

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 днища. 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.

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

Совершенно очевидно, что приведенные рассуждения об активизировании системы, в смысле полного уравнивания химических сил, могут быть повторены без каких-либо существенных изменений для системы с любым числом веществ, реагирующих в идеальном газе, т. е. для любой стандартно-основной реакции. В итоге, если учесть, что мольным числам исходных веществ (исчезающих в реакции) мы условились приписывать знак минус, получаем

$$A = RT \ln [p_0^{-\sum v_i} \prod_i (p_i^{v_i})_{\text{равн}}]. \quad (9.28)$$

Здесь знак \prod означает произведение величин, находящихся за этим знаком.

Приведенные рассуждения справедливы для веществ, находящихся в идеальном газе. Но в таком случае для обозначения давлений вместо буквы p допустимо также применить f (давление идеального газа фазы — это не что иное, как летучесть реальной фазы, термодинамически равновесной с фазой в идеальном газе). Поэтому формулу (9.28) можно переписать так:

$$A = RT \ln [f_0^{-\sum v_i} \prod_i (f_i^{v_i})_{\text{равн}}]. \quad (9.29)$$

При $f_0 = p_0 = 1 \text{ атм}$ формулы (9.28) и (9.29) определяют стандартное сродство A_T° реакции. Эти уравнения часто называют *уравнениями изотермы реакции* или *законом действующих масс*. Второе из этих названий относят собственно к несколько иной записи того же уравнения, подчеркивающей, что произведение равновесных парциальных давлений, возведенных в степени, равные числам молей, зависит только от T и остается неизменным при нарушениях стехиометрического состава смеси:

$$\prod_i (p_i^{v_i})_{\text{равн}} = \text{const} = f(T). \quad (9.30)$$

Эту сторону дела мы рассмотрим сейчас подробнее.

9.8. Закон действующих масс и константа равновесия

Равновесную смесь в реакционной зоне ящика Вант-Гоффа (как и смесь исходных веществ) мы всегда можем дополнить некоторым избытком любого из реагирующих веществ. При неизменности суммарного давления ($\sum p_i = \text{const}$) такое нарушение стехиометрического состава смеси вызовет изменение равновесных парциальных давлений. Но можно также увеличить или же, напротив, уменьшить и суммарное давление p равновесной смеси. В частности, можно, например, ввести в реакционный сосуд инертный газ, совершенно не участвующий в реакции. Все это никак не отразится на ходе рассуждений, которые приводят к соотношениям (9.28) и (9.29). Они остаются справедливыми при всех возможных нарушениях стехиометрического состава смеси и изменениях суммарного давления, причем в левой части формул всегда будет стоять величина сродства для нормального стехиометрического соотношения реагирующих веществ, взятых в чистых фазах при T и p_0 .

Нигде при выводе формул (9.28) и (9.29) не возникало надобности дополнять условие $T = \text{const}$ какими-либо другими условиями и ограничениями. Правая часть формулы (9.28) отлична от нуля только потому, что парциальные давления в равновесной смеси отличаются от выбранного (например, стандартного) давления p_0 чистых фаз. О том, каково суммарное