

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

§ 101. Условие химического равновесия

Химическая реакция, протекающая в смеси реагирующих друг с другом веществ, приводит в конце концов к установлению состояния равновесия, в котором количество каждого из участвующих в реакции веществ больше уже не изменяется. Об этом случае термодинамического равновесия говорят как о *химическом равновесии*. Всякая химическая реакция протекает, вообще говоря, в обоих направлениях; до достижения равновесия одно из направлений реакции преобладает над другим, а при равновесии обе противоположные реакции протекают с такими скоростями, что общие числа частиц каждого из реагирующих веществ остаются неизменными. Предметом термодинамики в применении к химическим реакциям является изучение лишь химического равновесия, но не самого хода реакции, приводящего к этому равновесию.

Существенно, что состояние химического равновесия не зависит от того, каким образом (при каких условиях) происходила реакция¹⁾; оно зависит только от тех условий, в которых находится смесь реагирующих веществ в самом состоянии равновесия. Поэтому при выводе условия химического равновесия можно делать любые предположения о том, каким образом реакция протекала.

Прежде всего условимся о способе записи реакции. Химические реакции, как известно, записываются в виде символических равенств, которые имеют вид (если перенести все члены в одну сторону)

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \quad (101,1)$$

где A_i — химические символы реагирующих веществ, а коэффициенты ν_i — целые положительные или отрицательные числа. Например, для реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ или $2\text{H}_2 + \text{O}_2 - 2\text{H}_2\text{O} = 0$ коэффициенты $\nu_{\text{H}_2} = 2$, $\nu_{\text{O}_2} = 1$, $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = -2$.

Предположим, что реакция происходила при постоянных температуре и давлении. При таких процессах стремится к минимуму

¹⁾ В частности, оно не зависит от того, происходила ли реакция с участием катализатора или без него.

термодинамический потенциал системы. В равновесии, следовательно, потенциал Φ должен иметь наименьшее возможное (при заданных P и T) значение. Обозначим посредством N_1, N_2, \dots числа частиц различных участвующих в реакции веществ. Тогда необходимое условие минимальности Φ можно написать в виде равенства нулю полной производной от Φ (при заданных P и T) по одному из N_i , скажем по N_1 :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_1} + \frac{\partial \Phi}{\partial N_2} \frac{dN_2}{dN_1} + \frac{\partial \Phi}{\partial N_3} \frac{dN_3}{dN_1} + \dots = 0.$$

Изменения чисел N_i при реакции связаны друг с другом уравнением реакции: ясно, что если N_1 изменится на ν_1 , то каждое из остальных чисел N_i изменится на ν_i . Другими словами, можно написать $dN_i = \nu_i dN_1 / \nu_1$ или $dN_i / dN_1 = \nu_i / \nu_1$. Поэтому предыдущее равенство можно переписать в виде

$$\sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \frac{\nu_i}{\nu_1} = 0.$$

Наконец, подставляя $\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = \mu_i$ и сокращая на ν_1 , получим

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \quad (101,2)$$

Это и есть искомое условие химического равновесия. Для того чтобы записать его, надо в уравнении химической реакции заменить символы A_i соответствующими химическими потенциалами μ_i . В случаях, когда в смеси возможны несколько различных реакций, условием равновесия будет являться система нескольких уравнений типа (101,2). Каждое из уравнений составляется указанным способом на основании уравнений каждой из возможных реакций.

Отметим, что условие (101,2) сохраняет свой вид и в тех случаях, когда реагирующие вещества распределены в виде растворенных веществ в двух различных соприкасающихся фазах. Это обстоятельство следует из того, что в равновесии химические потенциалы каждого из веществ в обеих фазах равны друг другу в силу условий фазового равновесия.]

§ 102. Закон действующих масс

Применим полученное в предыдущем параграфе общее условие химического равновесия к реакциям, происходящим в газовой смеси, предполагая, что газ можно рассматривать как идеальный.

Химический потенциал каждого из газов в смеси равен (см. § 93)

$$\mu_i = T \ln P_i + \chi_i(T), \quad (102,1)$$