

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. С. УРАЗОВСКИЙ и А. В. ВОРОНОВ

ОСОБЕННОСТИ СМЕЩЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ
КАК ИСТОЧНИК АНОМАЛИЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 6 II 1951)

В работах (1, 2) нами были установлены некоторые особенности в температурной зависимости свойств молекулярно-полиморфно превращающихся жидкостей. При этом, поскольку характер этих особенностей, например, для $C_p(t)$, совпадал с таковым для так называемых фазовых превращений второго рода, нами было высказано утверждение, что в основе всякого такого превращения должно лежать изменение молекулярных конфигураций, в значительной мере компенсируемое изменением взаимной ориентации молекул (2).

В настоящем исследовании мы покажем, что упомянутое утверждение может быть распространено на любые молекулярно-структурные превращения, в том числе и на химические, и что, следовательно, не только молекулярно-полиморфные, но и явно химические превращения еще в большей мере должны служить источником особенностей в температурной зависимости некоторых физических свойств.

Очевидно, что в случае достаточно быстро протекающих превращений, когда исследуемое свойство является функцией не только температуры, но и состава, всякие особенности в изменении последнего с температурой будут вызывать аномалии в изменении свойства.

Покажем прежде всего, что равновесный состав обратимо реагирующей гомогенной системы меняется с температурой неравномерно. Это почти очевидное обстоятельство странным образом до сего времени не привлекало внимания исследователей.

Пусть некоторое вещество А претерпевает обратимое химическое превращение согласно уравнению:



Если эта система в процессе превращения остается гомогенной и притом идеальной системой, то константа равновесия ее выражается уравнением:

$$K = \frac{N_B^\nu}{N_A}. \quad (2)$$

Состав такой системы при любой температуре может быть выражен долей α вещества А, претерпевшей превращение к моменту равновесия. Выражая молярные доли в уравнении (2) через α и решая

последнее относительно α , мы получим в различных случаях следующие выражения:

для реакции типа изомеризации ($\nu = 1$):

$$\alpha = \frac{K}{K+1}; \quad (3)$$

для реакции типа диссоциации ($\nu = 2$):

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{K+4}} \quad (4)$$

и т. д.

Далее пользуясь известной зависимостью константы равновесия от температуры [$-K = F(T)$], подставив ее в полученные для α уравнения (3), (4) и др., мы можем для различных типов реакций найти производные: $\alpha' = (\partial\alpha/\partial T)_p$ и $\alpha'' = (\partial^2\alpha/\partial T^2)_p$.

Для реакций типа изомеризации получаем в неявной форме:

$$\alpha' = \frac{\Delta H}{RT^2} \frac{K}{(K+1)^2}; \quad \alpha'' = \frac{K}{RT^2(K+1)^2} \left[\frac{\Delta H}{R} \frac{\Delta H(1-K) - 2RT(K+1)}{T^2(K+1)} + \Delta C_p \right];$$

для реакции типа диссоциации: (3')

$$\alpha' = \frac{\Delta H}{RT^2} \sqrt{\frac{4K}{(K+4)^3}}; \quad \alpha'' = \frac{1}{RT^2} \sqrt{\frac{4K}{(K+4)^3}} \left[\frac{\Delta H}{R} \frac{\Delta H(2-K) - 2RT(K+4)}{T^2(K+4)} + \Delta C_p \right]. \quad (4')$$

Функция α проходит через максимум при некоторой температуре $T = T_m$, значение которой находится из условия $\alpha'' \equiv \varphi(T_m) = 0$; функция $\alpha = F(T)$ обладает при этой температуре T_m точкой перегиба.

Покажем теперь, как будут меняться некоторые свойства системы в связи с неравномерным изменением ее состава с температурой. В простейшем случае, когда измеряемое свойство линейно связано с концентрацией какого-либо одного компонента системы и непосредственно не зависит от температуры, например, коэффициент поглощения света (в пределах применимости закона Бэра), характер изменения его с температурой вследствие изменения степени превращения достаточно очевиден.

Рассмотрим характер изменения наиболее фундаментальных свойств системы — теплосодержания H и объема v . Так как для идеальных систем эти свойства аддитивны, для одного моля вещества, превращающегося согласно (1), можно написать:

$$H = H_A(1-\alpha) + H_B\nu\alpha = H_A + (H_B\nu - H_A)\alpha = H_A + \Delta H\alpha, \quad (5)$$

$$v = v_A(1-\alpha) + v_B\nu\alpha = v_A + (v_B\nu - v_A)\alpha = v_A + \Delta v\alpha, \quad (6)$$

где H_A , H_B , v_A и v_B — молярные энтальпии и молярные объемы веществ А и В, не зависящие от состава.

Как видно из этих уравнений, H и v являются линейными функциями α . Но так как при изменении температуры изменяется не только α , но и сами молярные энтальпии и объемы, полная энтальпия H и полный объем v являются более сложными функциями температуры, нежели α .

Для выяснения характера функций H дважды про дифференцируем (5) по температуре и, приняв во внимание, что $(\partial H_i/\partial T)_p = C_{p,i}$,

получим:

$$C_p = C_{p,A} + \Delta C_{p,B(A)} + \Delta H\alpha' \quad *, \quad (5')$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial C_{p,A}}{\partial T}\right)_p + \Delta \left(\frac{\partial C_{p,A(B)}}{\partial T}\right)_p \alpha + 2\Delta C_{p,A(B)}\alpha' + \Delta H\alpha'' \quad (5'')$$

Из предыдущего следует, что при температурах, значительно отличающихся от T_m , т. е. при $T_1 \ll T_m$, когда доля превратившегося вещества α близка к нулю и $\alpha \approx \alpha' \approx \alpha'' \approx 0$, $\left(\frac{\partial C_p}{\partial T}\right)_{T=T_1} \approx \left(\frac{\partial C_{p,A}}{\partial T}\right)_{T=T_1} > 0$.

С другой стороны, при $T_2 > T_m$ вторая производная $\alpha'' < 0$ (так как $\alpha'_{T=T_m} = 0$, $\alpha'''_{T=T_m} < 0$). Кроме того, необходимо учесть, что для всех обычных реакций $\Delta H \gg C_{p,A(B)} \gg \left(\frac{\partial C_{p,A(B)}}{\partial T}\right)_p$.

Поэтому, даже в том случае, когда $\Delta C_{p,A(B)} > 0$ и $\Delta(\partial C_{p,A(B)}/\partial T) > 0$, всегда можно найти такую температуру, при которой абсолютное значение отрицательной величины $\Delta H\alpha''$ будет больше, чем сумма положительных величин в правой части (5), и когда, следовательно, левая часть уравнения $(\partial C_p/\partial T)_{T=T_2} < 0$.

Таким образом, в интервале между T_1 и T_2 производная $(\partial C_p/\partial T)$ меняет свой знак на обратный и, следовательно, в этом интервале существует температура $T_{m,c}$, при которой $(\partial C_p/\partial T)_{T=T_{m,c}} = 0$, т. е. полная теплоемкость достигает максимума, а на кривой $H = F(T)$ имеется точка перегиба.

Аналогичные заключения можно сделать и относительно объема. Однако при анализе (6) следует иметь в виду, что $\Delta v \geq 0$ и, следовательно, на кривой $(\partial^2 v/\partial T^2)_p = \psi(T)$, в зависимости от природы реакции, может наблюдаться либо максимум, либо минимум.

Ниже, в качестве иллюстрации изложенного, приводим для реакции разложения четырехоксида азота кривые $\alpha(t)$ (рис. 1) и $\alpha'(t)$, $C_p(t)$ для аномальной части теплоемкости $(\Delta H\alpha')$ (рис. 2), построенные по экспериментальным данным Боденштейна (4).

Таким образом доказано, что неравномерное изменение степени химического превращения с температурой действительно является источником особенностей в температурной зависимости ряда физических свойств.

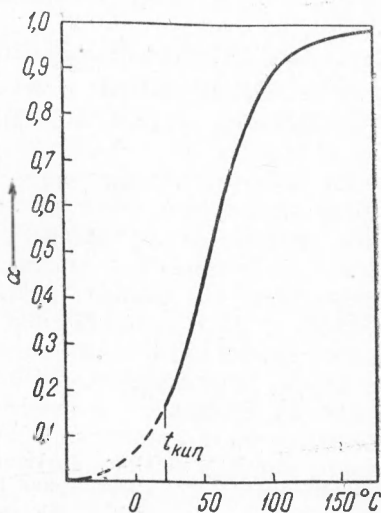


Рис. 1. Зависимость степени разложения N_2O_4 от температуры

* Аналогичное уравнение было получено также В. Семенченко (3), предположившим возможность существования «хемокритических» явлений как источника рассматриваемых аномалий и подтвердившим таким образом ранее высказанную нами идею о молекулярно-структурном характере изменений, лежащих в основе так называемых фазовых превращений второго рода.

Однако следует отметить, что упомянутое предположение, сделанное В. Семенченко на основании лишь сходства неявной формы этого уравнения с таковым для критических явлений, будучи результатом формального обобщения различной природы явлений (критических явлений «истаивания» фаз и химических явлений изменения состава), привело его к неверным заключениям по поводу теории обобщенных критических явлений, которая якобы «сводится к точному расчету констант равновесия на пределах, т. е. при N' или $N'' \rightarrow 0$ », а также о возможности существования двух критических температур применительно к химическим превращениям.

Анализируя причины неравномерной изменчивости степени превращения обратимо реагирующей системы с температурой, мы приходим к выводу о возможности также неравномерного температурного изменения кинетических характеристик химической реакции, соотношением которых определяется состояние равновесия.

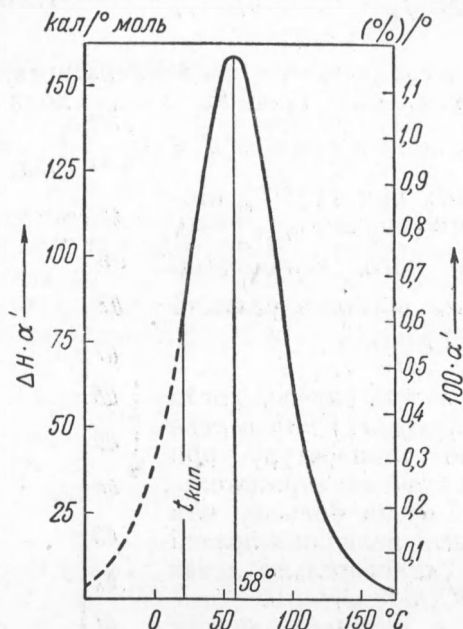


Рис. 2. Изменение приращения степени разложения и аномальной части теплоемкости для $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ с температурой

Что же касается внутренних источников этих неравномерностей, то их следует искать в квантовом характере изменчивости статистической картины распределения активных состояний с температурой, которой определяется абсолютная скорость химических превращений.

Харьковский политехнический институт
им. В. И. Ленина

Поступило
4 II 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. С. Уразовский и П. М. Четаев, ДАН, **67**, № 1 (1949); **67**, № 2 (1949).
² С. С. Уразовский и И. А. Сидоров, ДАН, **70**, № 5 (1950). ³ В. К. Семенов, ДАН, **74**, № 2 (1950). ⁴ М. Bodenstein, Zs. phys. Chem., **100**, 68 (1922).