

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-

щих веществ должна бы равна заданному давлению:

$$\sum (p_i (\text{всех вещ.}))_{\text{равн}} = p.$$

Это не означает, однако, что мы должны рассматривать только стехиометрические составы. В начальном состоянии 1, а следовательно и в равновесном, любые вещества могут быть взяты в избытке, сверх стехиометрических мольных чисел. Конечно, тогда этот их избыток должен быть указан и в другой части 2 термохимического уравнения.

Поставим себе задачей выяснить, как отразится на величине сродства и на константе равновесия смещение процесса, т. е. осуществление той же реакции  $1 \rightarrow 2$  при  $T + dT = \text{const}$  и  $p + dp = \text{const}$ . Собственно, теперь это будет уже процесс  $1' \rightarrow 2'$ , так как соответственно сдвигаются начальные и конечные состояния системы.

Для стандартно-основных реакций мы принимали, что  $p_0 = f_0 = 1 \text{ атм.}$ , и при этом нашли, что константа равновесия равна произведению равновесных парциальных давлений (9.31). Теперь, анализируя более общий случай, мы не можем ограничить себя требованием, чтобы давления начальных 1 и конечных 2 состояний чистых фаз реагирующих веществ были равны 1 атм. Сумму  $p$  этих давлений мы будем считать величиной хотя и фиксированной, но выбираемой произвольно; для смещенного процесса она приобретает значение  $p + dp$ .

Впрочем, может быть, именно ранее изложенные соображения, которые приводят к закону действующих масс, следует назвать более общими, так как там мы вправе были суммарное давление в равновесном состоянии рассматривать как не зависящее от начального давления. Теперь же для большей четкости выводов мы будем считать, как уже упоминалось, что суммарное давление в равновесном состоянии системы таково же, как в начальном 1 и конечном 2.

Поскольку  $p_0$  произвольно, а не равно 1 атм, мы должны учесть, что по (9.28)  $A = RT \ln K_p^*$ , где константа равновесия, представленная в более общем виде,

$$K_p^* = p_0^{-\Delta v} K_p. \quad (9.43)$$

Можно было бы взять еще более общий случай, когда давления чистых фаз для разных компонентов не одинаковы. Нет нужды повторять рассуждения, приведенные на стр. 315; и без того нетрудно сообразить, что тогда получилось бы

$$K_p^* = \left( \prod_i p_{0,i}^{v_i} \right) K_p. \quad (9.43')$$

Впрочем, этот наиболее общий случай, как правило, не представляет практического интереса.

Почти готовый ответ к сформулированной выше задаче дают законы смещения обратимых процессов (7.96)

$$-(S_1 - S_2) dT + (v_1 - v_2) dp = d(Z_1 - Z_2) = dA.$$

Заменим здесь в левой части приращение энтропии  $(S_2 - S_1)$  отношением изотермической теплоты реакции  $L$  к абсолютной температуре и учтем (9.10). В правой части уравнения имеем

$$dA = RT d \ln K^* + R \ln K^* \cdot dT.$$

Здесь второй член представляет собой не что иное, как  $\frac{A}{T} dT$ , и, стало быть, он сокращается с таким же членом в левой части. Таким образом, закон

смещения приводит нас к уравнению

$$-\frac{\bar{Q}_p}{T} dT + \Delta v dp = RT d \ln K^*. \quad (9.44)$$

Рассматривая (9.44) последовательно сначала при  $dp = 0$ , а затем при  $dT = 0$ , получаем две формулы, выведенные впервые Вант-Гоффом:

$$\left(\frac{\partial \ln K^*}{\partial T}\right)_p = -\frac{\bar{Q}_p}{RT^2}, \quad (9.45)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K^*}{\partial p}\right)_T = \frac{\Delta v}{RT}. \quad (9.46)$$

В уравнении (9.45)  $K^*$ , не нарушая общности, можно заменить через  $K_p$ , так как величина  $\ln p_0^{\Delta v}$  не зависит от  $T$ , но в (9.46) такая замена может привести к неточности, если  $\Delta v \neq 0$  и  $p_0 \neq 1$  атм.

Уравнение (9.45) принято называть уравнением *изобары реакции*. Применяя его к стандартно-основным реакциям, когда  $K_p = f(T)$  и непосредственно не зависят от  $p$ , можно заменить частную производную на полную

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}. \quad (9.45')$$

Для вывода (9.45) и (9.46) мы обратились к законам смещения обратимых процессов. Но что касается формулы (9.45), то проще всего ее можно получить из уравнения Гиббса — Гельмгольца в форме уравнения (7.76). Для этого достаточно подставить туда  $\Delta Z/T = A/T = R \ln K^*$ .

Уравнение (9.45), как и (9.45'), показывает, что если реакция экзотермична ( $\bar{Q}_p > 0$ ), то константа равновесия такой реакции с повышением температуры уменьшается, т. е. при повышении температуры состав равновесной смеси испытывает сдвиг в сторону обеднения продуктами реакции; «полнота реакции»  $\lambda_{\text{равн}}$  становится меньше. Для эндотермических реакций, наоборот, с повышением температуры константа равновесия увеличивается — возрастает «выход» продуктов реакции. Это наблюдается, например, в эндотермических реакциях термического распада веществ: термическая диссоциация тем более велика, чем выше температура.

При термической диссоциации объем системы возрастает ( $\Delta v > 0$ ); поэтому согласно (9.46) константа равновесия, а значит, и степень термической диссоциации возрастают при уменьшении давления. (С молекулярно-кинетической точки зрения это объясняется тем, что чем меньше плотность газа, тем реже происходят те встречи-столкновения атомов, которые приводят к восстановлению распавшихся на атомы молекул.)

Если при  $p = \text{const}$  происходит сильное расширение системы (или  $p$  велико), то для вычисления максимальной работы изотермического процесса становится существенным, задано ли условие  $p = \text{const}$  или же  $v = \text{const}$ . Но под сродством  $A$  понимают, как уже неоднократно отмечалось, максимально возможную работу за вычетом фактической работы расширения. Поэтому на величине  $A$  различие условий  $p = \text{const}$  и  $v = \text{const}$  сказывается мало, а иногда (довольно часто) совсем не сказывается. Действительно, когда (при  $T = \text{const}$ )  $p_1 v_1 = p_2 v_2$ , как это имеет место точно для идеальных газов и приближенно для реальных не сильно сжатых газов, то убыль полного термодинамического потенциала при химической реакции и убыль свободной энергии не отличаются друг от друга и, стало быть,  $A_{T,p} = A_{T,v}$ . Для конденсированных состояний при не слишком больших давлениях различие между  $Z$  и  $F$  вообще невелико; причем убыль этих величин, т. е. разность  $A_p$  и  $A_v$ , всегда оказывается еще меньшей, а когда приблизительно соблюдается аддитивность объемов, то она становится почти равной нулю.

На основе сказанного можно считать, что для химического средства, определяемого обычным образом, приближенно допустимо применять уравнение (7.96).

Для характеристики системы при  $v = \text{const}$  удобнее пользоваться объемными концентрациями вместо парциальных давлений и соответственно рассматривать константу равновесия  $K_c$  вместо  $K_p$ . Тогда совершенно аналогично предыдущему из уравнения (7.97) или для формулы (9.47) из (7.78) получаем

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T}\right)_v = -\frac{\bar{Q}_v}{RT^2}, \quad (9.47)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial v}\right)_T = \frac{\Delta p}{RT}. \quad (9.48)$$

Первое из этих соотношений обычно называют уравнением *изохоры реакции*.

Понятно, что последние два закона смещения обратимых процессов (уравнения (7.98) и (7.99)) также можно применить к химическим реакциям. Это приводит к формулам, которые представляют некоторый теоретический интерес, но не пригодны для практических расчетов. Действительно, осуществление химической реакции при полной термической изолированности системы еще не позволяет воспользоваться уравнениями (7.98) и (7.99). Эти уравнения определяют смещение изоэнтропийных процессов, т. е. таких, когда система не только адиабатно изолирована, но когда, кроме того, все процессы в ней необратимы, т. е. когда химические силы уравновешены. Работа  $A_S$ , производимая в этом случае химическими силами системы, определяется убылью энтальпии (при  $p = \text{const}$ ) или энергии (при  $v = \text{const}$ ), но понятно, что она не имеет ничего общего с тепловым эффектом реакции, так как в данном случае конечное состояние системы изоэнтропийно с начальным, а не изотермично с ним, как это берется при определении  $\bar{Q}_p$  и  $\bar{Q}_v$ . При некоторых ухищрениях работа  $A_S$  может быть измерена посредством гальванического элемента. Естественно, что она далека от обычно определяемого химического средства  $A_T$ .

Если не забывать о сказанном, то по уравнению (7.98) можно составить себе правильное представление о взаимосвязи величин, характеризующих равновесно-адиабатное осуществление реакции при  $p = \text{const}$ :

$$\left(\frac{\partial \Delta H_S}{\partial S}\right)_p = \Delta T_{S,p}, \quad (9.49)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H_S}{\partial p}\right)_S = \Delta v_{S,p}. \quad (9.50)$$

Здесь  $\Delta T_{S,p} = (T_2 - T_1)_{S,v}$  — разность температур чистых продуктов реакции и исходных веществ, возникающая вследствие равновесно-адиабатного протекания реакции;  $\Delta v_{S,p}$  и  $\Delta H_S$  — то же для объемов и энтальпий. Аналогичные соотношения для  $\Delta U_S$  получаются из (7.99), только  $p$  всюду заменяется на  $v$  и во вторую формулу  $\Delta p_{S,v}$  входит со знаком минус.

Заметим, что из первого закона смещения обратимых процессов (7.97), кроме (9.44), непосредственно следует также, что

$$\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_T = -\Delta v = -\left(\sum v_i v_i\right)_{T,p}. \quad (9.51)$$

Интегрируя (9.51) при  $T = \text{const}$ , получаем

$$A_{T,p} = A_{T,p_0} - \int_{p_0}^p \Delta v dp. \quad (9.52)$$

Здесь  $A_{T,p}$  определяется формулой (9.19), или (9.21), или (9.22), в которых входящие в эти формулы теплоемкости  $C_p$  или энтальпии  $H_i$  должны рассматриваться как функции температуры при  $p_0 = \text{const}$ , как это принято, например, в формуле (9.17).

### 9.11. Гетерогенные реакции

Участие в реакции наряду с газовой фазой твердых тел или жидкостей не влияет на методы термодинамического расчета такой гетерогенной системы: установленные выше понятия и выведенные формулы сохраняют и здесь свое значение. Это является следствием основного предположения, из которого всегда исходят, анализируя реакции в гетерогенной системе, имеющей газовую фазу. А именно предполагают, что и в такой системе химический процесс происходит в газовой фазе.

В действительности многие факты и веские теоретические доводы указывают на то, что решающую роль играют процессы в тонких слоях газа, адсорбированного поверхностью твердых и жидких тел. Под действием адсорбционных сил газ у поверхностей раздела может испытывать сильное уплотнение, а в начальный момент — и значительный разогрев. Но для любой конкретной системы (с заданными физическими свойствами конденсированных фаз) состояние адсорбированного газа находится в прямой и полной зависимости от парциального давления его же в газовой фазе, а также, конечно, и от температуры системы.

Собственно, при наличии конденсированных катализаторов (которые почти всегда приходится иметь в виду, анализируя гомогенные газовые реакции) обычная квазигомогенная система не так уж сильно отличается от гетерогенной.

При термодинамическом подходе мы не обязаны обращаться к молекулярно-кинетической картине процессов, и поэтому можем считать, что гетерогенная реакция, так же как и гомогенная, при заданном химическом составе системы определяется состоянием газовой фазы.

Для гетерогенных реакций в сравнении с гомогенными обнаруживается даже возможность существенного упрощения константы равновесия. Дело в том, что в гетерогенных реакциях константа равновесия представляет собой произведение парциальных давлений одних только газообразных компонентов. Хотя в газовой фазе такой системы и присутствуют насыщенные пары конденсированных веществ и давление этих паров может быть значительным, но в выражение константы равновесия  $K_p$  давления насыщенных паров не входят. Так обстоит дело в случаях, когда суммарное давление не чрезмерно велико (например, из-за присутствия сильно сжатых инертных газов); а именно не так велико, чтобы заметно сказываться (при  $T = \text{const}$ ) на величине давления насыщенного пара чистой конденсированной фазы. И, кроме того, конденсированные фазы действительно должны быть чистыми, а не представлять собой смесь (раствор) реагирующих веществ. В последнем случае давление насыщенного пара над ними зависит от химического состава конденсированной фазы.

Почему же в константе равновесия гетерогенной системы (при упомянутых ограничениях) не присутствуют парциальные давления насыщенных паров? С наибольшей ясностью ответ на этот вопрос дается мысленным повторением процессов активного уравнивания химических сил в ящике Вант-Гоффа. Вспомним, что выражение

$$A = RT \ln \prod_i \left( \frac{p_i \text{ равн}}{p_0} \right)^{\nu_i}$$

получается вследствие того, что каждое из газообразных реагирующих веществ приходится приводить от начального (или конечного) давления чистой газообразной фазы  $p_0$  к парциальному давлению равновесия  $p_i$ . Что же