

## *Глава III*

# **ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКИХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ**

### **§ 30. Общие условия равновесия неоднородных систем**

Переходим к рассмотрению весьма широкого и своеобразного круга явлений — химических реакций и фазовых превращений.

Как мы уже отмечали, характерным для этих процессов является изменение массы веществ, входящих в состав системы. Обычно химические реакции и фазовые превращения происходят в системе, изолированной от окружающей среды в отношении обмена веществом. Поэтому изменение массы веществ при химических реакциях и фазовых превращениях происходит за счет внутреннего перераспределения.

Опыт показывает, что эти процессы могут происходить в системе, изолированной от внешних воздействий, если предварительно она будет поставлена в необходимые для совершения процесса условия. Мы сталкиваемся, таким образом, с чрезвычайно интересной особенностью рассматриваемых явлений — они протекают без внешних воздействий, причиной происходящих процессов не является взаимодействие с внешними телами. Это положение противоречит ранее установленному пониманию процесса, как результата взаимодействия системы с окружающей средой.

Возникает естественный вопрос. Если взаимодействие отсутствует, а в системе происходят изменения, то что является причиной процесса, идущего в системе?

При решении этого вопроса будем исходить из следующих соображений. Если система изолирована и если

в момент отключения от окружающей среды она не находилась в состоянии равновесия, то, как это хорошо известно, в ней будут происходить процессы, направленные в сторону установления равновесия. Поэтому логично заключить, что система, в которой происходят химические реакции или фазовые превращения, является сама по себе **неравновесной**, и, следовательно, в термодинамическом смысле **неоднородной**. Таким образом, возможность химических реакций и фазовых превращений обусловлена внутренней неравновесностью самой системы. С точки зрения термодинамики это означает, что химические потенциалы в различных частях системы имеют неодинаковые значения.

Процессы, протекающие в неравновесных системах, непосредственно не могут быть исследованы методами термодинамики. Однако эту трудность оказывается возможным преодолеть на основе особого способа рассмотрения задачи.

Пусть имеется неравновесная, в нашем смысле, система, изолированная от внешней среды. Разделим ее мысленно на однородные области и пронумеруем их. Пусть таких областей будет  $r$ . Обозначим массы, химические потенциалы и внутренние энергии областей соответственно через

$$\begin{aligned} m_1, m_2, \dots, m_r, \\ \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_r, \\ U_1, U_2, \dots, U_r. \end{aligned}$$

Будем последовательно рассматривать каждую из этих областей в качестве системы. Все прочие области при этом включаются в окружающую среду.

Так как система неравновесна, то влияние прочих областей на данную, выступающую в роли системы, будет носить характер неравновесных воздействий. Поэтому, согласно (11.6), изменения внутренних энергий однородных областей можно представить в виде неравенств

$$\left. \begin{aligned} dU_1 &> \mu_1 dm_1, \\ dU_2 &> \mu_2 dm_2, \\ \dots &\dots \dots \dots \dots \\ \dots &\dots \dots \dots \dots \\ dU_r &> \mu_r dm_r. \end{aligned} \right\} \quad (30.1)$$

Просуммируем неравенства (30.1):

$$\sum_{i=1}^r dU_i > \sum_{i=1}^r \mu_i dm_i. \quad (30.2)$$

Можно превратить неравенство (30.2) в равенство, если добавить к его правой части слагаемые, соответствующие новым эффектам, возникающим за счет неравновесности.

Мы уже отметили в § 11, что в общем случае это не может быть выполнено, так как не всегда ясна природа этих новых эффектов. В случае химических и фазовых превращений этот вопрос решается однозначно: при нестатических химических реакциях и фазовых превращениях дополнительные эффекты в энергетическом отношении проявляются практически только в выделении тепла.

Если обозначить через  $dQ'$  количество теплоты, выделившееся в системе вследствие неравновесности процессов, а через  $dS'$  — соответствующее изменение энтропии системы, то

$$dQ' = TdS'. \quad (30.3)$$

Добавим это слагаемое к правой части (30.2). Получаем

$$\sum_{i=1}^r dU_i = \sum_{i=1}^r \mu_i dm_i + TdS'. \quad (30.4)$$

Так как мы рассматриваем систему изолированную, то изменение внутренней энергии всей системы должно быть равно нулю

$$dU = \sum_{i=1}^r dU_i = 0. \quad (30.5)$$

Следовательно, (30.4) примет вид

$$\sum_{i=1}^r \mu_i dm_i = -TdS'. \quad (30.6)$$

Так как  $T > 0$  всегда, а  $dS' > 0$  в силу неравновесности процесса, то

$$\sum_{i=1}^r \mu_i dm_i < 0. \quad (30.7)$$

Это неравенство справедливо во всех случаях, пока в системе протекает химическая реакция или фазовое превращение.

При установлении равновесия выделение теплоты в системе прекратится — правая часть (30.6) обратится в нуль. Отсюда вытекает условие равновесия

$$\sum_{i=1}^r \mu_i dm_i = 0. \quad (30.8)$$

Объединив (30.7) и (30.8), получаем

$$\sum_{i=1}^r \mu_i dm_i \leq 0. \quad (30.9)$$

Из (30.9) следует, что если в системе идет химическое или фазовое превращение, то алгебраическая сумма количеств воздействий, которыми обмениваются между собой различные однородные области, убывает и при достижении равновесия обращается в нуль.

Свяжем условие (30.9) с поведением характеристических функций при химических и фазовых превращениях.

С этой целью рассмотрим систему, равновесно взаимодействующую с окружающей средой. Условия взаимодействия (сопряжение системы с окружающей средой) примем наиболее общие (т. е. будем рассматривать смешанное сопряжение).

Пусть система имеет  $n$  степеней свободы. Согласно (13.18)

$$d\psi = dU - \sum_{k=1}^m P_k dx_k - \sum_{k=1}^m x_k dP_k. \quad (30.10)$$

. Согласно (9.8) изменение внутренней энергии системы за счет равновесного взаимодействия с окружающей средой равно

$$dU = \sum_{k=1}^n P_k dx_k.$$



вая буква латинского слова *reversibilis* — обратимый) и изменения за счет неравновесности процесса внутри системы  $dS'$ :

$$dS = dS_r + dS'. \quad (30.14)$$

Слагаемое, учитывающее равновесный теплообмен, может быть выделено из первой суммы правой части (30.13). Это будет член вида  $TdS_r$ .

Выделим в (30.13) все рассмотренные нами слагаемые, относящиеся к тепловому воздействию. Получим

$$d\psi = TdS_r + \sum_{k=2}^n P_k dx_k - TdS - \sum_{k=2}^m P_k dx_k - \\ - \sum_{k=1}^m x_k dP_k + \sum_{i=1}^r \mu_i dm_i + TdS'. \quad (30.15)$$

Учтем (30.14) и произведем приведение подобных членов, тогда

$$d\psi = \sum_{k=m+1}^n P_k dx_k - \sum_{k=1}^m x_k dP_k + \sum_{i=1}^r \mu_i dm_i. \quad (30.16)$$

По условиям сопряжения первые две суммы обращаются в нуль. Следовательно, всегда, при любом типе сопряжения должно быть

$$d\psi = \sum_{i=1}^r \mu_i dm_i. \quad (30.17)$$

Сопоставляя (30.17) и (30.9), находим

$$d\psi \leq 0. \quad (30.18)$$

Нами получен общий критерий, позволяющий судить об условиях равновесия и направлении процессов внутреннего перераспределения массы в системах.

Очевидно, что химические реакции и фазовые превращения, при определенных условиях сопряжения системы с окружающей средой, могут протекать только в направлении уменьшения соответствующей характеристической функции.

При достижении равновесия характеристическая функция приобретает некоторое предельное минимальное значение.

Если созданы такие условия, при которых характеристическая функция не может уменьшаться, то система находится в устойчивом состоянии, и, соответственно, процессы перераспределения массы делаются невозможными.

Таким образом, исследуя поведение характеристических функций, можно судить о возможности или невозможности возникновения химических реакций и фазовых превращений о направлении этих процессов и условиях равновесия.

Метод характеристических функций, предложенный в свое время Гиббсом, в настоящее время представляет собой мощное орудие исследования, используемое физиками и химиками.

### § 31. Условия химического равновесия

Привлечем общие условия равновесия неоднородных систем (30.9) для того, чтобы установить условия химического равновесия.

Введем понятие *компонента* системы. Компонент системы — это химическое вещество, содержание которого в системе не зависит от наличия прочих химических веществ. Поясним это понятие на примере.

Пусть имеется раствор  $\text{CuSO}_4$  в воде. В состав системы входит вода, медный купорос, ионы меди и ионы  $\text{SO}_4$ . Таким образом, в системе находится четыре различных вещества. Однако содержание ионов  $\text{Cu}$  и  $\text{SO}_4$  в растворе существенно зависит от концентрации раствора, т. е. от содержания  $\text{CuSO}_4$  в нем. Поэтому компонентов в системе будет всегда два, а не четыре.

Рассмотрим систему, совершившую химическую реакцию и пришедшую в состояние равновесия. Пусть в состав системы входит  $r$  компонентов. Придадим выражению (30.9) более удобный для практического использования вид. Для этого зададим массы компонентов в молях:

$$n_1, n_2, \dots, n_r.$$

Тогда условие (30.9) можно переписать в виде

$$\sum_{i=1}^r \mu_i dn_i = 0. \quad (31.1)$$