

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,

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

и

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

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 ν_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 μ_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

вещества в стандартном состоянии; а этот потенциал есть не что иное, как полный термодинамический потенциал моля вещества, взятого в стандартном состоянии: $\mu_{i(T, f=1)} = Z_i^\circ$. Следовательно, сумма первых членов в (9.38) равна полному термодинамическому потенциалу всех продуктов реакции при T в их стандартных состояниях за вычетом такой же величины для исходных веществ, т. е. это есть $-A_T^\circ$. Таким образом, из (9.38) прямо следует, что

$$A_T^\circ = RT \ln K_f, \quad (9.39)$$

где

$$K_f = \prod_i (f_i^{\nu_i})_{\text{равн}}.$$

Если чисто температурную функцию $\mu_{i(T, f=1)}$ обозначить $\mu_i^\circ = Z_i^\circ$, то в (9.39)

$$A_T^\circ = -\sum \nu_i \mu_i^\circ = -\sum \nu_i Z_i^\circ = -\Delta Z_T^\circ. \quad (9.40)$$

Часто применяют коэффициенты активности, равные отношению лугучести к давлению:

$$\gamma_i = \frac{f_i}{p_i}.$$

Когда известны эти коэффициенты, то константа равновесия K_f может быть вычислена по константе K_p , так как очевидно, что

$$K_f = \prod_i (\gamma_i^{\nu_i}) K_p. \quad (9.41)$$

Если в качестве весьма удобных аргументов взять молярные массы компонентов m_i и соответственно подставить в (9.41) K_p из (9.37), то получается широко используемое выражение:

$$K_f = \prod_i (\gamma_i^{\nu_i}) \left(\frac{p}{\sum m_i} \right)^{\Delta \nu} \prod_i (m_i)^{\nu_i}_{\text{равн}}. \quad (9.42)$$

9.10. Уравнения Вант-Гоффа для изобары и изохоры реакций и адиабаты реакций

Еще раз проанализируем обратимый переход химической системы из состояния 1 изолированных исходных веществ к состоянию 2 изолированных продуктов реакции. Принимаем в качестве условия, что переход этот изотермичен и что в 1 и 2 система имеет одинаковые суммарные давления:

$$\sum_i (p_0)_i (\text{исх.вещ.}) = \sum_i (p_0)_i (\text{прод. реакц.}) = p = \text{const.}$$

Так как, вообще говоря, нет равенства полных термодинамических потенциалов системы в состояниях 1 и 2, по $Z_1 - Z_2 = A_T$, то, чтобы указанный переход $1 \rightarrow 2$ действительно был обратимым, система должна быть активирована в том смысле, что химические силы должны быть уравновешены (как это можно себе представить при использовании гальванического элемента или ящика Вант-Гоффа). Только при таком активировании системы химическое сродство A_T исходных веществ друг к другу будет отдано системой в виде работы. Понятно, что для активированной системы должны соблюдаться те же условия: $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$. Следовательно, когда при уравнивании химических сил звено процесса проводится через равновесное состояние системы, то сумма парциальных давлений реагирую-