

нительно низких заполнениях поверхности. Изотерма адсорбции имеет вид (66,5). При очень высоких заполнениях существенную роль начинает играть взаимодействие между адсорбированными молекулами, искажающее вид изотерм.

§ 67. Химические равновесия в газовой фазе

В качестве второго примера системы с переменным числом частиц рассмотрим равновесие в системе, в которой протекает химическая реакция.

Предположим для конкретности, что в ходе химической реакции происходит соединение молекул A и B с образованием молекулы AB . Молекула AB в свою очередь распадается на отдельные молекулы A и B . Оба процесса, соединения и распада, происходят с некоторой скоростью, под которой понимают число актов, происходящих в единицу времени. Скорости прямого процесса $A + B \rightarrow AB$ и обратного процесса $AB \rightarrow A + B$, вообще говоря, не равны друг другу. Поэтому химическая реакция идет преимущественно в одну сторону. Однако по прошествии некоторого времени, когда произойдет накопление реагентов, возникающих в ходе более быстрой реакции, и уменьшение количества реагентов, исчезающих в ходе реакции, скорость быстрой реакции уменьшится, а скорость медленной реакции увеличится. В результате в системе установится некоторое равновесное состояние. Число возникающих и распадающихся молекул AB будет одинаковым. В этом случае говорят о равновесной реакции $A + B \rightleftharpoons AB$. Удобнее записывать реакцию в форме равенства. Если реакция происходит между несколькими веществами, то всякую химическую реакцию можно записать в виде

$$\sum \nu_i g_i = 0, \quad (67,1)$$

где g_i — химические символы реагирующих веществ, а ν_i — число реагирующих молей соответствующих веществ. При этом принято записывать реакции так, чтобы коэффициенты ν_i для веществ, расходуемых в ходе реакции, имели отрицательный знак, а для образующих веществ — положительный. Например, реакция образования паров воды из гремучей смеси



должна с этой точки зрения записываться в виде

$$2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}_2 - \text{O}_2 = 0,$$

так что $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2$, $\nu_{\text{H}_2} = -2$, $\nu_{\text{O}_2} = -1$.

Напишем условия химического равновесия в произвольной системе состоящей из исходных веществ и продуктов реакции.

Совокупности молекул исходного вещества и продуктов реакции можно считать некоторыми квазизамкнутыми системами, находящимися в термостате и слабо взаимодействующими между собой. Последнее условие выполнено, если число атомов, реагирующих в единицу времени, мало по сравнению с полным числом молекул в системе, что всегда выполнено в макроскопической системе веществ при равновесной реакции.

Обычно приходится изучать равновесные состояния реагирующей системы при заданной температуре и давлении. Условие равновесия поэтому служит требованием

$$\Phi(p, T, N_i) \rightarrow \min,$$

где N_i — число частиц данного сорта. При постоянных заданных значениях температуры и давления во всей системе условие минимума можно переписать в виде

$$d\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_1} \right)_{p, T} dN_1 + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_2} \right)_{p, T} dN_2 + \dots = \sum \mu_i dN_i = 0$$

и, замечая, что изменение числа частиц данного сорта можно представить в виде

$$dN_i = \nu_i dN,$$

мы получаем условие равновесия в системе при наличии химических реакций:

$$\sum \nu_i \mu_i = 0. \quad (67,2)$$

При превращении одной молекулы первой подсистемы в одну молекулу второй подсистемы (случай, рассматривавшийся нами ранее), коэффициенты ν_i , очевидно, равны $\nu_1 = 1$, $\nu_2 = -1$. В этом случае формула (67,2) оказывается тождественной с (61,4).

Мы видим, что химические равновесия определяются равенством парциальных потенциалов. Ввиду этого парциальные потенциалы часто называют химическими потенциалами.

§ 68. Закон действующих масс

Для применения условия (67,2) к конкретным химическим равновесиям необходимо знать явный вид парциальных потенциалов. Последний известен главным образом для газов. Поэтому дальнейшая теория будет относиться к химическим равновесиям в смеси газов. Парциальный потенциал газа был вычислен нами в § 60. В смеси идеальных газов каждый из газов ведет себя так, как будто бы он один занимает весь объем сосуда и имеет парциальное давление $p_i = \frac{N_i}{N} p$, где N_i — число