

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 молярным 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  $A_T^\circ$  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

давление равновесной смеси и не присутствуют ли в ней абсолютно инертные газы, нам не пришлось и упоминать.

Итак, мы можем взять в избытке какие-либо из реагирующих веществ, а также и изменить давление смеси, это скажется на величине равновесных парциальных давлений (если для стехиометрического состава мы обозначим их звездочкой, то теперь они будут иметь другое значение:  $p_i^* \neq p_i$ ), но произведение новой системы равновесных парциальных давлений в степени мольных чисел останется прежним, так как это произведение по формуле (9.28) полностью определяется сродством  $A$  и температурой. Сродство же  $A = A^\circ$  при  $p_0 = 1 \text{ атм}$  вычисляется по сопоставлению стандартных состояний и поэтому не может зависеть от того, какое именно из множества равновесных состояний системы мы пожелали проанализировать: состояние системы стехиометрического состава с суммарным давлением  $p^* = \sum p_i^*$  или нестехиометрического состава и с другим полным давлением  $p = \sum p_i$ . Указанное произведение парциальных давлений называют *константой равновесия*:

$$K_p = \prod_i (p_i^{v_i})_{\text{равн}} = e^{-\frac{\Delta Z^\circ}{RT}} = f(T). \quad (9.31)$$

Здесь  $-\Delta Z^\circ = A^\circ = -\sum v_i Z_i^\circ$  и принято  $p_0 = 1 \text{ атм}$ .

По формуле (9.28) сродство стандартно-основных реакций связано с их константами равновесия соотношением

$$A_T^\circ = RT \ln K_p. \quad (9.32)$$

Нужно сказать, что индекс  $p$  в обозначении константы равновесия  $K_p$  применен в совсем ином смысле, чем, например, в обозначении теплового эффекта  $\bar{Q}_p$ . Там этим индексом подчеркивается, что сопоставляются энтальпии при равных  $p$ . Здесь же тот же индекс только напоминает, что константа равновесия образована произведением давлений (равновесных парциальных давлений). Указывать это необходимо потому, что часто приходится выделять из произведения парциальных давлений аналогично построенное произведение мольных долей  $N_i$ , которое обозначают  $K_N$ . Действительно, так как  $p_i = N_i p$ , где  $p$  — суммарное давление равновесной смеси, то

$$K_p = \prod_i (p_i^{v_i})_{\text{равн}} = K_N p^{\sum v_i}, \quad (9.33)$$

где  $K_N = \prod_i (N_i^{v_i})_{\text{равн}}$ . (Если в равновесной смеси присутствует инертный

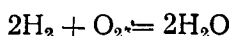
газ, то уравнение реакции можно дополнить, приписав этот газ и в левую, и в правую части равенства с числами молей  $+v_0$  и  $-v_0$ , так что парциальное давление этого газа в  $K_p$  сокращается.)

Соотношение (9.33) показывает, что хотя константа равновесия  $K_p$  в явной форме не зависит от полного давления  $p$  равновесия, но когда число молей в итоге реакции изменяется ( $\sum v_i = \Delta v \neq 0$ ), то применение мольных долей для характеристики состава смеси сразу обнаруживает скрытую зависимость  $K_p$  от  $p$ . Понятно, что так получается потому, что — вследствие положительного знака мольных чисел продуктов реакции и отрицательного знака мольных чисел исходных веществ — константа равновесия представляет собой отношение произведения парциальных давлений в степенях  $|v_i|$  для продуктов реакции к аналогичному отношению для исходных веществ:

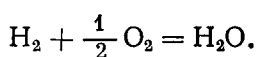
$$K_p = \frac{\prod_i |v_i|_{\text{равн}} p_i (\text{прод. реакц.})}{\prod_i |v_i|_{\text{равн}} p_i (\text{исх. вещ.})}. \quad (9.34)$$

При равенстве арифметических сумм мольных чисел продуктов реакции и исходных веществ полное давление  $p$ , которому пропорциональны парциальные давления, сокращается. Если же этого равенства нет, то константа равновесия  $K_N$  («в мольных долях») оказывается отличающейся от константы  $K_p$  («в парциальных давлениях»).

Мольные доли — отвлеченные числа, и константа  $K_N$  — безразмерная величина. Константа же  $K_p$  при  $\Delta\nu \neq 0$  имеет размерность такую же, как  $p^{\Delta\nu}$ . Поясненные обозначения величин сложились исторически и стали традиционными, хотя, казалось бы, правильнее было бы относить к величине  $K_p$  и множитель  $p_0^{-\Delta\nu}$ , фигурирующий в формуле (9.28), что позволило бы всегда рассматривать константы равновесия как величины безразмерные. Есть еще другое традиционно сохраняющееся неудобство. Одну и ту же реакцию можно записать с разными значениями мольных чисел. Например,



или



Понятно, что числовые значения константы  $K_p$  (так же как и  $K_N$ ) получаются для этих записей реакции различными; а так как в приведенном примере  $\Delta\nu \neq 0$ , то различными оказываются и размерности  $K_p$ . Чтобы избежать этого неудобства, стоило бы принять соглашение: реакции образования соединений и их диссоциации всегда записывать для одного моля образующегося или распадающегося вещества, а в остальных случаях записывать реакцию, не применяя дробных мольных чисел (т. е. с их минимальными целыми значениями).

Строение константы равновесия таково, что если увеличивать (до стехиометрического соотношения, а иногда и сверх него) массу одного из исходных веществ, что сказывается в возрастании знаменателя в соотношении (9.34), то это должно приводить и к возрастанию числителя, т. е. к увеличению массы и парциального давления хотя бы одного из продуктов реакции. Конечно, все это возможно только в определенных пределах, допускаемых по закону Дальтона величиной заданного суммарного давления на систему. Таким образом, равновесие системы определяется не только величиной химического сродства, но также и величинами действующих в системе масс компонентов. Поэтому формула (9.31) и названа законом действующих масс.

Впервые этот закон был получен из молекулярно-кинетических соображений Гульдбергом и Вааге в 1867 г. Они, анализируя скорости прямого и обратного направлений реакции в газовой смеси, предположили, что при заданной температуре скорости эти пропорциональны числу встреч (соударений) реагирующих молекул, т. е. пропорциональны произведению объемномольных концентраций (а стало быть, и парциальных давлений), взятых в степенях мольных чисел. При состоянии равновесия системы скорости прямого и обратного направлений реакции должны быть одинаковыми, что и приводит к соотношению (9.34).

Кстати сказать, так как  $p_i = N_iRT/V = c_iRT$ , то очевидно, что константа равновесия  $K_c$  «в мольно-объемных концентрациях» связана с константой  $K_p$  равенством

$$K_p = K_c RT^{\sum \nu_i}, \quad (9.35)$$

где

$$K_c = \prod_i (c_i^{\nu_i})_{\text{равн}};$$

следовательно,  $K_c$ , так же, как  $K_p$ , в явном виде не зависит от суммарного равновесного давления газовой смеси.

Заметим еще, что довольно часто вместо мольных долей  $N_i$  применяют просто мольные массы компонентов  $m_i$  (или, по обозначению многих авторов,  $n_i$ ):  $N_i = m_i / \sum m_i$ , где в сумму молей нужно включить и число молей инертного газа. Тогда, очевидно,

$$K_N = \frac{1}{(\sum m_i)^{\Delta\nu}} \prod_i (m_i)_{\text{равн}}^{\nu_i} \quad (9.36)$$

и

$$K_p = \left( \frac{p}{\sum m_i} \right)^{\Delta\nu} \prod_i (m_i)_{\text{равн}}^{\nu_i}. \quad (9.37)$$

### 9.9. Обобщенная форма закона действующих масс

Для реакций между идеальными газами формулы (9.28) и (9.29) идентичны и отличаются только обозначением давления. Но можно рассуждать так: идеальное газовое состояние как бы отображает в мысленной схеме фактически протекающую реакцию в реальных фазах, и между этими воображаемыми и действительными состояниями все время как бы имеется термодинамическое равновесие. Тогда естественно ожидать, что формула (9.29) окажется справедливой как обобщение закона действующих масс для химических реакций в реальных фазах. Так оно и есть на самом деле. Этому заключению можно было бы придать определенную убедительность, используя принцип термодинамической допустимости и основанную на нем наглядную интерпретацию летучести (см. стр. 201 и 337). Но, конечно, в справедливости формулы (9.29) как обобщенного закона следует убедиться, придерживаясь менее лаконичных соображений и, главное, развитых в более привычном математическом виде.

Если для сочетания реагирующих веществ полный термодинамический потенциал системы при реакции убывает ( $dZ < 0$ ), то реакция в этом направлении происходит самопроизвольно. Если же  $dZ > 0$ , то будет преобладать самопроизвольное протекание реакции в противоположном направлении. Для состояний равновесия  $dZ = 0$ .

Обратимся к анализу химической системы вблизи ее состояния равновесия, достигнутого при  $T = \text{const}$  и  $p = \text{const}$ . По общему выражению (7.56) при  $dT = 0$  и  $dp = 0$

$$dZ = \sum \mu_i dm_i.$$

В интересующем нас частном случае изменение мольных масс компонентов  $m_i$  вызвано элементарным звеном реакции с пробегом  $d\lambda$ :

$$dm_i = \nu_i d\lambda,$$

где  $\nu_i$  положительно для возникающих веществ и отрицательно для исчезающих. Поэтому при равновесии системы

$$dZ = d\lambda \left( \sum \nu_i \mu_i \right)_{\text{равн}} = 0,$$

что уже было пояснено на конкретном примере в связи с формулой (9.27). Химические потенциалы  $\mu_i$  веществ в реальных фазах могут быть выражены через летучести  $f_i$  (9.3). Стало быть, при равновесии

$$\sum \nu_i (\mu_i(T, f=1) + RT \ln f_i)_{\text{равн}} = 0. \quad (9.38)$$

Что представляет здесь, сумма первых членов? Вещество при летучести  $f = 1$  атм имеет химический потенциал такой же, как чистая фаза этого