

где снова введена энергия диссоциации ε_0 , а 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 $\mu_{H_2} = 2\mu_H$; μ_{H_2} пишем как химический потенциал идеального газа: $\mu_{H_2} = T \ln P + \chi(T)$, а μ_H — как химический потенциал растворенного вещества в растворе: $\mu_H = T \ln c + \psi$. Имея в виду, что ψ 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 δn 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 δn 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.

Величина (103,1) представляет собой общее выражение для минимальной работы, которая должна быть затрачена для проведения δn элементарных реакций. Она же есть максимальная работа, которую можно получить за счет того же числа реакций, протекающих в обратном направлении.

Предположим сначала, что реакция происходит между газами. Пользуясь выражением (102,1) для μ_i , находим

$$\delta\Phi = -\delta n \left(T \sum_i \nu_i \ln P_i + \sum_i \nu_i \chi_i \right),$$

или, вводя константу равновесия:

$$\delta\Phi = T\delta n \left[-\sum \nu_i \ln P_i + \ln K_p(T) \right] = T\delta n \left[-\sum \nu_i \ln c_i + \ln K_c(P, T) \right]. \quad (103,2)$$

Для реакций в растворах находим аналогично с помощью (102,7) и (102,9)

$$\delta\Phi = T\delta n \left[-\sum_i \nu_i \ln c_i + \ln K(P, T) \right]. \quad (103,3)$$

Знак величины $\delta\Phi$ определяет направление, в котором идет реакция: поскольку Φ стремится к минимуму, то при $\delta\Phi < 0$ реакция протекает в прямом направлении (т. е. «слева направо» в уравнении химической реакции), а если $\delta\Phi > 0$, то это значит, что в данной смеси реакция идет в действительности в обратном направлении. Отметим, впрочем, что направление реакции можно усмотреть также и непосредственно из закона действующих масс: составляем для данной смеси произведение $\prod P_i^{\nu_i}$ и сравниваем со значением константы равновесия данной реакции; если, например, окажется, что $\prod P_i^{\nu_i} > K_p$, то это значит, что реакция будет идти в прямом направлении — так, чтобы уменьшались парциальные давления исходных веществ (входящих в уравнение реакции с положительными ν_i) и увеличивались давления продуктов реакции (для которых $\nu_i < 0$).

Теперь можно определить и количество поглощаемого (или выделяемого — в зависимости от знака) тепла, опять-таки при δn элементарных реакциях. Согласно формуле (91,4) это тепло δQ_p для реакций при постоянных температуре и давлении равно

$$\delta Q_p = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\delta\Phi}{T} \right)_p.$$

Для реакций между газами получаем, подставляя (103,2),

$$\delta Q_p = -T^2 \delta n \frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial T}. \quad (103,4)$$

Аналогично для растворов

$$\delta Q_p = -T^2 \delta n \frac{\partial \ln K(P, T)}{\partial T}. \quad (103,5)$$

Заметим, что δQ_p просто пропорционально δn и не зависит от значений концентраций в данный момент; поэтому эти формулы применимы и для любого не малого δn .

Если $Q_p > 0$, т. е. реакция эндотермична, то $\partial \ln K / \partial T < 0$, т. е. константа равновесия падает с увеличением температуры. Напротив, для экзотермической реакции ($Q_p < 0$) константа равновесия растет вместе с температурой. С другой стороны, рост константы равновесия означает сдвиг химического равновесия в сторону обратного образования исходных веществ (реакция идет «справа налево») — так, чтобы увеличилось произведение $\prod c_{oi}^{\nu_i}$. Наоборот, уменьшение константы равновесия означает сдвиг равновесия в сторону образования продуктов реакции. Другими словами, можно сформулировать следующее правило: нагревание сдвигает равновесие в сторону процесса, идущего эндотермически, а охлаждение — в сторону экзотермического процесса. Это правило находится в полном согласии с принципом Ле-Шателье.

Для реакций между газами представляет интерес также и тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном объеме (и температуре). Эта величина δQ_v связана простым образом с теплом δQ_p . Действительно, количество поглощаемого тепла при процессе с постоянным объемом равно изменению энергии системы, между тем как δQ_p равно изменению тепловой функции. Поскольку $E = W - PV$, то ясно, что

$$\delta Q_v = \delta Q_p - \delta(PV)$$

или, подставляя $PV = T \sum N_i$ и $\delta N_i = -\nu_i \delta n$,

$$\delta Q_v = \delta Q_p + T \delta n \sum \nu_i. \quad (103,6)$$

Наконец, определим изменение объема смеси реагирующих веществ в результате реакции, протекающей при постоянном давлении (и температуре). Для газов этот вопрос тривиален:

$$\delta V = \frac{T}{P} \delta N = -\frac{T}{P} \delta n \sum \nu_i. \quad (103,7)$$

В частности, реакции, не меняющие общего числа частиц ($\sum \nu_i = 0$), идут без изменения объема.

Для реакций же в слабых растворах пользуемся формулой

$V = \frac{\partial}{\partial P} \delta \Phi$ и, подставляя (103,3), получаем

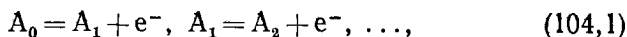
$$\delta V = T \delta n \frac{\partial \ln K(P, T)}{\partial P}. \quad (103,8)$$

Таким образом, изменение объема при реакции связано с зависимостью константы равновесия от давления. Аналогично сказанному выше по поводу зависимости от температуры легко заключить, что увеличение давления способствует реакциям, протекающим с уменьшением объема (т. е. сдвигает в соответствующую сторону положение равновесия), а уменьшение давления — реакциям, приводящим к увеличению объема, — снова в полном согласии с принципом Ле-Шателье.

§ 104. Ионизационное равновесие

При достаточно высоких температурах столкновения частиц газа могут сопровождаться их ионизацией. Наличие этой *тепловой ионизации* приводит к установлению равновесия, при котором определенные доли полного числа частиц газа находятся на различных ступенях ионизации. Рассмотрим тепловую ионизацию одноатомного газа; этот случай представляет наибольший интерес, так как к моменту наступления тепловой ионизации химические соединения обычно уже полностью диссоциированы.

С термодинамической точки зрения ионизационное равновесие есть частный случай химического равновесия, соответствующий одновременно происходящим «реакциям ионизации», которые можно записать в виде



где символ A_0 обозначает нейтральный атом, A_1, A_2, \dots — одно-, двух- и т. д. кратно ионизованные атомы, e^- — электрон. В применении к этим реакциям закон действующих масс приводит к системе уравнений

$$\frac{c_{n-1}}{c_n c} = PK_p^{(n)}(T) \quad (n = 1, 2, \dots), \quad (104,2)$$

где c_0 — концентрация нейтральных атомов, c_1, c_2, \dots — концентрации ионов различной кратности, c — концентрация электронов (каждая из этих концентраций определяется как отношение числа частиц данного рода к полному числу частиц, в том числе электронов). К этим уравнениям должно быть присоединено уравнение, выражающее электрическую нейтральность газа в целом:

$$c = c_1 + 2c_2 + 3c_3 + \dots \quad (104,3)$$

Система уравнений (104,2—3) определяет концентрации различных ионов при ионизационном равновесии.

Константы равновесия $K_p^{(n)}$ могут быть без труда вычислены. Все газы, участвующие в реакциях (газы нейтральных атомов,