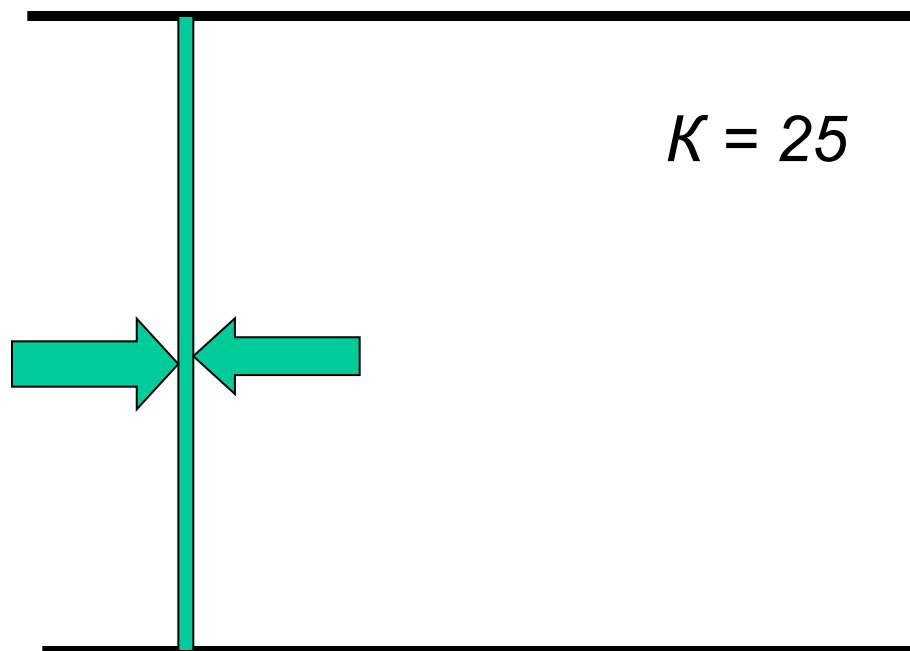
Фаза	μ	μ^0, μ^\otimes
<u>Газ:</u> Ид. Реал.	$\mu^0(T) + RT \ln \frac{p}{p^0}$ \boxtimes $\mu^0(T) + RT \ln \frac{p}{p^0}$	$\mu^0(\text{ид.}, T, p^0 = 1 \text{ бар})$ $\left(\frac{\partial \mu^0}{\partial T} \right)_p = -S^0; \left(\frac{\partial \mu^0}{\partial p} \right)_T = 0$
<u>Жд., тв.:</u> Ид. Реал.	$\mu^0(T, p) + RT \ln x$ \boxtimes $\mu^0(T, p) + RT \ln a$	$\mu^0(T, p, x = 1)$ $\left(\frac{\partial \mu^0}{\partial T} \right)_p = -S^0; \left(\frac{\partial \mu^0}{\partial p} \right)_T = V^0$
<u>Жд., тв.:</u> Раз. р-р.	$\mu^\otimes(T, p) + RT \ln x$ <p style="text-align: center;">  Растворитель ! </p>	$\mu^\otimes(T, p) = \lim_{x \rightarrow 0} \{ \mu - RT \ln x \}$ $\left(\frac{\partial \mu^\otimes}{\partial T} \right)_p = -S^\otimes; \left(\frac{\partial \mu^\otimes}{\partial p} \right)_T = V^\otimes$

Фаза	$K = Q$	$K(T, p)$
<p>Газ:</p> <p>Ид.</p> <p>Реал.</p>	$K^0(T) = \frac{p_{A_2B}}{p_A p_B} \left(\frac{p_A^2 p_B}{p_{A_2B}} \right)^0$ $= \frac{f_{A_2B}}{f_A^2 f_B} \left(\frac{p_A^2 p_B}{p_{A_2B}} \right)^0$	$\left(\frac{d \ln K^0}{dT} \right) = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$
<p><u>Жд., тв.:</u></p> <p>Ид. ⁰ (x=1)</p> <p>Реал.</p>	$K^0(T, p) = \frac{x_{A_2B}}{x_A^2 x_B}$ $= \frac{a_{A_2B}}{a_A^2 a_B}$	$\left(\frac{d \ln K^0}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$ $\left(\frac{d \ln K^0}{dp} \right)_T = -\frac{\Delta V^0}{RT}$

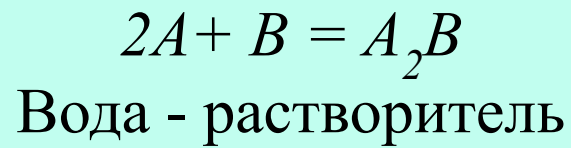
Фаза	$K = Q$	$K(T, p)$
<p><u>Раз.</u> <u>p=p:</u></p> <p>0, ⊗ Раст-ль!</p>	$K^{0\otimes}(T, p) = \frac{x_{A_2B}}{x_A^2 x_B}$	$\left(\frac{d \ln K^{0\otimes}}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H^{0\otimes}}{RT^2}$ $\left(\frac{d \ln K^{0\otimes}}{dp} \right)_T = -\frac{\Delta V^{0\otimes}}{RT}$
<p><u>Раз.</u> <u>p=p:</u></p> <p>⊗</p>	$K^{\otimes}(T, p) = \frac{x_{A_2B}}{x_A^2 x_B}$	$\left(\frac{d \ln K^{\otimes}}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H^{\otimes}}{RT^2}$ $\left(\frac{d \ln K^{\otimes}}{dp} \right)_T = -\frac{\Delta V^{\otimes}}{RT}$ <p>Растворитель!</p>



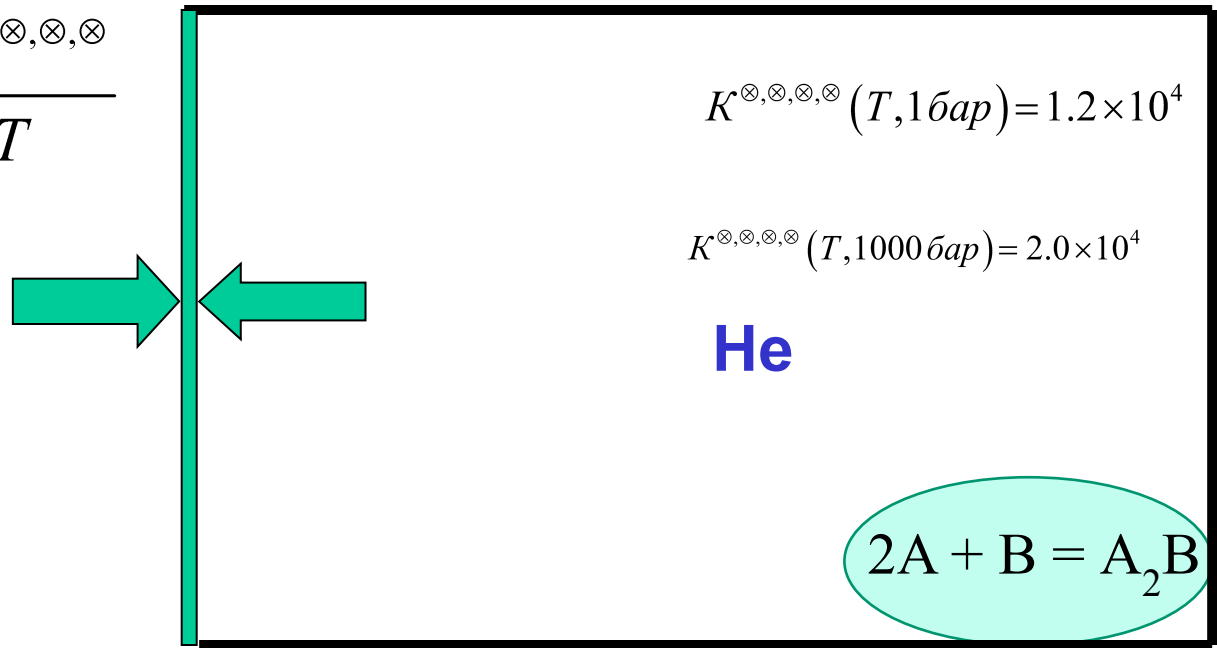
$$p_{\text{внеш}} = p_{\text{внут}}, \quad T = \text{const}$$



$$K^0 = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} \times \left(\frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right)_0 = 25 = K^0 = \frac{f_{\text{N}_2\text{O}_4}}{f_{\text{NO}_2}^2} \times \left(\frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right)_0$$



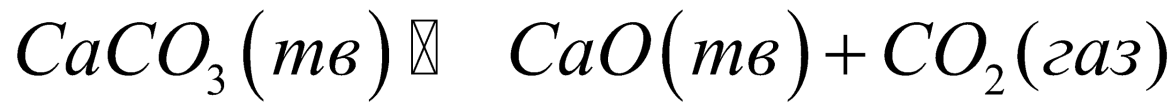
$$\left(\frac{d \ln K^{\otimes, \otimes, \otimes, \otimes}}{dp} \right)_T = - \frac{\Delta V^{\otimes, \otimes, \otimes, \otimes}}{RT}$$



$$p_{\text{внеш}} = p_{\text{внут}} = p_{\text{инерт}} \quad (1-1000 \text{ бар})$$

$$T = 1000 \text{ K}$$

Гетерогенные равновесия. Равновесия с участием чистых жидких и твердых фаз.



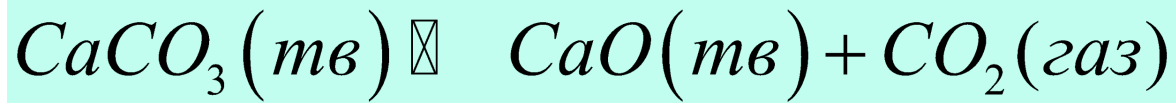
$$\Delta G = \mu_{\text{CaO}} + \mu_{\text{CO}_2} - \mu_{\text{CaCO}_3} \leq 0$$

CaO и CaCO₃ не смешиваются

$$\mu_{\text{CaO}} = \mu_{\text{CaO}}^0; \quad \mu_{\text{CaCO}_3} = \mu_{\text{CaCO}_3}^0; \quad \mu_{\text{CO}_2} = \mu_{\text{CO}_2}^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0} = \left(\mu_{\text{CaO}}^0 + \mu_{\text{CO}_2}^0 - \mu_{\text{CaCO}_3}^0 \right) + RT \ln \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0} \leq 0$$

$$e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = Q_{\text{рав.}} = K = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^0}$$



$$\Delta G = \mu_{\text{CaO}} + \mu_{\text{CO}_2} - \mu_{\text{CaCO}_3} \leq 0$$

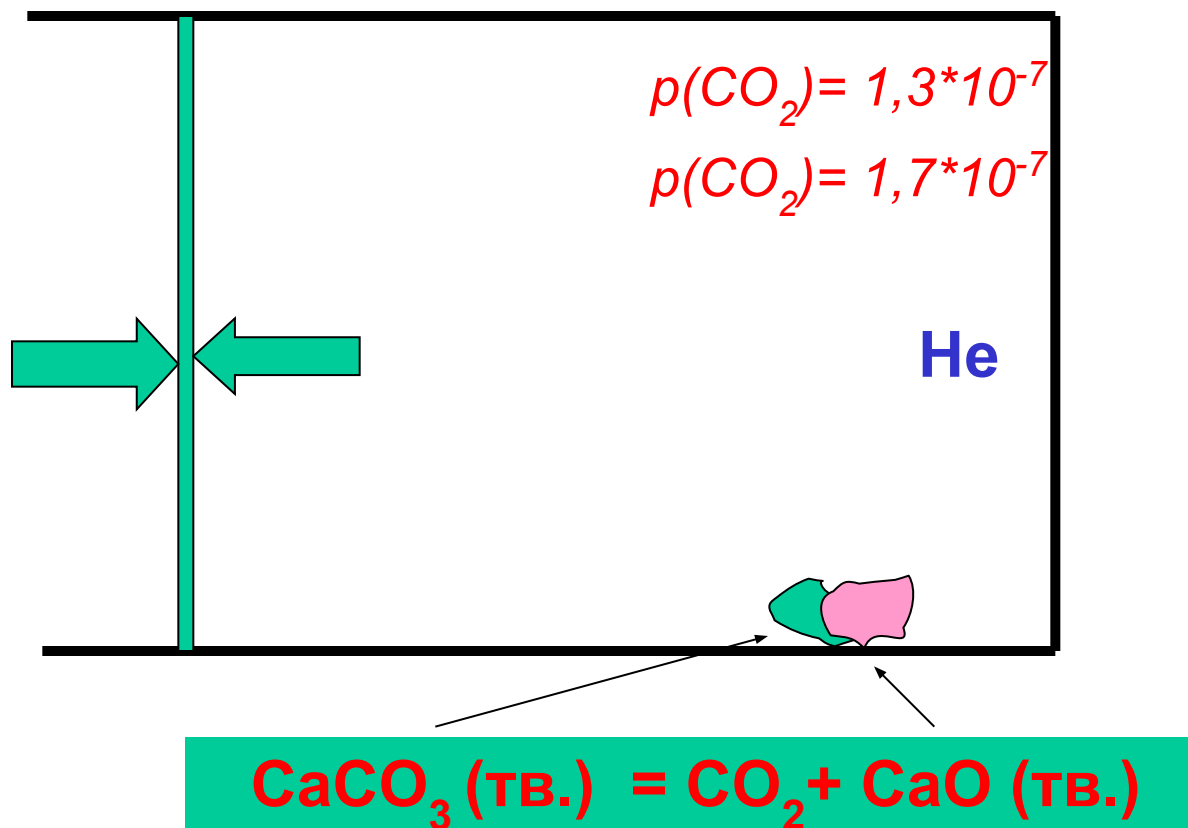
CaO и CaCO₃ образуют твердый раствор

$$\mu_{\text{CaO}} = \mu_{\text{CaO}}^0 + RT \ln a_{\text{CaO}}; \quad \mu_{\text{CaCO}_3} = \mu_{\text{CaCO}_3}^0 + RT \ln a_{\text{CaCO}_3}; \quad \mu_{\text{CO}_2} = \mu_{\text{CO}_2}^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{p_{\text{CO}_2} a_{\text{CaO}}}{a_{\text{CaCO}_3} p^0} = \left(\mu_{\text{CaO}}^0 + \mu_{\text{CO}_2}^0 - \mu_{\text{CaCO}_3}^0 \right) + RT \ln \frac{a_{\text{CaO}} p_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3} p^0} \leq 0$$

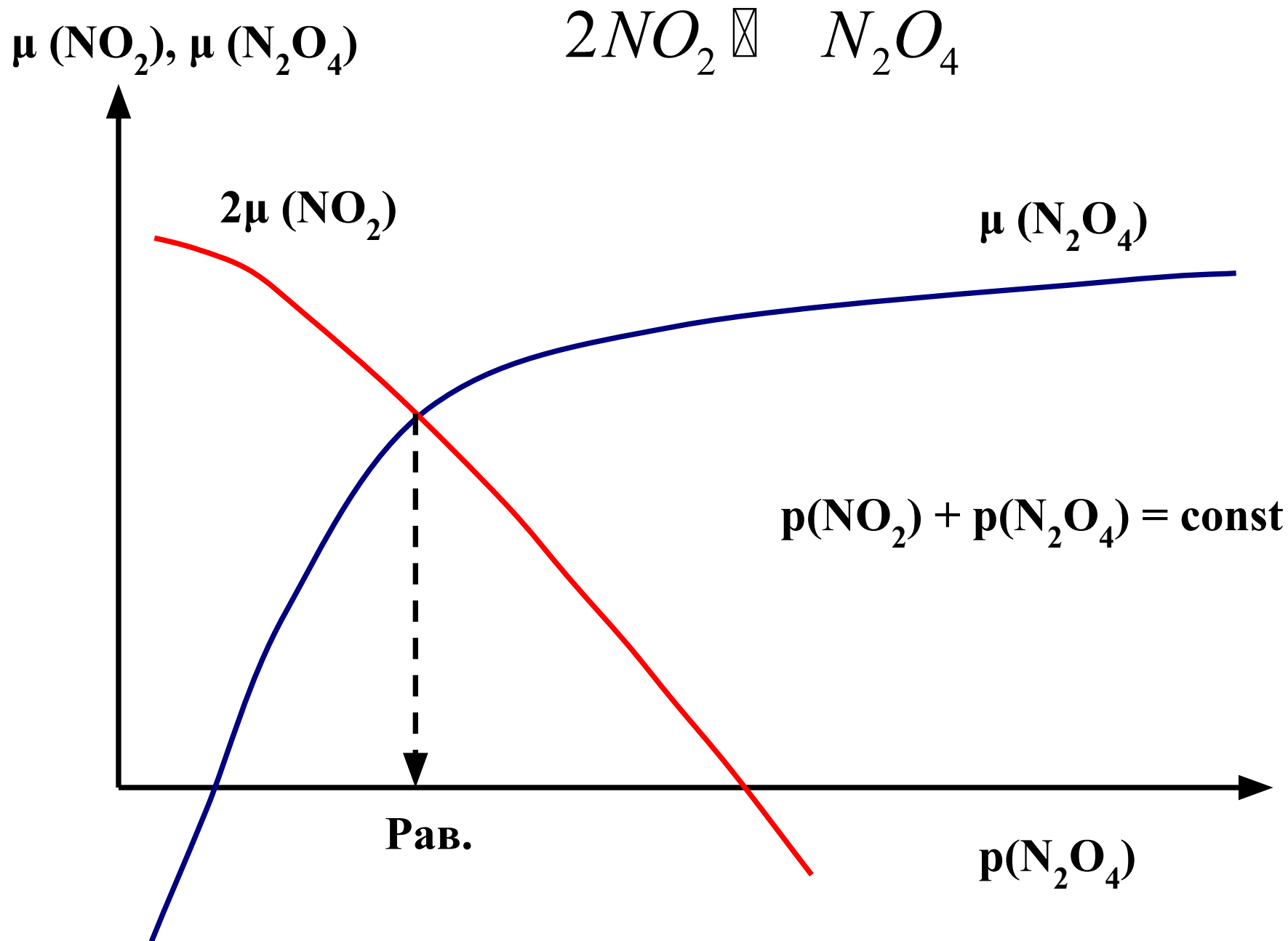
$$e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}} = Q_{\text{рав.}} = K = \frac{a_{\text{CaO}} p_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3} p^0}$$

$$p_{\text{внеш}} = p_{\text{внут}} = p_{\text{инерт}} \quad (1-1000 \text{ бар})$$
$$p_{\text{инерт}} \gg p_{\text{CO}_2}, \quad T = 1000 \text{ К}$$

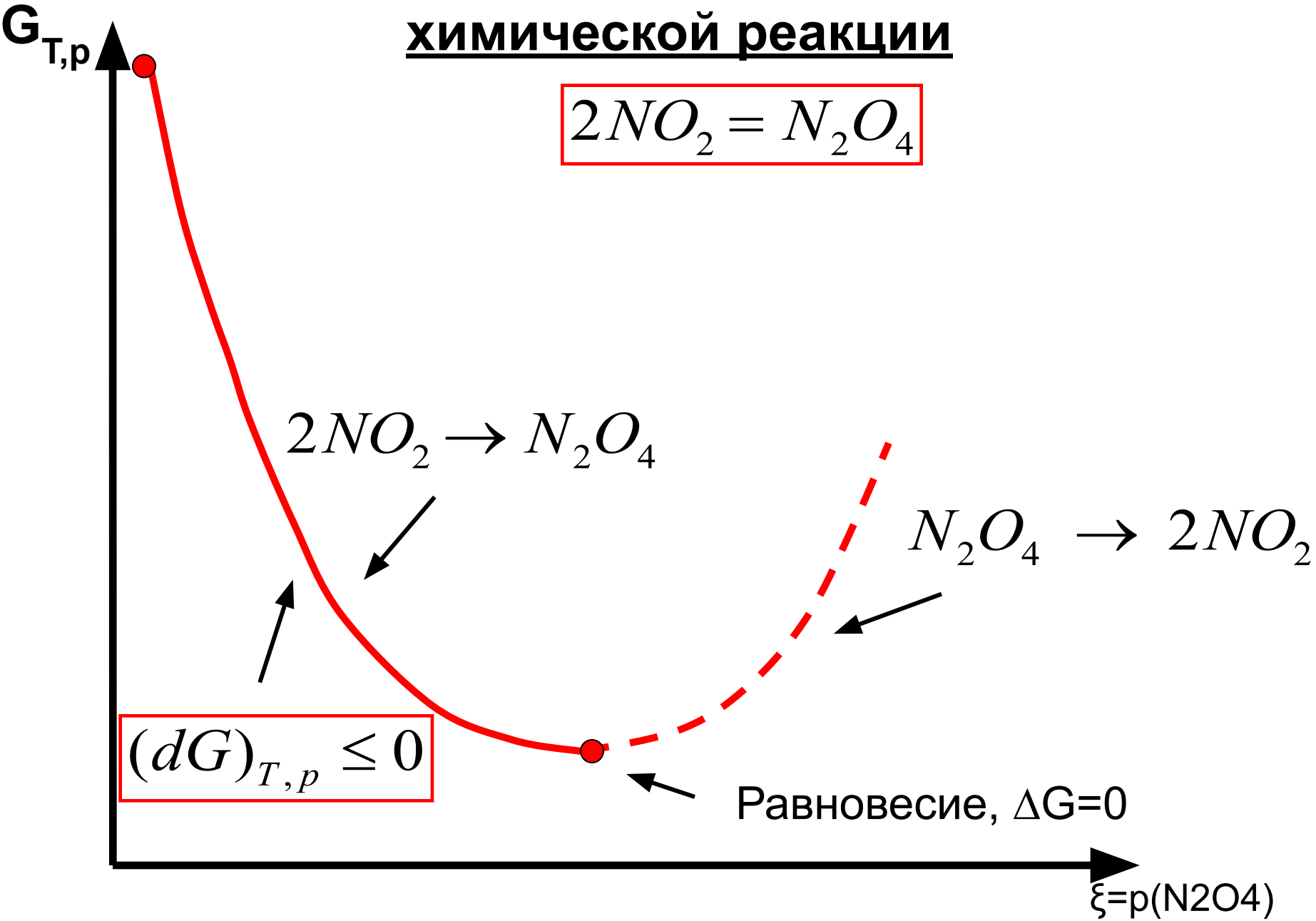
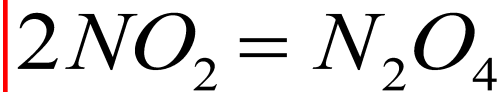


Гетерогенные равновесия.
Минимум или минимальное значение ?

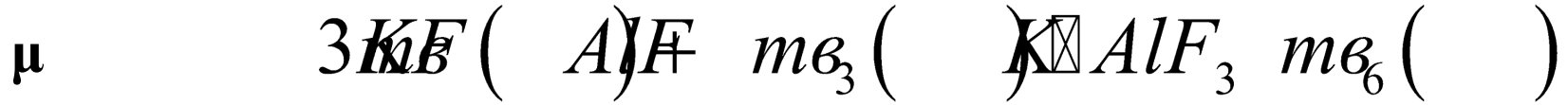
Достижение равновесия в химической реакции



Самопроизвольное течение
химической реакции



Достижение равновесия в гетерогенной реакции



$$3\mu (\text{KF}) + \mu (\text{AlF}_3) = 3\mu^0 (\text{KF}) + \mu^0 (\text{AlF}_3)$$

$$\mu (\text{K}_3\text{AlF}_6) = \mu^0 (\text{K}_3\text{AlF}_6)$$

$T, p_{\text{общ.}} = \text{const}$

$n (\text{K}_3\text{AlF}_6)$

Достижение равновесия в гетерогенной реакции

G

T,p

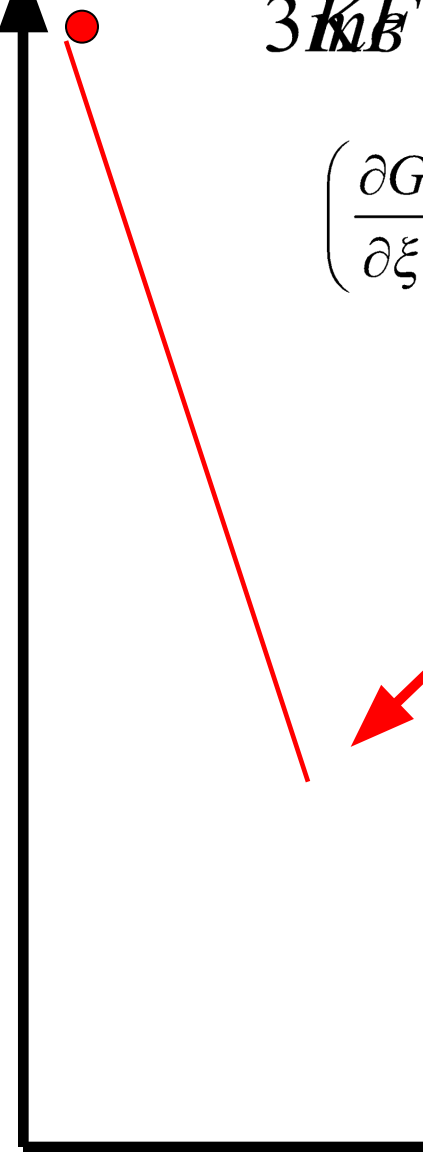


$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \Delta G = \Delta G^0 = \left(3\mu_{KF_3}^0 + \mu_{AlF_3}^0 - \mu_{K_3AlF_6}^0 \right) < 0$$

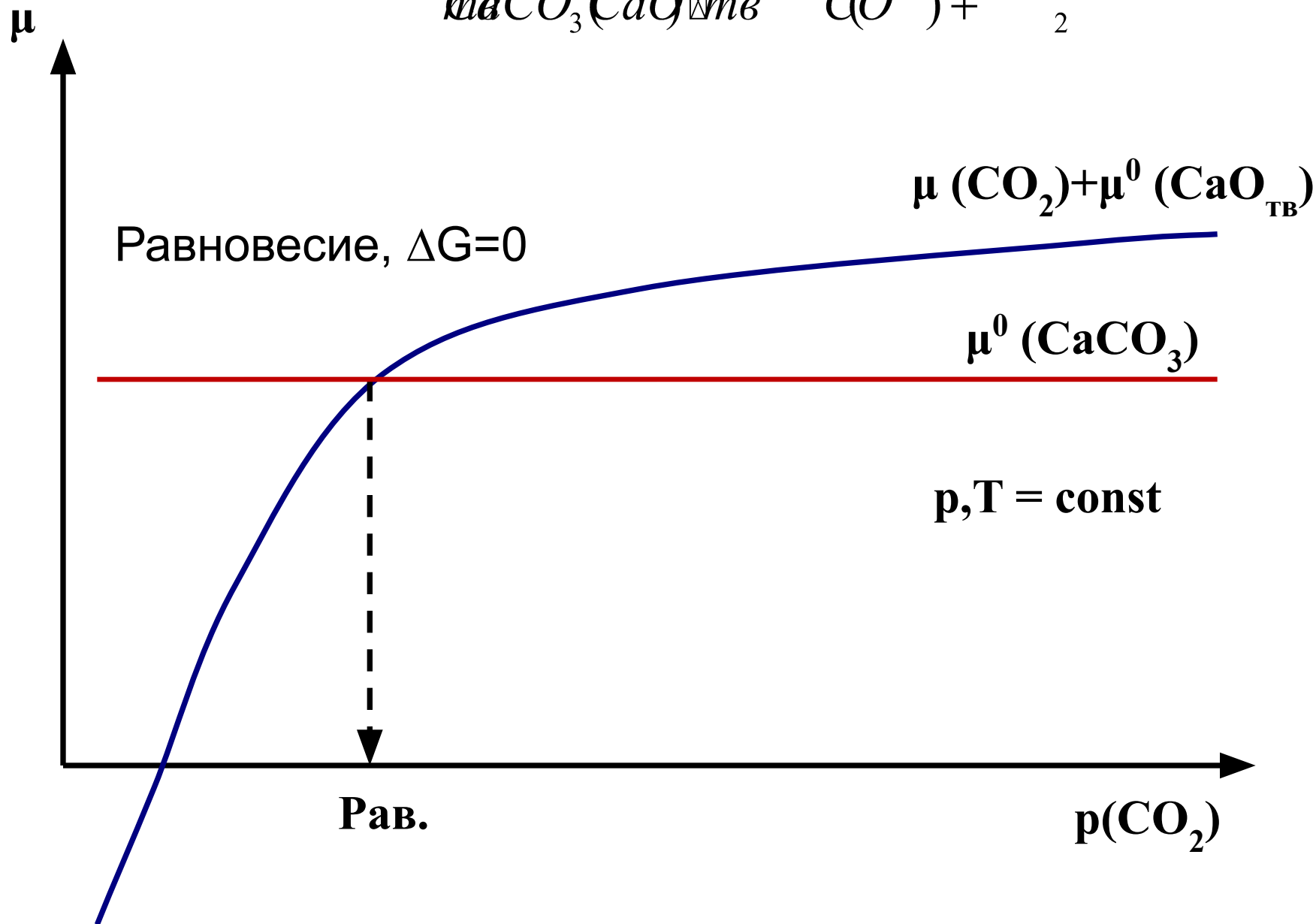
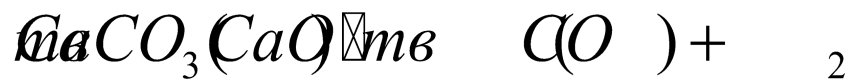
Q = 1

минимальное значение G, не минимум! ΔG ≠ 0

ξ = n_{AlF3}



Достижение равновесия в химической реакции



Самопроизвольное течение химической реакции

