

# Условия фазового и химического равновесия.

*Фаза* - совокупность однородных частей системы

Фазы бывают **однокомпонентные** и **многокомпонентные**

Многокомпонентные системы могут быть **однофазные** или *гомогенные*  
**многофазные** или *гетерогенные*

Фазовое равновесие подразумевает одновременное сосуществование двух или более фаз

Условия фазового равновесия

$$dS(U) = \sum_n dS_n(U_n) = 0, \quad \text{при} \quad U = \sum_n U_n = \text{const}. \quad (1.7)$$

Пусть две многокомпонентные фазы, составляют замкнутую систему, для которой

$$dU^I = -dU^{II}, \quad dV^I = -dV^{II} \quad \text{и} \quad dn_i^I = dn_i^{II} \quad (i = 1, 2, \dots, K)$$

закон сохранения энергии

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (1.15)$$

## дифференциал суммарной энтропии замкнутой системы

$$dS = dS^I + dS^{II} = \left( \frac{1}{T^I} + \frac{1}{T^{II}} \right) dU^I + \left( \frac{P^I}{T^I} + \frac{P^{II}}{T^{II}} \right) dV^I + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\mu_i^I}{T^I} + \frac{\mu_i^{II}}{T^{II}} \right) dn_i^I = 0$$

Из-за произвольности независимых приращений  $dU$ ,  $dV$ ,  $dn$  обращение  $dS$  в нуль возможно лишь при равенстве нулю сомножителей при этих приращениях.

### условия фазового равновесия

$$T^I = T^{II} = \dots \equiv T = \text{const}, \quad (1.7)$$

$$P^I = P^{II} = \dots \equiv P = \text{const}, \quad (1.8)$$

$$\mu_1^I = \mu_1^{II} = \dots \equiv \mu_1 = \text{const},$$

$$\mu_2^I = \mu_2^{II} = \dots \equiv \mu_2 = \text{const}, \quad (1.9)$$

.....

$$\mu_K^I = \mu_K^{II} = \dots \equiv \mu_K = \text{const},$$

**Химическое равновесие** подразумевает равновесие химических реакций в системах с активными компонентами

*гомогенные* реакции – протекают в одной фазе

*гетерогенные* реакции - участники реакции в разных фазах

Для обратимой химической реакции равновесие имеет динамический характер

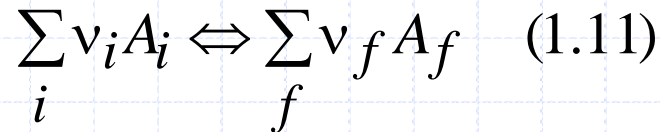
условие химического равновесия, обеспечивающее неизменный состав сосуществующих многокомпонентных фаз при протекании гомогенных или гетерогенных химических реакций.

$$dG = \mu_{i1} dn_{i1} + \mu_{i2} dn_{i2} = (\mu_{i1} - \mu_{i2}) dn_{i1} = -(\mu_{i1} - \mu_{i2}) dn_{i2}$$

системы с химическими реакциями следует описывать с помощью свободной энергии Гиббса

$$G = \sum \mu_i n_i \quad (1.10)$$

**Пусть в системе протекает обратимая химическая реакция**



$A_i$  и  $A_f$  – реагенты со своими стехиометрическими коэффициентами  $\nu_i$  и  $\nu_f$

*Изобарным потенциалом* химической реакции называется изменение  $\Delta G$  свободной энергии системы, происходящее при одном пробеге реакции слева направо.

Если в исходном состоянии было  $n_i$  молей начальных компонентов  $A_i$  и  $n_f$  молей конечных компонентов  $A_f$ , то свободная энергия Гиббса для системы в исходном состоянии равняется

$$G_0 = \sum_i \mu_i n_i + \sum_f \mu_f n_f \quad \sum_i \nu_i A_i \Leftrightarrow \sum_f \nu_f A_f \quad (1.11)$$

Поскольку для реакции (1.11) за один пробег слева направо исчезает  $n_i$  молей компонента  $A_i$  и возникает  $n_f$  - молей компонента  $A_f$ , то свободная энергия Гиббса в результате такого пробега принимает значение

$$G = \sum_i (n_i - \nu_i) \mu_i + \sum_f (n_f + \nu_f) \mu_f \quad (1.12)$$

Отсюда для обобщенной химической реакции

$$\Delta G = G - G_0 = \sum_f \nu_f \mu_f + \sum_i \nu_i \mu_i \quad (1.13)$$

Тогда общее требование  $\Delta G = 0$  дает условие химического равновесия

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_f \nu_f \mu_f \quad (1.14)$$

В практике термодинамических расчетов вместо условия химического равновесия в форме (1.14) часто используют **закон действия масс**

### Закон действия масс и константы химического равновесия

Пусть в системе протекает реакция:  $\sum_i \nu_i A_i \rightleftharpoons \sum_f \nu_f A_f$ ,

**В приближении идеальности газов для химического потенциала имеем**

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i.$$

$\mu_i^0$  - химический потенциал газа в стандартном состоянии

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i.$$

Подставляя это выражение в

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_f \nu_f \mu_f$$

$$\sum_f \nu_f \ln p_f - \sum_i \nu_i \ln p_i = -\frac{1}{RT} \left[ \sum_f \nu_f \mu_f^0(T) - \sum_i \nu_i \mu_i^0(T) \right] \equiv f(T)$$

**правая часть зависит только от температуры.**

Заменяя в левой части сумму логарифмов логарифмом произведения и вводя новую функцию температуры  $K_p(T) = \exp[f(T)]$ , получаем:

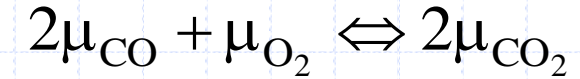
$$\frac{\prod_f p_f^{\nu_f}}{\prod_i p_i^{\nu_i}} = K_p(T)$$

**Это уравнение выражает закон действия масс. Величина  $K_p(T)$ , которая зависит только от температуры и нечувствительна к суммарному давлению  $P$  и парциальным давлениям компонентов в исходной смеси, называется константой химического равновесия.**





общее условие химического равновесия:



закон действия масс:

$$\frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{O}_2}} = K_p(T)$$

Закон действия масс можно записать через мольно-объемные концентрации:

$$\frac{\prod_f c_f^{\nu_f}}{\prod_i c_i^{\nu_i}} = K_c(T).$$

Наряду с мольной концентрацией  $c_i$ , состав часто характеризуют мольными долями  $x_i$ , равными числу молей  $i$ -го компонента в одном моле раствора:

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{c_i}{c}$$

закон действия масс принимает вид

$$\frac{\prod_f x_f^{\nu_f}}{\prod_i x_i^{\nu_i}} = K_x(T),$$

## Гетерогенные химические реакции

Для реакций между конденсированной смешанной фазой, содержащей твердые и жидкие растворы, характеризуемые активностями компонентов  $a_i = \gamma_i x_i$  и газовой фазой, которую по-прежнему считаем идеальной

$$\sum_i \left( \nu_i^g A_i^g + \nu_i^c A_i^c \right) \Leftrightarrow \sum_f \left( \nu_f^g A_f^g + \nu_f^c A_f^c \right), \quad (2.34)$$

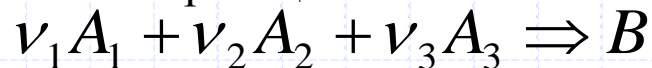
закон действия масс для реакции (2.34) записывается как

$$\frac{\prod_f p_f^{\nu_f^g} a_f^{\nu_f^c}}{\prod_i p_i^{\nu_i^g} a_i^{\nu_i^c}} = K_{pa}(T). \quad (2.35)$$

Уравнение (2.35) является наиболее общей формой записи закона действия масс.

## Закон действующих масс в химической кинетике. 1864 -1867 г.г.

Закон действующих масс в химической кинетике (основное уравнение кинетики) гласит, что скорость элементарной химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.



закон действующих масс может быть записан в виде *кинетического уравнения* вида:

$$v = k C_{A_1}^{\nu_1} C_{A_2}^{\nu_2} C_{A_3}^{\nu_3}$$

где  $v$  – скорость химической реакции,  $k$  - константа скорости реакции

## Закон действующих масс в химической термодинамике. 1885 г.

В химической термодинамике закон действующих масс связывает между собой равновесные активности исходных веществ и продуктов реакции:

$$K_a = \prod_{i=1}^n a_i^{\nu_i}$$

$a_i$  - активность веществ,  $\nu_i$  – стехиометрический коэффициент,  $K_a$  - константа химического равновесия.

Пример: для стандартной реакции  $aA + bB \Leftrightarrow cC + dD$

константа химического равновесия определяется по формуле

$$K_c = \frac{c^c(C) \cdot c^d(D)}{c^a(A) \cdot c^b(B)} = \frac{k_1}{k_2}$$

где  $k_1$  и  $k_2$  - константы скоростей прямой и обратной реакций соответственно.

Константа равновесия имеет большое теоретическое и практическое значение. По ее величине можно судить о полноте протекания реакции.

Для изобарно-изотермического процесса при  $\Delta G=0$  (термодинамическое условие химического равновесия) имеет место соотношение, известное как изотерма Вант-Гоффа:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad \text{откуда} \quad K_p = \exp(-\Delta G/RT)$$

По величине константы химического равновесия можно судить о полноте протекания реакции:

если  $K_p > 1$ , то равновесие смещается в сторону прямой реакции;

если  $K_p < 1$  – в сторону обратной;

если  $K_p = 1$  реакция находится в химическом равновесии.

### Смещение химического равновесия (принцип Ле Шателье).

**Равновесие можно сместить внешним воздействием, руководствуясь**

***принципом Ле Шателье:***

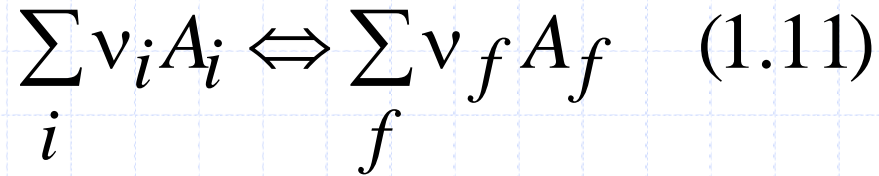
*если на систему находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие (изменить концентрацию, температуру, давление, внешнее электромагнитное поле), то в системе усиливаются процессы, направленные на компенсацию внешнего воздействия, т.е. равновесие смещается в сторону той реакции (прямой или обратной), которая ослабляет это воздействие.*

**Задание III.** Рассчитайте изменение константы скорости реакции, имеющей энергию активации  $E$  [кДж/моль], при увеличении температуры от  $T_1$  [К] до  $T_2$  [К]. Приведите пример.

### Правило фаз в твердых растворах

**Правило фаз** дает число *термодинамических степеней свободы*, понимаемое как число независимых параметров системы, включая температуру и давление, которые можно произвольно изменять без нарушения фазового и химического равновесия.

Пусть в системе из  $K$  компонентов присутствует  $\Phi$  фаз и протекает  $X$  химических реакций.



Равновесное состояние системы в целом характеризуется температурой  $T$ , давлением  $P$  и составом каждой из  $\Phi$  фаз.

Состав одной фазы, содержащей  $K$  компонентов, однозначно задается их концентрациями, выраженными в мольных долях

$$x_i = n_i / n \quad (1.15)$$

среди  $K$  компонентов лишь  $K - 1$  независимых величин, так как

$$\sum_i x_i = 1, \quad i = 1, 2, \dots, K.$$

Следовательно, общее число параметров, характеризующих состояние системы, равняется  $2 + (K-1)\Phi$ .

Эти параметры не являются полностью независимыми, так как на них наложены условия фазового равновесия (1.9)

.....

$$\mu_K^I = \mu_K^{II} = \dots \equiv \mu_K = \text{const}, \quad (1.9)$$

и химического равновесия

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_f \nu_f \mu_f$$

куда входят химические потенциалы  $\mu_i$  в свою очередь, зависящие от температуры, давления и состава фаз.



.....

$$\mu_K^I = \mu_K^{II} = \dots \equiv \mu_K = \text{const}, (1.9)$$

Число фазовых ограничений равняется числу равенств в выражениях (1.9): в каждой из  $K$  строк имеется  $\Phi - 1$  независимых равенств, так что общее их число равно  $(\Phi - 1)K$ .

Число химических ограничений типа (1.14) обычно равняется числу  $X$  химических реакций

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_f \nu_f \mu_f (1.14)$$

Таким образом, число термодинамических степеней свободы  $C$  равняется числу параметров системы, остающемуся от их общего числа  $2+(K-1)\Phi$  за вычетом  $(\Phi-1)K + X$  ограничений, накладываемых условиями фазового и химического равновесия, т.о.:

$$\begin{aligned} C &= 2 + (K - 1)\Phi - [(\Phi - 1)K + X] = \\ &= 2 + K - X - \Phi = 2 + K_f - \Phi \end{aligned} \quad (1.16)$$

Здесь  $K_f = K - X$

$$C = 2 + K_f - \Phi \quad (1.16)$$

По числу степеней свободы различают  
инвариантные ( $C = 0$ ),  
моновариантные ( $C = 1$ ),  
бивариантные ( $C = 2$ ),  
поливариантные ( $C > 2$ ) системы.

число равновесных фаз не может превышать числа независимых компонентов в системе больше, чем на два

$$\Phi \leq 2 + K_f$$

**Т.о., в системе, состоящей из  $K$  независимых компонент может находиться одновременно в равновесии не больше чем  $K+2$  фазы.**

**Это утверждения получило название - *правило фаз Гиббса.***

Если в технологическом процессе общее давление  $P$  поддерживается равным 1 атм, тогда правило фаз (1.16) принимает форму

$$C = 1 + K_f - \Phi, \quad (1.17)$$

в которой единица соответствует температуре как единственному внешнему параметру, используемому в дополнение к составу фаз для управления фазовыми и химическими превращениями в системе.