

В несколько более общем случае, когда дифференцирование по T производится при неизменности некоторого параметра x , имеем

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_x - \frac{L}{T} = \sum v_i (C_x)_i. \quad (9.25)$$

Понятно, что формула (9.24), как и (9.5), справедлива только в том случае, если рассматриваемая химическая система по меньшей мере дивариантна, так что изменение температуры изотермически-изобарного процесса возможно без изменения давления. Нужно сказать, что эти формулы иногда пытаются применять к фазовым превращениям чистых веществ: к парообразованию, плавлению, изменению кристаллической модификации вещества. Но в подобных случаях мы имеем дело с моновариантными системами, когда равновесное давление, при котором происходит процесс, полностью определяется температурой системы. Ясно, что в этих случаях условие неизменности давления, приводящее к формулам (9.5) и (9.24), совершенно не совместимо с дифференцированием по температуре. Приведенный пример показывает, что нужно с большой осторожностью рассматривать фазовые превращения как вариант химического процесса.

К теплоте парообразования (или соответственно плавления и т. п.) можно применить аналог формулы Кирхгофа для L , но не в виде (9.24), а (9.25), если неизменность параметра x трактовать как условие, что дифференцирование по температуре производится «вдоль граничных кривых» жидкости и пара. Тогда в правой части формулы будет стоять разность ортобарических теплоемкостей, т. е. теплоемкость насыщенного пара ($C'_{\text{равн}}$) за вычетом теплоемкости равновесной с паром жидкости ($C''_{\text{равн}}$):

$$\left(\frac{\partial L^{\text{исп}}}{\partial T}\right)_x - \frac{L^{\text{исп}}}{T} = C''_{\text{равн}} - C'_{\text{равн}}. \quad (9.26)$$

Формулой (9.26) пользуются чаще всего для вычисления теплоемкости насыщенного пара. Для воды, например, при $T = 373^\circ \text{K}$ $C'_{\text{равн}} \approx 1,01 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$, $L^{\text{исп}} \approx 539 \text{ кал/г}$, так что $L^{\text{исп}}/T \approx 1,44 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ и $\partial L^{\text{исп}}/\partial T = -0,64 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$. Поэтому $C''_{\text{равн}} = -0,64 - 1,44 + 1,01 \approx -1,07 \text{ ккал/г} \cdot \text{град}$. Теплоемкость насыщенного пара воды отрицательна. Это значит, что теплота, сообщаемая насыщенному пару воды при повышении его температуры на 1° (при $v = \text{const}$, что делает его несколько «перегретым»), меньше теплоты, выделяемой паром в его последующем сжатии до плотности, которая соответствует граничной кривой. В связи с этим в адиабатном процессе конденсация сухого насыщенного пара воды вызывается не его сжатием, а, напротив, его расширением. Такое свойство насыщенных паров наблюдается у довольно многих веществ, в частности у аммиака, кислорода и др.

9.6. О равновесном осуществлении реакций

Вероятно, каждому из нас неоднократно приходилось слышать или читать рассуждения о том, обратима ли та или иная химическая реакция или не обратима. В подавляющем большинстве случаев рассуждения такого рода вызываются небрежным отношением к терминам или возникают по недоразумению.

Прежде всего, о какой именно необратимости — химической или термодинамической — может идти речь? Любая химическая реакция химически обратима. Если, например, экзотермично образуется химическое соединение, то при достаточном повышении температуры происходит распад (термическая диссоциация) этого соединения. Часто при записи химической реакции вместо знака равенства ставят стрелки «туда—обратно», и это разумно,

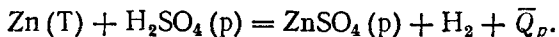
потому что таким образом подчеркивается, что при любых условиях протекают оба химических процесса (прямой и обратный). При одних термодинамических условиях преобладает один из них, при других — другой. В равновесном состоянии химической системы интенсивность обоих, противоположно направленных процессов одинакова. Если про какую-либо химическую реакцию говорят: «она химически мало обратима», «трудно обратима», «почти не обратима», то имеют в виду, конечно, только узко практическую сторону дела, что нелегко обеспечить условия, при которых преобладало бы противоположное направление реакции. Легко или трудно, но принципиально такие условия всегда могут быть осуществлены.

Но если рассуждения о «химической необратимости» более чем условны (а в категорической форме — беспочвенны), то не нужно ли термодинамические реакции расчленять по самому виду записи их химическими символами на термодинамически обратимые или термодинамически необратимые? Нет, и такое противопоставление неправильно. Химические процессы, подобно остальным, как правило, происходят термодинамически необратимо; но, тем не менее, любую химическую реакцию в принципе (хотя это и очень трудно) можно осуществить термодинамически обратимо. Кстати, пусть это будет некоторым педантизмом, но понятия обратимости или необратимости нужно относить, строго говоря, только к изолированным системам. Процесс, испытываемый изолированной системой, обратим и энтропия системы неизменна, если возможно осуществить процесс, имеющий единственным своим результатом возвращение системы в исходное состояние. В противном случае он необратим и энтропия возрастает. Для неизоллированных систем лучше пользоваться надежным признаком термодинамической обратимости: процесс во всех своих звеньях и во всех частях системы должен быть равновесным, а в связи с этим, по неизбежности, и бесконечно медленным.

Какая химическая реакция равновесна, какая — неравновесна? При такой уточненной постановке затронутого выше вопроса сразу становится очевидным и ответ на него. Все определяется детальной обстановкой опыта, а не «химической формулой» реакции.

Нам известны пока только два способа, которые позволяют (хотя бы мысленно) проводить реакцию термодинамически равновесно. Первый способ — осуществление реакции в гальваническом элементе, второй — проведение реакции в так называемом ящике Вант-Гоффа.

Проанализируем некоторые особенности первого способа на примере реакции



Сосуд, в котором происходит реакция, можно поместить в термостат и вместе с тем обеспечить неизменность давления. Но химические силы остаются при этом неуравновешенными. Вытеснение водорода цинком пойдет самопроизвольно, сначала бурно, потом с замедлением. В такой обстановке процесс термодинамически необратим. Полный термодинамический потенциал системы будет убывать, пока не достигнет минимума, т. е. пока система не придет к какому-то состоянию равновесия. Масштабы системы можно выбрать такие, чтобы к этому моменту прореагировали моли исходных веществ. Но их химическое сродство $A = -\Delta Z$ останется не реализованным в форме работы.

Теперь осуществим эту реакцию в гальваническом элементе, в котором одним электродом (растворяющимся) служит цинк, помещенный в разбавленный раствор серной кислоты, а другим электродом (инертным, где выделяется водород) служит, скажем, платина или графитовая пластина. Электродвижущая сила такого элемента будет пропорциональна сродству (см. стр. 220). Но если внешнюю цепь от электродов элемента (от его «полюсов») мы замкнем на какое-либо омическое сопротивление (и в особенности на

небольшое сопротивление), то вместо работы будет происходить выделение джоулева тепла как во внешней цепи, так (при ее небольшом сопротивлении) и внутри элемента. Химические силы все еще останутся неуравновешенными, и термодинамической обратимости не будет. Другое дело, если для гальванического элемента будет подобрана подходящая, в основном индуктивная, нагрузка в виде электромотора, якорь которого вращается с такой скоростью, что развиваемая якорем обратная электродвижущая сила почти уравнивает электродвижущую силу элемента. Тогда ток во внешней цепи и внутри элемента будет очень мал, реакция (вблизи равновесного состояния химической системы) крайне замедлена и средство (в пределе — всё) будет отдано в форме работы.

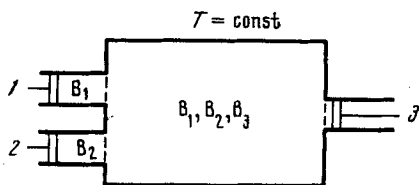


Рис. 31. Ящик Вант Гоффа

Что же использовано в рассмотренном способе? Что здесь позволяет проводить химическую реакцию термодинамически обратимо? Использована электрическая природа химических сил. Но по одному из фундаментальных законов физики, по теореме о вириале сил, потенциальной энергии взаимодействия частиц всегда соответствует определенная энергия их движения. А энергия движения частиц проявляется прежде всего в давлении, которое частицы оказывают на любую непроницаемую для них перегородку. Представим себе полупроницаемую перегородку, через которую свободно проходят молекулы всех реагирующих веществ, кроме одного (i -го) вещества. Давление на непроницаемую стенку, помещенную за полупроницаемой перегородкой, будет равно парциальному давлению i -го вещества в реакционной смеси. Изменение числа частиц этого вещества, вызванное ходом реакции, немедленно скажется на величине парциального давления p_i . И наоборот, если мы уравновесим извне давление p_i , но с небольшим избытком или же с недостатком (и таким образом вызовем парциальное сжатие или расширение), то получим возможность регулировать массу i -го вещества, т. е. влиять на ход реакции (вблизи состояний равновесия системы). Сказанное послужило основой замечательной идеи Вант-Гоффа о равновесном проведении химических реакций в газах и растворах посредством рабочих цилиндров, сообщающихся с реакционным сосудом через полупроницаемые перегородки (рис. 31).

Не всегда вещества, способные к химическому соединению, действительно вступают в реакцию. Они могут находиться, как говорят, в *химически заторможенном* состоянии, когда реакции не происходит. Чтобы молекула вещества приняла участие в реакции, как правило, необходимо сообщить ей некоторую *энергию активации*. Энергия активации может быть доставлена молекуле при ее соударениях с другими молекулами газа. Нужное «возбуждение» может быть вызвано также поглощением лучистой энергии. Очень часто реакция активизируется присутствием катализатора. Так, в «гремящем газе» (смеси кислорода и водорода) при комнатной температуре не происходит образования воды. Но местное нагревание на несколько градусов вызывает бурное течение реакции. И тот же эффект достигается введением в смесь ненагретого кусочка губчатой платины, на поверхности которой в первой стадии адсорбции газов развивается локальное повышение температуры, выводящее систему из заторможенного состояния.

В других случаях заторможенность реакции может быть вызвана совершенно иными причинами. Например, по ходу реакции могут образовываться молекулы, обладающие некоторым избытком энергии (в сравнении

с нормальным состоянием таких же молекул) и поэтому склонные к мгновенному распаду. Уплотнение газа у твердых стенок поверхности катализатора предотвращает этот распад.

9.7. Ящик Вант-Гоффа и уравнение изотермы реакции

Допустим, что в реакционной зоне ящика Вант-Гоффа помещена при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$ равновесная смесь веществ B_1 и B_2 и их химического соединения B_3 и что все они находятся в идеальном газе состоянии. В рабочих цилиндрах 1 и 2 имеются ν_1 и ν_2 молей газов B_1 и B_2 при давлениях p_1 и p_2 , равных равновесным парциальным давлениям этих газов в смеси. Рабочий цилиндр 3 пуст, и поршень его примакает к полупроницаемой перегородке дна. Будем медленно, осторожно вдвигать поршни цилиндров 1 и 2 и в то же время выдвигать поршень в цилиндре 3 так, чтобы заметно не нарушить равновесия в реакционной зоне. Таким образом, мы введем в реакционную зону ν_1 и ν_2 молей исходных веществ и выведем из нее ν_3 продукта реакции. Полученная при этом изотермическая работа будет равна убыли свободной энергии $\nu_3 F_3 - (\nu_1 F_1 + \nu_2 F_2)$. Вместе с тем она равна работе наполнения цилиндра 3 [$p_3 \nu_3 v_3 = \nu_3 RT$] за вычетом работы освобождения цилиндров 1 и 2 [$p_1 \nu_1 v_1 - p_2 \nu_2 v_2 = (\nu_1 + \nu_2) RT$]. Отсюда, учитывая, что $F_i + p_i v_i = Z_i$, заключаем: в равновесном состоянии химической системы суммарный полный термодинамический потенциал продуктов реакции равен суммарному полному термодинамическому потенциалу исходных веществ:

$$\nu_3 Z_{3\text{равн}} = (\nu_1 Z_1 + \nu_2 Z_2)_{\text{равн}}.$$

Это следствие общего положения, справедливого для состояния равновесия каждой химической системы при реакции в любых реальных фазах:

$$\sum \nu_i Z_{i\text{равн}} = 0. \quad (9.27)$$

Уравнение (9.27) свидетельствует только о том, что в равновесном состоянии системы ее полный термодинамический потенциал при фиксированных значениях T и p минимален.

Возвращаясь к рассмотренному примеру идеальном газовой системы, заметим (это сейчас понадобится), что работа расширения при равновесном осуществлении процесса равна $\Delta \nu RT$, где $\Delta \nu = \sum \nu_i$ — число молей, возникающих в реакциях.

Дополним описанные процессы тем, что в качестве начальных и конечных состояний реагирующих веществ возьмем их стандартные состояния при $p_0 (=1 \text{ атм})$. Наполняя рабочие цилиндры 1 и 2 исходными веществами при T и p_0 , мы получим работу $p_0 \nu_1 v_1 + p_0 \nu_2 v_2 = (\nu_1 + \nu_2) RT$, а опорожняя цилиндр 3, должны будем затратить работу $p_0 \nu_3 v_3 = \nu_3 RT$. В итоге в точности та работа, которая была получена при равновесных давлениях, теперь окажется затраченной. Изменение давления исходных веществ от p_0 до p_1 и p_2 дает работу $\nu_1 RT \ln p_0/p_1 + \nu_2 RT \ln p_0/p_2$. А чтобы в цилиндре 3 продукт реакции привести от давления p_3 к p_0 , придется затратить работу $\nu_3 RT \ln p_0/p_3$.

Итак, осуществление реакции в ящике Вант-Гоффа, когда начальными и конечными состояниями служат стандартные состояния, дает изотермическую работу

$$A = \nu_1 RT \ln \frac{p_0}{p_1} + \nu_2 RT \ln \frac{p_0}{p_2} - \nu_3 RT \ln \frac{p_0}{p_3},$$

т. е.

$$A = RT \ln \left(\frac{p_0^{\nu_1 + \nu_2}}{p_0^{\nu_3}} \frac{p_3^{\nu_3}}{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2}} \right).$$