

где

$$A = \frac{e^3 N_0^2}{(DRT)^{3/2}} \left(\frac{2\pi}{1000} \right)^{1/2}, \quad B = \left(\frac{8\pi e^2 N_0^2}{1000 DRT} \right)^{1/2}. \quad (4.55b)$$

В случае разбавленных растворов в знаменателе выражения (4.53a) можно пренебречь величиной κa по сравнению с единицей. В этом случае (4.55a) можно заменить приближенным соотношением]

$$\ln \bar{\gamma} = -z_+ |z_-| A \sqrt{I}. \quad (4.56)$$

Аддитивность энергий для ионов. Величина $\Phi_{A^+v^+B^-}$ зависит от выбора начального состояния. В качестве такового можно взять, например, состояния чистых веществ А и В, положив

$$\Phi_{A^+v^+B^-}^0 = v^+ \Phi_{A^{z_+}} + v^- \Phi_{B^{z_-}}. \quad (4.57)$$

Через $\Phi^{A^{z_+}}$ и $\Phi^{B^{z_-}}$ обозначены известные свободные энергии образования 1 моль ионов A^{z_+} и B^{z_-} в растворе из чистых веществ. Эти величины определяются экспериментально. Предположение об аддитивности лежит в основе теории электролитической диссоциации Аррениуса. Однако поскольку ионы всегда появляются в виде пар, каждая из которых состоит из положительного и отрицательного ионов, общую аддитивную постоянную можно выбирать произвольным образом. Для удобства обычно полагают

$$\Phi_{H^+}(\text{вод.}) = 0. \quad (4.58)$$

§ 13. Химическое равновесие

Рассмотрим теперь равновесие в случае химической реакции



или

$$v_A A + v_B B + \dots + v_L L + v_M M + \dots = 0 \quad (4.59')$$

($v_A = -a, \quad v_B = -b, \dots, \quad v_L = l, \quad v_M = m, \dots$).

В дальнейшем будем предполагать, что p и T постоянны, как это часто имеет место при химических реакциях.

Термодинамический потенциал, энтальпия и энтропия реакции. Обозначим термодинамический потенциал Гиббса через $G(n_A, n_B, \dots, p, T)$. Будем рассматривать изменения числа молей каждого компонента

$$\delta n_A = v_A \delta \lambda, \quad \delta n_B = v_B \delta \lambda, \dots, \delta n_L = v_L \delta \lambda, \dots \quad (4.60)$$

Соответствующее изменение δG запишется в виде

$$\delta G = \sum_A \frac{\partial G}{\partial n_A} \delta n_A = \delta \lambda \sum_A v_A \bar{G}_A,$$

так что $\partial G/\partial \lambda = \Delta \bar{G}$,

$$\Delta \bar{G} = \sum_A \nu_A \bar{G}_A = -a\bar{G}_A - b\bar{G}_B + \dots + l\bar{G}_L + m\bar{G}_M + \dots \quad (4.61)$$

Здесь $\Delta \bar{G}$ — термодинамический потенциал реакции, а λ — коэффициент продвижения реакции¹⁾. Энтальпию реакции $\Delta \bar{H}$ и энтропию реакции $\Delta \bar{S}$ можно получить из $\Delta \bar{G}$ с помощью соотношений

$$\Delta \bar{G} = \Delta \bar{H} - T\Delta \bar{S}, \quad (4.62a)$$

$$\Delta \bar{H} = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\Delta \bar{G}}{T}, \quad \Delta \bar{S} = -\frac{\partial}{\partial T} \Delta \bar{G}. \quad (4.62b)$$

При $\Delta \bar{G} < 0$ реакция (4.59) идет спонтанно слева направо (пока не наступит подавления реакции).

Условие равновесия имеет вид $\delta G = 0$, или

$$\Delta \bar{G} = \sum \nu_A \bar{G}_A = 0. \quad (4.63)$$

Стандартный термодинамический потенциал реакции. Пусть $\bar{G}_A^0, \bar{G}_B^0, \dots$ — соответственно химические потенциалы чистых веществ А, В, ... при температуре T и нормальном давлении (обычно 1 атм). Тогда можно ввести следующие величины:

стандартный термодинамический потенциал реакции

$$\Delta \bar{G}^0 = \sum \nu_A \bar{G}_A^0; \quad (4.64a)$$

стандартная энтальпия реакции

$$\Delta \bar{H}^0 = \sum \nu_A \bar{H}_A^0 = T^2 \frac{\partial (\Delta \bar{G}^0/T)}{\partial T}; \quad (4.64b)$$

стандартная энтропия реакции

$$\Delta \bar{S}^0 = \sum \nu_A \bar{S}_A^0 = -\frac{\partial \Delta \bar{G}^0}{\partial T}. \quad (4.64в)$$

Закон действующих масс. Если реакция (4.59) протекает в газах, то

$$\Delta \bar{G} = \sum \nu_A [\bar{G}_A + RT \ln (p_A f_A)]$$

(f_A — фугативность²⁾).

1) Иногда эту величину называют также химической переменной или числом пробегов реакции. — Прим. ред.

2) Фугативность f_A — безразмерная величина [вводится аналогично величине ν_A в (4.21)]. Давление p_A выражено через нормальное давление p_0 . Точнее

$$\Delta \bar{G} = \sum \nu_A \left(\bar{G}_A^0 + RT \ln \frac{p_A f_A}{p_0} \right).$$

Теперь (4.63) можно переписать в виде

$$K \equiv \prod (p_A f_A)^{\nu_A} \equiv \frac{p_L^l p_M^m \cdots f_L^l f_M^m \cdots}{p_A^a p_B^b \cdots f_A^a f_B^b \cdots} = e^{-\Delta \bar{G}/RT}. \quad (4.65)$$

Величина K называется *константой равновесия*. Если газ можно рассматривать как идеальный, имеем просто $f_A = f_B = \dots = 1$.

Аналогично в случае реакции в растворе условие (4.63) можно переписать в виде

$$K \equiv \prod a_A^{\nu_A} \equiv \frac{a_L^l a_M^m \cdots}{a_A^a a_B^b \cdots} = e^{-\Delta \bar{G}/RT}. \quad (4.66)$$

Пример. $1/2 \text{N}_2$ (газ) + $3/2 \text{H}_2$ (газ) = NH_3 (газ).

Если считать газы идеальными, то в соответствии с (4.65) имеем

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{N}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{3/2}} = \exp \left[-\frac{1}{RT} \left(\bar{G}_{\text{NH}_3} - \frac{1}{2} \bar{G}_{\text{N}_2} - \frac{3}{2} \bar{G}_{\text{H}_2} \right) \right].$$

§ 14. Термодинамика электрохимического элемента

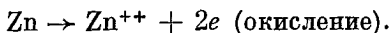
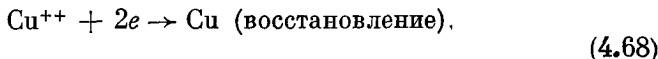
Электрохимический элемент. Если поместить в электролит (представляющий обычно жидкую, но иногда и твердую фазу) два металлических электрода, то между ними возникает электростатическая разность потенциалов.

Примеры

$\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4$ (вод.) $\mid \text{ZnSO}_4$ (вод.) $\mid \text{Zn}$ (элемент Даниэля). (4.67a)

Ag (тврд.), AgCl_2 (тврд.) $\mid \text{M}^+ \text{Cl}^-$ (вод.) $\mid \text{Hg}_2 \text{Cl}_2$ (тврд.), Hg (жидк.). (4.67b)

Если замкнуть внешнюю цепь элемента, то по проволоке от анода к катоду потекут электроны (e), причем, вообще говоря, будут происходить *восстановление* катода и *окисление* анода. Например,



В результате таких реакций на электродах в элементе происходит определенная суммарная реакция, которая сопровождается передачей во внешнюю цепь заряда q . В элементе Даниэля (фиг. 67) в соответствии с (4.68) происходит следующая реакция:

