

термодинамический потенциал системы. В равновесии, следовательно, потенциал  $\Phi$  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  $\Phi$  можно написать в виде равенства нулю полной производной от  $\Phi$  (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  $v_1$ , то каждое из остальных чисел  $N_i$  изменится на  $v_i$ . Другими словами, можно написать  $dN_i = v_i dN_1 / v_1$  или  $dN_i / dN_1 = v_i / v_1$ . Поэтому предыдущее равенство можно переписать в виде

$$\sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \frac{v_i}{v_1} = 0.$$

Наконец, подставляя  $\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = \mu_i$  и сокращая на  $v_1$ , получим

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

Это и есть искомое условие химического равновесия. Для того чтобы записать его, надо в уравнении химической реакции заменить символы  $A_i$  соответствующими химическими потенциалами  $\mu_i$ . 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)

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

где  $P_i$  — парциальное давление  $i$ -го газа в смеси;  $P_i = c_i P$ . Здесь  $P$  — общее давление смеси, а  $c_i = N_i/N$  — концентрация данного газа, которую мы определяем как отношение числа  $N_i$  молекул данного газа к полному числу  $N = \sum N_i$  молекул в смеси.

Теперь легко написать условие химического равновесия для реакций в газовой смеси. Подставляя (102,1) в (101,2), находим

$$\sum_i \nu_i \mu_i = T \sum_i \nu_i \ln P_{oi} + \sum_i \nu_i \chi_i = 0,$$

где  $P_{oi}$  — парциальные давления газов в состоянии химического равновесия. Вводя обозначение

$$K_p(T) = e^{-\frac{\sum \nu_i \chi_i}{T}}, \quad (102,2)$$

получаем отсюда

$$\prod_i P_{oi}^{\nu_i} = K_p(T). \quad (102,3)$$

Вместо  $P_{oi}$  можно подставить  $P c_{oi}$ , где  $c_{oi}$  — концентрация газов при химическом равновесии; тогда получим

$$\prod_i c_{oi}^{\nu_i} = P^{-\sum \nu_i} K_p(T) \equiv K_c(P, T). \quad (102,4)$$

Величина, стоящая справа в равенстве (102,3) или (102,4) есть функция только от температуры и давления и не зависит от начальных количеств реагирующих газов; эту величину называют *константой химического равновесия*, а закон, выражаемый формулами (102,3) или (102,4) — *законом действующих масс*.

Зависимость константы равновесия газовой реакции от давления полностью определяется множителем  $P^{-\sum \nu_i}$  в правой стороне равенства (102,4) (если же количества реагирующих веществ выражаются их парциальными давлениями, то константа равновесия вообще не зависит от давления). Установление же ее зависимости от температуры требует дальнейших предположений о свойствах газов.

Так, если газы обладают постоянными теплоемкостями, то сравнение выражения (102,1) с формулой (43,3) для термодинамического потенциала такого газа показывает, что функции  $\chi_i(T)$  имеют вид

$$\chi_i(T) = \varepsilon_{oi} - c_{pi} T \ln T - T \zeta_i, \quad (102,5)$$

где  $c_{pi}$  — теплоемкость, а  $\zeta_i$  — химическая постоянная газа. Подставляя это выражение в (102,2), получим следующую формулу для константы равновесия:

$$K_p(T) = e^{\sum \nu_i \zeta_i} T^{\sum c_{pi} \nu_i} e^{-\sum \nu_i \varepsilon_{oi}/T}. \quad (102,6)$$

Она зависит от температуры в основном по экспоненциальному закону.

Закон действующих масс справедлив также и для реакций между растворенными веществами, если только раствор можно считать слабым. Действительно, химический потенциал каждого из растворенных веществ имеет вид

$$\mu = T \ln c_i + \psi_i(P, T) \quad (102,7)$$

Концентрация  $c_i$  определяется здесь как отношение числа частиц данного растворенного вещества к числу частиц растворителя ( $c_i = n_i/N$ ). Подставляя (102,7) в условие равновесия (101,2), тем же способом найдем

$$\prod_i c_{oi}^{v_i} = K(P, T), \quad (102,8)$$

где константа равновесия

$$K(P, T) = \exp\left(-\frac{\sum v_i \psi_i}{T}\right). \quad (102,9)$$

В отличие от газовых реакций здесь зависимость константы равновесия от давления остается неопределенной.

Если, кроме газов или растворенных веществ, в реакции участвуют также и какие-нибудь вещества, находящиеся в чистой (т. е. не смешанной с другими веществами) конденсированной фазе, — например чистые твердые тела, — то условие равновесия снова приводит к закону действующих масс. При этом, однако, поскольку химический потенциал чистых фаз зависит только от давления и температуры, то в левую часть уравнения этого закона не будут входить количества чистых фаз, т. е. надо писать произведение концентраций газов (или растворенных веществ) так, как будто бы твердых тел вообще нет. Наличие последних сказывается только на зависимости константы равновесия от давления и температуры.

Если в реакции участвуют только газы и твердые тела, то благодаря тому, что давление газов сравнительно мало, можно считать химический потенциал твердых тел не зависящим от давления, и зависимость константы равновесия от давления остается такой же, как в (102,4). При этом, конечно, сумма  $\sum v_i$  в показателе должна означать сумму коэффициентов в уравнении реакции только при газообразных веществах.

Наконец, закон действующих масс справедлив также и для таких реакций в слабых растворах, в которых участвует наряду с растворенными веществами также и растворитель. Действительно, при подстановке в условие химического равновесия в химическом потенциале растворителя могут быть опущены малые члены, содержащие концентрацию, после чего он сведется к ве-

личине, зависящей только от температуры и давления. Поэтому мы снова получим уравнение закона действующих масс, причем в его левую сторону снова войдут лишь концентрации растворенных реагирующих веществ, но не растворителя.

### Задачи

1. Найти степень диссоциации двухатомного газа при высоких температурах; молекула газа состоит из одинаковых атомов и в нормальном состоянии не имеет спина и орбитального момента.

Решение. Речь идет о реакции вида  $A_2 = 2A$ . Будем (в этой и следующей задачах) отмечать индексами 1 и 2 величины, относящиеся соответственно к атомарной ( $A$ ) и молекулярной ( $A_2$ ) компонентам смеси. Введем степень диссоциации как отношение  $\alpha = N_1/2N_0$  числа диссоциированных молекул  $N_1/2$  к полному числу молекул (которое было бы в недиссоциирующем газе)  $N_0 = N_2 + N_1/2$ . Согласно закону действующих масс (102,3) имеем

$$\frac{P_2}{P_1^2} = \frac{N_2(N_1 + N_2)}{PN_1^2} = \frac{1-\alpha^2}{4\alpha^2 P} = K_P(T), \quad (1)$$

откуда

$$\alpha = [1 + 4PK_P(T)]^{-1/2}.$$

Константа равновесия  $K_P$  получается подстановкой в (102,6) значений теплоемкостей:  $c_{p1} = 5/2$ ,  $c_{p2} = 9/2$  и химических постоянных:

$$\zeta_1 = \ln \left[ g_1 \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right], \quad \zeta_2 = \ln \left[ \frac{I}{\hbar^2 \omega} \left( \frac{m}{\pi} \right)^{3/2} \right]$$

(см. (45,4), (46,4), (49,8)), где  $m$  — масса атома  $A$ ,  $g_1$  — статистический вес нормального состояния атома  $A$  (при достаточно высоких температурах  $g_1 = (2S+1)(2L+1)$ , где  $S$ ,  $L$  — спин и орбитальный момент атома<sup>1)</sup>). В результате найдем

$$K_P(T) = \frac{8I\pi^{3/2}}{g_1^2 \omega m^{3/2} T^{1/2}} e^{\varepsilon_0/T}, \quad (2)$$

где  $\varepsilon_0 = 2\varepsilon_{01} - \varepsilon_{02}$  есть энергия диссоциации молекулы.

2. Для того же диссоциирующего двухатомного газа определить теплоемкость.

Решение. Вычисляем энтропию газа как сумму

$$\begin{aligned} S &= N_1 \left( c_{p1} + \frac{\varepsilon_{01} - \mu_1}{T} \right) + N_2 \left( c_{p2} + \frac{\varepsilon_{02} - \mu_2}{T} \right) = \\ &= N_1 \left( c_{p1} + \frac{\varepsilon_{01}}{T} \right) + N_2 \left( c_{p2} + \frac{\varepsilon_{02}}{T} \right) - (N_1 + 2N_2) \frac{\mu_1}{T} \end{aligned}$$

(энтропия каждой из компонент выражена через ее химический потенциал согласно (43,6) и (43,3), после чего использовано уравнение равновесия  $\mu_2 = 2\mu_1$ ). Выразив  $N_1$  и  $N_2$  через  $N_0$  и  $\alpha$ , написав химический потенциал в виде

$$\mu_1 = \varepsilon_{01} + T \ln P_1 - c_{p1} T \ln T - \zeta_1 T, \quad P_1 = \frac{2\alpha}{1+\alpha} P$$

и подставив значения  $c_{p1}$  и  $c_{p2}$ , получим

$$S = N_0 \left[ -\frac{1-\alpha}{T} \varepsilon_0 + 5 \ln T + \frac{\alpha}{2} - 2 \ln \frac{\alpha}{1+\alpha} + \text{const} \right], \quad (3)$$

<sup>1)</sup> Ср. примечание на стр. 342.

где снова введена энергия диссоциации  $\varepsilon_0$ , а  $\text{const}$  — не зависящие от температуры члены, не влияющие на искомую теплоемкость  $C_p = T(\partial S/\partial T)_p$ . Из (1) вычисляем производную

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_p = -\frac{(1-\alpha^2)\alpha}{2} \frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{(1-\alpha^2)\alpha}{2T} \left(\frac{\varepsilon_0}{T} + \frac{1}{2}\right)$$

( $K_p$  из (2)). Дифференцируя теперь энтропию (3), получим окончательно

$$C_p = \frac{N_0}{2} \left[ 9 + \alpha + \alpha(1-\alpha^2) \left(\frac{\varepsilon_0}{T} + \frac{1}{2}\right)^2 \right].$$

3. Определить зависимость концентрации водорода, растворяющегося в металле в виде атомов H, от давления газа  $H_2$  над металлом.

Решение. Рассматривая процесс как химическую реакцию  $H_2 = 2H$ , пишем условие равновесия в виде  $\mu_{H_2} = 2\mu_H$ ;  $\mu_{H_2}$  пишем как химический потенциал идеального газа:  $\mu_{H_2} = T \ln P + \chi(T)$ , а  $\mu_H$  — как химический потенциал растворенного вещества в растворе:  $\mu_H = T \ln c + \psi$ . Имея в виду, что  $\psi$  слабо зависит от давления (ср. § 99), находим, что

$$c = \text{const} \cdot \sqrt{P}.$$

### § 103. Теплота реакции

Химическая реакция сопровождается поглощением или выделением тепла. В первом случае говорят об *эндотермической*, а во втором — об *экзотермической* реакции. Ясно, что если какая-либо реакция экзотермична, то обратная ей реакция эндотермична, и наоборот.

Тепловой эффект реакции зависит от условий, в которых она происходит. Поэтому, например, надо различать тепловые эффекты реакции, происходящей при постоянном объеме или при постоянном давлении (эта разница, впрочем, обычно относительно незначительна).

Как и при вычислении теплоты растворения (§ 91), определим сначала максимальную работу, которая может быть получена за счет химической реакции.

Назовем «элементарной» реакцию между одним набором молекул, определяемым уравнением реакции, и вычислим изменение термодинамического потенциала смеси реагирующих веществ при протекании некоторого малого числа  $\delta n$  элементарных реакций; при этом предполагаем, что реакция происходит при постоянных температуре и давлении. Имеем

$$\delta \Phi = \sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \delta N_i = \sum_i \mu_i \delta N_i.$$

Изменение числа молекул  $i$ -го вещества при  $\delta n$  элементарных реакциях равно, очевидно,  $\delta N_i = -\nu_i \delta n$ . Таким образом,

$$\delta \Phi = -\delta n \sum_i \nu_i \mu_i. \quad (103,1)$$

Как и следовало, в равновесии  $\delta \Phi/\delta n$  обращается в нуль.