

Термодинамика химических равновесій по работамъ В. Нернста.

Наиболѣе важнымъ отдѣломъ термодинамики являются ея приложенія къ равновесіямъ химическихъ системъ. Первая плодотворная попытка связать химическія превращенія системы съ физическими свойствами ея принадлежитъ Бертелло ¹⁾, который на огромномъ опытномъ матеріалѣ показалъ, что химическія реакціи безъ поглощенія внѣшней энергіи стремятся образовать такую систему тѣлъ, что при реакціи выдѣляется наибольшее количество тепла. Направленіе реакціи, какъ полагалъ Бертелло, обуславливается тепловымъ ея эффектомъ, и измѣненіе химической энергіи при реакціи равно выдѣлившейся теплотѣ. Правило Бертелло, такъ называемое правило наибольшей работы, давало возможность напередъ предсказать ходъ реакціи.

Исслѣдованія Гельмгольца ²⁾ и Гиббса ³⁾ дали ученію о химическихъ равновесіяхъ прочную термодинамическую основу и показали, что указанная выше эмпирическая закономерность въ общемъ случаѣ не имѣетъ мѣста. Такъ какъ въ дальнѣйшихъ работахъ Бертелло не удалось связать свое правило съ основными законами термодинамики, то всѣ возраженія противъ него оставались въ силѣ до послѣдняго времени.

Въ 1906 году Нернстъ ⁴⁾ показалъ, что правило наибольшей работы можетъ быть признано вѣрнымъ вблизи абсолютнаго нуля для конденсированныхъ системъ, т. е. для системъ, не содержащихъ газообразныхъ тѣлъ.

¹⁾ M. Berthelot. Essai de Mécanique Chimique. Paris. 2, p. 421. 1879.

²⁾ H. v. Helmholtz. Ges. Abhandl. 2, p. 958.

³⁾ J. W. Gibbs. Thermodynamisch. Studien. Leipzig. 1892.

⁴⁾ W. Nernst. Götting. Nachricht. p. 1. 1906; Sitzungsber. Berlin. Akad. 52, p. 933. 1906.

Измѣненное такимъ образомъ правило Бертело или, какъ мы его будемъ называть, правило Нернста позволяетъ получить однозначное значеніе интеграла для основного уравненія термодинамики въ формѣ, данной Гельмгольцемъ. Правило Нернста непосредственно прилагается только для конденсированной системы; однако Нернсту удалось свести равновѣсіе газообразной и гетерогенной системы къ системѣ конденсированной и найти для нихъ величину интеграла. Такимъ образомъ, видоизмѣненное Нернстомъ правило Бертело позволяетъ во всѣхъ случаяхъ вычислять состояніе химическаго равновѣсія.

Эти работы Нернста завершаютъ изслѣдованія Вантъ Гоффа ¹⁾ и Броенстеда ²⁾, которымъ въ нѣкоторыхъ частныхъ случаяхъ удалось получить интегралъ для основного уравненія термодинамики.

Изложенію принципа Нернста и его приложеніямъ и посвящена настоящая статья.

Основное уравненіе термодинамики въ формѣ, данной Гельмгольцемъ, слѣдующее

$$A - U = T \frac{dA}{dT}, \dots \dots \dots (I)$$

гдѣ A —величина свободной энергіи, U —измѣненіе полной энергіи и T абсолютная температура.

Величина A , характеризующая максимальную работу, которая можетъ быть отдана системой при изотермическомъ измѣненіи, является мѣриломъ химическаго сродства ³⁾. Такимъ образомъ, если намъ удалось бы выразить величину A въ функціи T , основная задача термохиміи была бы рѣшена.

Если мы раздѣлимъ въ уравненіи (I) переменныя, то получимъ

$$T \frac{dA}{dT} - A = -U,$$

или

$$\frac{1}{T} \frac{dA}{dT} - \frac{1}{T^2} \cdot A = -\frac{U}{T^2};$$

откуда

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{A}{T} \right) = -\frac{U}{T^2}.$$

¹⁾ J. H. van't Hoff. Boltzmann's Festschrift, p. 233. 1904.

²⁾ J. N. Broensted. Zeitsch. f. physik. Chemie. 56, p. 645. 1906.

³⁾ W. Nernst. Theor. Chemie. Stuttgart. p. 691. 1906—1907.

Интегрируя это уравнение, находимъ

$$\frac{A}{T} = - \int \frac{U}{T^2} dT + C, \quad (II)$$

гдѣ C постоянная.

Уравнение (II) показываетъ, что, если мы имѣемъ одно значеніе A , удовлетворяющее уравненію (I), то $A + CT$ будетъ также удовлетворять уравненію (I).

Такимъ образомъ для нахождения величины A , характеризующей химическія свойства системы, необходимо знать величину U и опредѣлить значеніе постоянной C .

Величина U чрезвычайно просто связана съ физическими константами реагирующихъ тѣлъ, именно:

$$\frac{dU}{dT} = c_1 - c_2^1),$$

гдѣ c_1 и c_2 удѣльные теплоты при постоянномъ объемѣ системы до реакціи и послѣ нея. Величины c_1 и c_2 опредѣляются изъ термическихъ измѣреній въ функціи T , слѣдовательно и U мы легко можемъ представить въ функціи T слѣдующимъ образомъ:

$$U = U_0 + \alpha T + \beta T^2 \quad (III)$$

Послѣ подстановки значенія U въ уравненіе (II) остается опредѣлить только C .

Это и выполняетъ установленный Нернстомъ принципъ, позволяющій такимъ образомъ получать однозначное рѣшеніе для химическихъ равновѣсій.

Для конденсированныхъ системъ уже при обыкновенной температурѣ разниа между A и U невелика, какъ это видно изъ слѣдующей таблицы.

Т а б л и ц а I.

Реакція	A	U
$2Ag + PbCl_2 = Pb + 2AgCl$	0,49	0,52
$2Ag + J_2 = 2AgJ$	0,68	0,60
$Pb + J_2 = PbJ_2$	0,89	0,87

Съ пониженіемъ температуры разниа между A и U уменьшается, такъ что въ предѣлѣ при $T = 0$ мы должны ожидать, что

$$A = U, \quad (IV)$$

¹⁾ Cp. W. Nernst. Applications of Thermodynamics to Chemistry. p. 10. New York. 1907.