

Нужно отметить, что изменения числа молей — величины dn_i в выражении (31.1) — не независимы. Их изменения связаны между собой отношениями, вытекающими из уравнения реакции.

Получим эти соотношения на примере какой-нибудь химической реакции, а полученные результаты обобщим. Рассмотрим реакцию получения воды из водорода и кислорода



Напомним, что числовые коэффициенты перед символами химических веществ в уравнении реакции называются стехиометрическими коэффициентами. Условимся обозначить их буквой ν .

Стехиометрические коэффициенты отрицательны для исходных веществ и положительны для продуктов реакции. В нашем примере

$$\nu_{\text{H}_2} = -2; \nu_{\text{O}_2} = -1; \nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2.$$

Изменение числа молей dn_1, dn_2, \dots, dn_r связано со стехиометрическими коэффициентами равенствами

$$dn_i = \nu_i d\lambda, \quad (31.3)$$

где λ — грамм-эквивалент вещества (химический эквивалент). Подставив (31.3) в уравнение (31.1), получим

$$\sum_{i=1}^r \nu_i \mu_i = 0. \quad (31.4)$$

Уравнение (31.4) представляет собой удобную форму условия химического равновесия.

Итак, в условиях химического равновесия алгебраическая сумма произведений химического потенциала компонента на его стехиометрический коэффициент равна нулю.

§ 32. Закон действующих масс и его анализ

Воспользуемся условием химического равновесия для вывода одного из законов химии — закона действующих масс.

Закон действующих масс устанавливает зависимость между концентрациями химических компонентов в усло-

виях химического равновесия при заданных внешних условиях.

Применим закон действующих масс к рассмотрению химического равновесия идеальных газовых систем — в этом простейшем случае расчеты могут быть доведены до конца.

Пусть имеется r идеальных газов, химически реагирующих между собой. Состав такой системы задаем в молях:

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

Привлечем условия химического равновесия (31.4)

$$\sum_{i=1}^r \mu_i \nu_i = 0.$$

Химические потенциалы могут быть определены из (30.17) как

$$\mu_i = \left(\frac{\partial \psi}{\partial n_i} \right)_{n_{inv}},$$

где ψ — соответствующая (по условиям сопряжения) характеристическая функция; индекс n_{inv} означает, что производная берется в предположении неизменяемости всех прочих (за исключением n_i) величин n .

Наиболее часто химические реакции протекают в условиях постоянства давления и температуры ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$). В этом случае характеристической функцией является изобарно-изотермический потенциал Φ :

$$\psi_{pT} = \Phi.$$

Поэтому

$$\mu_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{n_{inv}}. \quad (32.1)$$

Найдем выражение для функции Φ . Имеем

$$\Phi = U - TS + pV. \quad (32.2)$$

Так как смесь находится в равновесии при фиксированных p и T , полный объем системы V с учетом закона Авогадро определяется как

$$V = v \sum_{i=1}^r n_i, \quad (32.3)$$

где v — объем одного моля газа при данных p и T .

Внутренняя энергия системы может быть представлена в виде

$$U = \sum_{i=1}^r n_i u_i, \quad (32.4)$$

где u_i — внутренняя энергия одного моля i -го газа. Так как газы идеальны, то, согласно (16.24),

$$u_i = \int c_{v_i} dT + u_{0i}. \quad (32.5)$$

Подставим (32.5) в (32.4) и получим

$$U = \sum_{i=1}^r n_i \left(\int c_{v_i} dT + u_{0i} \right). \quad (32.6)$$

Вычислим энтропию системы

$$S = \sum_{i=1}^r n_i s_i, \quad (32.7)$$

где s_i — энтропия одного моля i -го газа.

Согласно (17.15) энтропия одного моля i -го газа может быть представлена в виде

$$s_i = \int c_{p_i} \frac{dT}{T} - R \ln p_i + s_{0i}, \quad (32.8)$$

где p_i — парциальное давление i -го газа. Подставим (32.8) в (32.7), получим

$$S = \sum_{i=1}^r n_i \left(\int c_{p_i} \frac{dT}{T} - R \ln p_i + s_{0i} \right). \quad (32.9)$$

Выражения (32.3), (32.6) и (32.9) подставим в (32.2). Получаем

$$\Phi = \sum_{i=1}^r n_i \left(\int c_{v_i} dT + u_{0i} - T \int c_{p_i} \frac{dT}{T} + RT \ln p_i - T s_{0i} + p v \right). \quad (32.10)$$

Выделим и преобразуем некоторые слагаемые правой части (32.10). Имеем

$$\int c_{v_i} dT + u_{0i} - T \int c_{p_i} \frac{dT}{T} + p v = i_i - T \int c_{p_i} \frac{dT}{T}, \quad (32.11)$$

где i_i — энтальпия одного моля i -го газа.

Вспоминая, что энтальпия идеального газа зависит только от его температуры, замечаем, что полученная сумма есть функция одной только температуры. Поэтому полагаем

$$i_i - T \int c_{p_i} \frac{dT}{T} = g(T). \quad (32.11')$$

Теперь выражение (32.10) можно записать в более компактной форме

$$\Phi = \sum_{i=1}^r n_i [g_i(T) + RT \ln p_i - Ts_{0i}]. \quad (32.12)$$

Вычислим химические потенциалы согласно (32.1). Имеем

$$\mu_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n_i} \right)_{n_{inv}} = g_i(T) + RT \ln p_i - Ts_{0i}. \quad (32.13)$$

Подставим (32.13) в (31.4). Тогда

$$\sum_{i=1}^p [g_i(T) + RT \ln p_i - Ts_{0i}] \nu_i = 0. \quad (32.14)$$

Представим левую часть уравнения (32.14) в виде трех отдельных сумм и перепишем его в следующем виде:

$$\sum_{i=1}^r \nu_i \ln p_i = - \frac{\sum_{i=1}^r \nu_i g_i(T)}{RT} + \frac{\sum \nu_i s_{0i}}{R}. \quad (32.15)$$

Обозначим

$$\frac{\sum_{i=1}^r \nu_i s_{0i}}{R} = \ln a,$$

где a — некоторая постоянная. Это можно сделать, так как для данной реакции и для данных компонентов рассматриваемая сумма — величина постоянная.

Следовательно, (32.15) примет вид

$$\sum_{i=1}^r \nu_i \ln p_i = \ln a - \frac{\sum_{i=1}^r \nu_i g_i(T)}{RT}. \quad (32.16)$$

Потенцируем уравнение (32.16). Получаем

$$\prod_i p_i^{\nu_i} = a e^{-\frac{\sum_i \nu_i g_i(T)}{RT}}. \quad (32.17)$$

Полученное выражение представляет собой одну из форм закона действующих масс.

Однако более удобным является выражение, в котором парциальные давления p_i заменены молярными концентрациями.

Для каждого i -го газа может быть написано уравнение Клапейрона

$$p_i V = n_i RT, \text{ где } i = 1, 2, \dots, r. \quad (32.18)$$

Сложим r уравнений (32.18). Имеем

$$V \sum_i p_i = RT \sum_i n_i. \quad (32.19)$$

Разделим последовательно каждое из r уравнений (32.18) на (32.19). В результате получим

$$\frac{p_i}{\sum_i p_i} = \frac{n_i}{\sum_i n_i}. \quad (32.20)$$

По закону Дальтона $\sum_i p_i = p$, где p — давление системы. Поэтому

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = x_i, \quad (32.21)$$

где x_i — молярные концентрации. Определим из (32.21) парциальные давления газов. Находим

$$p_i = p x_i. \quad (32.22)$$

Подставим (32.22) в (32.17). После простых преобразований уравнение закона действующих масс примет более употребительную форму

$$\prod_i x_i^{\nu_i} = a e^{-\frac{\sum_i \nu_i g_i(T)}{RT}} p^{-\sum_i \nu_i}. \quad (32.23)$$

Рассмотрим подробнее полученное выражение.

Правая часть равенства для данной реакции представляет собой функцию давления p и температуры T . Но обе эти величины сохраняют в ходе реакции неизменные значения. Поэтому правая часть равенства (32.23) представляет собой (при заданных внешних условиях) постоянную величину. Ее обычно обозначают $K(p, T)$ и называют константой равновесия

$$K(p, T) = a \bar{e}^{-\frac{\sum_i \nu_i g_i(T)}{RT}} p^{-\sum_i \nu_i}. \quad (32.24)$$

Таким образом, закон действующих масс может быть переписан в виде

$$\prod_i x_i^{\nu_i} = K(p, T). \quad (32.25)$$

Отсюда вытекает, что химическое равновесие в заданных физических условиях наступает при вполне определенных соотношениях между концентрациями исходных веществ и продуктов реакции.

Проанализируем закон действующих масс. С этой целью развернем произведение. Мы условились, что для исходных продуктов $\nu_i < 0$, а для продуктов реакции $\nu_i > 0$. Пусть исходным продуктам присвоены индексы $i = 1, 2, \dots, k$, а продуктам реакции — индексы $i = k + 1, k + 2, \dots, r$.

Тогда (32.25) можно представить в виде

$$\frac{x_{k+1}^{\nu_{k+1}} x_{k+2}^{\nu_{k+2}} \dots x_r^{\nu_r}}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2} \dots x_k^{\nu_k}} = K(p, T). \quad (32.26)$$

Из рассмотрения (32.26) можно сделать следующие выводы:

1) при заданных p и T отношение, стоящее в левой части, имеет вполне определенное численное значение. Отсюда следует, что знаменатель дроби никогда не может быть нулем, а это означает, что реакция никогда не идет до полного исчерпания исходных веществ. Равновесие наступает при наличии некоторого количества исходных веществ;

2) закон действующих масс может быть использован в качестве критерия степени завершенности реакции.

Действительно, в начале реакции, когда продуктов реакции еще мало, а исходных продуктов много,

$$\prod_i x_i^{\nu_i} < K(p, T). \quad (32.27)$$

По мере протекания реакции и приближения системы к равновесию $\prod_i x_i^{\nu_i}$ будет приближаться к равновесному значению, так как концентрации исходных веществ (знаменатель дроби) будут уменьшаться, а концентрации продуктов реакции (числитель дроби) будут увеличиваться.

Исследуем зависимость константы равновесия K от p и T . Прологарифмируем (32.24). Имеем

$$\ln K = \ln a - \frac{\sum_i \nu_i g_i(T)}{RT} - \sum_i \nu_i \ln p. \quad (32.28)$$

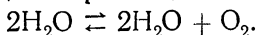
Чтобы исследовать зависимость K от p , вычислим частную производную от правой части уравнения (32.27) по p . Очевидно,

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = -\frac{\sum_i \nu_i}{p}. \quad (32.29)$$

Из (32.29) следует, что знак производной зависит от знака $\sum_i \nu_i$.

Здесь могут иметь место три случая:

1) $\sum_i \nu_i > 0$ — реакция идет с увеличением числа молекул. Примером такой реакции может служить реакция диссоциации паров воды



В этом случае

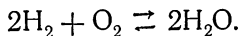
$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T < 0,$$

т. е. с увеличением давления константа равновесия уменьшается, причем тем сильнее, чем ниже давление.

Следовательно, при увеличении давления реакция пойдет в обратную сторону — будет увеличиваться число недиссоциированных молекул. Этот результат легко объясним с точки зрения молекулярного меха-

низма реакции. При увеличении давления вероятность встречи атомов O_2 и H_2 возрастает и, следовательно, процесс соединения будет превалировать над процессом диссоциации;

2) $\sum \nu_i < 0$ — реакция идет с уменьшением числа молекул. Примером может служить реакция образования воды из водорода и кислорода



В этом случае

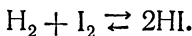
$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T > 0,$$

т. е. с увеличением давления константа равновесия увеличивается. Поэтому при увеличении давления реакция будет продолжаться: будут уменьшаться массы исходных веществ и увеличиваться масса продукта реакции.

С увеличением давления вероятность встречи молекул O_2 и H_2 увеличивается, следовательно, возрастает возможность образования воды;

3) $\sum_i \nu_i = 0$ — реакция с постоянным числом молекул.

Примером такой реакции может служить реакция образования HI



В этом случае

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p}\right)_T = 0.$$

Это означает, что константа равновесия не зависит от давления, и, следовательно, реакция будет протекать одинаковым образом (в отношении степени ее завершенности) при любом давлении.

Исследуем, далее, влияние температуры. Образует частную производную по T от обеих частей уравнения (32.24), предварительно его прологарифмировав. Получаем

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{RT^2} \sum_{i=1}^r \left(g_i - T \frac{dg_i}{dT}\right). \quad (32.30)$$

Функция g_i определена уравнением (32.11):

$$g_i(T) = i_1 - T \int c_{pi} \frac{dT}{T}.$$

Соответственно для ее производной имеем

$$\frac{dg_i}{dT} = \frac{di_i}{dT} - \int c_{p_i} \frac{dT}{T} - T \frac{d}{dT} \int \frac{c_{p_i} dT}{T}, \quad (32.31)$$

откуда, принимая во внимание, что $\frac{di_i}{dT} = c_{p_i}$, окончательно находим

$$\frac{dg_i}{dT} = - \int c_{p_i} \frac{dT}{T}. \quad (32.31')$$

Подставляя (32.11) и (32.31) в (32.30), получаем

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\sum_{i=1}^r \nu_i i_i}{RT^2}. \quad (32.32)$$

Числитель правой части (32.32) определяет изменение энтальпии системы ΔJ в результате химической реакции. При условии постоянства давления системы, согласно (13.32),

$$\Delta J = Q_p.$$

Здесь Q_p — тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении. Поэтому (32.32) примет вид

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{Q_p}{RT^2}. \quad (32.33)$$

Здесь возможны два случая:

1) $Q_p > 0$ — реакция сопровождается поглощением тепла (случай эндотермической реакции).

В этом случае

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p > 0.$$

Это означает, что с ростом температуры константа равновесия увеличивается и, следовательно, при увеличении температуры реакция продолжается;

2) $Q_p < 0$ — реакция сопровождается выделением тепла (случай экзотермической реакции).

В этом случае

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p < 0.$$

Следовательно, при увеличении температуры константа равновесия убывает и поэтому рост температуры вызывает обратный ход реакции.