

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

касается изотермических работ наполнения и опорожнения вспомогательных рабочих цилиндров ящика Вант-Гоффа, то эти работы для каждого компонента взаимно компенсируются. Именно в этом все дело. Для твердых или жидких реагирующих веществ давления их насыщенных паров являются функцией только температуры. Следовательно, отбирая от чистых фаз этих веществ в начальных состояниях (при T и $p_{0,i}$) по ν_i молей из насыщенного пара, мы должны для осуществления реакции вводить эти насыщенные пары в реакционную зону ящика Вант-Гоффа, совершенно не изменяя в рабочих цилиндрах давления паров, т. е. в итоге не затрачивая и не получая от них никакой работы. Поэтому и оказывается, что для гетерогенной реакции при наличии газовой фазы

$$A_T = - \sum \nu_i (Z_i)_{T, p_{0,i}} = RT \ln \left(\frac{p_{i \text{ равн}}}{p_{0,i}} \right)^{\nu_i}. \quad (9.53)$$

Здесь сумма $\nu_i Z_i$ берется для всех реагентов, а величина, содержащая логарифм отношения давлений, только для газообразных веществ; при $p_0 = = 1 \text{ атм}$

$$K_p = \prod_i (p_i)_{\text{равн}}^{\nu_i}.$$

К тому же выводу приводит и наиболее общее выражение сродства для гомогенных реакций, когда давления, при которых сопоставляются чистые фазы $p_{0,i}$, неодинаковы (см. формулы (9.28) и (9.43)):

$$A_T = RT \ln K_p^*,$$

где

$$K_p^* = \prod_i \left(\frac{p_{i \text{ равн}}}{p_{0,i}} \right)^{\nu_i}.$$

Так как при неизменности T давление насыщенных паров в равновесной газовой фазе гетерогенной системы таково же, как и над чистыми фазами тех же веществ, то для всех компонентов, участвующих в реакции в твердом или жидком состоянии, величины $p_{i \text{ равн}}$ и $p_{0,i}$ сокращаются и остается (9.53). Понятно, что к точно такому же заключению приводят и рассуждения, изложенные на стр. 314, если их воспроизвести применительно к гетерогенной системе.

Из сказанного, кстати, следует, что при вычислении сродства A_T для гетерогенной системы по соотношению (9.53) чистые фазы твердых и жидких веществ должны быть взяты, строго говоря, под давлением своих насыщенных паров. Но полный термодинамический потенциал конденсированного вещества так мало зависит от давления (в сравнении с его зависимостью от температуры), что если все вещества для вычисления A_T сопоставляются при $p = f = 1 \text{ атм}$, то практически это вполне допустимо также и для конденсированных фаз.

В предельном случае константа равновесия гетерогенной системы упрощается столь сильно, что она просто оказывается равной парциальному давлению единственного газообразного вещества системы. Например, в реакции термической диссоциации углекислого кальция



участвуют две твердые фазы; поэтому константа равновесия, которая для гомогенной газовой реакции имела бы вид

$$K_p = \frac{p_{\text{CaO}} p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CaCO}_3}},$$

упрощается до

$$K_p = (p_{\text{CO}_2})_{\text{равн}}$$

Таким образом, в данном случае равновесное состояние системы всецело определяется давлением двуокиси углерода. Что касается ничтожного давления насыщенных паров CaCO_3 и CaO , то оно непосредственно зависит, конечно, от температуры. Но эта температура диссоциации имеет определенное значение для каждого заданного давления двуокиси углерода, и она может быть вычислена, если предварительно найдено, как изменится с изменением температуры сродство (а значит, и K_p). Такая задача особенно просто решается для давления $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ атм}$. Действительно, тогда $K = 1$ и $A^0 = 0$. Обращаясь к самой грубо приближенной оценке сродства по формуле (9.17'), находим по таблицам стандартных энтальпий и энтропий

$$\Delta S_{298}^{\circ} = (S_{298}^{\circ})_{\text{CO}_2} + (S_{298}^{\circ})_{\text{CaO}} - (S_{298}^{\circ})_{\text{CaCO}_3} = 38 \text{ кал/град} \cdot \text{моль},$$

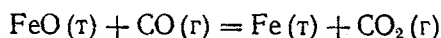
$$\Delta H_{298}^{\circ} = (\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{CaO}} + (\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{CO}_2} - (\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{CaCO}_3} = 42\,500 \text{ кал/моль}.$$

Стало быть,

$$T_{(A^0=0)} = \frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{\Delta S_{298}^{\circ}} \approx 1100^{\circ} \text{ К}.$$

Даже такая грубо приближенная оценка дает результат, близкий к действительности (при $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ атм}$, $T_{\text{дисс}} \approx 1167^{\circ} \text{ К}$). Чтобы сделать вычисление температуры диссоциации более точным, нужно, понятно, учесть фактическую зависимость Q_p и A^0 от T , например по (9.17) или (9.17').

Конечно, чаще константа равновесия гетерогенной системы не имеет такого простого строения, как в только что рассмотренном примере. Так, для реакции восстановления железа в доменной печи



константа равновесия

$$K_p = \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \right)_{\text{равн}}$$

Число молей в газовой фазе в этом случае не изменяется ($\Delta v = 0$) и поэтому согласно (9.33) и (9.35) $K_N = K_p = K_c$; неизменен также объем газовой фазы; при такой ситуации обычно предпочитают проводить все расчеты в мольно-объемных концентрациях. Концентрация паров Fe и FeO в газовой фазе пренебрежимо мала и определяется давлением их насыщенных паров при T . Если полноту реакции обозначить $\lambda_{\text{равн}}$, то при начальном стехиометрическом составе к моменту равновесия в газовой фазе будет $\lambda_{\text{равн}}$ молей CO_2 ; к этому моменту успеет прореагировать $\lambda_{\text{равн}}$ молей CO , т. е. в газовой фазе еще останется $(1 - \lambda_{\text{равн}})$ молей CO . Стало быть,

$$K_c = K_p = \frac{\lambda_{\text{равн}}}{1 - \lambda_{\text{равн}}}$$

Отсюда

$$\lambda_{\text{равн}} = \frac{K_p}{1 + K_p}$$

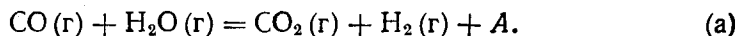
По вычислению из сродства при 1000° С $K_p \approx 2,5$. Значит, при 1000° С полнота реакции $\lambda_{\text{равн}} = 0,714$, т. е. равновесная смесь состоит по объемной концентрации (в мольных долях) на 71,4% из CO_2 и 28,6% из CO . Нередко приходится решать и обратную задачу: по измерениям равновесного состава

определять константу равновесия, по ней вычислять сродство с тем, чтобы затем исследовать полноту реакции при других условиях. Такие расчеты выполняются тем легче, чем меньше газообразных веществ участвует в реакции и чем проще для них соотношение мольных чисел.

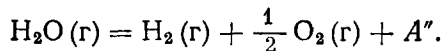
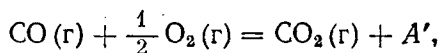
9.12. Вычисление константы равновесия и полноты реакций

Очевидно, что термохимические уравнения, в которых под химическими символами веществ обычно подразумевают энтальпии, можно в том же их начертании считать пригодными для полных термодинамических потенциалов реагирующих веществ (при каких-то заданных значениях T и p_0). Тогда в этих уравнениях место теплового эффекта займет убыль термодинамического потенциала системы, т. е. химическое сродство A_{T,p_0} . Далее, складывая алгебраически эти уравнения, чтобы образовалась запись интересующей нас реакции, мы получаем сродство для этой реакции как алгебраическую сумму величин сродства слагаемых реакций. Но когда при одинаковых T и p_0 мы складываем величины A_{T,p_0} , то константы равновесия, поскольку они стоят под знаком логарифма, перемножаются. Такой прием вычисления констант равновесия прост и удобен, и естественно поэтому, что он применяется всегда, когда это возможно.

Пусть, например, требуется определить константу равновесия для водяного газа



Уравнение этой реакции можно рассматривать как сумму уравнений двух следующих реакций:



Следовательно, $A = A' + A''$ и соответственно

$$K_p = K'_p K''_p.$$

В самом деле,

$$K'_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad \text{и} \quad K''_p = \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

(опускаем здесь, как и ниже, подразумевающийся индекс «равн»); в произведении этих констант парциальное давление кислорода сокращается и действительно получается константа равновесия водяного газа

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}} = K'_p K''_p.$$

При $T \approx 2000^\circ \text{К}$ константа равновесия сгорания окиси углерода в двуокись углерода $K_p \approx 5,9 \cdot 10^2$; при той же температуре константа диссоциации водяного пара $K'_p \approx 3,0 \cdot 10^{-4}$; следовательно, константа равновесия реакции (а) при 2000°К $K_p \approx 0,177$.

Уравнение той же самой реакции можно также представить и как разность реакций (б) и (в):

