

М. Х. КАРАПЕТЬЯНЦ

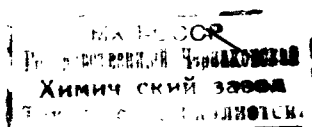
5011.25/123

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

*Допущено Министерством культуры СССР
в качестве учебного пособия для химических
специальностей высших учебных заведений*

7337



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

МОСКВА

1953

ЛЕНИНГРАД

Книга написана в соответствии с программой по курсу химической термодинамики для студентов химико-технологических специальностей высших учебных заведений.

Помимо своего прямого назначения в качестве учебного пособия, книга может представить интерес для инженеров, научных работников и проектировщиков, работающих в различных отраслях химической промышленности, главным образом в основной химической промышленности и промышленности химической переработки топлива.

Пособие иллюстрировано расчетами и графиками и содержит справочный материал, необходимый для решения практических задач.

К ЧИТАТЕЛЮ

Издательство просит присылать Ваши замечания и отзывы об этой книге по адресу: Москва, 12, Новая площадь, д. 10, подъезд 11, Госхимиздат.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие к первому изданию	6
Предисловие ко второму изданию	8
Глава I. Введение	
1. Предмет и метод термодинамики	9
2. Основные понятия и определения	11
3. Термины и обозначения	25
Глава II. Первое начало термодинамики	
1. Теплота, работа, энергия	29
2. Некоторые частные случаи применения первого начала	35
Глава III. Тепловые эффекты и теплоемкости	
1. Закон Гесса	37
2. Стандартные тепловые эффекты	41
3. Теплоемкость	51
4. Зависимость теплового эффекта от температуры	63
Глава IV. Второе начало термодинамики	
1. Содержание второго начала	72
2. Энтропия	79
3. Обоснование второго начала	90
Глава V. Термодинамические и химический потенциалы и общие условия равновесия	
1. Термодинамические потенциалы	97
2. Характеристические функции	106
3. Химический потенциал	111
4. Общие условия равновесия	114
5. Равновесное сосуществование фаз	116
6. Принцип смещения равновесий	122
Глава VI. Однокомпонентные гомогенные системы	
1. Идеальный газ	124
2. Уравнения состояния реального газа	132
3. Летучесть	140
4. Дросселирование	149
5. Расчет свойств газов на основании обработки экспериментальных данных	156
6. Обобщенный метод расчета некоторых свойств газов и жидкостей под давлением (приложение принципа соответственных состояний).	167
Глава VII. Однокомпонентные гетерогенные системы	
1. Взаимосвязь между температурой и давлением при сосуществовании фаз	187
2. Методы сравнительного расчета зависимости давления насыщенного пара от температуры	196

3. Критическое состояние	203
4. Теплосмкости сосуществующих фаз и теплоты фазовых превращений	212
5. Влияние общего давления на давление насыщенного пара	225
6. Влияние кривизны поверхности на давление насыщенного пара	228

Глава VIII. Растворы

1. Основные понятия и определения	230
2. Парциальные молярные величины	234
3. Теплосмкости и энтальпии в растворах	243
4. Идеальные растворы	250
5. Бесконечно разбавленные растворы	256

Глава IX. Равновесие бинарный раствор — чистый компонент

1. Взаимосвязь между температурой и концентрацией	263
2. Взаимосвязь между давлением и концентрацией	282
3. Равновесие газовая смесь — чистый компонент	293
4. Влияние степени дисперсности на растворимость	295

Глава X. Равновесие раствор — раствор в бинарных смесях

1. Равновесие жидкость — пар для полностью смешивающихся жидкостей при низких давлениях	296
2. Разделение компонентов раствора	307
3. Равновесие жидкость — пар для полностью смешивающихся жидкостей при высоких давлениях	311
4. Равновесие в системах с ограниченно растворимыми жидкостями	325
5. Равновесие газ — газ	328
6. Равновесие жидкость — пар для несмешивающихся жидкостей	330

Глава XI. Равновесие в тройных и четверных системах

1. Изображение состава трех- и четырехкомпонентных систем	334
2. Равновесие жидкость — твердая фаза в трехкомпонентных системах	338
3. Взаимная растворимость трех жидкостей	360
4. Равновесие жидкость — пар в тройных системах	366
5. Распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкостями	369
6. Четырехкомпонентные системы	372

Глава XII. Активности

1. Основные понятия и определения	384
2. Методы расчета активностей	388

Глава XIII. Константа химического равновесия и изменение изобарного потенциала

1. Введение	407
2. Определение изменения изобарного потенциала путем проведения реакции в гальваническом элементе	410
3. Связь между изменением изобарного потенциала и константой равновесия	415
4. Влияние температуры на константу равновесия	418
5. Косвенный расчет равновесия	429
6. Химическое равновесие и тепловой закон	434
7. Расчет равновесия по абсолютным энтропиям	451

Глава XIV. Равновесное превращение

1. Направление процесса	481
2. Расчет равновесного превращения	489
3. Влияние различных факторов на степень полноты реакции	500
4. Равновесие сложных химических систем	510
5. Источники ошибок при расчете равновесия	518
6. Теоретическая и практическая полнота реакции	521

Глава XV. Основы квантово-статистического расчета термодинамических функций и химического равновесия по спектроскопическим данным

1. Введение	523
2. Термодинамические свойства газов, обусловленные поступательным движением	526
3. Термодинамические свойства газов, обусловленные внутримолекулярными степенями свободы	530
4. Расчет равновесия	546
Литература	553
Приложения	557
Предметный указатель	592

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Термодинамика в настоящее время находит широкое применение в химии, металлургии, теплотехнике и других отраслях науки и техники.

В возникновении и развитии термодинамики, и в частности химической термодинамики, большая роль принадлежит русским ученым М. В. Ломоносову, Д. И. Менделееву, Г. И. Гессу, Д. П. Коновалову и многим другим. В советский период термодинамика получила особенно широкое развитие в работах термодинамических школ институтов Академии наук СССР, Теплотехнического института, Московского Университета им. М. В. Ломоносова, Института азотной промышленности, а также в работах отдельных исследователей.

Применение термодинамики в технологии химических производств оказало большое влияние на развитие химической промышленности.

Настоящее учебное пособие предназначено прежде всего для будущих инженеров. Поэтому автор старался избежать абстрактности и теоретизации изложения; это могло бы привести к тому, что сущность материала и его практическое значение остались бы скрытыми за формально-математическими выкладками, за обилием формул и уравнений. Однако это не означает, конечно, необходимости сведения курса к набору рецептов, так как подобное изложение не могло бы создать достаточно прочного теоретического фундамента и не позволило бы разобраться во всем многообразии практических задач.

При изложении материала основное внимание было уделено термодинамике газовых систем. Свойства растворов рассмотрены с меньшей полнотой; растворам электролитов уделено очень мало места.

Известно, что многие чисто термодинамические уравнения не имеют практической ценности, так как содержат величины, часть которых либо вовсе неизвестна, либо известна приблизительно. Отсюда — невозможность в этих случаях довести анализ конкретной задачи хотя бы до приблизительной оценки масштаба искомой величины. Поэтому, отдавая должное теории, автор вместе с тем приводит много различных полуэмпирических и эмпирических закономерностей, позволяющих быстро и с достаточной для практической цели точностью получать необходимые результаты и предсказать отсутствующие данные.

Для технолога плодотворное овладение термодинамикой мыслимо лишь тогда, когда он видит применение теории к решению различных практических задач. Это должно способствовать закреплению теоретических знаний и приобретению устойчивых навыков расчета.

Поэтому при составлении настоящего пособия было уделено большое внимание расчетам, часть которых дана в тексте в виде приме-

ров с решениями, а часть приведена в конце книги в виде задач без решения.

Тематика большинства расчетов связана с технологией неорганических производств и технологией химической переработки топлива. Расчеты подобраны по возможности так, чтобы можно было сопоставить их результаты с экспериментальными данными.

Почти все чертежи, с целью лучшего усвоения соответствующих положений, законов, формул, сделаны на конкретном материале; это позволяет использовать их в расчетах, что также должно способствовать усвоению излагаемого материала.

Большая часть примеров и задач и почти все чертежи составлены автором на основании материала справочников, журнальных статей и других источников, некоторые заимствованы из различных монографий, учебников и задачников, причем широко были использованы работы отечественных исследователей.

В курсе, подобном настоящему, табличный материал должен рассматриваться не только как иллюстративный, но и как пособие, необходимое для различных вычислений. Поэтому в текст введено большое число таблиц, объединяющих важнейшие свойства ряда веществ.

С целью дать читателю возможность расширить свои знания по тому или иному вопросу в конце книги помещен краткий список литературы, в которой, в свою очередь, можно найти более обширный перечень источников по данному вопросу. Справочная литература представлена с большей полнотой. Ссылки на некоторые источники приведены непосредственно в тексте.

В конце первой главы дан перечень наиболее часто встречающихся обозначений с указанием единиц измерения. Последние в тексте опущены и даются лишь в тех случаях, когда они не совпадают с принятыми.

В заключение автор считает своим долгом искренне поблагодарить тех, чья дружеская критика помогла ему в работе над книгой, а также заранее высказать признательность читателям за указание ошибок и недочетов.

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Во второе издание курса „Химическая термодинамика“ автором внесены следующие изменения и исправления:

1. В целях большей компактности и последовательности изложения несколько перераспределен и переработан текст глав, посвященных растворам и химическому равновесию; изменениям подверглись отдельные части и в других главах.

2. Для освещения вопросов, связанных с солевыми равновесиями и не отраженных в программах курса физической химии для химико-технологических вузов, введена глава о фазовых равновесиях в тройных и четверных системах.

3. В связи с выходом в свет задачника по химической термодинамике из книги исключены все задачи и часть примеров.

4. Исправлены замеченные опечатки и ошибки, пересмотрен и расширен табличный материал.

Настоящее издание, как и предыдущее, является, прежде всего, учебным пособием, т. е. рассчитано на студентов тех специальностей химико-технологических вузов, где курс химической термодинамики читается в качестве обязательной дисциплины (после курсов технической термодинамики и физической химии). Поэтому книга охватывает только определенный круг вопросов, предусмотренный учебной программой; при изучении химической термодинамики студентами, специализирующимися по технологии пирогенных процессов, может быть опущена большая часть глав XI и XII, а специализирующимися по технологии неорганических веществ — глава XV.

Терминология, принятая в книге, соответствует действующим ГОСТ (ГОСТ 3270—54 и 3486—46) и сборнику „Терминология термодинамики“, разработанному в 1952 г. Комитетом технической терминологии Академии наук СССР. Исключение составляет термин „летучесть“, принятый вместо рекомендуемого в указанном сборнике термина „фугитивность“.

Автор приносит сердечную благодарность проф. В. А. Кирееву и проф. Н. И. Кобозеву — редакторам первого издания — за помощь в работе по его подготовке, и проф. К. П. Мищенко, а также всем читателям за критические замечания, направленные на улучшение книги.

Глава I

ВВЕДЕНИЕ

1. ПРЕДМЕТ И МЕТОД ТЕРМОДИНАМИКИ

Физические и химические явления в термодинамике исследуются главным образом на основе двух законов, называемых *первым началом* и *вторым началом*. Первое начало термодинамики следует из установленного М. В. Ломоносовым в 1745—1746 гг. *закона сохранения энергии и вещества*. Второе начало термодинамики, характеризующее направление процессов, было разработано в XIX в. Уже к нынешнему столетию относится открытие *третьего закона* термодинамики, который не столь широк и всеобъемлющ, как первое и второе начала, но имеет важное значение для анализа химических процессов.

Термодинамика изучает только результаты и устанавливает пределы происходящих процессов, отвечающие заданным условиям. Предметом исследования термодинамики является достаточно большое количество частиц вещества. Отдельно взятые молекулы, атомы или электроны или небольшое их число не могут быть объектом ее изучения.

В термодинамике состояние рассматриваемых объектов определяется непосредственно измеряемыми величинами, являющимися обобщенными характеристиками вещества; механизм процесса и структура вещества термодинамикой не рассматриваются.

Синтез термодинамики и статистической механики привел к созданию статистической термодинамики. При помощи статистической механики можно выяснить физический смысл величин, входящих в термодинамические уравнения, найти абсолютное значение величин, для которых термодинамика дает лишь относительные значения. Статистический метод явился весьма плодотворным при рассмотрении второго начала и при расчете химических равновесий.

Термодинамический расчет позволяет заранее определить принципиальную невозможность протекания того или иного процесса и тем самым избежать постановки опытов, которые будут обречены на неудачу. Однако термодинамический анализ, определяя „движущую силу“ процесса, позволяет указать только направление последнего. Для нахождения же скорости его протекания надо знать также величину сопротивления, что связано с рассмотрением механизма процессов и поэтому термодинамикой не изучается.

В силу этого при исследовании явлений, подобных диффузии и теплопередаче, термодинамический метод неприменим.

Исторически сложившееся название предмета не отвечает его содержанию, так как в термодинамике процесс „движения теплоты“ не рассматривается. Поэтому аналогия в терминах „термодинамика“ и „гидродинамика“ (или „аэродинамика“) чисто внешняя.

Химическая термодинамика

Обычно принято различать общую (или физическую) термодинамику, техническую термодинамику и химическую термодинамику.

В *общей* термодинамике излагаются теоретические основы термодинамики и их приложение преимущественно к физическим явлениям (к свойствам твердых, жидких и газообразных тел, к электрическим и магнитным явлениям, излучению и т. д.).

В *технической* термодинамике основные законы рассматриваются в приложении к процессам взаимного превращения теплоты и работы; главной ее целью является разработка теории тепловых двигателей для рационального их проектирования и совершенствования.

В *химической* термодинамике изучается применение законов термодинамики к химическим и физико-химическим явлениям. В ней рассматриваются главным образом следующие вопросы:

1. Составление тепловых балансов процессов, включая тепловые эффекты физических изменений и химических процессов.
2. Расчеты фазового равновесия.
3. Расчеты химического равновесия.

Тепловые балансы составляются на основе первого начала. Расчеты фазового и химического равновесий осуществляются на основе второго начала и третьего закона термодинамики.

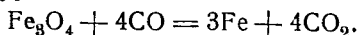
Для инженера-химика особое значение имеет изучение законов, которым подчиняются химические и физические равновесия. Знание этих законов позволяет решать, не прибегая к опыту, многие важнейшие задачи, встречающиеся в производственной, проектной и научно-исследовательской работе. К таким задачам относятся:

1. Определение условий, при которых данный процесс становится возможным.
2. Установление устойчивости изучаемого вещества в тех или иных условиях.
3. Выяснение, каким путем можно уменьшить количество получающихся при реакции нежелательных веществ или даже вовсе избежать их образования, т. е. подавить или устранить побочные реакции.
4. Выбор оптимального режима процесса (температуры, давления, концентрации реагентов) и т. д.

Экспериментальным путем остается лишь найти условия, благоприятствующие скорости процесса (если термодинамический расчет указывает на принципиальную осуществимость процесса).

Следующие примеры могут служить иллюстрацией значения термодинамики в химии:

1. Восстановление окиси железа в доменном процессе можно представить суммарным уравнением



Отходящие газы содержат много окиси углерода. Полагая, что причиной неполноты восстановления является недостаточное время соприкосновения угля с рудой, в прошлом столетии стали строить высокие печи. Были затрачены огромные средства, однако результаты оказались отрицательными — содержание CO не уменьшилось. Позднее термодинамическим расчетом было установлено, что эта реакция в условиях доменной печи не идет до конца и значительное содержание окиси углерода неизбежно.

2. В конце прошлого века были предприняты безуспешные попытки получения искусственного алмаза из графита. Однако после того как удалось определить свойства графита и алмаза, выяснилось, что попытки получения алмаза были сделаны в условиях, в которых более устойчивой модификацией является графит.

2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Системы и их классификация

Основным методом в термодинамике является выделение интересующей нас совокупности тел, называемой *системой*, и противопоставление ее окружающим телам, образующим *внешнюю среду*.

Система называется *термодинамической*, если между телами, ее составляющими, могут происходить теплообмен и диффузия хотя бы одного из веществ. Взаимодействие термодинамической системы — в дальнейшем будем называть ее просто системой — с внешней средой связано с передачей тепла и с совершением работы.

Система, как правило, ограничена физическими, т. е. естественными границами; иногда для упрощения применяют условное ограничение системы произвольными, воображаемыми поверхностями.

Если система не имеет барической и термической связи со средой, ее называют *изолированной*.

Если состояние системы не изменяется и неизменность ее не обусловлена никакими внешними процессами, то система находится в *равновесном состоянии*.

Система называется *гетерогенной*, если она состоит из нескольких *фаз*. Фазы отличаются по своим макроскопическим свойствам и отделены физическими поверхностями, при переходе через которые происходит скачкообразное изменение свойств. Если система состоит из одной фазы, то ее называют *гомогенной*. Гомогенная система состоит из одного или нескольких химически индивидуальных веществ. Большой частью гомогенные системы однородны, но иногда обладают неоднородностью, обусловленной непрерывным (от точки к точке) изменением свойств во всем объеме системы.

Свойства системы

Состояние системы может быть определено совокупностью ее свойств. Различают *экстенсивные* свойства, количественно пропорциональные массе, и *интенсивные*, численно независимые от массы. К первым относятся, например, вес и объем системы, ко вторым — температура, давление, мольный или удельный объем. Специфическими являются именно интенсивные свойства системы, так как они не зависят от количества вещества и одинаковы для всей системы и для любой конечной ее части (при условии, что система находится в состоянии равновесия). Поэтому состояние системы характеризуется совокупностью ее интенсивных свойств, которые обычно называются *термодинамическими параметрами состояния*.

Основными параметрами состояния принято считать параметры, поддающиеся непосредственному измерению. К ним относятся температура, давление, плотность, мольный или удельный объем, концентрация. Внутренняя энергия, энтальпия, энтропия и другие параметры обычно рассматриваются как функции основных. Прочие свойства изучаются только в специальных случаях; так, например, показатель преломления рассматривается в термодинамике оптических явлений.

Весьма важно подчеркнуть, что термодинамические параметры системы характеризуют лишь данное ее состояние, никак не свидетельствуя о предшествующих состояниях. Поэтому *при переходе системы из одного состояния в другое изменение ее свойств не зависит от пути перехода (процесса), а определяется лишь начальным и конечным ее состоянием*, т. е. термодинамическими параметрами в этих двух состояниях. В частности, если система, выйдя из некоторого начального состояния и претерпев ряд изменений, вновь в него возвращается, т. е. совершает *круговой процесс (цикл)*, то она в конце процесса приобретает те же свойства, которые имела в исходном состоянии. Таким образом создается возможность отвлечься от природы процесса и характеризовать изменение системы, рассматривая лишь ее начальное и конечное состояния.

Независимость изменения свойств системы от пути перехода не подтверждается на практике в тех случаях, когда скорость изменения состояния системы меньше скорости изменения внешних условий. Подобные явления наблюдаются для жидкостей только при очень низких температурах, зато весьма характерны для твердых тел благодаря медленности протекания в них структурных преобразований, вызванных изменением внешних условий. Поэтому твердое тело, попадающее в результате различных процессов в одни и те же условия (например, в первоначальные), может обладать различными свойствами. Для подтверждения этого можно обратиться к процессам термической обработки сплавов. Быстрое охлаждение сплава (закалка) позволяет удержать его в состоянии, соответствующем высокотемпературному равновесию, а последующее нагревание способствует переходу

в устойчивое состояние. Меняя скорость охлаждения и последующего нагревания, а также продолжительность выдержки сплава при различных температурах, можно получить сплавы с разнообразными свойствами, в той или иной степени приближающиеся к равновесной структуре. Так, например, подвергнув термообработке закаленную сталь, удастся привести ее частично (путем отпуска) или полностью (путем отжига) в термодинамически устойчивое состояние.

Хотя на практике очень часто приходится иметь дело с системами, находящимися в состоянии заторможенного равновесия (таковы силикатные системы, где высокая вязкость препятствует достижению равновесия), однако это не отражается на правильности результатов термодинамических расчетов. Всегда можно представить столь незначительную скорость изменения внешних условий, что состояние системы в каждый момент будет им соответствовать.

В заключение отметим следующее. В технической термодинамике, поскольку содержание предмета сводится к анализу работы различных машин, рассматриваются круговые процессы. Поэтому изучение предмета целесообразно построить на *методе циклов*. В химической же термодинамике возможно применение и иного метода. Предметом изучения этой дисциплины являются как раз процессы, в результате которых система из одного состояния переходит в другое, отличное от исходного. Поэтому по отношению к практическому применению химического процесса принцип цикла нерационален. В то же время *метод функций*, основанный на независимости изменения свойств системы от характера процесса, более прост, чем метод круговых процессов. При помощи метода функций можно рассматривать многие сложные задачи, решение которых с помощью метода круговых процессов гораздо труднее и иногда приводит к громоздким операциям.

Давление и температура

Давление характеризует взаимодействие системы с внешней средой. Оно измеряется силой, действующей по нормали на единицу площади поверхности тела. Если система находится в равновесии, то давление одинаково во всех ее частях и равняется внешнему давлению.

В отличие от давления, *температуру*, которая определяет меру интенсивности теплового движения молекул, нельзя выразить через простые величины. Прежде всего устанавливают понятие разности температур, т. е. степени отклонения тела от теплового равновесия с другим телом, находящимся при том же давлении. При соприкосновении тел, имеющих разные температуры, за счет перехода теплоты от более нагретого тела к менее нагретому происходит выравнивание температур, приводящее систему к состоянию теплового равновесия. Таким образом, температура определяет направление перехода теплоты.

Для количественного определения температуры может служить любое свойство вещества, изменение которого связано с изменением температуры, например объем, электрическое сопротивление, термоэлектродвижущая сила и т. д.

Для измерения температуры чаще всего пользуются изменением объема (длины). Термометрическое вещество приводят в соприкосновение с водой, которую обычно выбирают в качестве эталона. Измеряют объемы этого вещества, отвечающие двум хорошо воспроизводимым значениям температуры — точкам плавления льда и кипения воды. Разность объемов делят на равное количество частей (например, на 100). Таким образом получают *эмпирическую шкалу температур*.

Оценка значения температуры и начало ее отсчета — произвольны. Действительно, в качестве эталона можно было бы выбрать не воду, а любое другое вещество (лишь бы его свойства однозначно изменялись с температурой, были воспроизводимы и легко поддавались измерению); можно было бы выбрать другие состояния эталонного вещества и разность объемов термометрического вещества разделить на другое число частей.

Такая произвольность исчезает, если пользоваться так называемой *абсолютной термодинамической шкалой температур*, основанной на втором начале термодинамики (см. гл. IV). Начальной точкой этой универсальной шкалы является значение предельно низкой температуры — *абсолютный нуль*, равный $273,16^\circ\text{C}$. Показания по абсолютной шкале совпадают с температурой, измеренной по термометру, который наполнен газом, находящимся под ничтожно малым давлением (теоретически — идеальным газом).

С введением абсолютной шкалы измерение температуры и само представление о ней освободились от индивидуальных особенностей термодинамического вещества. При этом связь между свойствами веществ получила наиболее простое выражение.

Уравнение состояния

Свойства, совокупностью которых определяется состояние системы, связаны друг с другом: с изменением одного из свойств изменяется по крайней мере еще одно из них.

Эта взаимосвязь находит выражение в функциональной зависимости термодинамических параметров и носит название *уравнения состояния*.

Так, уравнение

$$\varphi(P, V, T) = 0$$

является уравнением состояния чистого вещества, если: 1) отсутствуют электрическое и магнитное поля; 2) энергиями гравитационной и поверхностной можно пренебречь; 3) V есть равномерно заполненный

объем и 4) во всех частях системы давление и температура постоянны.

Для гомогенной смеси (раствора) появится еще одно условие — постоянство концентрации веществ по всему объему.

В случае гетерогенной системы каждая фаза будет характеризоваться своим уравнением состояния.

В тех относительно редких случаях, когда приходится иметь дело с процессами, протекающими в поверхностных слоях, необходимо вводить новую величину — поверхностную энергию. Например, чтобы определить состояние капли жидкости в равновесии с паром, необходимо учесть также кривизну поверхности, так как в данном случае поверхностная энергия относительно велика. Если капля к тому же несет электрический заряд, то появится новая переменная, и давление насыщенного пара изменится.

Если всякое состояние, удовлетворяющее перечисленным выше условиям, может быть выражено уравнением состояния, то обратное заключение неверно. Так, можно указать значения P , V и T , удовлетворяющие уравнению состояния $\varphi(P, V, T) = 0$, но не отвечающие никаким физически возможным состояниям. Примером этого служит состояние, отвечающее любой точке на любой из изотерм Ван-дер-Ваальса, соответствующих температуре ниже критической, и участку кривой на которой $(\partial P / \partial V)_T > 0$.

Вследствие взаимосвязи между свойствами системы для определения ее состояния достаточно указать лишь некоторое число свойств. Так, состояние газа можно считать заданным, если указаны два параметра, например температура и давление: значение объема определится из уравнения состояния $V = \varphi(P, T)$.

С геометрической точки зрения уравнение $\varphi(P, V, T) = 0$ можно представить как уравнение некоторой поверхности, отнесенной к трем взаимно перпендикулярным осям, каждая из которых соответствует одному из трех термодинамических параметров. Поэтому любое равновесное состояние системы, определяемое некоторой совокупностью численных значений, выбранных для характеристики состояния параметров, изобразится точкой, лежащей на полученной термодинамической поверхности. Такая точка называется *фигуративной*, а поверхность — *характеристической*. При изменении состояния системы фигуративная точка перемещается на поверхности, описывая некоторую кривую.

Таким образом, *термодинамическая поверхность* представляет геометрическое место точек, изображающих равновесные состояния системы в функциях от термодинамических параметров.

Работа и теплота

Работа (A), совершаемая системой, обусловлена взаимодействием между системой и внешней средой, в результате которого преодолеваются внешние силы, нарушившие равновесие в системе.

Величина работы определяется суммой произведений действующих на систему сил на соответствующий путь (давления на

изменение объема, поверхностного натяжения на изменение поверхности и т. д.). Если единственной действующей на систему силой является внешнее давление, то многочлен, выражающий работу, превращается в одночлен. Для элементарного процесса, в течение которого внешнее давление можно считать неизменным, этот одночлен принимает вид PdV . Условимся заранее рассматривать везде, где особо не оговорено, системы, подверженные действию только внешнего давления, и не будем касаться тех случаев, когда работа не может быть выражена через $\int PdV$.

Положительной будем считать работу, производимую системой (например, при расширении газа, парообразовании, диссоциации). В случаях, когда работа производится внешними силами (например, при сжатии газа), будем считать ее отрицательной.

Выделение или поглощение теплоты (Q) системой является результатом нарушения термического равновесия между системой и внешней средой.

Условимся считать теплоту, подводимую к изучаемой системе, положительной, а отданную ею — отрицательной. Так, тепловой эффект экзотермической реакции является отрицательным, а эндотермической — положительным.

Обратимые и необратимые процессы

Всякое изменение системы, связанное с изменением хотя бы одного термодинамического параметра, носит название *термодинамического процесса*.

Пусть система, находящаяся в состоянии термодинамического равновесия, испытывает со стороны внешней среды непрекращающиеся бесконечно малые воздействия, в результате которых она непрерывно проходит последовательный ряд равновесных состояний.

Если при переходе через эти состояния совершается наибольшая работа, то в системе протекает *равновесный процесс*.

Из определения следует, что характерными особенностями равновесного процесса являются:

1. Двухсторонность (так как направление процесса определяется бесконечно малым воздействием на систему).

2. Отсутствие каких-либо потерь (так как система совершает максимально возможную работу).

3. Равенство сил, действующих на систему (давление, электрическое поле и т. д. — в зависимости от природы процесса), силам, противодействующим со стороны системы (точнее, бесконечно малая разность их значения). Так, только при равновесном расширении газа можно пользоваться уравнением

$$A = \int_1^2 P dV,$$

где P — давление в системе. Поэтому только при равновесном расширении идеального газа, для 1 моля которого $PV = RT$,

$$A = \int_1^2 P dV = \int_1^2 \frac{RT}{V} dV;$$

при неравновесном же расширении

$$A < \int_1^2 \frac{RT}{V} dV.$$

4. Равенство температур системы и внешней среды (точнее, бесконечно малое различие между ними), если система не изолирована адиабатной оболочкой.

5. Бесконечно большая длительность процесса для любого конечного изменения состояния системы. Эта особенность обусловлена бесконечно малой скоростью процесса. Действительно, если скорости конечны, то бесконечно малого изменения величины действующей силы будет недостаточно для течения процесса. Это объясняется возникновением конечных разностей в величинах P и T как в самой системе, так и между системой и внешней средой и появлением потерь, например, на трение. Таким образом, хотя эта особенность с термодинамической точки зрения является несущественной (поскольку длительность процесса в термодинамике не рассматривается), однако она имеет большое практическое значение.

В отличие от равновесного, процесс называется *неравновесным*, когда он является следствием конечного воздействия на систему находящуюся в термодинамическом равновесии. Нарушение связи между системой и внешней средой, сообщившей системе толчок и вызвавшей тем самым возникновение неравновесного процесса, не приводит к его прекращению. Другими словами, неравновесный процесс, раз возникнув, будет протекать в изолированной системе до тех пор, пока в ней вновь не наступит состояние равновесия. Таким образом, неравновесный процесс является односторонним. При этом, вследствие конечной скорости процесса и наличия потерь, совершаемая системой работа меньше, чем при равновесном процессе.

Система, совершившая равновесный процесс, может вернуться в исходное положение, пройдя в обратном процессе те же равновесные состояния, которые она проходила в прямом процессе. Это свойство равновесного процесса называется его *обратимостью*.

Обратимым называется процесс, допускающий возможность возвращения системы в первоначальное состояние без каких-либо изменений во внешней среде и в самой системе.

Если же в результате протекания процесса в прямом и обратном направлениях в окружающей среде или в самой системе останутся какие-либо изменения, то процесс называют *необратимым*.

Причиной необратимости процессов является их неравновесность. Очевидно также, что необратимы не только неравновесные, но и *псевдоравновесные* процессы, т. е. такие, в которых система, проходя через равновесные состояния, не совершает максимальной работы.

Различие между необратимыми (неравновесными) и обратимыми (равновесными) процессами* можно иллюстрировать следующими примерами:

1. Рассмотрим расширение газа под поршнем в цилиндре с абсолютно теплопроводными стенками (цилиндр находится в термостате). Если давление газа уравнивается некоторым конечным числом

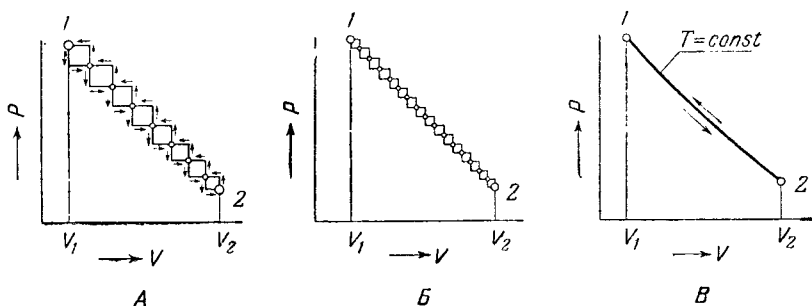


Рис. 1. Схематическое изображение необратимых (А, Б) и обратимого (В) процессов.

одинаковых грузов конечного веса, то в результате последовательного (по одному) снятия с поршня этих грузов объем газа каждый раз будет изменяться на некоторую величину. После снятия каждого груза происходит резкий спад давления и расширение газа. Как только объем газа достигнет величины, отвечающей новому весу, в системе наступит равновесие. Затем снимают следующий груз. В координатах P — V описанный процесс изобразится нисходящей ломаной линией (рис. 1, А), число ступенек которой равно числу снятых с поршня грузов.

Наоборот, накладывать каждый груз вызывает резкое повышение давления и уменьшение объема, и как только объем газа станет равным его объему перед снятием груза, процесс прекратится. Поэтому возвращение системы в исходное состояние (сжатие) с помощью последовательного наложения тех же грузов изобразится восходящей

* Говорить об обратимых или необратимых процессах можно лишь в тех случаях, когда рассматривается изолированная система. В отношении же неизолированных систем, строго говоря, следует применять термины „равновесная“ и „неравновесная“.

Однако, так как достаточным условием обратимости процессов является их равновесность, то в дальнейшем будем применять только термины „обратимость“ и „необратимость“.

ломаной линией. Очевидно, и прямой и обратный процессы необратимы.

Проведем те же процессы, заменив грузы более мелкими (рис. 1, Б). Хотя в этом случае больше точек соприкосновения обеих линий (характеризующих равновесное состояние системы), однако процесс попрежнему будет необратимым.

В пределе, когда грузы будут бесконечно малы (а число их бесконечно велико), система будет непрерывно проходить как в прямом, так и в обратном направлениях через состояния равновесия. Такой процесс, представленный на рис. 1, В изотермой 1—2, будет обратимым.

Работа необратимого процесса равна $\sum_{V_1}^{V_2} P_i \Delta V_i$, где P_i — внешнее давление и ΔV_i — изменение объема, отвечающее данному давлению (при снятии соответствующего груза). С уменьшением степени необратимости число членов этой суммы растет, а величины ΔV_i уменьшаются, в соответствии с чем растет и работа, производимая системой (сравни рис. 1, А и Б). В пределе, когда процесс становится обратимым (рис. 1, В) и число членов $P_i \Delta V_i$ увеличивается до бесконечности, а каждое слагаемое становится бесконечно малым (так как ΔV_i стремится к нулю), работа достигает максимальной величины и делается равной $\int_{V_1}^{V_2} P dV$. Из рис. 1 (А, Б и В) следует, что площадь, численно равная работе обратимого расширения, максимальна (сравнение обратимого процесса с необратимым имеет смысл лишь при одних и тех же начальном и конечном состояниях системы, как это и сделано в данном случае).

Если работа совершается над системой, то в обратимом процессе работа будет минимальной (площадь под восходящей кривой на рис. 1, В меньше, чем площадь под восходящей ломаной линией на рис. 1, А и Б).

Следовательно, *работа, затрачиваемая при обратимом процессе* (минимальная работа), *равна работе, полученной от системы в том же обратимом процессе* (максимальной работе). Это также видно из рис. 1, В.

2. Если бы процессы зарядки и разрядки аккумуляторов были обратимыми, то кривые обоих процессов совпали бы. В действительности на зарядку затрачивается большая, а при разрядке получается меньшая работа, чем при обратимом процессе (рис. 2).

Введение понятия обратимый процесс может показаться неоправданным. В природе протекают только термодинамически необратимые процессы, ибо все реальные изменения происходят во времени (т. е. с конечной скоростью), при конечных разностях между силами, действующими на систему и им противодействующими, и сопровождаются

различными неустраняемыми потерями, связанными с трением, теплопередачей, диффузией, лучеиспусканием и т. д. * Однако термодинамика, успешно применяемая к техническим проблемам, является термодинамикой именно обратимых процессов.

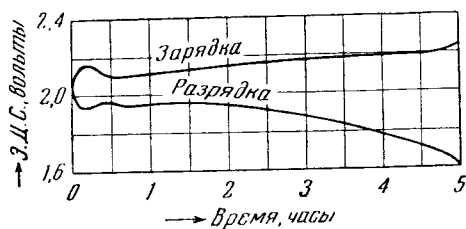


Рис. 2. Кривые зарядки и разрядки свинцового аккумулятора.

туры вызывает парообразование или конденсацию растворителя и тем самым осаждение или растворение вещества.

3. Компенсация э. д. с. какого-либо гальванического элемента присоединением к нему другого элемента с противоположно направленной э. д. с., когда, изменяя э. д. с. на величину порядка $\pm 10^{-6}$ вольт, заставляют реакцию в элементе протекать в прямом или в обратном направлении.

Целесообразность применения понятия об обратимом процессе объясняется рядом соображений.

Во-первых, любой реальный процесс всегда можно представить протекающим в условиях, сколь угодно близких к условиям протекания обратимого процесса (т. е. в пределах ошибок опыта его можно считать обратимым).

Этим объясняется также применение в термодинамике таких понятий, как изолированная система, абсолютный вакуум, идеальный газ, идеальный раствор, абсолютный нуль температур и др., т. е. различных предельных представлений, подобные которым встречаются и в других прикладных дисциплинах.

Во-вторых, сравнивая любой реальный процесс с обратимым, можно в каждом отдельном случае установить возможность увеличения эффективности процесса.

В-третьих, только при обратимом процессе термодинамические параметры приобретают однозначность и становятся возможными термодинамические расчеты, определяющие изменения различных свойств системы в обратимом процессе. Найденные изменения в силу независимости изменения свойств системы от пути процесса будут совпадать с изменениями свойств, сопровождающими необратимый процесс (при совпадении исходного и конечного состояния систем). Кроме того, невозможно графически изобразить необратимые процессы, так

Примерами процессов, практически не отличающихся от обратимых, могут служить:

1. Движение поршня, разделяющего два газа, которые находятся при давлениях, отличающихся друг от друга на весьма малую величину.

2. Кристаллизация из насыщенного раствора, где ничтожно малое изменение давления или темпера-

* Лишь вблизи абсолютного нуля, где необратимые эффекты становятся неощутимыми, реальные процессы приближаются к обратимым.

как любая точка в соответствующей системе координат, например в системе координат $P - T$, характеризующая равновесное состояние, превращается для системы, совершающей необратимый процесс, в неопределенную область. Эта область, размеры которой тем значительнее, чем дальше состояние системы от равновесия, будут заключать в себе совокупность точек, охватывающую некоторый интервал равновесных состояний. Поэтому по существу графически можно изобразить только обратимый процесс. Следовательно, рис. 1, A и B имеет условный характер, иллюстрируя неопределенность значений P и V между соответствующими равновесными состояниями системы.

Вопрос об обратимости и необратимости процессов связан со вторым началом термодинамики, которое будет рассмотрено ниже.

Пример 1. Над невесомым поршнем, под которым находится в цилиндре газ, расположен ряд стержней, вставленных в стенки цилиндра по его высоте; нижний стержень удерживает поршень. При поочередном (снизу вверх) удалении этих стержней поршень перемещается и происходит расширение газа. Будет ли данный процесс обратимым, если стержни расположены на бесконечно малом друг от друга расстоянии, а поршень (над ним вакуум) перемещается без трения?

Решение. Рассматриваемый процесс будет псевдоравновесным, а поэтому и необратимым, так как газ при своем расширении не будет производить работы (отсутствует противодавление). Для того чтобы процесс стал обратимым, надо стержни заменить грузом и постепенно разгружать поршень, подводя одновременно теплоту, эквивалентную совершаемой газом работе.

Основные уравнения, связывающие параметры состояния

Рассмотрим некоторые математические соотношения.

Независимость изменения какого-нибудь свойства системы от характера протекающего процесса означает, что *бесконечно малое изменение свойства является полным дифференциалом*. Поэтому если z является каким-либо свойством системы, определяемым двумя другими свойствами x и y , т. е. если $z = \varphi(x, y)$, то выражение

$$dz = M dx + N dy, \quad (I, 1)$$

в котором M и N также функции x и y , является полным дифференциалом. Это означает, что

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy. \quad (I, 2)$$

Сравнивая уравнения (I, 1) и (I, 2), видим, что

$$M = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \quad \text{и} \quad N = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x; \quad (I, 3)$$

отсюда

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}, \quad (I, 4)$$

но значение производных не зависит от порядка дифференцирования; поэтому

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y. \quad (I, 5)$$

Так доказывается первая теорема о полном дифференциале.

Если в уравнении (I, 1) M и N не удовлетворяют условию (I, 5), то dz не является полным дифференциалом — обратная теорема, которую также нетрудно доказать. В этом случае рассматриваемый двучлен является просто некоторой бесконечно малой величиной, другими словами, z не является свойством системы.

Вторая теорема гласит: *если подинтегральная величина есть полный дифференциал, то результат интегрирования не зависит от пути перехода (интегрирования), а определяется только координатами конечной и начальной точек.*

Действительно, если $z = \varphi(x, y)$, то

$$z_2 - z_1 = \int_1^2 dz = \int_1^2 d\varphi(x, y) = \varphi(x_2, y_2) - \varphi(x_1, y_1). \quad (I, 6)$$

Легко доказывается также и обратная теорема.

Из второй теоремы вытекает как следствие третья: *интеграл от полного дифференциала при интегрировании по замкнутому контуру равен нулю* и обратная теорема: *если круговой интеграл равен нулю, т. е.*

$$\oint dz = 0, \quad (I, 7)$$

то подинтегральная величина представляет собой полный дифференциал.

В предыдущих уравнениях фигурировали лишь две переменные; этот случай, как будет видно из дальнейшего, является наиболее важным.

Так как большинство термодинамических процессов протекает в условиях неизменности какого-либо параметра, то в термодинамике широко применяются частные производные. Они связаны соотношением*

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1. \quad (I, 8)$$

* В соответствии с уравнением (I, 2)

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy.$$

Если $z = \text{const}$, то это выражение примет вид

$$0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y (dx)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x (dy)_z \quad \text{или} \quad 0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x.$$

Умножив обе части последнего уравнения на величину $(\partial y / \partial z)_x$, получим уравнение (I, 8).

Это соотношение, позволяющее найти любую из производных, когда известны остальные, и отвечающее функциональной зависимости $\varphi(x, y, z) = 0$, можно записать и иначе, так как в качестве первого сомножителя можно взять любую частную производную. Если обратить внимание на закономерность в перемещении букв, отвечающих трем переменным в уравнении (I, 8), то написание последующих частных производных не вызовет затруднений.

Пример 2. Дана зависимость $U = \varphi(V, T)$, где U — внутренняя энергия системы. Какой вид будет иметь уравнение, связывающее изменение U с изменением P и T , если зависимость $V = \varphi(P, T)$ известна?

Решение. На основании уравнения (I, 2)

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

и

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT.$$

Подставив значение dV из второго уравнения в первое, получим

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \right] + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

или

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}_{\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T} dP + \underbrace{\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]}_{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P} dT.$$

Подобным путем можно осуществить переход от одного ряда независимых переменных к другому ряду и в иных случаях.

Пример 3. Показать, что величина

$$dz = x dy + y dx$$

является полным дифференциалом.

Решение. Из уравнения (I, 5) непосредственно следует, что dz является полным дифференциалом. С другой стороны, это можно подтвердить и графически.

Представим себе ряд кривых, проведенных в системе координат $y - x$ и соединяющих некоторые точки 1 и 2 (рис. 3).

Для любой из этих кривых интеграл

$$\int_1^2 (x dy + y dx) = \int_1^2 d(x, y)$$

будет иметь одно и то же значение, равное сумме двух площадей, одна из которых образована данной кривой, двумя вертикалями, опущенными на ось

абсцисс из точек 1 и 2, и осью абсцисс, а другая — данной кривой, двумя горизонталями, проведенными из тех же точек до оси ординат, и осью ординат.

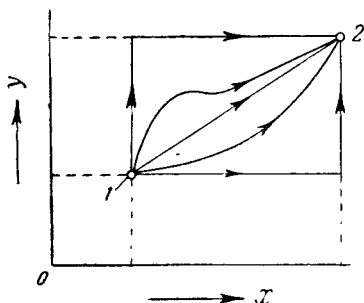


Рис. 3. Независимость изменения свойств от характера процесса.

К примеру 3.

2. Изотермическое сжатие до P_2 с последующим изобарным нагреванием от T_1 до T_2 .

В обоих случаях изменение энтальпии метана будет одинаковым; в соответствии с уравнением (1,6) оно равно

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP.$$

Чтобы довести решение задачи до численного результата, надо располагать зависимостью $(\partial H / \partial T)_P$ от T и $(\partial H / \partial P)_T$ от P . Эти производные (см. ниже) равны

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P$$

и

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

где C_P — изобарная теплоемкость (теплоемкость при постоянном давлении). Поэтому

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT + \int_{P_1}^{P_2} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP.$$

Следовательно, для вычисления $H_2 - H_1$ по первому способу надо располагать температурной зависимостью изобарной теплоемкости метана при низком давлении P_1 (допустим, при 1 атм) в интервале температур $T_1 - T_2$ и зависимостью объема метана и наклона изобар от давления (в интервале $P_1 - P_2$) при высокой температуре T_2 . При втором способе расчета понадобятся значения $V = \varphi(P)$ и $(\partial V / \partial T)_P = \varphi(P)$ при низкой температуре и $C_P = \varphi(T)$ при высоком давлении.

Оба способа расчета должны дать одинаковые результаты; поэтому выбирается тот, для осуществления которого имеются экспериментальные данные.

Поэтому суммарное изменение z при перемещении из точки 1 в точку 2 по какой-либо кривой и при возвращении в исходную точку по другому пути должно быть, в согласии с уравнением (1,7), равно нулю.

Конкретизируем расчет:

Представим, что в качестве системы рассматривается 1 моль газообразного метана, а в качестве переменных x , y и z взяты соответственно температура, давление и свойство, называемое энтальпией или теплосодержанием (H). Пусть перемещение из точки 1, характеризующей состояние системы со свойствами T_1 , P_1 и H_1 , в точку 2, которой отвечает состояние системы со свойствами T_2 , P_2 и H_2 , осуществляется двумя способами:

1. Изобарное нагревание до T_2 с последующим изотермическим сжатием от P_1 до P_2 .

Так как значения $C_P = \varphi(T)$ при высоких давлениях мало доступны и не всегда достаточно надежны, то целесообразно выбрать второй путь.

Пример 4. Показать с помощью уравнения (I, 8), что модуль упругости тела $m = -\left(\frac{\partial P}{\partial V/V}\right)_T$ равен $\frac{\gamma}{\alpha} P$,

где

$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ — термодинамический коэффициент расширяемости

и

$\gamma = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ — термодинамический коэффициент давления.

Решение. В соответствии с уравнением (I, 8)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Умножив и разделив правую часть этого уравнения на V , получим

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = m\alpha.$$

Так как

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \gamma P,$$

то

$$m = \frac{\gamma}{\alpha} P.$$

3. ТЕРМИНЫ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

Ввиду того что вопрос о механизме превращения в термодинамике не рассматривается, уравнения, которыми записываются процессы, связывают лишь исходное и конечное состояния системы. Условимся все уравнения писать так, чтобы в левой части стояли исходные вещества, а в правой — продукты процесса. Каждая химическая формула будет обозначать не только природу вещества, но и количество его. В качестве единицы количества вещества выберем моль.

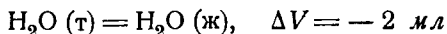
Концентрацию вещества в смеси (растворе) в подавляющем большинстве случаев будем выражать его *мольной долей*

$$N_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_k}, \quad (\text{I, 9})$$

т. е. числом молей данного вещества n_i , отнесенным к общему числу молей $n_1 + n_2 + \dots + n_k$.

В скобках, сопровождающих химическую формулу вещества, указывается сокращенная характеристика его физического состояния. Если особо не оговорено, считается, что вещество находится под давлением в 1 атм, а его агрегатное состояние отвечает нормальным условиям.

При необходимости характеризовать процесс с точки зрения изменения какого-либо свойства системы уравнение процесса будет сопровождаться записью ΔG , что означает приращение свойства G при переходе системы из исходного состояния в конечное, т. е. $\Delta G = \sum G_{\text{кон.}} - \sum G_{\text{исх.}}$ (в расчете на 1 моль). Так, запись



означает, что плавление 1 моля льда, происходящее при атмосферном давлении и 0°C , сопровождается уменьшением объема, равным 2 мл.

Запись $G = \text{const}$ будет обозначать лишь факт постоянства данного свойства (вследствие наложения какого-либо ограничения на систему) и не указывает величины постоянной. Поэтому везде применяется обозначение const без индексов. Для указания любой функциональной зависимости также приводится одно обозначение (φ).

Список важнейших обозначений с указанием единиц измерения приведен ниже*.

В тексте единицы измерения опущены и указываются лишь в тех случаях, когда не совпадают с перечисленными в списке. Таким образом, определенной величине всегда будет соответствовать одна и та же единица измерения. Так, например, P и T соответствуют абсолютному давлению в физических атмосферах и температуре в градусах абсолютной шкалы. Экстенсивные величины выражаются дробью, знаменатель которой отвечает 1 молю. Так, например, V и S соответствуют мл/моль и $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$. В тех случаях, когда рассматриваются не мольные величины, а экстенсивные свойства безотносительно к количеству вещества, никакие новые обозначения не вводятся, а подразумевается лишь, что данная величина отвечает общему количеству вещества (в ряде случаев это оговаривается).

СПИСОК ВАЖНЕЙШИХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

В списке приведены лишь наиболее часто встречающиеся величины; при указании единиц измерения экстенсивных свойств в знаменателе опущен *моль*.

A — работа, произведенная системой (*кал*).

A' — полная работа, за вычетом работы против внешнего давления (*кал*).

a — активность.

C — теплоемкость (*кал/град*).

E — электродвижущая сила (*в*).

F — изохорный (изохорно-изотермический) потенциал (*кал*).

$-\Delta F_T$ — максимальная работа (*кал*).

$\mathcal{F}$ — постоянная Фарадея ($96493,1 \pm 1,0 \text{ абс. кулон/эквив} \approx 23062,4 \pm 1,7 \text{ кал/эквив}$).

f — летучесть (*атм*); число степеней свободы.

G — экстенсивное свойство.

* В Приложении 6 (стр. 590) дан список обозначений некоторых термодинамических функций, применяемых разными авторами.

- g — статистический вес.
 H — энтальпия (кал).
 h — постоянная Плаика $[(6,62377 \pm 0,00027) \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{сек/молек}]$.
 I — постоянная интегрирования уравнения $\Delta Z^0 = \varphi(T)$.
 i — условная химическая постоянная.
 j — истинная химическая постоянная.
 K_a — константа химического равновесия (для частных случаев также K_p, K_c, K_N).
 K — константа закона Геири; число компонентов.
 k — постоянная Больцмана $[(1,380257 \pm 0,000067) \times 10^{-16} \text{ эрг/град} \cdot \text{молек}]$.
 M — молекулярный вес.
 m — мольность.
 N — число Авогадро $[(6,02380 \pm 0,00016) \cdot 10^{23} \text{ молекул}]$.
 N_i — мольная доля i -того компонента.
 n — число молей.
 P — давление (атм).
 Q — теплота (кал); сумма состояний.
 R — универсальная газовая постоянная $[1,98719 \pm 0,00013 \text{ кал/град}]^*$.
 S — энтропия (кал/град).
 T — абсолютная температура ($^{\circ}\text{K}$) ($T_{0^{\circ}\text{C}} = 273,160 \pm 0,010^{\circ}\text{K}$)**.
 t — температура ($^{\circ}\text{C}$).
 U — внутренняя энергия (кал).
 V — объем (мл).
 Z — изобарный (изобарно-изотермический) потенциал (кал).
 $-\Delta Z_{P,T}$ — максимальная полезная работа (кал).
 z — коэффициент сжимаемости.
 α — „остаточный“ объем $\left(\frac{RT}{P} - V\right)$.
 γ — коэффициент активности (a_i/N_i); коэффициент активности (летучести) (f/P).
 Δ — конечное изменение свойства (положительная величина означает увеличение).
 ρ — плотность (моль/мл).
 θ — характеристическая температура ($^{\circ}\text{K}$).
 μ — химический потенциал; дифференциальный дроссельный эффект (атм/град).
 $\bar{v}$ — отношение объема к критическому объему (приведенный объем).
 ν — частота колебаний.
 π — отношение давления к критическому давлению (приведенное давление).
 τ — отношение абсолютной температуры к абсолютной критической температуре (приведенная температура).
 Φ — число фаз.
 Верхние индексы (как правило, относятся к фазе):
 0 — свойство чистого вещества или свойство вещества в стандартном состоянии.
 $\star$ — свойство вещества, когда система находится в идеализованном состоянии, отвечающем бесконечно малому давлению или бесконечно большому разбавлению.
 g — относится к газообразному (парообразному) состоянию.
 $ж$ — относится к жидкому состоянию.
 t — относится к твердому (кристаллическому) состоянию.

* Величина R в дальнейшем принята равной $1,987 \text{ кал/град} = 8,314 \times 10^7 \text{ эрг/град} = 0,848 \text{ кгм/град} = 82,06 \text{ мл} \cdot \text{атм/град}$.

** Величина $T_{0^{\circ}\text{C}}$ в численных примерах принята равной $273,2^{\circ}\text{K}$.

Нижние индексы (как правило, относятся к компоненту); числовой индекс означает температуру; если он относится к другой величине, то сопровождается соответствующим обозначением:

- i — свойство i -того компонента системы.
- 0 — свойство вещества (системы) при $T=0$.
- G — свойство системы при постоянном параметре G .
- 1 и 2 — свойства растворителя и растворенного вещества; свойства системы в начальном и конечном состояниях.
- N — постоянство состава.
- j — относится ко всем компонентам, кроме компонента i .
- н. т. к. — нормальная точка кипения.
- кр. — относится к критическому состоянию.
- равн. — равновесное сосуществование.
- Смешанные индексы:
 - G_K^Φ — свойство G компонента K в фазе Φ .
 - $\bar{G}_i$ — парциальное мольное свойство i -того компонента.

Ссылки на литературу даны в квадратных скобках, причем буква означает раздел списка, помещенного в конце книги, а цифры — порядковый номер.

Глава II

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

I. ТЕПЛОТА, РАБОТА, ЭНЕРГИЯ

Первое начало термодинамики является *законом сохранения и превращения энергии* в применении к тепловым явлениям, т. е. к таким, которые сопровождаются выделением, поглощением или преобразованием теплоты. Закон сохранения и превращения энергии выражает неуничтожаемость движения. „Неуничтожимость движения надо понимать не только в количественном, но и в качественном смысле“*, в смысле беспредельной способности к превращению из одной формы в другую.

Первое начало, вытекающее из *закона Ломоносова*, было развито в работах Г. И. Гесса (1836), Джоуля (1840), Майера (1842), Гельмгольца (1847) и др.

Круговые процессы

Если в ряде систем происходят круговые термодинамические процессы и для каждого из них подсчитан баланс теплоты Q и работы A , то согласно опыту вне зависимости от характера процесса и природы системы

$$\frac{\sum Q_1}{\sum A_1} = \frac{\sum Q_2}{\sum A_2} = \frac{\sum Q_3}{\sum A_3} = \dots = \text{const}, \quad (\text{II}, 1)$$

где $\sum Q_i$ — алгебраическая сумма всех теплот;

$\sum A_i$ — алгебраическая сумма всех работ, производимых i -той системой против всех действующих на нее сил (давление, электродвижущая сила и др.);

const — *механический эквивалент теплоты*, численное значение которого зависит от выбора единиц для выражения Q и A .

Уравнением (II, 1) устанавливается эквивалентность теплоты и работы. В литературе (особенно старой) приводятся различные значения механического эквивалента теплоты (в настоящее время он определен равным 426,6 *кдж/ккал*). Существенно, однако, не то, что могут встретиться не совпадающие значения этой величины, а то, что изме-

* Энгельс Ф., *Диалектика природы*, М., 1950, стр. 16.

рение теплоты в единицах работы и работы в единицах теплоты не зависит от характера протекающего процесса.

В термодинамике Q и A обычно выражают в калориях. Тогда постоянная в уравнении (II, 1) будет равна единице. При выбранном правиле знаков для Q и A она будет положительной.

Запишем теперь уравнение (II, 1) в обобщенном виде:

$$Q = A \text{ или } Q - A = 0, \quad (\text{II}, 2)$$

где

$$Q = \sum Q_i \text{ и } A = \sum A_i.$$

Из уравнения (II, 2) непосредственно следует, что невозможно построить такую машину, которая, повторяя произвольное число раз один и тот же процесс, давала бы возможность увеличить количество энергии в изолированной системе. Эта формулировка первого начала часто дается в более сжатом виде: *вечный двигатель* (perpetuum mobile) *первого рода невозможен*.

Некруговые процессы

Для некругового процесса $Q \neq A$, так как помимо превращения теплоты в работу происходит изменение самой системы*.

Допустим, что переход какой-либо системы из состояния 1 в состояние 2 можно осуществить несколькими путями (см. рис. 3, стр. 24). Выберем из них три и обозначим балансы теплоты и работы соответственно через $Q_1, A_1; Q_2, A_2; Q_3, A_3$.

Произведем два круговых процесса: 1) прямой переход по первому пути, обратный — по второму; 2) прямой переход по первому пути, обратный — по третьему. Оба эти независимые один от другого процесса в соответствии с уравнением (II, 2) могут быть представлены уравнениями

$$Q_1 + Q_2 = A_1 + A_2 \text{ и } Q_1 + Q_3 = A_1 + A_3.$$

Вычитая первое уравнение из второго, после преобразования получим

$$Q_2 - A_2 = Q_3 - A_3.$$

Распространим те же рассуждения на любое число циклов, в которых прямые пути совпадают, а обратные, возвращающие систему в исходное состояние, различаются; тогда получим

$$Q_2 - A_2 = Q_3 - A_3 = \dots = \text{const},$$

т. е. для некругового процесса $Q - A$ не зависит от пути перехода, а определяется только начальным и конечным состояниями системы.

* Исключением являются процессы изотермического расширения (сжатия) идеального газа и некоторые химические реакции.

Иначе говоря, величина $Q - A$ для любого процесса определяется изменением некоторого свойства системы. Это свойство называется *энергией*.

Абсолютное значение энергии не может быть определено, так как нельзя привести систему в состояние, лишенное энергии. Однако никакого практического неудобства из этого не возникает, так как результатом протекания любого процесса является изменение энергии (поэтому во все уравнения входит только изменение энергии). При желании можно вести отсчет от любого состояния системы, приписав ему условно значение энергии, равное нулю.

В общем случае энергия системы складывается из трех частей: 1) кинетической энергии движения системы в целом; 2) потенциальной энергии, обусловленной положением системы в каком-либо внешнем поле (при условии, что термодинамическое состояние системы не изменяется при ее передвижении в этом поле); 3) внутренней энергии (U).

Обычно в химической термодинамике рассматривают неподвижные системы в отсутствие внешнего поля; тогда полная энергия системы будет равна внутренней энергии. Последняя является суммой: а) кинетической энергии молекулярного движения (поступательного и вращательного); б) межмолекулярной энергии, т. е. энергии взаимного притяжения и отталкивания частиц, составляющих систему; в) внутримолекулярной, т. е. химической энергии; г) энергии электронного возбуждения; е) внутриядерной энергии; ж) лучистой энергии и з) гравитационной энергии, обусловленной тяготением частиц вещества друг к другу.

Сообщенная системе теплота идет на приращение внутренней энергии $\Delta U = U_2 - U_1$ и на преодоление сопротивлений, препятствующих изменению состояния системы, т. е. на совершение работы.

Следовательно

$$Q - A = U_2 - U_1 \quad \text{или} \quad Q = \Delta U + A, \quad (\text{II}, 3)$$

(Здесь, как и везде, предполагается, что Q , A и ΔU выражены в одинаковых единицах.)

Так как для круговых процессов $\Delta U = 0$, то для них уравнение (II, 3) превращается в (II, 2).

После рассмотрения рис. 3 (стр. 24) вывод уравнения (II, 3) становится более наглядным. Однако напомним, что график соответствует только обратимому процессу, а уравнение (II, 3), так же как и уравнение (II, 2), охватывает и обратимые и необратимые процессы.

Хотя уравнение (II, 3) справедливо лишь при допущении, что за счет подведенной теплоты система в целом не приобретает скорости, однако пренебрежение различием в кинетической энергии между исходным и конечным состояниями системы даже при значительном изменении скорости не может привести к большой ошибке. Так,

например, расход теплоты на приобретение скорости даже в 40 м/сек составляет всего лишь 0,19 ккал/кг. Но если бы мы рассматривали процессы, протекающие в турбинах, где скорости перемещения рабочего тела составляют несколько сот метров в секунду, то пренебрегать кинетической энергией потока было бы ошибочным.

Энергия системы складывается из энергий составных ее частей. Однако необходимо иметь в виду, что когда не исключена возможность взаимодействия системы с внешней средой в системе могут происходить энергетические изменения.

В отличие от энергии теплота и работа не являются функциями состояния системы, так как они всегда связаны с передачей энергии. Поэтому теплота и работа могут быть отнесены только к процессу, а не к состоянию.

Зависимость теплоты и работы от характера процесса очевидна, например, из существования тепловых двигателей. Если бы работа определялась только начальным и конечными состояниями системы, то для любого кругового процесса, — а двигатели представляют периодически действующие машины, — она равнялась бы нулю.

Для подтверждения независимости ΔU и зависимости Q и A от способа осуществления процесса можно привести и такой пример: как при обратимом, так и при необратимом изотермическом расширении идеального газа $\Delta U = 0$, но в первом случае $A = Q = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$, а во втором $A = Q = 0$.

Следовательно, нельзя говорить о теплоте, как о форме энергии (тепловая энергия), о запасе теплоты, о приращении теплоты тела и т. д. Подобные выражения, которые довольно часто встречаются в научном обиходе и которых не избегал и автор, остались в наследство от вещественной теории теплоты. Эта теория, подобно другим, объяснявшим различные явления (горение, свет, электричество и т. д.) наличием особых субстанций, каждая из которых является носителем определенных свойств веществ, объясняла тепловые явления присутствием особой субстанции — теплорода. Полагали, что количество теплорода не меняется, а лишь происходит перераспределение его между телами, вступающими в теплообмен.

Немаловажную роль в утверждении теории теплорода сыграла возникшая во второй половине XVIII в. калориметрия, позволившая, как казалось, измерить теплоту. Об этом факте можно судить хотя бы по введенным в то время терминам — „теплоемкость“ и „скрытая теплота“ (т. е. теплота изотермического процесса).

Честь открытия истинной природы теплоты принадлежит М. В. Ломоносову (1745), опередившему современную ему западную науку на целое столетие.

В работе „Рассуждение о твердости и жидкости тел“ (1760), подводя итоги прежним своим исследованиям, М. В. Ломоносов писал: „Доказано мною прежде сего (в рассуждениях о причинах теплоты

и стужи), что элементарной огонь Аристотельской, или по новых ученых штилю, теплотворная особливая материя... есть только один вымысел; и купно утверждено, что огонь и теплота состоят в коловратном движении частиц, а особливо самой материи тела составляющая... *.

Взгляд М. В. Ломоносова на теплоту как на форму движения частиц, вместе с развитыми им атомистическими представлениями, привел его к кинетической теории и к выяснению природы газового состояния.

Огромная заслуга М. В. Ломоносова заключается не только в том, что развитые им идеи первой научной теорией теплоты, но и в том, что он вообще отрицал существование каких-либо специфических субстанций и тем самым пришел к идее единства „сил природы“ (в то время как Лавуазье спустя 17 лет включил в список элементов свет и теплоту).

Толкование теплоты и работы как форм передачи энергии находится в полном согласии с уравнением (II, 3).

Переписав его в виде

$$\Delta U = Q + (-A),$$

приходим к выводу, что изменение энергии системы происходит за счет передачи энергии от внешней среды и осуществляется в двух формах — теплоты и работы. Таким образом, аналогия между теплотой и работой, вытекающая из первого начала термодинамики, заключается в том, что теплота и работа являются формами передачи энергии [А-8].

Однако этим их сходство ограничивается. Работа есть *макроскопическая*, т. е. упорядоченная, форма передачи энергии от системы, совершающей работу, к системе, над которой она совершается; теплота же является *микроскопической*, т. е. неупорядоченной формой обмена энергии между системами вследствие хаотического (теплого) движения частиц. Работа может быть направлена на пополнение запасов любого вида энергии (электрической, магнитной и т. д.), теплота же без преобразования ее в работу может только пополнять запас внутренней энергии.

Поэтому принятая для теплоты и работы размерность энергии не доказывает их тождества с последней, подобно тому как, например, одинаковая размерность энтропии и теплоемкости не свидетельствует об их тождестве.

Различие, коренящееся в самой природе теплоты и работы, не существенно при анализе первого начала, однако имеет фундаментальное значение при обосновании второго начала термодинамики.

* Меншуткин Б. Н., Труды М. В. Ломоносова по физике и химии, Изд. АН СССР, 1936, стр. 254.

Для бесконечно малого изменения состояния уравнение (II, 3) примет вид

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + PdV + \delta A', \quad (\text{II}, 4)$$

где δA — сумма всех элементарных работ, т. е. в общем случае работа преодоления внешнего давления PdV и работы против электрических, магнитных и прочих сил $\delta A'$ (так называемой *полезной* работы).

Такой формой записи подчеркивается, что если *элементарное изменение энергии есть полный дифференциал*, то δQ и δA представляют лишь исчезающе малые количества Q и A . Они не являются производными какой-либо функции, так как между теплотой или работой, с одной стороны, и термодинамическими параметрами состояния системы, с другой, функциональная зависимость отсутствует. Поэтому, если $U = \varphi(V, T)$, то, например, запись $Q = \varphi(V, T)$ в общем случае лишена основания.

Однако, хотя функции Q от V и T не существует, величина $(\delta Q/\delta T)_V$ имеет определенное значение, так как в данном случае характер изменения определен. То же можно сказать, например, и о выражении $A_P = \varphi(V)$: если путь задан, то работа определяется только исходным и конечным состояниями системы (в данном случае величинами V_1 и V_2). Но вследствие ограничения ($V = \text{const}$ или $P = \text{const}$) величины δQ_V и соответственно δA_P не будут полными дифференциалами, а лишь приобретут свойства последних.

Если на систему действует только постоянное внешнее давление, а другие силы отсутствуют или их влиянием можно пренебречь, то уравнение (II, 4) примет вид

$$\delta Q = dU + PdV. \quad (\text{II}, 5)$$

В этом уравнении P можно считать давлением в системе лишь для обратимого процесса.

При необратимом процессе $P_{\text{внешн.}} \neq P_{\text{сист.}}$, в силу чего при расширении $\delta A < P_{\text{сист.}} dV$, а при сжатии $\delta A > P_{\text{сист.}} dV$.

Для конечного изобарного процесса уравнение (II, 5) переходит в

$$Q_P = \Delta U_P + P(V_2 - V_1). \quad (\text{II}, 6)$$

В дальнейшем, если это особо не оговорено, уравнения (II, 3) и (II, 4) будут применяться исключительно в виде (II, 5) или (II, 6), так как подавляющее большинство химических процессов протекает при постоянном внешнем давлении в отсутствие каких-либо других воздействий на систему.

Уравнения (II, 2) и (II, 3) справедливы для любой системы и могут быть применены для анализа любого физического или химического процесса и для любого агрегатного состояния вещества.

Пример. Пользуясь уравнениями (II,5) и $U = \varphi(V, T)$, показать, что δQ не является полным дифференциалом.

Решение. Комбинируя уравнения (II,5) и

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV,$$

получаем

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV.$$

Если бы δQ было полным дифференциалом, то согласно уравнению (I,5) имело бы место равенство

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]$$

или

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0,$$

что в общем случае является абсурдным.

2. НЕКОТОРЫЕ ЧАСТНЫЕ СЛУЧАИ ПРИМЕНЕНИЯ ПЕРВОГО НАЧАЛА

Для *адиабатного* процесса $\delta Q = 0$ и уравнение (II, 5) переходит в

$$-dU = PdV$$

или

$$\int_1^2 PdV = U_1 - U_2,$$

т. е. при адиабатном процессе работа производится за счет убыли энергии системы.

Однако нельзя признать адиабатным всякое изменение, которое определяется условием $Q = 0$; оно необходимо, но не достаточно. Процесс может сопровождаться теплообменом и характеризоваться равенством $Q = 0$ лишь потому, что получение и отдача теплоты на различных стадиях взаимно компенсируют друг друга.

Равенство $Q = 0$, являющееся математическим следствием равенства $\delta Q = 0$, разумеется, не определяет адиабатности процесса, так как Q не есть функция состояния и δQ не есть полный дифференциал. В теле не может содержаться „запас теплоты“.

При *изохорном* процессе ($dV = 0$) уравнение (II, 5) переходит в

$$\delta Q_V = dU_V \quad (\text{II, 7})$$

или для конечного изменения в

$$Q_V = \Delta U_V. \quad (\text{II, 8})$$

В случае *изобарного* процесса ($dP = 0$) уравнение (II, 5) можно записать в виде

$$\delta Q_P = d(U + PV), \quad (\text{II, 9})$$

т. е. δQ_P есть дифференциал функции

$$H = U + PV, \quad (\text{II, 10})$$

которая равна энергии U плюс потенциальная энергия PV ; другими словами, H можно было бы назвать „энергией расширенной системы“.

Функция H носит название *энтальпии* или *теплосодержания*. Второй термин не следует понимать буквально как содержание теплоты. Это противоречило бы правильному представлению о природе теплоты.

Для конечного процесса

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV). \quad (\text{II}, 11)$$

Дифференцирование уравнения (II, 10) и сочетание полученного выражения с уравнением (II, 5) дает

$$\delta Q = dH - VdP \quad (\text{II}, 12)$$

и для конечного изменения

$$Q = \Delta H - \int_1^2 VdP. \quad (\text{II}, 13)$$

При $P = \text{const}$ уравнение (II, 12) примет вид

$$\delta Q_P = dH_P \quad (\text{II}, 14)$$

или для конечного изменения системы

$$Q_P = \Delta H_P. \quad (\text{II}, 15)$$

Так как Q зависит, а ΔU и ΔH не зависят от пути процесса, то индексы в левой части уравнений (II, 6, 7, 8, 15) имеют смысл $G = \text{const}$, а в правой части — $G_1 = G_2$.

Из уравнения (II, 15) следует, что энтальпия имеет особое значение при изобарных процессах. Однако ясно, что в любом процессе

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1).$$

Уравнения (II, 12) и (II, 13), как и уравнения (II, 5) и (II, 6), служат математической формулировкой первого начала. Последние удобнее, когда независимыми переменными являются V и T , а уравнения (II, 12) и (II, 13) при независимых переменных P и T . (Во все перечисленные уравнения температура входит в неявном виде.)

Глава III

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ И ТЕПЛОЕМКОСТИ

1. ЗАКОН ГЕССА

Если процесс протекает необратимо и при постоянном объеме или давлении, причем получаемые продукты имеют ту же температуру, что и исходные вещества, то теплоту, выделяемую или поглощаемую при этом процессе, называют его *тепловым эффектом*.

Термин „тепловой эффект“ процесса не является синонимом термина *теплота процесса*. В соответствии с уравнением $Q = \Delta U + A$ (II, 3) теплота процесса зависит от условий его протекания, а тепловой эффект, в соответствии с уравнениями $Q_V = \Delta U_V$ (II, 8) и $Q_P = \Delta H_P$ (II, 15), от них не зависит. Однако во многих случаях (как иногда и в настоящей книге) для краткости изложения пользуются одним термином — теплота процесса.

Измерения тепловых эффектов были начаты М. В. Ломоносовым, Лавуазье и Лапласом. Обширный экспериментальный материал собран в работах Г. И. Гесса, Ренье, Н. Н. Бекетова, Бертело, Томсена, В. Ф. Лугинина, А. Н. Шукарева, М. С. Вревского, И. А. Каблукова, Россини и других исследователей.

Независимость теплового эффекта процесса от пути его протекания была установлена опытным путем русским академиком Г. И. Гессом в 1836 г. Математическая формулировка закона Гесса выражается уравнениями (II, 8) и (II, 15) при дополнительном условии: $T_1 = T_2$ (в силу чего тепловые эффекты химических реакций можно было бы назвать „скрытыми“).

Закон Гесса гласит: *тепловой эффект процесса не зависит от промежуточных стадий, а определяется лишь начальным и конечным состояниями системы* при условиях: 1) что единственной работой, совершаемой системой, является работа против внешнего давления и 2) что давление или объем в течение всего процесса остаются неизменными (для калориметрических определений это соответствует проведению их или в открытом сосуде или в герметически закрытой бомбе). Последнее обусловлено тем, что если изменение промежуточных давлений (объемов) не сказывается на значениях ΔH (ΔU), то величина Q претерпевает изменения.

Ввиду того что в химии и химической технологии чаще всего встречаются изобарные процессы, в дальнейшем будут применяться (там, где особо не оговорено) исключительно изобарные тепловые эффекты.

Связь изобарного и изохорного тепловых эффектов выражается уравнением

$$Q_P - Q_V = \Delta U_P + P \Delta V - \Delta U_V$$

которое получается при сочетании уравнений $Q_P = \Delta H_P$ (II, 15), $Q_V = \Delta U_V$ (II, 8) и $H = U + PV$ (II, 10).

При малых давлениях $\Delta U_P \approx \Delta U_V$ (для идеальных газов $\Delta U_P = \Delta U_V$); поэтому

$$Q_P - Q_V = P \Delta V. \quad (\text{III}, 1)$$

Соотношение между Q_P и Q_V зависит от знака $P \Delta V$. Слишком буквальное толкование уравнения (III, 1) может привести к опрометчивому выводу, что Q_P всегда больше Q_V . Это верно только в случаях, когда протекание процесса связано с увеличением объема системы и поэтому дополнительная теплота тратится на совершение внешней работы (вследствие чего величина Q_P становится алгебраически больше величины Q_V).

Из уравнения (III, 1) следует, что разностью между Q_V и Q_P можно пренебречь за исключением тех случаев, когда в реакции участвуют газы. Для многих реакций вообще и, в частности, для всех реакций между жидкими и твердыми телами значение A составляет лишь доли процента от ΔU , и закон Гесса иногда можно применять без ограничительного условия $P = \text{const}$ или $V = \text{const}$.

Из закона Гесса можно сделать следующие выводы:

1. Теплота образования соединения из исходных веществ не зависит от способа, каким это соединение получено.
2. Теплота разложения соединения до тех же исходных веществ равна и противоположна по знаку теплоте образования соединения из этих же веществ.
3. Если из двух разных систем в результате различных процессов образуются одинаковые продукты, то разность между значениями тепловых эффектов этих процессов равна теплоте перехода первой системы во вторую. Если же, наоборот, совершается переход из одинаковых начальных состояний к различным конечным, то разность между значениями тепловых эффектов процессов равна теплоте превращения одних конечных продуктов в другие. Отсюда вытекают два важных следствия, которые находят широкое применение в разнообразных расчетах, необходимых для составления тепловых балансов различных химических и физических процессов:

Тепловой эффект реакции равен алгебраической сумме теплот образования реагентов из простых веществ, т. е. сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ:

$$\Delta H = \sum (\Delta H_{\text{обр.}})_{\text{прод.}} - \sum (\Delta H_{\text{обр.}})_{\text{исх.}}$$

Тепловой эффект реакции равен алгебраической сумме теплот сгорания реагентов (до одинаковых продуктов), т. е. сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции:

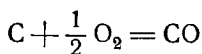
$$\Delta H = \sum (\Delta H_{\text{сгор.}})_{\text{исх.}} - \sum (\Delta H_{\text{сгор.}})_{\text{прод.}}$$

Оба следствия иллюстрируются рис. 4.

Во всех случаях учитываются стехиометрические коэффициенты и подразумевается, что все тепловые эффекты относятся к одинаковым агрегатным состояниям простых веществ.

На основании этих выводов из закона Гесса можно решить ряд задач, представляющих большой практический интерес. Перечислим некоторые из них:

1. Расчет тепловых эффектов реакций, недоступных для непосредственного измерения, например синтеза углеводородов из простых веществ, или же реакции



$$[\Delta H = (\Delta H_{\text{сгор.}})_{\text{C}} - (\Delta H_{\text{сгор.}})_{\text{CO}}].$$

2. Вычисление тепловых эффектов таких реакций, осуществление которых в калориметре связано с различными трудностями. Для многих процессов вследствие медленного их протекания не могут быть получены достаточно надежные результаты, так как теплота будет в той или иной степени рассеиваться (переход вещества из одной модификации в другую).

Особенно важно вычисление теплот реакции органических соединений, непосредственное измерение которых большей частью либо затруднительно, либо вовсе неосуществимо. В таких случаях расчет ведется по значениям теплоты сгорания. Однако в силу несоизмеримости теплоты реакции и теплоты сгорания реагентов результаты расчета могут оказаться неудовлетворительными. Ошибки измерения теплоты сгорания даже в десятые доли процента могут привести к огромной погрешности при вычислении теплоты реакции. Примерами подобных реакций могут служить процессы изомеризации. Так, для перехода гептана в 3-этилпентан $\Delta H \approx 0,1\% \Delta H_{\text{сгор.}}$. Если принять,

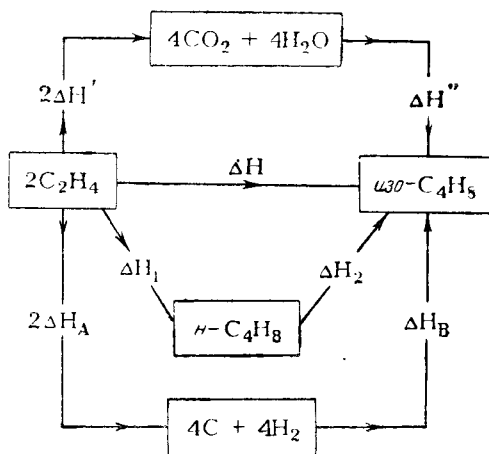


Рис. 4. Примеры применения закона Гесса.

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_1 + \Delta H_2 \\ &= 2\Delta H_A + \Delta H_B = (\Delta H_{\text{сгор.}})_{\text{изо-C}_4\text{H}_{10}} - 2(\Delta H_{\text{сгор.}})_{\text{C}_2\text{H}_4} \\ &= 2\Delta H' + \Delta H'' = 2(\Delta H_{\text{сгор.}})_{\text{изо-C}_2\text{H}_4} - (\Delta H_{\text{сгор.}})_{\text{C}_4\text{H}_{10}} \end{aligned}$$

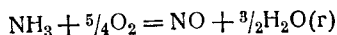
(присоединение и отнятие кислорода опущено).

что погрешность экспериментальных данных не превышает 0,02—0,03% (с такой высокой точностью в настоящее время измерена теплота сгорания лишь нескольких веществ — водорода, углерода, легких углеводов), то ошибка в величине ΔH достигает 20—30%. В подобных случаях целесообразно обратиться к непосредственному измерению тепловых эффектов, так как в силу сравнительно небольших значений их, достигнув той же относительной точности, что и при определении $\Delta H_{\text{огор.}}$, можно получить значительно меньшую относительную погрешность. (В настоящее время удалось определить с большой точностью теплоты изомеризации и гидрирования некоторых углеводов.)

Применение закона Гесса основано на том, что с термохимическими уравнениями, т. е. с уравнениями реакций, для которых указываются численные значения тепловых эффектов, можно оперировать так же, как с алгебраическими.

Расчеты часто производят следующим путем. Определяют, какие алгебраические действия нужно выполнить, чтобы из приведенных для решения задачи уравнений получить искомое уравнение; производят затем аналогичные алгебраические действия с тепловыми эффектами, соответствующими данным реакциям, получают искомую величину. Такой способ расчета в случаях, когда для нахождения теплового эффекта приводятся многие вспомогательные реакции, может вызвать серьезные затруднения. Поэтому следует не механически подбирать действия с уравнениями, а провести процесс мысленно через те реакции, которые приводятся для решения поставленной задачи, а именно: перевести исходные вещества с помощью некоторых из вспомогательных реакций в промежуточные продукты, которые затем через неиспользуемые реакции перевести в конечные продукты. Вопрос об осуществимости промежуточных реакций в данном случае не играет, конечно, никакой роли.

Пример 1. Рассчитать тепловой эффект реакции



по следующим данным:

1) $\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{H}_2\text{O}(\text{ж}),$	$\Delta H_1 = -10\,520;$
2) $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 = \text{NH}_3,$	$\Delta H_2 = -11\,040;$
3) $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}(\text{ж}),$	$\Delta H_3 = -68\,320;$
4) $\text{NO} = \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2,$	$\Delta H_4 = -21\,600.$

Решение. Реакцию непосредственного окисления аммиака мысленно представим следующим образом. Аммиак разлагается на азот и водород, затем азот с частью кислорода образует окись азота, а водород с оставшимся кислородом соединяется в воду, которая превращается в пар. Так как эти реакции в сумме эквивалентны основной, то, приравнявая и их тепловые эффекты, получим

$$\Delta H = -\Delta H_2 - \Delta H_4 + \frac{3}{2}\Delta H_3 - \frac{1}{2}\Delta H_1 = -54\,060.$$

2. СТАНДАРТНЫЕ ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ

Для термохимических расчетов необходимо, чтобы все тепловые эффекты были отнесены к одинаковым условиям. В противном случае их значения будут не сопоставимы и алгебраическое суммирование станет невозможным. Это обстоятельство обусловлено тем, что тепловые эффекты зависят от температуры и, в незначительной степени, от давления*.

Обычно пользуются значениями тепловых эффектов и при $P = 1$ и $t = 25$, причем предполагают, что газы обладают свойствами, присущими им при $P \rightarrow 0$.

Эти значения тепловых эффектов называются *стандартными*** и обозначаются ΔH_{298}^0 .

Введение дополнительного условия продиктовано необходимостью устранить неодинаковость свойств разных газов при $P = 1$ и $t = 25$, так как в этих условиях газы, строго говоря, не обладают свойствами идеальных газов и отклоняются от идеального состояния в различной степени.

Представление об идеальном состоянии газов, отвечающем стандартному тепловому эффекту, иллюстрируется рис. 5, на котором изображены изотермы реального и идеального газов. Если $t = 25$, то точка A отвечает фактическому состоянию данного газа при $P = 1$ и $t = 25$, а точка O — указанному гипотетическому состоянию. Оно может быть достигнуто в результате изотермического расширения до бесконечно малого давления P^* с последующим изотермическим сжатием по изотерме идеального газа до $P = 1$. Если точки A и O близки друг к другу, то можно считать, что свойства газа при $t = 25$ и $P = 1$ совпадают со свойствами идеального газа; в случае большого отклонения газа от идеального состояния необходимо внесение поправки. Как правило, поправка очень мала, но если вещество паробразно и давление насыщенного пара при $t = 25$ значительно отличается от $P = 1$ (примером может служить водяной пар, точка B), то поправка становится существенной и в точных расчетах ее необходимо вводить (при условии, что погрешность теплового эффекта

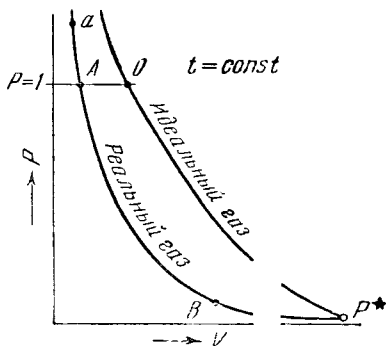


Рис. 5. К понятию стандартный тепловой эффект.

* Для реакций в растворе они зависят и от концентрации (см. гл. VIII).

** В дальнейшем неоднократно будут применяться различные стандартные величины с индексами 0. Запись $\Delta H_{T=298,16}^0$ заменяется для краткости записью ΔH_{298}^0 .

меньше поправки). Следует отметить, что энтальпия газа за исключением некоторой области состояний мало изменяется с давлением и в этих случаях пересчет дает незначительную поправку.

Выбор в качестве стандартной температуры 25°C обусловлен тем, что другие важнейшие характеристики процессов даются именно при этой температуре. Кроме того, при этой же температуре проводятся и калориметрические измерения. В некоторых справочниках тепловые эффекты даны при $P=1$ и $t=18$, но разность в 7° практически не вызывает изменения теплового эффекта и должна учитываться только в точных расчетах.

Стандартные значения теплоты образования относятся к тем состояниям простых веществ или элементов, которые являются устойчивыми при $t=25$ и $P=1$ (графит, ромбическая сера, белое олово, жидкий бром, твердый иод и т. д.). Теплоты образования ионов в водных растворах отнесены к теплоте образования иона водорода, которая условно принята равной нулю. Эта условность исчезает при суммировании теплот образования; так, сумма $(\Delta H_{298})_{\text{K}}$ и $(\Delta H_{298})_{\text{NO}_3'}$ равна действительной теплоте образования этих ионов в водном растворе.

Стандартная теплота сгорания, если особо не оговорено, отвечает сгоранию C до CO_2 , H_2 до H_2O (ж). Для остальных веществ в каждом случае указываются продукты их окисления.

В табл. 1 и 2 и Приложении 1 (стр. 558—581) приведены значения стандартных теплот образования и сгорания некоторых веществ.

Наиболее полную сводку различных термохимических величин можно найти в справочниках [Б-4, 14; Г-4а, 6, 8, 10—15, 17—20].

Следует иметь в виду, что при составлении точных таблиц необходимо согласовывать связанные между собой законом Гесса величины. Поэтому уточнение единичных тепловых эффектов без пересмотра остальных может привести даже к ухудшению результатов.

Пример 2. Вывести формулу для приближенного расчета высшей теплотворности топлива состава (в весовых процентах): $\text{C}^0\%$ углерода, $\text{H}^0\%$ водорода, $\text{S}^0\%$ серы, $\text{O}^0\%$ кислорода.

Решение. Допустим, что каждая из горючих составных частей находится в элементарном виде, вследствие чего теплотворность топлива будет складываться из тепловых эффектов сгорания каждого из этих элементов, взятых в тех количествах, в которых они содержатся в топливе. Будем считать, что углерод топлива находится в виде графита (это приведет к преуменьшенному результату). Если при этом учесть, что часть водорода $\left(\frac{\text{O}}{8}\right)$ связана в воду и что для расчета высшей теплотворности следует принять во внимание тепловой эффект конденсации воды, то искомая величина, в соответствии с данными табл. 1, выразится формулой

$$-Q = 78,34 \text{ C} + 341,59 \left(\text{H} - \frac{\text{O}}{8} \right) + 22,16 \text{ S ккал/кг.}$$

Таблица 1

Стандартные тепловые эффекты образования некоторых соединений *

Вещество	($\Delta H_{\text{обр}}$)обр. ккал/моль	Вещество	($\Delta H_{\text{обр}}$)обр. ккал/моль	Вещество	($\Delta H_{\text{обр}}$)обр. ккал/моль	Вещество	($\Delta H_{\text{обр}}$)обр. ккал/моль
Неорганические вещества							
AgCl (т)	— 30,362	FeO (т)	— 63,7	H ₂ O (г)	— 57,798	NaCl (т)	— 98,232
AlCl ₃ (т)	— 166,2	Fe ₂ O ₃ (т)	— 196,5	H ₂ O (ж)	— 68,317	PbO ₂ (т)	— 66,12
C (алмаз)	— 0,4532	Fe ₃ O ₄ (т)	— 267,0	H ₂ S (г)	— 4,815	PbSO ₄ (т)	— 219,5
CO (г)	— 26,416	FeS (т)	— 23,1	H ₂ SO ₄ (ж)	— 191,4	S (монокл.)	0,071
CO ₂ (г)	— 94,052	FeS ₂ (т)	— 38,77	MgCl ₂ (т)	— 153,40	S ₂ (г)	31,02
CaCO ₃ (т)	— 288,45	HCl (г)	— 22,063	NH ₃ (г)	— 11,04	SO ₂ (г)	— 70,96
CaO (т)	— 151,9	HNO ₃ (ж)	— 41,404	NO (г)	21,60	SO ₃ (г)	— 94,45
Органические соединения							
CH ₄ (г), метан	— 17,889	C ₃ H ₈ (г), пропилен	4,880	C ₆ H ₆ (ж), бензол	11,720	C ₇ H ₆ O ₂ (т), бензойная кислота	— 91,91
C ₂ H ₂ (г), ацетилен	54,190	C ₃ H ₈ (г), пропан	— 24,82	CH ₃ OH (ж), метиловый спирт	— 57,02	CH ₃ ON (т), мочевины	— 79,634
C ₂ H ₄ (г), этилен	12,498	C ₄ H ₁₀ (г), н-бутан	— 29,810	C ₂ H ₆ O (ж), этиловый спирт	— 66,356	C ₆ H ₇ N (ж), анилин	8,44
C ₂ H ₆ (г), этан	— 20,236	C ₄ H ₁₀ (г), изобутан	— 31,450	C ₆ H ₆ O (т), фенол	— 37,26	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (т), тростниковый сахар	— 530,8

* См. также Приложение 1.

Таблица 2

Стандартные тепловые эффекты сгорания некоторых органических соединений *

Соединение	$(\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{сгор.}}$ ккал/моль	Соединение	$(\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{сгор.}}$ ккал/моль
Углеводороды			
CH_4 (г), метан	—212,798	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (ж), диэтиловый эфир	—652,3
C_2H_2 (г), ацетилен	—310,620	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ (ж) диэтилкетон	—736,0
C_2H_4 (г), этилен	—337,234	Кислоты	
C_2H_6 (г), этан	—372,820	CH_2O_2 (ж), муравьиная	—64,5
C_3H_6 (г), пропилен	—491,987	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (ж), уксусная	—208,3
C_3H_8 (г), пропан	—530,605	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (т), щавелевая	—58,8
C_4H_{10} (г), <i>n</i> -бутан	—687,982	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ (т), бензойная	—772,2
C_4H_{10} (г), <i>изо</i> -бутан	—686,342	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ (т), стеариновая	—2694,7
C_5H_{12} (г), пентан	—846,160	Галоидо-производные	
$n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}$ (г) }	—57,909—157,443 <i>n</i>	CCl_4 (ж), четыреххлористый углерод	—37,3
$n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}$ (ж) }	—57,430—156,263 <i>n</i>	CHCl_3 (ж), хлороформ	—89,2
$n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}$ (т) }	—21,90—157,00 <i>n</i>	CH_3Cl (г), хлористый метил	—164,8
C_6H_6 (ж), бензол	—780,98	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (ж), хлорбензол	—735,8
C_6H_{12} (ж), циклогексан	—936,88	Соединения, содержащие серу	
C_7H_8 (ж), толуол	—934,50	COS (г), сероокись углерода	—132,2
C_8H_{10} (ж), <i>p</i> -ксилол	—1088,16	CS_2 (ж), сероуглерод	—257
C_{10}H_8 (т), нафталин	—1231,8	Соединения, содержащие азот	
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ (т), фенантрен	—1687,0	C_2N_2 (г), дициан	—261,7
Спирты		CH_4ON_2 (т), мочеви́на	—151,05
CH_4O (ж), метиловый	—173,67	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (ж), нитробензол	—740,4
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (ж), этиловый	—326,70	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ (ж), анилин	—811,9
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (ж), гликоль	—285,1	Прочие	
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ (ж), глицерин	—397,8	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (т), глюкоза	—673,0
$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ (т), фенол	—732,0	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (т), камфора	—1411,7
Альдегиды, кетоны, эфиры		$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (т), тростниковый сахар	—1349,0
CH_2O (г), формальдегид	—134,7		
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (ж), ацетальдегид	—280,5		
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (ж), ацетон	—430,9		
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ (ж), метилацетат	—427,8		
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (ж), этилацетат	—538,5		

* Конечные продукты: CO (г), H_2O (ж), N_2 (г), HCl (водн.), SO_2 (2).

Некоторые термохимические закономерности

С помощью закона Гесса можно найти тепловые эффекты сравнительно немногих реакций ввиду небольшого числа имеющихся калориметрических данных. Поэтому представляют интерес различные закономерности, предложенные для расчета стандартных тепловых эффектов.

Расчет ΔH по энергиям связей. Синтез соединения из простых веществ можно отождествить с процессом последовательного перевода их в одноатомные газы и образования из них соединения. Первый этап связан с затратой энергии на разрыв связей, а второй — с выделением энергии образования новых связей. Поэтому теплота образования газообразного вещества в соответствии с законом Гесса *

$$\Delta H_{\text{обр.}} = [\sum (n_i \epsilon_i)_{\text{исх.}} + \sum s_i (Q_{\text{возг.}})_i] - (\sum m_i \epsilon_i)_{\text{прод.}}, \quad (\text{III}, 2)$$

где n_i и m_i — число связей данного вида в исходных веществах и в соединении;

ϵ_i — отвечающая им энергия разрыва связи;

s_i — число различных атомов твердых элементов;

$(Q_{\text{возг.}})_i$ — соответствующие им теплоты возгонки.

Значения энергий разрыва некоторых связей приведены в табл. 3. Эти величины найдены из теплот образования и сгорания соединений, а также из спектроскопических данных.

Проверка метода на гомологах показала, что наиболее надежные данные получаются для алифатических углеводородов и спиртов, причем, как общее правило, первые 2—3 члена гомологического ряда дают значительное отклонение от аддитивности. Повидимому, у них неравноценность одинаковых связей и взаимное их влияние проявляются сильнее, чем в высших членах.

Для кольцевых структур, особенно для сложных молекул, расчет дает неудовлетворительные результаты. Вообще рассмотренный метод является приближенным, так как помимо недостоверности значения теплоты возгонки углерода (рекомендуемые различными авторами значения колеблются в пределах 110—175 ккал), невысокой точности данных, положенных в основу вычисления ϵ_i , есть причина принципиального характера, заключающаяся в том, что аддитивность нарушается даже в случае самых простых соединений **.

* Аддитивность, лежащая в основе рассматриваемого метода, разумеется, не связана с законом Гесса.

** В. М. Татевским разработан более точный способ расчета с учетом различия энергий связи в зависимости от характера группировки атомов, непосредственно окружающих данную связь. Так, в углеводородах ряда метана для связей С—С приходится различать десять подтипов связей, для связей С—Н — четыре подтипа (подробнее см. [Б—20]).

Таблица 3

Энергия разрыва некоторых связей

Связь	ккал	Связь	ккал
H—H	103,2	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{OC}$ (другие эфиры)	327
H—C	85,6	C—F	~104
H—N (NH ₃)	83,3	C—Si	57,6
H—O	110	C—S	54
H—F	147,5	C=S (CS ₂)	117,5
H—P	63,0	C—Cl	70
H—S	82	C—Br	57
H—Cl	102,1	C—J	43
H—Br	87,4	N—N	~27
H—J	71,6	N=N	~80
C—C	62,8	N≡N	170,2
C=C	101,2	N—O	~61
C≡C (ацетилен)	128,2	N=O	~108
C—N	53,5	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	169 < ε < 186
C=N	~84	N—Cl	38,4
C≡N (HCN)	146	O=O	117,2
C≡N (нитрилы)	149	O—Cl	49,3
C≡N (изонитрилы)	139	F—F	64,6
C—O (спирты)	75	S—S	102,6
C—O (эфиры)	75	S—Cl	57,2
C=O (CH ₂ O)	144	Cl—Cl	57,8
C=O (другие альдегиды)	~150	Cl—Br	52,7
C=O (кетоны)	156	Cl—J	51,0
C=O (CO ₂)	181	Br—Br	46,1
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{OH}$ (НСООН)	348	Br—J	42,9
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{OH}$ (другие кислоты)	~360	J—J	36,2
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \end{array} \text{OC}$ (формиаты)	313	Возгонка углерода (алмаза)	~125

Теплоты образования. Для расчета теплот образования кристаллических *неорганических соединений* можно воспользоваться тем, что теплоты образования соединения какого-либо элемента с другими элементами, одного ряда или одной подгруппы таблицы Менделеева, отнесенные к одному граммэквиваленту, являются линейной функцией логарифма порядкового номера этих элементов. Эта приближенная зависимость, установленная А. Ф. Капустинским (1948), отвечает уравнению

$$\frac{\Delta H_{\text{обр.}}}{\omega} = a \lg z + b, \quad (\text{III}, 3)$$

в котором ω — валентность, z — порядковый номер, a и b — эмпирические постоянные.

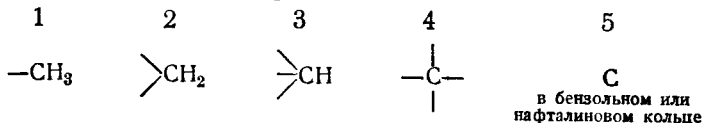
Если исключить соединения элементов, находящихся в начале периодов менделеевской системы элементов (например, Na_2O в ряду окислов первой группы), то совпадение с экспериментальными данными в общем достаточно удовлетворительно для ориентировочной оценки теплот образования еще неизученных соединений.

Теплоты образования *органических соединений* в идеальном газообразном состоянии могут быть найдены суммированием поправок, приписываемых различным группам, входящим в молекулу соединения [В-7]. Каждое вещество принимается состоящим из основной группы, которая видоизменяется замещением составляющих ее атомов на другие группы. Во втором столбце таблиц Приложения 2 (стр. 582—584) даны необходимые для расчета величины:

А) Теплоты образования основных веществ.

Б) Поправки на первичное замещение Н группой CH_3 .

В) Поправки на вторичное замещение Н группой CH_3 (когда число замещений у одного атома углерода больше одного). Эти поправки даны на основании двух признаков: „типового числа“ атома углерода, у которого произведено замещение (А), и „типового числа“ соседнего атома углерода (В), причем „типовое число“ определяется по числу связанных атомов углерода:



При наличии нескольких соседних атомов углерода выбирают поправку для того атома, „типовое число“ которого максимально.

Г) Поправки на замещение одунарных связей сложными.

Д) Поправки на замещение одной или двух групп CH_3 другими группами.

Расчет $\Delta H_{\text{обр.}}$ в общем случае производится следующим путем. Выбирается вещество, лежащее в основе рассматриваемого соединения, определяется для него $\Delta H_{\text{обр.}}$ и добавляются поправки, являющиеся результатом всех замещений водородных атомов группами CH_3 , необ-

ходимых для построения углеродного скелета. (При этом рекомендуется построить наиболее длинную прямую цепь, а затем наиболее длинную боковую цепь. Если одно и то же соединение может быть получено различными замещениями, то берется средний результат.) После этого прибавляются поправки на дополнительные замещения водорода в других группах группами CH_3 . Затем вносятся поправки на связи и на замещение групп CH_3 другими группами.

Проверка этого эмпирического метода показала, что результаты расчета отличаются от лучших экспериментальных данных не более чем на 4,0 ккал/моль.

Пример 3. На основании данных, приведенных в Приложении 2 (стр. 582), вычислить стандартную теплоту образования: 1) ортодиметилфталата $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_3)_2$ и 2) 2,2,3,3-тетраметилбутана (в газообразном состоянии).

Решение.

1. Основное вещество (бензол)	18,1; табл.	A
Первичное замещение H группой CH_3	— 4,5	" B
Замещение H группой CH_3 в ортоположении	— 6,3	" B
Замещение группы CH_3 группой COOH	— 87,0	" D
Замещение группы CH_3 группой COOH	— 87,0	" D
Замещение H в COOH группой CH_3	9,5	" B
Замещение H в COOH группой CH_3	9,5	" B

—147,7 ккал/моль

Расчет по теплоте сгорания дает —147,1 ккал/моль

2. Основное вещество (метан)	—17,9; табл.	A
Первичное замещение H группой CH_3	— 2,2	" B
Вторичное замещение H группой CH_3	"	B

	(A)	(B)
Группы CH_3 в четырехчленной углеродной цепи	$\begin{Bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 2 \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} — 4,5 \\ — 5,2 \end{matrix}$
Боковые группы CH_3 (по часовой стрелке)	$\begin{Bmatrix} 2 & 2 \\ 2 & 3 \\ 3 & 3 \\ 3 & 4 \end{Bmatrix}$	$\begin{matrix} — 6,8 \\ — 6,8 \\ — 6,9 \\ 5,7 \end{matrix}$

—56,0 ккал/моль

Если рассматривать боковые группы расположенными против часовой стрелки, то получим —55,4. Среднее значение = —55,7 ккал/моль, что отличается от наиболее достоверной величины [Г-19] на 1,7 ккал.

Для приближенного расчета $\Delta H_{\text{обр.}}$ неорганических и органических соединений автор рекомендует воспользоваться тем, что между $\Delta H_{\text{обр.}}$ однотипных соединений [в случае неорганических веществ для соединений одной и той же подгруппы (группы) периодической системы элементов Д. И. Менделеева] существует линейная зависимость, т. е.

$$\Delta H_{\text{II}} = A \Delta H_{\text{I}} + B \quad (\text{III}, 3a).$$

Так, при $t = 25$ со средней ошибкой в 0,4 ккал/моль

$$(\Delta H_{\text{обр.}})_{\text{KX}} \approx 1,692 (\Delta H_{\text{обр.}})_{\text{AgX}} - 53,15,$$

где X — F или Cl, или Br, или J.

Теплоты сгорания. Д. П. Коновалов (1924) предложил уравнение

$$\Delta H_{\text{сгор.}} = -(47\,020m + 10\,500n + x), \quad (\text{III}, 4)$$

где m — число атомов кислорода, необходимых для полного сгорания данного вещества;

n — число молей образующейся воды;

x — поправка, постоянная в пределах данного гомологического ряда и равная нулю для предельных соединений*.

Рассматривая любое органическое соединение как углеводород, в котором некоторое число атомов водорода замещено различными атомами и группами атомов, и считая $\Delta H_{\text{сгор.}}$ функцией числа электронов, перемещающихся при горении к атомам кислорода, получим формулу Караша (1929) для жидких органических веществ

$$\Delta H_{\text{сгор.}} = -26\,050(4C + H - p) + \sum k_i \Delta_i, \quad (\text{III}, 5)$$

где $-26\,050$ кал/моль · электрон — теплота разрыва связей C—C и C—H и последующего образования CO_2 и H_2O ;

$4C + H$ — число перемещающихся электронов для нормальных парафинов;

p — число частично смещенных электронов в молекуле вещества (например, в C_2H_6 $p = 0$, в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $p = 2$);

k_i — число одинаковых заместителей;

Δ_i — соответствующая данному заместителю тепловая поправка, учитывающая изменение электронной структуры у нормальных парафинов вследствие поляризации, вызываемой введением заместителя.

В табл. 4 приведены значения Δ_i для различных заместителей и связей. Знак Δ_i определяется направлением перемещения электронов при введении заместителя; он положителен при переходе электронов от атома углерода (в соответствии с уменьшением энергии молекулы) и отрицателен при смещении в обратном направлении.

Уравнение (III, 5) справедливо при допущении, что действие вновь вводимого в молекулу заместителя не зависит от наличия в молекуле других заместителей. Следовательно, предполагается, что каждый из заместителей увеличивает или уменьшает значение $\Delta H_{\text{сгор.}}$ на некоторую постоянную величину, т. е. игнорируется индуцирование заместителем смещения электронов во всей молекуле. Это большей частью приводит к незначительной погрешности, так как удельный вес члена $\sum k_i \Delta_i$ в уравнении (III, 5) невелик.

* В уравнении (III, 4) указаны коэффициенты, отвечающие более новым данным. Следует, впрочем, заметить, что лучшее совпадение с опытом дает коэффициент — 48 800, приведенный в работе Д. П. Коновалова.

Тепловые поправки к уравнению (III, 5)* Таблица 4

Характер группировок, заместителей и связей	Δ_f ккал
Альдегидная группа в ароматических (алифатических)** соединениях, $\text{Ar(Al)}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	-13
Ангидриды карбоновых кислот	-10
Ароматические нитрилы, $\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{N}$	6,5
Ацетиленовая связь $-\text{C}\equiv\text{C}-$	-46,1
Бром в алифатических соединениях, $\text{Al}-\text{Br}$	-16,5
Бром в ароматических соединениях, $\text{Ar}-\text{Br}$	3,5
Вторичные алифатические амины, $\text{Al}-\text{NH}-\text{Al}$	-19,5
Вторичные алифатические спирты	-6,5
Вторичные ароматические амины, $\text{Ar}-\text{NH}-\text{Ar}$	-19,5
Группа $-\text{C}\equiv\text{C}-$, не связанная с водородом	-33,1
Изонитрильная группа в алифатических соединениях, $\text{Al}-\text{N}=\text{C}$	-33,1
Иод в алифатических соединениях и в ядре ароматических	-42
Кетонная группа в алифатических (ароматических) соединениях, $\text{Al(Ar)}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Ar(Al)} \end{smallmatrix}$	-6,5
Нитрогруппа в алифатических (ароматических) соединениях, $\text{Al(Ar)}-\text{NO}_2$	-13
Оксикислоты	-6,5
Первичные алифатические амины, $\text{Al}-\text{NH}_2$	-13
Первичные ароматические амины, $\text{Ar}-\text{NH}_2$	-6,5
Связь $-\text{C}=\text{C}-$ в транс-соединениях	-13
Связь $-\text{C}=\text{C}-$ в цис-соединениях	-16,5
Связь между алифатическими и ароматическими радикалами, $\text{Al}-\text{Ar}$	3,5
Связь между ароматическим амином и ароматическим (алифатическим) радикалом, $\text{ArN}=\text{Ar(Al)}$	3,5
Связь между ароматическими радикалами, $\text{Ar}-\text{Ar}$	6,5
Связь между ароматическим радикалом и винильным или ацетиленовым радикалом, $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}_2(-\text{C}\equiv\text{CH}_3)$	6,5
Связь между ароматическим радикалом и гидроксильной группой, $\text{Ar}-\text{OH}$	-3,5
Связь между первичным алифатическим радикалом и гидроксильной группой, $\text{Al}-\text{OH}$	-13
Связь между углеродом и нитрильной группой в алифатических (ароматических) соединениях, $\text{Al(Ar)}-\text{C}\equiv\text{N}$	-16,5
Сложные алифатические эфиры, $\text{Al}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}- \end{smallmatrix}$	-16,5
Сульфогруппа в алифатических соединениях, $\text{Al}-\text{SO}_3\text{H}$	23,4
Третичные алифатические амины, $(\text{Al})_3\equiv\text{N}$	-26
Третичные алифатические спирты	-3,5
Третичные ароматические амины, $(\text{Ar})_3\equiv\text{N}$	-19,5
Хиноны	-33,1
Хлор в алифатических соединениях, $\text{Al}-\text{Cl}$	7,7
Хлор в ароматических соединениях, $\text{Ar}-\text{Cl}$	6,5
Этиленовая связь, $=\text{C}=\text{C}=$	-13
Этиленовая связь в замкнутом цикле	-6,5
Эфиры жирные и ароматические, $\text{Al(Ar)}-\text{O}-\text{Al(Ar)}$	-19,5

* * Более полную сводку см. К у л ь б а х В. О., Пром. Орг. Хим., 6, 34 (1939).

** Al—алифатический радикал; Ar—ароматический радикал.

3. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Теплоемкость при различных процессах

Средняя теплоемкость $C_{T_1 + T_2}$ гомогенной системы в интервале температур от T_1 до T_2 определяется отношением

$$C_{T_1 + T_2} = \frac{Q}{T_2 - T_1}, \quad (\text{III}, 6)$$

где Q — количество теплоты, за счет получения (отдачи) которой температура системы повышается (понижается) от T_1 до T_2 . При этом предполагается, что нагревание (охлаждение) не приводит ни к фазовому превращению, ни к изменению состава системы.

Теплоемкость, соответствующая исчезающе малому изменению температуры, т. е.

$$C = \frac{\delta Q}{dT}, \quad (\text{III}, 7)$$

называется *истинной теплоемкостью* ($\delta Q/dT$ не является производной, так как δQ представляет бесконечно малое количество теплоты).

Средняя и истинная теплоемкости связаны уравнением

$$C_{T_1 + T_2} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT. \quad (\text{III}, 8)$$

Так как количество сообщенной теплоты зависит от характера процесса, то для определения теплоемкости газов необходимо указать условия проведения процесса. Для твердых и в большинстве случаев для жидких тел указания на режим нагревания (охлаждения) не обязательны, так как для определения их теплоемкости достаточно одной переменной — температуры.

Значение теплоемкости колеблется в пределах от $+\infty$ (изотермический процесс с подводом теплоты) до $-\infty$ (изотермический процесс с отводом теплоты). Для адиабатного изменения $C = 0$.

Применяя уравнение (III, 7) к практически наиболее важным процессам, получаем:

для изохорного процесса в соответствии с уравнением (II, 7)

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (\text{III}, 9)$$

и для изобарного процесса в соответствии с уравнением (II, 14)

$$C_P = \frac{\delta Q_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P. \quad (\text{III}, 10)$$

Из уравнения (III, 10) вытекает соотношение

$$Q_P = \Delta H_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT, \quad (\text{III, } 10a)$$

выражающее расход теплоты на нагревание 1 моля вещества от T_1 до T_2 . Следует обратить внимание на то, что эта величина обозначается так же, как и тепловой эффект, но, разумеется, с ним не совпадает. Последнее уравнение служит основой для построения различных тепловых диаграмм и таблиц для чистых веществ, смесей и растворов.

Средние изохорную и изобарную теплоемкости можно выразить уравнением (III, 6) с заменой Q на $Q_V = \Delta U_V$ или $Q_P = \Delta H_P$.

Из уравнений (III, 9), (III, 10) и $H = U + PV$ (II, 10) находим связь между C_P и C_V :

$$C_P - C_V = \left[\frac{\partial (U + PV)}{\partial T} \right]_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V.$$

Приняв за независимые переменные V и T , получим:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV,$$

откуда

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Поэтому окончательно

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (\text{III, } 11)$$

Уравнение (III, 11) имеет ограниченное применение, так как обычно величина $(\partial U / \partial V)_T$ неизвестна.

Рассмотренные уравнения применимы для любой системы, если единственной силой, действующей на систему, является внешнее давление и повышение температуры не вызывает действия других сил.

Зависимость теплоемкости от температуры

Твердые тела. Уравнение Эйнштейна. Согласно квантовой теории энергия, которой обладает линейный осциллятор, выражается уравнением

$$\varepsilon = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = k \frac{\beta\nu}{e^{\beta\nu} - 1},$$

где $\beta = h/k$;

h — константа Планка;

ν — характерная для каждого вещества частота колебаний;

k — константа Больцмана.

Распространяя теорию квант на колебания атомов твердых кристаллических тел и учитывая, что в отличие от линейного осциллятора в кристалле число степеней свободы равно трем, найдем для одного граммота элемента

$$U = 3R \frac{\beta \nu}{e^{\beta \nu/T} - 1}.$$

Дифференцируя это уравнение по T , получим *уравнение Эйнштейна*

$$C_V = 3R \frac{\left(\frac{\beta \nu}{T}\right)^2 e^{\beta \nu/T}}{(e^{\beta \nu/T} - 1)^2}. \quad (\text{III}, 12)$$

Необходимые для расчета теплоемкостей частоты колебаний можно найти несколькими способами (по спектрам, по сжимаемости и т. д.); наиболее доступен расчет по уравнению

$$\nu = 2,8 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_{\text{пл.}}}{MV^{2/3}}},$$

которое получается в предположении, что амплитуда колебания частиц, составляющих кристалл, с повышением температуры быстро возрастает, пока не достигнет величины расстояния между отдельными частицами; тогда начинается разрушение кристалла, т. е. плавление вещества.

Из уравнения (III, 12) следует, что с повышением температуры C_V увеличивается.

Разлагая $e^{\beta \nu/T}$ в ряд * и пренебрегая ввиду малой величины показателя степени всеми членами разложения кроме первых двух, получим

$$\lim_{\frac{\beta \nu}{T} \rightarrow 0} C_V = 3R.$$

С уменьшением температуры C_V падает, причем

$$\lim_{\frac{\beta \nu}{T} \rightarrow \infty} C_V = 0.$$

Сопоставление с опытными данными показывает, что в общем удовлетворяя ходу температурной зависимости, уравнение (III, 12) дает хорошие результаты при сравнительно высоких температурах. В области средних и особенно низких температур вычисленные значения меньше экспериментальных, т. е. уменьшение C_V с температурой по мере приближения ее к абсолютному нулю происходит не так быстро, как требует уравнение (III, 12). Эти расхождения обуслов-

* $e^{+x} = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$

лены принятым при выводе уравнения (III, 12) допущением о том, что атомы твердых тел колеблются независимо друг от друга; это допущение, особенно при низких температурах, не может быть оправдано вследствие близкого расположения колеблющихся частиц друг к другу. Поэтому теплоемкость следовало бы подсчитывать по уравнению, представляющему многочлен, каждый из членов которого отвечает группе атомов, обладающих одинаковой частотой колебаний. Однако достаточно точным является полуэмпирическое уравнение

$$C_V = \frac{3}{2} R \left[\frac{(\beta v/T)^2 e^{\beta v/T}}{(e^{\beta v/T} - 1)^2} + \frac{(\beta v/2T)^2 e^{\beta v/2T}}{(e^{\beta v/2T} - 1)^2} \right],$$

так как расчет по уравнению (III, 12), в которое вместо T введено $2T$, дает примерно настолько же преувеличенный результат, насколько по уравнению (III, 12) результат оказывается преуменьшенным.

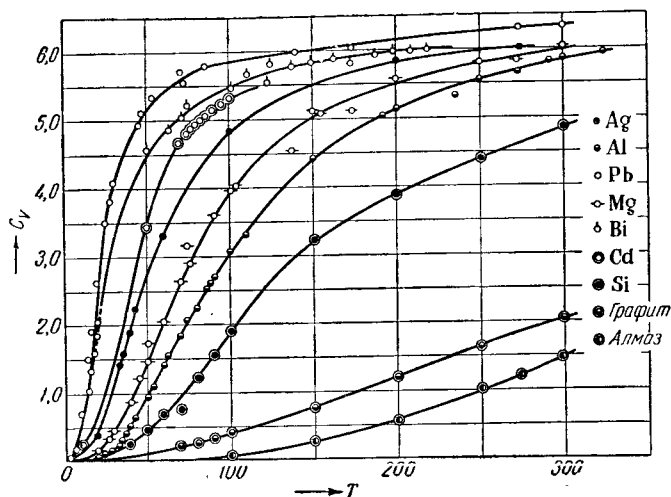


Рис. 6. Зависимость теплоемкости некоторых твердых веществ от температуры при низких температурах.

Обозначим величину βv через Θ ; она имеет размерность температуры и называется *характеристической температурой*, так как в нее входит характерная для данного вещества частота колебаний. Чем мягче структура вещества, тем меньше Θ ; для твердых веществ ее значение велико; так, если $\Theta_{\text{Pb}} = 87,2$, то $\Theta_{\text{С (алм)}} = 1860$.

Из уравнения (III, 12) следует, что теплоемкость является однозначной функцией T/Θ , т. е. при равных значениях этой безразмерной величины теплоемкости различных веществ должны совпадать. Поэтому, если для каждого твердого вещества зависимость теплоемкости от температуры изображается различной кривой (рис. 6), то при выражении

температуры в долях ее характеристической величины получается одна кривая для всех веществ, подчиняющихся уравнению (III, 12) (рис. 7). К этому выводу можно прийти чисто эмпирически: при рассмотрении графика $C_V = \varphi(T)$ (рис. 6) заметен сходный характер кривых, что указывает на возможность их совмещения при надлежащем выборе масштаба на оси абсцисс, т. е. при переходе от обычных температур к „приведенным“. Наличие графика $C_V = \varphi(T/\theta)$ значительно упрощает вычисления: располагая единственным значением C_V , по графику находим величину T/θ , а затем и θ ; после этого обратным расчетом

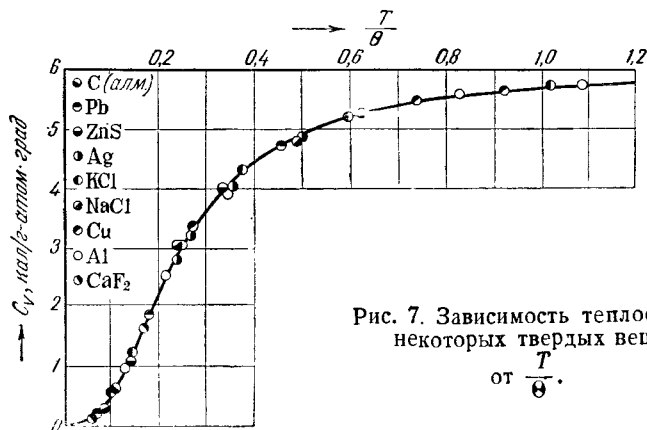


Рис. 7. Зависимость теплоемкости некоторых твердых веществ от $\frac{T}{\theta}$.

находим значения C_V при любой температуре. При вычислении удобнее пользоваться таблицей *функций Эйнштейна* (Приложение 3, стр. 585); так как в них приведены значения C_V на один вибратор, найденные величины должны утраиваться.

Величину C_P проще всего определить с помощью эмпирического уравнения

$$C_P = C_V + 0,0214 C_P^2 \frac{T}{T_{пл.}} \approx C_V \left(1 + 0,0214 C_V \frac{T}{T_{пл.}} \right). \quad (\text{III, 13})$$

При низких температурах разность $C_P - C_V$ мала и при $T < 50$ ею можно пренебречь.

Уравнение Дебая. Исходя из идеи о связи между тепловым движением атомов в кристалле и его акустическими собственными колебаниями, кристаллическую решетку рассматривают как систему, в которой отдельные атомы (ионы) связаны квазиупругими силами.

Вблизи абсолютного нуля амплитуда колебаний атомов очень мала, так как энергия связей, удерживающая элементы кристаллической решетки, неизмеримо больше энергии теплового движения, вызывающего колебания атомов в кристалле. Поэтому кристалл ведет себя как абсолютно упругое тело, т. е. вещество можно считать сплошной средой (континуум) и не принимать во внимание его атомистической

природы. Тесное взаимодействие частиц приводит к целому спектру частот от минимального значения $\nu = 0$ до предельной, характерной для каждого вещества величины ν . Вычислив энергию, а затем теплоемкость такой системы, заменяя при этом интегрирование разложением в ряд и оставив только первый член ряда, после преобразования и упрощений получим *уравнение Дебая*

$$C_V = \frac{12R\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 = 464,5 \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 = aT^3. \quad (\text{III, 14})$$

Это уравнение точнее уравнения (III, 13). Оно наиболее надежно для экстраполяции в область низких температур до абсолютного нуля [средняя погрешность расчета при $\frac{\theta}{T} > 12$ для веществ, подчиняющихся уравнению (III, 14), составляет около 1%].

Для расчетов можно воспользоваться таблицами *функций Дебая*, в которых подобно таблицам функций Эйнштейна дана зависимость C_V от $\frac{\theta}{T}$ (Приложение 4, стр. 588).

Уравнения Тарасова*. Для слоистых структур (плоских кристаллов) и цепных (волоконистых) структур, как показал В. В. Тарасов, при низких температурах зависимость теплоемкости от температуры выражается соответственно уравнениями

$$C_V = 43,272R \left(\frac{T}{\theta_2} \right)^2 = bT^2 \quad (\text{III, 15})$$

и

$$C_V = \pi^2 R \left(\frac{T}{\theta_1} \right) = cT. \quad (\text{III, 16})$$

К числу веществ первого типа относится слюда; одномерными кристаллами являются линейно-полимеризованные молекулы, например каучук, кварц, многоатомные неразветвленные углеводороды и др. **.

Значения *функций Тарасова* приводятся в Приложении 4.

Уравнения Тарасова устраняют разрыв между независимостью теплоемкости от температуры для одноатомного газа и кубическим уравнением Дебая и дают возможность расчета теплоемкостей и энтальпий веществ, вычисление которых вплоть до последнего времени осуществлялось методом подбора с помощью суммы функций Дебая.

Наконец, с помощью уравнений Тарасова по характеру зависимости $C_V = \varphi(T)$ можно выяснить структуру соединения, что осо-

* Тарасов В. В., ДАН СССР, 46, 22, 117 (1945); ЖФХ, 24, 111 (1950).

** Линейность температурного хода теплоемкости каучука вплоть до 400—500°K объясняется тем, что его характеристическая температура θ_1 очень высока (3200).

бенно важно в случае веществ, находящихся в стеклообразном состоянии, так как для них рентгеновский и электронный анализы не всегда дают однозначные результаты.

В. В. Тарасовым рассмотрен также расчет теплоемкостей веществ, характеризующихся взаимодействием цепей и слоев.

Газы. Для одноатомных газов $C_V = \frac{3}{2} R = \text{const}$; для многоатомных газов C_V изменяется с температурой, так как в общем случае

$$C_V = C_{\text{пост.}} + C_{\text{вращ.}} + C_{\text{колеб.}} + C_{\text{эл.}} \quad (\text{III}, 17)$$

$C_{\text{пост.}}$ для любого газа равняется $\frac{3}{2} R$. Так как энергия вращательного движения всех газов, кроме водорода и дейтерия, достигает предельного значения (исключение составляют условия очень низких температур), то $C_{\text{вращ.}}$ рассчитывают, исходя из принципа равного распределения энергии. Тогда для двухатомных и многоатомных линейных молекул $C_{\text{вращ.}} = \frac{2}{2} R$, а для трех- и более атомных газов $C_{\text{вращ.}} = \frac{3}{2} R$.

Если распространить принцип равного распределения энергии и на внутримолекулярную энергию, т. е. на энергию колебательного движения, то тогда окажется, что вопреки экспериментальным данным теплоемкость может принимать значения только кратные $\frac{1}{2} R$, не зависит от температуры и при одинаковой атомности — от природы вещества. Применение квантовых формул (уравнение Эйнштейна) для расчета $C_{\text{колеб.}}$ в принципе устраняет эти противоречия, причем для газов в отличие от твердых тел это уравнение дает хорошее совпадение с опытом, так как ввиду большого расстояния между молекулами их колебания можно считать взаимонезависимыми.

Последнее слагаемое в уравнении (III, 17) можно опустить, так как электронное возбуждение требует очень высоких температур.

В результате получаем уравнение (если давление невелико)

$$C_P = C_V + R = \frac{3}{2} R + \frac{n}{2} R + R + R \sum_{\nu=1}^{3m-(3+n)} (\beta \nu / T)^2 \frac{e^{\beta \nu / T}}{(e^{\beta \nu / T} - 1)^2} = \frac{5+n}{2} R + \sum \varphi \left(\frac{\theta}{T} \right), \quad (\text{III}, 18)$$

где n — число вращательных степеней свободы;

m — общее число атомов в молекуле;

ν — характеристическая для данной связи частота колебаний.

Для газов с линейной структурой (двухатомные газы, CO_2 , COS , HCN , C_2H_2 , CS_2 и др.) число слагаемых $C_{\text{колеб.}}$ равно $3m - (3 + 2) = 3m - 5$; для прочих многоатомных газов $3m - (3 + 3) = 3m - 6$. Для расчета последнего слагаемого правой части уравнения (III, 18) пользуются таблицами функций Эйнштейна (Приложение 3, стр. 585).

Числовые значения характеристических температур для различных колебательных степеней свободы (частот) определяют либо по анализу спектра молекул, либо, при отсутствии таких данных, подбором по экспериментально найденным температурным зависимостям теплоемкости. Характеристическая температура для некоторых газов приведена в Приложении 5 (стр. 590).

При точных расчетах следует принять во внимание возможность возбуждения электронных уровней при очень высоких температурах, а также возможность для сложных молекул вращения одних групп относительно других (см. гл. XV).

Жидкости. Теория теплоемкости жидкости разработана мало вследствие незавершенности теории жидкого состояния. Экспериментальные данные показывают, что теплоемкость жидкости обычно превышает теплоемкость газов (см. также стр. 61—62).

Интерполяционные уравнения. Найденная тем или иным способом зависимость C_P от T обычно выражается эмпирическими уравнениями вида

$$C_P = a + bT + cT^2 + \dots \quad (\text{III, 19})$$

в которых $a, b, c, \dots$ — характерные для данного вещества постоянные. Число членов в уравнении зависит от требуемой степени точности и величины температурного интервала.

В последнее время получили распространение уравнения другого типа, причем особенно широко применяется уравнение

$$C_P = a + bT + \frac{c'}{T^2}. \quad (\text{III, 20})$$

В табл. 5 и Приложении 1 (стр. 558) дана сводка уравнений $C_P = \varphi(T)$ для некоторых веществ. Уравнение (III, 20) в общем случае лучше передает температурную зависимость C_P от T при высоких температурах, особенно для твердых веществ, теплоемкость которых при комнатной температуре ниже величины, отвечающей закону равного распределения энергии. Действительно, так как удельный вес третьего члена в уравнении (III, 20) в общей сумме при высоких температурах уменьшается, а $c' < 0$, то в соответствии с экспериментальными данными теплоемкость становится почти линейной; наоборот, при сравнительно низких температурах $\frac{c'}{T^2}$ возрастает, и в соответствии с экспериментальными данными рассматриваемая зависимость становится криволинейной. Поэтому некоторая экстраполяция за пределы рекомендованного температурного интервала как в сторону высоких, так и низких температур не связана с большой погрешностью.

Наоборот, в случае уравнения (III, 19) даже небольшая экстраполяция сопряжена с возможностью ошибок, так как при высоких

температурах удельный вес величины cT^2 становится столь значительным, что это может привести либо к преувеличенным результатам, либо — если $c < 0$, — к появлению максимума, не имеющего физического смысла.

Таблица 5

Зависимость изобарной теплоемкости некоторых газообразных и твердых веществ от температуры*

Значения коэффициентов уравнений (III, 19) и (III, 20)

Вещество	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^3$	Температурный интервал °К	Вероятная ошибка ‰
С (алмаз)	2,162	3,059	—1,303	—	273—1313	3
С (графит)	2,673	2,617	—1,169	—	273—1373	2
	1,1	4,8	—	—1,2	—	—
CH ₄	5,34	11,5	—	—	273—1200	2
CO	6,60	1,20	—	—	273—2500	2
CO ₂	6,369	10,100	—	—3,405	300—1500	2,07 **
H ₂	6,62	0,81	—	—	273—2500	2
	6,88	0,066	—	0,279	—	—
H ₂ O (г)	8,22	0,15	—	1,34	300—2500	1,5
NH ₃	5,92	8,965	—	—1,764	—	—
	8,04	0,7	—	5,1	—	—
NO	8,05	0,233	—	1,563	300—5000	2
N ₂	6,30	1,819	—	—0,345	—	—
O ₂	8,27	0,258	—1,877	—	273—5000	1,5
	6,26	2,746	—	—0,770	—	—
SO ₂	8,12	6,828	—	—2,103	—	—
SO ₃ (г)	3,603	36,310	—	—28,828 + 8,649 · 10 ⁻⁹ T ²	—	—

* См. также Приложение 1.

** Максимальная ошибка.

Экстраполируя уравнения за рекомендованный интервал температур, следует также иметь в виду, что при нагревании или при охлаждении вещества может произойти фазовое превращение, а при высоких температурах разложение.

Наконец, если до $t = 200—300^\circ$ эмпирические уравнения, рекомендованные различными авторами, удовлетворительно воспроизводят опытные данные и совпадают друг с другом, то при $1000—1500^\circ$ расхождения достигают 10%, а при очень высоких температурах — даже нескольких десятков процентов.

В уравнениях $C_P = \varphi(T)$ постоянная a не является теплоемкостью вещества при $T=0$ (речь идет, разумеется об уравнении (III, 19), так как при низких температурах величина C_P , подсчитанная по уравнению (III, 20), будет отрицательной), а лишь экстраполяционной постоянной (см. также рис. 6, стр. 54). Наиболее распространенные трехчленные уравнения $C_P = \varphi(T)$ справедливы со средней ошибкой в 1—3% при температурах от 0° до 1000—2000° (если в этом интервале не происходит аллотропного изменения).

Большинство применяющихся в настоящее время уравнений $C_P = \varphi(T)$ для газов найдены на основании спектроскопических данных. Поэтому они относятся, строго говоря, к условию $P \rightarrow 0$, т. е. к идеальным газам и применительно к ним отличаются высокой точностью. Впрочем, различие между $C_{P=0}$ и $C_{P=1}$ становится значительным только при низких температурах, а при высоких составляет, как правило, доли процента. С некоторым приближением уравнение $C_P = \varphi(T)$ можно применять и при умеренных давлениях (вдали от насыщения даже до $P=5-10$); при высоких давлениях изменение C_P с P становится уже значительным, а в некотором интервале P и T — очень большим (см. рис. 26, стр. 162).

На стр. 61—62 приводятся некоторые закономерности, позволяющие оценить величину теплоемкости при отсутствии экспериментальных данных.

Чтобы найти уравнение на основании зависимости C_P от T , можно, например, использовать *метод наименьших квадратов*. Этот метод отличается простотой и часто применяется при обработке опытных величин. Остановимся на нем поэтому подробнее, изложив его применительно к данному случаю.

Так как экспериментальные данные не абсолютно точны (всегда наличие постоянные, систематические и случайные ошибки), то нужно найти зависимость между функцией (в данном случае теплоемкостью) и аргументом (здесь — температурой), содержащую минимум погрешностей. Это означает, — как показывается в теории вероятности, — что нужно остановиться на коэффициентах в уравнении $y = \varphi(x)$, при которых сумма квадратов разностей между вычисленными и наблюдаемыми значениями функции будет наименьшей.

Следовательно, в рассматриваемом случае ошибка будет минимальной, когда минимально выражение

$$\sum \{ (C_P)_i - [\varphi(T)]_i \}^2.$$

Если, например, задаться уравнением вида

$$C_P = a + bT,$$

то, обозначая разность $(C_P)_i - [\varphi(T)]_i$ через Δ_i , получим

$$\Delta_i = (C_P)_i - (a + bT_i)$$

и

$$\sum [(C_P)_i - (a + bT_i)]^2 = \sum (\Delta_i)^2 = \varphi(a, b).$$

Функция многих переменных минимальна, если ее частные производные равны нулю; поэтому

$$\left[\frac{\partial \varphi(a, b)}{\partial a} \right]_b = \sum 2 [(C_P)_i - a - bT_i] (-1) = 0;$$

$$\left[\frac{\partial \varphi(a, b)}{\partial b} \right]_a = \sum 2 [(C_P)_i - a - bT_i] (-T_i) = 0.$$

Таким образом, получаем систему из двух уравнений с двумя неизвестными:

$$\sum (C_{P_i}) - na - b \sum T_i = 0$$

и

$$\sum (C_{P_i}) T_i - a \sum T_i - b \sum T_i^2 = 0,$$

откуда определяем a и b (в этих уравнениях n — число экспериментальных точек).

В случае зависимости $C_P = a + bT + cT^2$ или $C_P = a + bT + c'T^{-2}$ аналогичным образом находим a , b , c (или a , b , c'), решая три уравнения с тремя неизвестными.

Более прост, но менее точен *метод средних значений*: после записи величин Δ_i их суммируют в группы с равным числом слагаемых (число групп определяют числом коэффициентов), и полученные таким образом уравнения решают относительно их коэффициентов.

В тех случаях, когда значения функций известны для равноотстоящих значений аргумента (например, C_P через каждые 10 или 100°), то для подбора коэффициентов уравнения целесообразно применить метод П. Л. Чебышева (см., например, [Б-4]).

Некоторые закономерности. Теплоемкость твердых соединений C_P можно считать равной сумме атомных теплоемкостей; последние в свою очередь предполагаются одинаковыми для простых веществ и принимаются равными 6,2 (*правило Дюлонга и Пти*). Однако для легких элементов это правило неудовлетворительно и даже для ориентировочных расчетов следует пользоваться данными, приведенными на рис. 8.

Теплоемкость твердых тел приближенно можно оценить также по правилу, согласно которому молярная теплоемкость химически подобных кристаллических соединений примерно одинакова (если вещество образует несколько аллотропных модификаций, то наиболее плотная из них имеет меньшую теплоемкость).

Теплоемкость газов можно вычислить на основании метода тепловых поправок, аналогичного методу, рассмотренному при вычислении стандартных теплот образования органических соединений (стр. 47); данные, необходимые для вычисления коэффициентов a , b и c уравнения (III, 19), приведены в таблицах Приложения 2 (стр. 582).

Теплоемкость жидкостей обычно несколько больше теплоемкости твердых веществ.

Температурным ходом теплоемкости жидкости можно во многих случаях пренебречь, так как нагревание и охлаждение жидкости обычно происходит в сравнительно незначительном интервале температур. Приближенно можно считать удельную теплоемкость жидкости

равной $0,4\text{--}0,6 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$. Из исследованных веществ исключение составляют H_2O и NH_3 ($\sim 1 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$), Hg ($\sim 0,03$), SiCl_4 ($\sim 0,2$), галогенпроизводные углеводородов жирного и ароматического рядов ($0,15 \div 0,35$).

Для сходных веществ интервал значений удельной теплоемкости жидкости, повидимому, можно уменьшить. Так, для 30 изученных предельных углеводородов с числом атомов углерода от 5 до 13 среднее значение удельной теплоемкости при $t=0$ оказалось равным $0,505 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ при средней погрешности $2,4\%$ и максимальной — 6% ; для 20 предельных углеводородов при $t=25$ та же величина равна $0,525$ (ошибки соответственно равны $1,5$ и $4,7\%$).

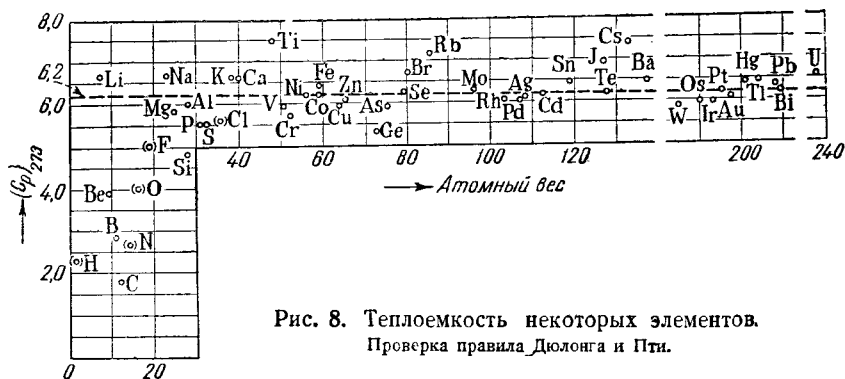


Рис. 8. Теплоемкость некоторых элементов.
Проверка правила Дюлонга и Пти.

Обширный экспериментальный материал по зависимости теплоемкости жидкости от температуры приведен в работах В. Я. Курбатова [Г-3], посвященных исследованию более 350 жидкостей. Из ряда установленных им закономерностей следует упомянуть, что в уравнении $C_p = a + bt$ величина $\frac{b}{a}$ для различных веществ примерно одинакова и для большинства органических соединений близка к $0,0022$.

Теплоемкость чистых веществ можно вычислить по методу, аналогичному описанному для расчета теплот образования (стр. 48), т. е. по уравнению

$$(C_p)_{II} = A(C_p)_I + B. \quad (\text{III}, 21)$$

Так, при $t=25$ с погрешностью в $0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$

$$(C_p)_{\text{NaX}} \approx 1,40 (C_p)_{\text{KX}} - 5,4$$

где X — F, или Cl, или Br, или J.

Теплоемкость сплавов, шлаков, стекол и растворов при отсутствии каких-либо непосредственных или косвенных данных может быть вычислена по приближенной формуле

$$c = \frac{g_1 c_1 + g_2 c_2 + \dots}{100},$$

где $g_1, g_2, \dots$ — весовые проценты соответствующих составных частей смеси;

$c_1, c_2, \dots$ — их удельные теплоемкости;

c — удельная теплоемкость смеси.

При значительных теплотах смешения (растворения) это уравнение (III, 21) дает преувеличенный результат.

Вопрос о теплоемкости газов рассматривается также в гл. VI и XV, теплоемкость растворов — в гл. VIII.

4. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛООВОГО ЭФФЕКТА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Уравнение Кирхгофа

Изменение системы, обусловленное одновременным изменением T и P , можно представить в виде двух процессов, один из которых вызван изменением только температуры, а другой только давления. Поэтому можно изучать зависимость теплового эффекта реакции от каждого из этих факторов в отдельности. Впрочем, как уже отмечалось, изменение ΔH с P велико лишь при очень высоких давлениях (см. стр. 166—167) и значительно больший практический интерес представляет вопрос о влиянии температуры на тепловой эффект реакции.

Изменение изобарного теплового эффекта реакции с температурой, в соответствии с уравнением (III, 10), выражается *уравнением Кирхгофа* (1858)

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_P = \Delta \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \sum (C_P)_{\text{п.од.}} - \sum (C_P)_{\text{исх.}} = \Delta C_P, \quad (\text{III, 22})$$

где ΔC_P — разность мольных изобарных теплоемкостей реагентов, взятая с учетом стехиометрических коэффициентов.

Уравнение (III, 22) строго справедливо лишь при условии, что давление над каждым из компонентов при искомой температуре будет таким же, как и при данной температуре.

Индекс P в дальнейшем отбрасывается, и всюду предполагается, что речь идет об изобарном тепловом эффекте (большой частью $P=1$). Это не искажает результатов, так как обычно применяются небольшие давления, практически не вызывающие изменения ΔH .

Из уравнения (III, 22) следует, что знак температурного коэффициента теплового эффекта определяется знаком ΔC_P ; при $\Delta C_P > 0$ тепловой эффект реакции растет с увеличением температуры, при $\Delta C_P < 0$ уменьшается и, наконец, при $\Delta C_P = 0$ он не зависит от температуры. Следует обратить внимание на то, что знак ΔC_P зависит от выбора знака тепловых эффектов; это видно из следующего примера:

$$(\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1}) / (T_2 - T_1) = [(-21\,000) - (-20\,000)] / (1100 - 1000) = -10,$$

$$(\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1}) / (T_2 - T_1) = [(21\,000 - 20\,000)] / (1100 - 1000) = 10.$$

Характер же изменения ΔH с T обусловлен характером изменения ΔC_p с T . На рис. 9 схематически изображены все случаи, кроме тех, когда кривые $\Sigma(C_p)_{\text{исх.}}$ и $\Sigma(C_p)_{\text{прод.}}$ расположены эквидистантно, вследствие чего ΔH является линейной функцией температуры.

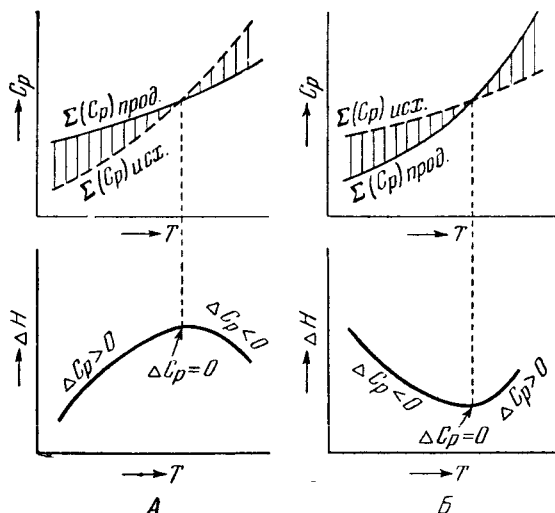
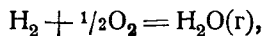


Рис. 9. Зависимость ΔC_p и ΔH от температуры.

Экстремум на кривых $\Delta H - T$ наблюдается сравнительно редко, так как обычно интервалы температур не очень велики. Однако сама возможность появления экстремума служит указанием на недопустимость значительной экстраполяции температурной зависимости теплового эффекта за пределы опытных данных или гарантированной точности.

На рис. 10 приведена зависимость ΔH от T для ряда реакций. Для некоторых из них с целью удобства и большей точности даны значения $-a \cdot \Delta H$, где a — коэффициент, в результате деления на который приведенных на рисунке величин получается величина $-\Delta H$. Так например, для реакции



при $T = 1200$

$$-\Delta H = 27\,075 : 0,455, \text{ т. е. } \Delta H_{1200} = -59\,510.$$

Для расчета по уравнению (III, 22) необходимо располагать значениями теплового эффекта данной реакции при какой-нибудь температуре и зависимостью теплоемкости от температуры для всех реагентов.

Расчет может быть осуществлен как графически, так и аналитически.

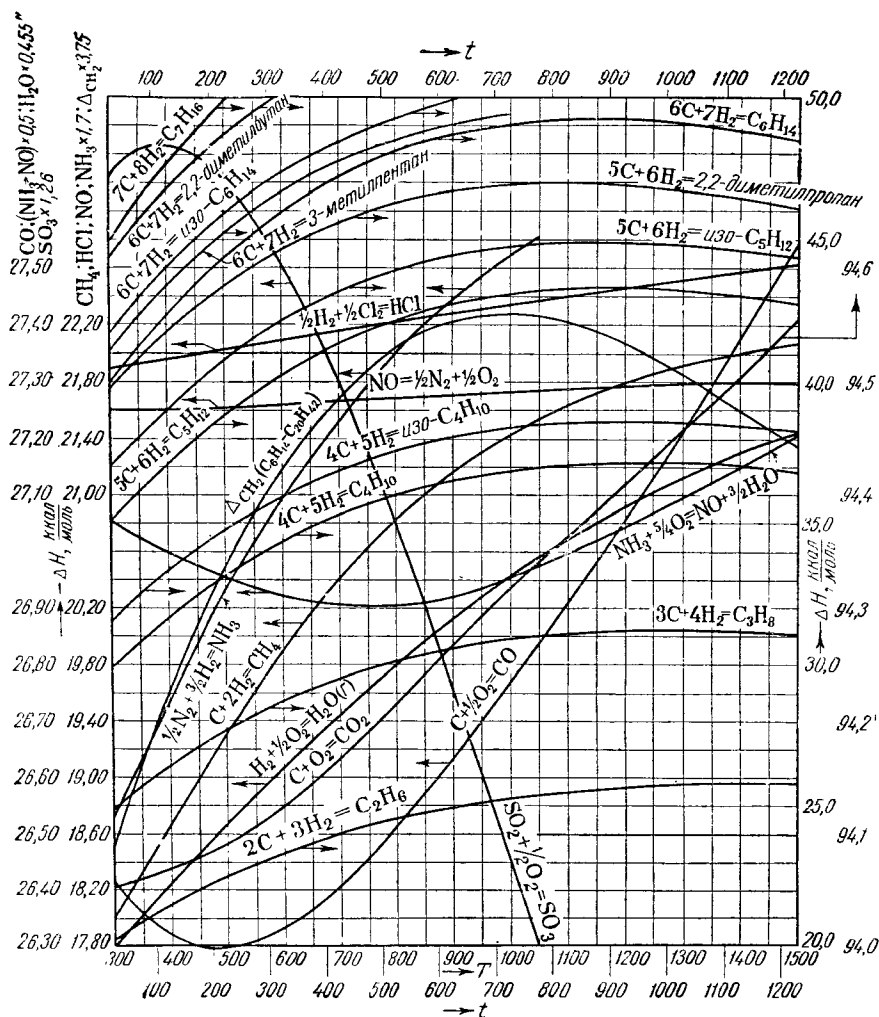


Рис. 10. Зависимость теплового эффекта некоторых реакций от температуры. Для определения ΔH образования CO , H_2O , CH_4 , HCl , NO , NH_3 и NO (из NH_3) надо отсчитанную на оси ординат против соответствующих соединений величину разделить на указанный в левом верхнем углу коэффициент. То же относится к газообразным углеводородам (от C_2H_4 до C_8H_{18}), для которых дана величина ΔCH_4 , равная приращению ΔH образования при переходе от данного гомолога к соседнему (стрелки у кривых как на этом, так и на следующих рисунках показывают оси, на которых нанесены соответствующие величины).

В первом случае строят график в координатах $\Delta C_P = \varphi(T)$ (рис. 11). Тогда по уравнению (III, 22)

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT. \quad (\text{III}, 23)$$

Второй член правой части этого уравнения изображен на рис. 11 заштрихованной площадью.*

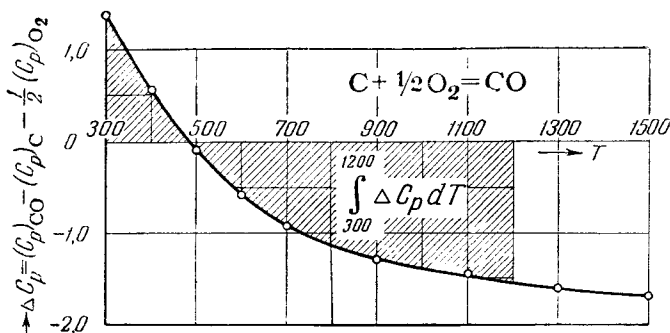
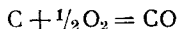


Рис. 11. Зависимость алгебраической суммы теплоемкостей реагентов от температуры.

К графическому расчету тепловых эффектов реакций. (См. пример 4).

Графический способ расчета особенно удобен, когда алгебраическое выражение для $\Delta C_P = \varphi(T)$ неизвестно или подбирается с трудом.

Пример 4. Найти тепловой эффект реакции



при $T = 1200$, если $\Delta H_{300} = -26410$ и теплоемкости реагентов равны:

T	300	400	500	600	700	900	1100	1300	1500
C_P { C	2,08	2,85	3,50	4,03	4,43	4,98	5,27	5,57	5,76
O_2	7,02	7,19	7,43	7,67	7,88	8,21	8,44	8,61	8,74
CO	6,96	7,01	7,12	7,28	7,45	7,79	8,06	8,26	8,42

Решение. Вычислив значение

$$\Delta C_P = (C_P)_{\text{CO}} - (C_P)_{\text{C}} - \frac{1}{2} (C_P)_{\text{O}_2},$$

получим:

T	300	400	500	600	700	900	1100	1300	1500
ΔC_P	1,37	0,56	-0,09	-0,59	-0,92	-1,30	-1,43	-1,61	-1,71

* Графическое интегрирование производится либо с помощью планиметра, либо подсчетом числа клеток миллиметровой бумаги. В последнем случае всю площадь рекомендуется делить вертикалями на отдельные площадки, которые можно принять за трапеции. Прежде чем подставлять в уравнение (III, 23) величину площади, отвечающей значению интеграла, необходимо выразить ее в единицах масштаба.

Если чертеж выполнен на бумаге одинаковой плотности, то можно вырезать из него определяемый участок, а также участок, соответствующий единице масштаба и взвесить каждый из них. Деление первого веса на второй дает искомый результат.

Построив график $\Delta C_P = \varphi(T)$ (рис. 11) и определив величину площади, ограниченной кривой $\Delta C_P = \varphi(T)$, ординатами $T_1 = 300$ и $T_2 = 1200$ и осью абсцисс, в соответствии с уравнением (III, 23), найдем

$$\Delta H_{1200} = \Delta H_{300} + \int_{300}^{1200} \Delta C_P dT \approx -26\,410 + (-650) = -27\,060$$

(площадь над осью абсцисс положительна, под ней — отрицательна). Заметим попутно, что при $T \approx 490$ значение ΔH проходит через минимум (по абсолютной величине) и при $T \approx 700$ вновь становится равной ΔH_{300} . Эти выводы непосредственно следуют из рассмотрения рис. 11 и подтверждаются рис. 10.

Уравнение $\Delta H = \varphi(T)$ в конечной форме

Точное решение. Из уравнений (III, 19) и (III, 20) следует, что

$$\Delta C_P = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}. \quad (\text{III, 24})$$

Подставляя уравнение (III, 24) в уравнение (III, 22) и интегрируя, получаем зависимость $\Delta H = \varphi(T)$ в конечной форме:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 + \frac{1}{3} \Delta cT^3 - \frac{\Delta c'}{T}. \quad (\text{III, 25})$$

Разумеется, если зависимость $C_P = \varphi(T)$ для всех реагентов выражена уравнением (III, 19) или (III, 20), то зависимость $\Delta H = \varphi(T)$ будет отличаться от уравнения (III, 25) отсутствием члена $-\Delta c'/T$ или соответственно члена $\frac{1}{3} \Delta cT^3$. Математический анализ уравнения (III, 25) дает основание считать величину ΔH_0 тепловым эффектом реакции при абсолютном нуле, но ход кривой в области, близкой к абсолютному нулю, изменяется; поэтому постоянная интегрирования ΔH_0 является лишь экстраполяционной константой (подобно величинам a и Δa).

Уравнение (III, 25) применяется не только для нахождения ΔH реакции при различных температурах, но, что особенно важно, и для определения влияния температуры на химическое равновесие* (см. главу XIII).

Если в рассматриваемом интервале температур происходит фазовое превращение (например, плавление), то в расчет должны быть включены

* Интегрируя уравнение (III, 10) на основании соотношения $C_P = \varphi(T)$, получаем аналогично уравнению $\Delta H = \varphi(T)$ температурную зависимость энтальпии вещества

$$H = H_0 + aT + \frac{1}{2} bT^2 + \dots,$$

(энтальпию газов обычно отсчитывают от $t = 0$, т. е. принимают, что $H_{273} = 0$).

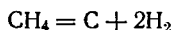
значения теплоты соответствующих фазовых превращений, а также учтено изменение температурной зависимости теплоемкости того вещества, которое претерпело фазовое превращение.

Наличие данных о стандартных тепловых эффектах образования и сгорания различных веществ значительно упрощает расчеты: пользуясь величинами ΔH_{298} (заимствованными непосредственно из соответствующих таблиц или найденными путем комбинирования табличных данных) и уравнениями $C_P = \varphi(T)$, необходимыми для определения Δa , $\Delta b \dots$, вычисляют по уравнению (III, 25) константу интегрирования ΔH_0 , что позволяет найти ΔH при любой температуре.

При расчете тепловых эффектов следует иметь в виду, что значительная графическая экстраполяция величин ΔH не надежна: неодинаковый для различных веществ темп изменения C_P с T может привести к изменению знака ΔC_P , а поэтому, в соответствии с уравнением (III, 22), на кривой $\Delta H = \varphi(T)$ может появиться экстремум.

Значительная аналитическая экстраполяция также необоснована: даже самые точные уравнения $C_P = \varphi(T)$ могут дать не только большое отклонение от опыта, но и отсутствующие в действительности максимумы; источником погрешности может служить и неточность уравнения $C_P = \varphi(T)$ в данной области температур; поэтому суммарная ошибка при вычислении ΔC_P может стать значительной.

Пример 5. Найти уравнение $\Delta H = \varphi(T)$ и вычислить ΔH_{1000} для реакции



если $\Delta H_{298} = 17\,889$ (см. табл. 1, стр. 43) и

$$(C_P)_\text{C} = 2,673 + 2,617 \cdot 10^{-8} T - \frac{1,169 \cdot 10^5}{T^2},$$

$$(C_P)_{\text{H}_2} = 6,62 + 0,81 \cdot 10^{-8} T,$$

$$(C_P)_{\text{CH}_4} = 5,34 + 11,5 \cdot 10^{-8} T$$

(см. табл. 5, стр. 59).

Решение. На основании указанных в условии примера данных находим

$$\Delta a = a_\text{C} + 2a_{\text{H}_2} - a_{\text{CH}_4} = 10,573,$$

$$\Delta b = -7,263 \cdot 10^{-3},$$

$$\Delta c' = -1,169 \cdot 10^5.$$

Тогда в соответствии с уравнением (III, 25)

$$\Delta H = \Delta H_0 + 10,573 T + \frac{1}{2} (-7,263 \cdot 10^{-3}) T^2 + 1,169 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Пользуясь значением ΔH_{298} , вычисляем по найденному уравнению $\Delta H_0 = 14\,667$. На основании этих данных окончательно получаем

$$\Delta H = 14\,667 + 10,573 T - 3,632 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,169 \cdot 10^5 T^{-1}$$

и

$$\Delta H_{1000} = 21\,725$$

[отклонение от значения ΔH_{1000} на рис. 10 около 1,4%, т. е. лежит в пределах погрешности уравнений $C_P = \varphi(T)$].

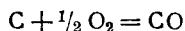
Пример 6. С помощью уравнений

$$(C_P)_C = 1,1 + 4,8 \cdot 10^{-3} T - 1,2 \cdot 10^{-6} T^2,$$

$$(C_P)_{O_2} = 6,26 + 2,746 \cdot 10^{-3} T - 0,770 \cdot 10^{-6} T^2,$$

$$(C_P)_{CO} = 6,60 + 1,20 \cdot 10^{-3} T$$

найти температурный интервал, в котором тепловой эффект реакции



не зависит от температуры.

Решение. С помощью приведенных уравнений $C_P = \varphi(T)$ определяем

$$\Delta C_P = (C_P)_{CO} - (C_P)_C - \frac{1}{2} (C_P)_{O_2} = 2,37 - 4,973 \cdot 10^{-3} T + 1,585 \cdot 10^{-6} T^2.$$

В соответствии с уравнением (III, 22), условием $\Delta H = \varphi(T)$ является равенство $\Delta C_P = 0$, т. е.

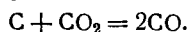
$$2,37 - 4,973 \cdot 10^{-3} T + 1,585 \cdot 10^{-6} T^2 = 0,$$

откуда

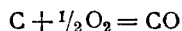
$$T \approx 586.$$

Так как члены уравнения $\Delta C_P = \varphi(T)$, содержащие T , отрицательны, то при $T > 586$ $\Delta C_P < 0$, т. е. при найденной температуре ΔH проходит через минимум. Несовпадение результатов расчета с точной величиной (см. рис. 9 и 10) объясняется погрешностью уравнений $C_P = \varphi(T)$, положенных в основу настоящего расчета. Минимум на кривой $\Delta H = \varphi(T)$ рис. 10 в действительности отвечает максимальному значению ΔH , так как в рассматриваемом процессе $\Delta H < 0$ (см. также решение примера 4).

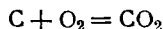
Пример 7. Пользуясь данными, представленными на рис. 10, найти в интервале $t = 400 \div 1400$ (через каждые 200°) ΔH для реакции



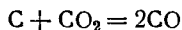
Решение. Удваивая приведенные при соответствующих температурах на рис. 10 величины ΔH_T для реакции



и вычитая из них значения ΔH_T для реакции



(см. рис. 10), получаем, в соответствии с законом Гесса, для реакции



следующие результаты:

T . . .	400	600	800	1 000	1 200	1 400
ΔH . . .	41 430	41 460	41 190	40 780	40 300	39 750

Расчет при более высоких температурах [по уравнению $\Delta H = \varphi(T)$] не может дать надежных результатов, так как уравнение $C_P = \varphi(T)$ для графита достаточно точно (ошибка $< 2\%$) только до $T = 1373$ (см. табл. 5, стр. 59).

Этот расчет показывает, что в некоторых случаях можно пренебречь температурным ходом теплового эффекта, так как для всех рассмотренных реакций максимальное изменение ΔH не превышает 4%.

Приближенные решения. 1. Удельный вес последнего члена в уравнениях (III, 19) и (III, 20) при разных температурах не одинаков, вследствие чего переход от уравнения (III, 25) к уравнению

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2, \quad (\text{III, 26})$$

предполагающему для всех реагентов линейную зависимость C_p от T , может привести к значительной погрешности расчета. Поэтому при переходе к приближенному уравнению лучше исходить при низких температурах из уравнения (III, 19), при высоких — из уравнения (III, 20), так как именно в этих случаях последнее слагаемое указанных уравнений становится небольшим.

2. Для газов в сравнительно нешироком температурном интервале, а для твердых и жидких веществ и в достаточно широком можно считать $\Delta C_p \approx \text{const}$, т. е. пользоваться линейным уравнением

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta aT, \quad (\text{III, 27})$$

причем целесообразно принять $\Delta a = (\Delta C_p)_{298}$, так как значения $(C_p)_{298}$ для большинства важнейших веществ известны с высокой степенью точности (см. Приложение 1, стр. 558).

3. Если же значение ΔH_{298} очень велико (порядка десятков и сотен тысяч калорий), то в ряде случаев можно даже принять $\Delta C_p \approx 0$, т. е. считать

$$\Delta H \approx \Delta H_{298} = \text{const},$$

так как часто изменение ΔH с T не превышает погрешности, приносимой уравнениями $C_p = \varphi(T)$ (см. табл. 5 и рис. 10) и величиной ΔH_{298} . Ошибки, связанные с допущением $\Delta H \approx \text{const}$, могут оказаться гораздо меньше ошибок экстраполяции на очень высокие температуры полного уравнения $\Delta H = \varphi(T)$, полученного на основании низкотемпературных значений теплоемкостей.

Поэтому теплоту сгорания органических веществ (особенно многоатомных) можно считать относительно не изменяющейся с температурой.

Допущение $\Delta H = \text{const}$ дает сравнительно небольшую ошибку, особенно для реакций между твердыми телами, так как во многих случаях теплоемкость соединения можно считать равной сумме атомных теплоемкостей.

4. Расчет дает достаточно удовлетворительные результаты даже в большом интервале температур, если принять значения C_p равными средним теплоемкостям в заданном интервале, т. е. перейти от уравнения (III, 23) к уравнению

$$\Delta H_T = \Delta H_{T_1} + (\Delta C_p)_{T_1 + T_2} (T_2 - T_1). \quad (\text{III, 28})$$

Это значительно упрощает вычисления и особенно удобно при наличии таблиц значений средних теплоемкостей.

Пример 8. Вычислить по уравнению (III, 28) ΔH_{1000} для реакции крекинга метана и сравнить полученный результат с результатом решения примера 5. Значения средней теплоемкости реагентов взять в интервале 298,2—1000° К.

Решение. В соответствии с уравнениями зависимости C_P от T (см. табл. 5) получаем по уравнению (III, 8) выражения для средней теплоемкости

$$(C_P)_C = a_C + \frac{1}{2} b_C (T_1 + T_2) + \frac{c'_C}{T_1 T_2} = 3,98,$$

$$(C_P)_{H_2} = 7,15 \quad \text{и} \quad (C_P)_{CH_4} = 12,81,$$

откуда

$$(\Delta C_P)_{T_1 + T_2} = 5,47,$$

и по уравнению (III, 28)

$$\Delta H_{1000} - 17889 = 5,47 (1000 - 298,2),$$

т. е. $\Delta H_{1000} = 21\,730$, что совпадает с результатом точного решения.

Если принять значение $\Delta C_P = (\Delta C_P)_{298}$, то по уравнению (III, 27) в соответствии с данными Приложения 1 получим

$$\Delta H_{1000} - 17\,889 = 7,31 (1000 - 298,2),$$

откуда $\Delta H_{1000} = 23\,020$, что отличается от точного значения на 7,4⁰/₀. Такая большая погрешность обусловлена значительностью температурного интервала.

Глава IV

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

1. СОДЕРЖАНИЕ ВТОРОГО НАЧАЛА

Все протекающие в природе процессы подчиняются первому началу термодинамики, но не всякий процесс, не противоречащий первому началу, осуществим на практике. Из первого начала следует лишь, что энергия изолированной системы постоянна, но нельзя определить направление процессов, происходящих в системе. Исходя из первого начала, невозможно, например, решить, происходит ли переход теплоты от более нагретого тела к менее нагретому или наоборот, нельзя дать точное определение температуры.

Второе начало термодинамики так же, как и первое, не может быть найдено из каких-либо общих положений, а устанавливается на основании опыта.

Второе начало дает возможность разделить все допускаемые первым началом процессы на самопроизвольно и несамопроизвольно протекающие в данных условиях. Поэтому при определении второго начала целесообразно исключить возможность некоторого частного процесса.

Положим в основу дальнейших рассуждений *постулат Клаузиуса* (1850): *теплота сама собой не может переходить от холодного тела к горячему*, т. е. невозможен процесс, единственным результатом которого был бы переход теплоты от тела с более низкой температурой к телу с более высокой температурой *. Такой метод не следует рассматривать как нарочитое ограничение общности второго начала: утверждая невозможность избранного процесса, легко придти к любой другой формулировке (все они выделены в тексте курсивом).

Цикл Карно

При рассмотрении первого начала было указано, что между теплотой и работой существует коренное различие. В отличие от перехода работы в теплоту, протекание обратного процесса ограничено опре-

* В 1747 г. М. В. Ломоносов впервые указал на определенную направленность процессов, протекающих в природе. В работе „Размышление о природе теплоты и холода“ он писал: „...холодное тело В, погруженное в тело А, очевидно, не может воспринять большую степень теплоты, чем какую имеет А“. М. В. Ломоносов, Полное собрание сочинений, т. 2, Изд. АН СССР. 951, стр. 37).

деленными условиями. Поэтому для превращения теплоты в работу существует предел даже в оптимальном случае, т. е. при протекании обратимого процесса. Величина этого предела устанавливается *обратимым циклом Карно* (1824). Этот цикл состоит из четырех последовательных обратимых процессов (рис. 12): изотермического расширения AB , при котором рабочее тело отбирает у теплоотдатчика с температурой T_1 теплоту Q_1 ; адиабатного расширения BC , изотермического сжатия CD , при котором рабочее тело отдает часть теплоты Q_2 теплоприемнику, имеющему температуру T_2 , и адиабатного сжатия DA . Процессы отбора и передачи теплоты происходят при неизменных температурах, так как можно представить, что оба тепловых источника обладают столь большими размерами (или при конечных размерах — столь большой теплоемкостью), что передача теплоты не влияет на их температуру. В результате кругового процесса система совершает работу $A = Q_1 - Q_2$, численно равную заштрихованной на рис. 12 площади. Рассмотренный цикл называется *прямым (тепловым) циклом Карно*. В обратном (холодильном) цикле Карно теплота Q_2 отбирается от теплоприемника и вместе с внешней работой A передается теплоотдатчику, так что $Q_1 = Q_2 + A$ *

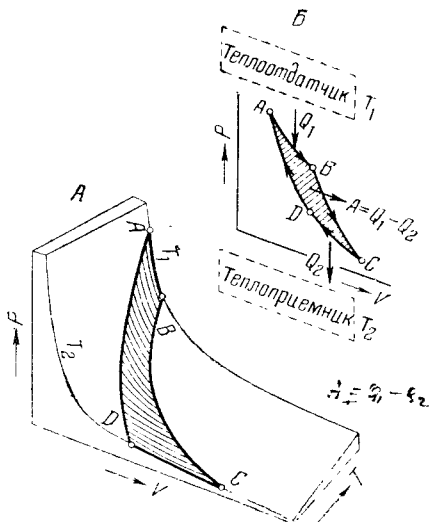


Рис. 12. Цикл Карно (А) и термодинамическая схема тепловой машины (Б).

Теорема Карно — Клаузиуса. Карно установил, что максимальная производительность машины, т. е. ее *коэффициент полезного действия при работе по обратимому циклу не зависит от природы рабочего тела, а определяется только интервалом температур, в котором совершается работа.*

Справедливость этого положения Клаузиус подтвердил следующими рассуждениями о двух сопряженных машинах Карно. Предположим, что, проведя в одинаковом температурном интервале обратимый цикл Карно с двумя различными телами, удалось получить разные к. п. д. В таком случае, если машина Карно с большим к. п. д. приводит в движение машину Карно с меньшим к. п. д. (т. е. первый цикл проводится в прямом направлении, а второй — в обратном), то теплота

* Подробный анализ цикла Карно см. в курсах технической термодинамики.

переходит от холодного тела к горячему без какой-либо компенсации, т. е. совершается процесс, противоречащий постулату Клаузиуса. В справедливости этого легко убедиться, например, из следующего баланса циклов Карно:

	Q_1	Q_2	A	к. п. д.
1-й цикл	+100	-80	+20	0.20
2-й цикл	-110	+90	-20	0.18
Итого	-10	+10	0	

Нетрудно показать, что случай, когда $\eta_2 > \eta_1$, также следует исключить; для этого необходимо первый цикл провести в обратном направлении, а второй — в прямом.

Таким образом, в соответствии с доказанной теоремой

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \varphi(T_1, T_2) \quad \text{или} \quad \eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \varphi(T_1, T_2). \quad (\text{IV}, 1)$$

Для определения функции $\varphi(T_1, T_2)$ и для построения тем самым температурной шкалы выбираем простейшую форму связи, допуская, что отношение температур равно отношению теплот, т. е.

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{или} \quad \eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (\text{IV}, 2)$$

Вид функции (IV, 1) можно определить и другим путем. В соответствии с теоремой Карно — Клаузиуса, достаточно провести обратимый цикл Карно с любым веществом, для которого известно уравнение состояния. Это дает возможность выразить процессы, составляющие цикл, через термодинамические параметры состояния, придав правой части уравнения (IV, 1) конкретное выражение. В качестве рабочего тела остановимся на идеальном газе, так как его свойства известны из молекулярно-кинетической теории. Для идеального газа $PV = RT$; поэтому (рис. 12)

$$Q_1 = \int_{V_A}^{V_B} P dV = \int_{V_A}^{V_B} RT_1 \frac{dV}{V} = RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A};$$

$$Q_2 = \int_{V_D}^{V_C} P dV = RT_2 \ln \frac{V_C}{V_D}.$$

Так как в силу адиабатности процессов BC и DA , в соответствии с уравнением адиабаты идеального газа

$$T_1 V_A^{k-1} = T_2 V_D^{k-1} \quad \text{и} \quad T_1 V_B^{k-1} = T_2 V_C^{k-1}$$

($k = C_p/C_v$), то

$$\frac{V_A}{V_D} = \frac{V_B}{V_C}, \quad \text{или} \quad \frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A}.$$

Подставляя найденные результаты в уравнение (IV, 1) получаем уравнение (IV, 2).

Справедливость теоремы Карно—Клаузиуса нельзя подтверждать только тем, что в последнее уравнение не входит характеристика вещества (идеального газа), т. е. опускать доказательство теоремы, так как не видно, почему при переходе на отличное от идеального газа рабочее тело в уравнении (IV, 2) не может найти отражение какое-либо его свойство.

Из уравнения (IV, 2) следует, что чем больше перепад температур, тем полнее используется теплота теплонсточника. Причина сравнительно низкого к. п. д. паровой машины заключается в слишком незначительном интервале между температурой кипения воды и температурой ее конденсации. Даже в современной паровой машине, работающей на сильно перегретом паре ($t_1 \approx 550$) и снабженной специальным конденсатором ($t_2 \approx 10$), к. п. д., в соответствии с уравнением (IV, 2), равен 0,65, а практически—значительно меньше. При употреблении некоторых других веществ (например, ртути) можно было бы добиться повышения к. п. д., однако на практике применяется почти исключительно водяной пар в силу ряда его преимуществ—большая теплота парообразования, малый удельный вес, относительная инертность и др. В двигателях внутреннего сгорания, где вспышка и выделение теплоты происходят при очень высокой температуре, достигается значительно больший к. п. д.

Увеличение практического к. п. д. при переходе от одного рабочего тела к другому, разумеется, не имеет ничего общего с принципиальным постоянством к. п. д. обратимого цикла Карно.

Теорема Карно. Любой цикл можно заменить бесконечно большим числом бесконечно малых циклов Карно, каждый из которых будет отличаться от соответствующей элементарной части произвольного цикла на бесконечно малую величину высшего порядка (см. схему на рис. 13). Поэтому к. п. д. произвольного цикла $abcd$ будет некоторой средней из к. п. д. элементарных циклов Карно. Но к. п. д. цикла Карно $ABCD$ в том же интервале температур будет больше к. п. д. рассматриваемого цикла, так как, за немногими возможными исключениями, $T_1 > (T_1)_i$ и $T_2 < (T_2)_i$, где $(T_1)_i$ и $(T_2)_i$ —температуры на элементарных участках теплообмена в цикле $abcd$. Отсюда вывод: *не существует машины, которая обладала бы к. п. д. большим, чем к. п. д. машины Карно, работающей в том же температурном интервале (теорема Карно).*

В справедливости этого положения можно убедиться и иначе: при изотермическом расширении (идеального газа) вся полученная от теплоотдатчика теплота переходит в работу, убыль энергии при адиабатном расширении также дает только работу, т. е. оба процесса, если они к тому же обратимы, являются наиболее экономичными. Поэтому обратимое сжатие по изотерме и адиабате связано с затратой минимальной работы.

Из факта максимального к. п. д. обратимого цикла Карно следует, что этот цикл при заданном температурном перепаде устанавливает

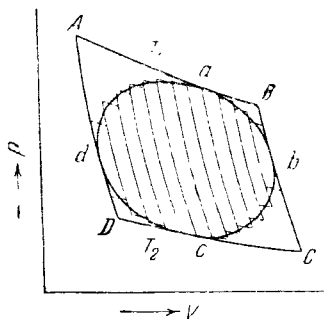


Рис 13. К доказательству теоремы Карно.

предел превращения теплоты в работу и границу „движущей силы теплоты“.

Из этого вытекает, что цикл Карно выбран не случайно, а занимает особое место среди всех прочих циклов и поэтому может быть назван *основным термодинамическим циклом*.

Термодинамическая шкала температур

Независимость к. п. д. машины Карно от природы рабочего тела позволяет ввести универсальную шкалу температур, свободную от индивидуальных особенностей (физических свойств) термометрического вещества и от произвольности метода измерения температуры. Поэтому эту шкалу можно назвать *абсолютной термодинамической шкалой*. Она была предложена в 1852 г. Томсоном (Кельвином).

Термодинамическая шкала температур определяется уравнением (IV, 2), по которому отношение любых двух температур равно отношению значений теплоты, полученной и отданной тепловой машиной, обратимо действующей между этими температурами. Выбор функции $\varphi(T_1, T_2)$ (IV, 1) произволен. Можно было бы выбрать в качестве таковой не T , а T^{-1} или e^T или другую функцию абсолютной температуры.

Измерение температуры машиной Карно в качестве своеобразного термометра нельзя осуществить. Однако, поскольку абсолютная температура совпадает с температурой, входящей в уравнение состояния идеального газа, она может быть измерена термометром, наполненным идеальным газом. В этом заключается одно из основных удобств выбора в качестве рассматриваемой функции именно T .

За единицу измерения температуры принимают такую разность между температурами теплоисточника и теплоприемника, которая дает возможность совершить $1/100$ часть работы, производимой телом, работающим по обратимому циклу Карно между температурами кипения воды и плавления льда.

Второе начало термодинамики приводит нас к выводу о существовании универсальной температуры и тем самым о существовании естественного начала отсчета температур (абсолютного нуля). Для любого вещества, в соответствии с уравнением (IV, 2), предельному (теоретическому) значению $\eta = 1$ отвечает величина $T_2 = 0$. Следовательно, абсолютным нулем является предельно низкая температура нижней изотермы цикла Карно, при которой он имел бы к. п. д., равный единице, т. е. вся теплота превращалась бы в работу, что неосуществимо.

Невозможность вечного двигателя

Даже в самой производительной машине часть теплоты не может быть превращена в работу. Чтобы происходило дальнейшее превращение, нужна новая машина, работающая в пределах температуры теплоприемника и более низкой температуры.

Следовательно, невозможно построить двигатель, в котором рабочее тело совершало бы работу, вступая в теплообмен с единственным источником теплоты, например построить периодически действующую машину, все действие которой сводилось бы к поднятию тяжести и охлаждению теплового источника.

Невозможность осуществления подобной машины можно кратко выразить словами: *вечный двигатель второго рода осуществить нельзя*.

Эта формулировка совпадает со следующим положением: невозможно превратить теплоту какого-либо тела в работу, не производя никакого другого изменения, кроме охлаждения этого тела; другими словами, *невозможно при помощи кругового изотермического процесса произвести работу*.

Неосуществимость вечного двигателя первого рода можно было сформулировать двояко: с одной стороны „работу нельзя создать из ничего“, с другой стороны — „работу нельзя превратить в ничто“. Что касается неосуществимости вечного двигателя второго рода, то здесь возможна лишь одна формулировка, приведенная выше. Обратное положение неправильно: построить машину, все действие которой сводилось бы к затрате работы и нагреванию теплового источника, возможно. Это обстоятельство непосредственно вытекает из природы теплоты: хаотическое тепловое движение частиц более вероятно, чем направленное движение частиц. „Появление“ теплоты всегда знаменуется превращением энергии в мало эффективную форму: вероятность того, что хаотическое движение частиц получит определенную ориентацию (это привело бы к появлению направленной силы, способной совершать работу), ничтожна. Поэтому-то переход без ограничений теплоты в работу является невозможным, хотя работа может перейти в теплоту целиком.

Следовательно, без наличия теплоприемника запас теплоты теплодатчика не может быть использован; нельзя, например, использовать безграничные запасы энергии воздуха, морей, океанов, земной коры и т. д. Если было бы возможно осуществить вечный двигатель второго рода, то, преобразуя в работу запасы теплоты в воде океанов, можно было бы приводить в движение все заводы мира, и только спустя 1500 лет температура воды понизилась бы примерно на $0,01^\circ$.*

Пример 1. Показать, исходя из невозможности некомпенсированного перехода теплоты в работу, что процессы трения и расширения газа в пустоту необратимы.

Решение. При трении работа, направленная на преодоление сил трения, идет на нагревание. Так как обратный процесс, т. е. некомпенсированное превращение Q в A , невозможен, то и процесс трения необратим.

Диффузия газа в пустоту также необратима, так как невозможен процесс, единственным результатом которого было бы сжатие газа без изменения его

* Вечный двигатель, использующий теплоту океанских вод, не следует смешивать с двигателем, работающим за счет перепада температур на поверхности и в глубине океана.

энергии. Действительно, на сжатие затрачивается некоторая работа A , и чтобы $\Delta U = 0$, необходимо одновременно отнять Q . Но чтобы во внешней среде не осталось никаких „следов“ протекания данного процесса, нужно было бы Q некомпенсированно превратить в A , что невозможно.

Пример 2. Доказать, что:

- 1) адиабата может пересечься с изотермой только в одной точке, и
- 2) при переходе вдоль адиабаты температура всегда изменяется в одном направлении.

Решение. 1. Если бы обе кривые пересекались в двух точках, то получился бы цикл, образованный одной изотермой и одной адиабатой; в таком случае работа совершалась бы при существовании только одного источника теплоты, что противоречит второму началу.

2. Если бы температура изменялась не в одном направлении, то одна и та же температура могла бы существовать в двух точках одной и той же адиабаты, что по предыдущему невозможно.

Пример 3. При проведении цикла Карно в обратном направлении (холодильный цикл) теплота за счет затраченной работы переводится из холодильника в нагреватель. К. п. д. такого цикла (холодильный коэффициент) определяется количеством отведенной от холодильника теплоты на единицу затраченной работы. В 1853 г. было предложено (Кельвин), пользуясь этим циклом, отапливать жилые помещения за счет отнятия теплоты от холодного воздуха. Показать эффективность такого „отопления“. Принять, что:

1) температуры, между которыми работает паровая машина, равны 180 и 40° и $\eta = 0,66$ $\eta_{\text{теор}}$;

2) температура воздуха в помещении равна 20° С, а температура наружного воздуха 10° С;

3) паровая и холодильная машины работают по обратимому циклу Карно.

Решение. Паровая машина, приводящая в действие холодильную машину, работает с

$$\eta = \frac{180 - 40}{180 + 273,2} = 0,309;$$

следовательно, примерно треть теплоты, приносимой в машину паром, переходит в работу, т. е. $\eta \approx 0,66 \cdot 0,309 \approx 0,204$, или 20,4% теплоты, развиваемой топливом.

Холодильный коэффициент холодильной машины равен $\frac{10 + 273,2}{20 - 10} = 28,3$.

Следовательно, затрачивая в ней механическую работу, эквивалентную 1 кал, можно передать от холодного тела к горячему 28,3 кал. Первая машина превращает в работу 0,204 Q кал; затрачивая эту работу во второй машине, мы переводим от наружного воздуха в помещение 28,3 $\cdot$ 0,204 $Q = 5,77 Q$ кал теплоты вместо Q кал, которыми располагали бы при непосредственном сжигании топлива.

Таким образом, теоретически этот метод даже выгоднее непосредственного сжигания топлива, что дало бы максимум Q кал, не говоря уже об обычном отоплении, когда громадное количество теплоты уносится в дымовую трубу.

Рассмотренный принцип положен в основу „динамического отопления“, разработанного в 1926 г. проф. Тимирязевской академии В. А. Михельсоном и доведенного им до технического проекта*.

* Михельсон В. А., Собрание сочинений, Коопер. из-во „Новый агроном“, т. 1, М., 1930.

Пример 4. На рис. 14 изображена теоретическая изотерма $AaBCbD$ реального газа. Каким образом можно, не прибегая к эксперименту, определить положение прямой ab , отвечающей величине давления насыщенного пара при данной температуре?

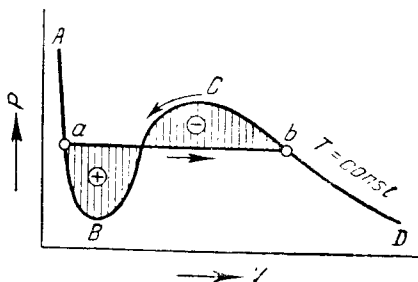


Рис. 14. Изотерма реального газа (заштрихованные площади равны).
(К примеру 4)

Решение. При круговом процессе по контуру $abCBa$ (обратимый изотермический цикл) $\oint P dV = 0$; следовательно, изобара должна быть проведена так, чтобы заштрихованные на рис. 14 площади были равны.

2. ЭНТРОПИЯ

Первое начало определяется постоянством функции U в изолированной системе. Поставим перед собой задачу найти функцию, выражающую содержание второго начала, а именно одностороннюю направленность протекающих в системе процессов. Изменение искомой функции должно иметь для всех реальных, т. е. необратимых, процессов, протекающих в изолированных системах, один и тот же знак. Таким образом, в отличие от первого начала, второе начало в приложении к некруговым необратимым процессам должно выражаться неравенством.

Изменение энтропии в обратимых процессах

Считая попрежнему теплоту, полученную от теплоотдатчика, положительной, а отданную теплоприемнику отрицательной, можно записать уравнение (IV, 2) в виде

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad \text{или} \quad \sum \frac{Q}{T} = 0. \quad (\text{IV}, 3)$$

Если принять Q_1 и Q_2 расчлененными на бесконечно малые величины, то уравнение (IV, 3) примет вид

$$\int \frac{\delta Q_1}{T_1} + \int \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0. \quad (\text{IV}, 4)$$

Так как любой цикл можно представить бесконечно большим числом бесконечно малых циклов Карно (см. рис. 13), то уравнение (IV, 4) справедливо для любого обратимого цикла. Различие заключается лишь в том, что в силу неизотермичности процессов теплообмена для осуществления произвольного обратимого цикла понадобится бесконечно большое число теплоотдатчиков (на пути dab) и теплоприемников (на пути bcd).

Считая на каждом элементарном участке теплообмена $T = \text{const}$, найдем, что

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0$$

и для всего цикла

$$\int_{(dab)}^2 \frac{\delta Q_1}{T_1} + \int_{(bcd)}^1 \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0, \quad \text{или} \quad \oint \frac{\delta Q}{T} = 0. \quad (\text{IV}, 5)$$

Следовательно, алгебраическая сумма приведенных теплот $\frac{\delta Q}{T}$ для любого обратимого кругового процесса равна нулю.

Из уравнения (IV, 5) вытекает, что подынтегральная величина является полным дифференциалом, т. е. дифференциалом однозначной функции состояния. Эта новая функция была введена в термодинамику Клаузиусом (1865) и названа *энтропией* (S). Так как в силу теорем Карно — Клаузиуса и Карно приведенные выше рассуждения применимы к любому веществу и любому циклу, то всякая система в любом ее состоянии имеет вполне определенное и единственное значение энтропии, точно так же, как определенное и единственное значение P , V , T , U и других свойств.

Таким образом, энтропия определяется уравнением

$$dS = \frac{\delta Q}{T}, \quad (\text{IV}, 6)$$

где δQ равно элементарному количеству теплоты, поглощенной в обратимом процессе.*

Существенно, что в уравнениях (IV, 5) и (IV, 6) фигурирует абсолютная температура, в то время как в ранее приведенных

* Следует указать, что по Карно, который при построении теории тепловых машин исходил из теории теплорода, уравнение (IV, 5) должно быть записано так: $\oint \delta Q = 0$. Из этого можно было бы заключить, что теплород есть аналог энтропии; согласно теории теплорода, если тело в начальном состоянии содержит иной запас теплоты, чем в конечном состоянии, то каким бы путем ни происходил процесс, необходимо подвести (или отвести) одинаковое количество теплоты. Хотя это и неверно, но в применении к обратимым процессам о сумме теплот можно сказать то же, что было сказано относительно суммы приведенных теплот.

уравнениях T можно заменить на t . Другими словами, энтропия связана с абсолютной, а не с эмпирической температурой: $\frac{1}{T}$ является интегрирующим множителем, а абсолютная температура — интегрирующим делителем для δQ .

Доказательство существования единственного интегрирующего множителя, общего для всех тел, было дано Н. Н. Шиллером (1896); его идеи получили развитие в работе Каратеодори (1909). Другой способ обоснования энтропии и абсолютной температуры был разработан в исследованиях К. А. Путилова (1937) (см [А-8]).

Для конечного изменения системы *

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (\text{IV}, 7)$$

При изотермическом процессе уравнение (IV, 7) переходит в

$$\Delta S = \frac{Q}{T}, \quad (\text{IV}, 8)$$

а при адиабатном — в

$$\Delta S = 0, \quad dS = 0. \quad (\text{IV}, 9)$$

Утверждать, что энтропия является искомой функцией, было бы преждевременно, так как пока еще не ясна связь между ее изменением и направлением процесса.

Изменение энтропии в необратимых процессах

Запишем уравнение (II, 3) для обратимого и для необратимого процессов при совпадающих исходном и конечном состояниях. Так как изменение энергии в обоих случаях одинаково, а работа в необратимом процессе меньше, чем в обратимом (см. стр. 16—19), то поглощенная системой теплота в необратимом процессе будет меньше чем в обратимом (выделенная теплота, наоборот, будет больше). Но так

* Если зависимость работы от характера протекающего процесса можно было бы подтвердить, например рис. 3 (стр. 24) при условии, что $y = P$ и $x = V$, то с введением функции S создается возможность наглядно иллюстрировать зависимость теплоты от характера процесса. Действительно, если $y = T$ и $x = S$, то, в соответствии с уравнением (IV, 6), величина

$$Q = \int_1^2 T dS$$

будет пропорциональна площади под кривой процесса.

как изменение энтропии системы в обоих процессах одно и то же, то уравнения (IV, 5—9) переходят соответственно в

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0, \quad (\text{IV}, 10)$$

$$dS > \frac{\delta Q}{T}. \quad (\text{IV}, 11)$$

$$\Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}, \quad (\text{IV}, 12)$$

$$\Delta S > \frac{Q}{T} \quad (\text{IV}, 13)$$

и

$$\Delta S > 0, \quad dS > 0. \quad (\text{IV}, 14)$$

Таким образом, равенства (IV, 5—9), являющиеся аналитическим выражением второго начала для различных обратимых процессов, при переходе к процессам необратимым обращаются в неравенства (IV, 10—14).

Точно так же равенство (IV, 2) в силу условия

$$A_{\text{необр.}} < A_{\text{обр.}},$$

для необратимых круговых процессов переходит в неравенство

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

В последнем, в отличие от равенства (IV, 2), T_1 и T_2 не совпадают с температурами рабочего тела на соответствующих участках теплообмена.

Изменение энтропии как критерий равновесия и самопроизвольности процессов

Обобщим уравнения (IV, 9) и (IV, 14) на любой процесс. Для этого систему следует изолировать, т. е. включить в нее тепловой источник (источники). Но тогда изменение энтропии системы будет складываться из изменения энтропии „рабочей“ части системы (в которой происходит процесс) и изменения энтропии теплового источника. Таким образом получаем

$$\Delta S = (\Delta S_{\text{рабоч. сист.}} + \Delta S_{\text{тепл. ист.}}) \geq 0, \quad (\text{IV}, 15)$$

т. е., если система изолирована, то при протекании в такой системе обратимых процессов энтропия ее не меняется, а при необратимых процессах она растет. Когда необратимый процесс приводит изолированную систему в состояние равновесия, ее энтропия достигает максимума. Следовательно, энтропия является критерием направления процесса и тем самым критерием равновесия.

Деление всех процессов на самопроизвольно и несамопроизвольно протекающие в данных условиях также нашло свое количественное

выражение, так как критерием неосуществимости процессов служит неравенство $\Delta S < 0$: не может иметь места процесс, протекание которого в изолированной системе связано с уменьшением энтропии.

Следует подчеркнуть, что условие $\Delta S \geq 0$, охватывающее все мыслимые случаи, относится только к изолированной системе в целом. В отдельных ее частях протекают процессы, противоречащие этому условию, что видно из уравнения (IV,15). Иначе говоря, в неизолированной системе процессы (как необратимые, так и обратимые) могут протекать с уменьшением энтропии.

Поэтому следует различать расчеты для вычисления ΔS в каком-либо процессе и расчеты для определения осуществимости процесса. В первом случае речь идет о нахождении ΔS только рабочей системы, а во втором изолированной системы (которая лишь при отсутствии теплообмена является рабочей системой).

Таким образом, поставленная задача — найти функцию, выражающую одностороннюю направленность протекающих в системе процессов, решена. Мерой необратимости процессов является энтропия. Неизменность же энтропии при обратимых процессах лишь подтверждает тот факт, что эта функция характеризует неравноценность состояний системы в любой момент необратимого процесса: в любые два момента обратимого процесса, протекающего в изолированной системе, ее состояния с точки зрения возможности дальнейших изменений равнозначны друг другу, так как „работоспособность“ системы не изменяется.

Это обстоятельство можно подтвердить следующим примером.

Переход теплоты от горячего тела к холодному необратим. Поэтому „приращение количества теплоты“ в системе, происходящее при низкой температуре, более необратимо, чем при высокой температуре. Действительно, используя систему, где произошел второй процесс, в качестве теплоотдатчика, а ту систему, где имело место изменение при более низкой температуре, в качестве теплоприемника (при условии, что обе системы изолированы от внешней среды), можно совершить между ними цикл Карно и получить некоторую работу. С другой стороны, процесс при прочих равных условиях тем более необратим, чем больше передается теплоты, так как не только теплота переходит от высшего уровня к низшему, но и все виды энергии при всяком процессе стремятся перейти в теплоту, что также необратимо. Если сопоставить эти рассуждения с уравнениями, определяющими ΔS , то утверждение, что энтропия является мерой необратимости процесса, станет очевидным.

В случае обратимого процесса в уравнениях, связывающих S , Q и T , будет стоять $T_{\text{мало}}$, так как при прочих равных условиях полезное действие тем больше, чем выше температура источника теплоты, т. е. одно и то же количество теплоты более ценно при более высокой температуре. Это можно заметить, переписав уравнение (IV, 2) в виде

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}.$$

Наоборот, в случае необратимого процесса температура будет минимальной.

Чем необратимее данный процесс (при одинаковых T_1 и T_2), тем больше Q_2 [равенство (IV, 2) при этом переходит в неравенство], а следовательно, больше и ΔS . Неиспользованную теплоту можно утилизировать уменьшением T_2 , что, однако, сопряжено с затратой работы.

Казалось бы, для решения практических задач применение энтропии не оправдано, так как во всех уравнениях, относящихся к необратимым процессам, например в уравнении (IV, 13), фигурируют знаки неравенства и, следовательно, зная характеристики необратимого процесса, невозможно вычислить ΔS . Однако это затруднение легко обойти: чтобы решить задачу расчета ΔS , достаточно представить изучаемый процесс протекающим обратимо, иными словами, надо заменить его мысленно таким сочетанием обратимых процессов, в результате которых система пришла бы в то же конечное состояние, что и при фактическом ее изменении. Действительно, такой прием позволяет вычислить ΔS , так как для обратимых процессов в расчетных уравнениях фигурируют знаки равенства; в то же время величина ΔS , найденная на этом фиктивном пути, является изменением энтропии в действительном процессе, так как изменение энтропии не зависит от характера превращения. (Поэтому невозможность осуществления обратимого процесса не может служить помехой для применения описанного приема.)

Теперь ясно, почему функция S была введена нами именно для обратимых процессов и лишь впоследствии распространена на процессы необратимые.

В заключение рассмотрим способ обоснования существования функции S , минуя цикл Карно. При обратимом процессе давление равно противодавлению и вместо внешнего давления в уравнение $\delta Q = dU + PdV$ (II, 5) можно подставить его значение из уравнения состояния $\varphi(P, V, T) = 0$. Поэтому для обратимого процесса уравнение (II, 5) примет вид

$$\delta Q = dU + \varphi(V, T)dV,$$

откуда

$$\int_1^2 \delta Q = \int_1^2 dU + \int_1^2 \varphi(V, T)dV.$$

Величина $\int_1^2 dU$ при заданных исходном и конечном состояниях системы фиксирована. Однако каждому значению V соответствует каждый раз новое значение T (которое будет зависеть от характера протекающего процесса), вследствие чего интегрирование второго члена правой части уравнения, а поэтому и δQ , не представляется возможным. Значит, δQ не является полным дифференциалом. Конечно, если, например, рассматривать изотермический процесс, то интегрирование станет возможным — в подинтегральном выражении останется одна переменная. Но это не является общим решением, ибо накладывается известное ограничение.

Следовательно, чтобы превратить уравнение первого начала термодинамики для обратимого процесса в интегрируемое выражение, не-

обходимо ввести интегрирующий множитель. Определим интегрирующий множитель в частном, простейшем случае — для идеального газа, так как его свойства (связь между P , V и T и зависимость U от других параметров)

$$P = \varphi(V, T) = \frac{RT}{V} \quad \text{и} \quad dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = C_V dT$$

могут быть найдены из молекулярно-кинетической теории (вследствие отсутствия сил взаимодействия внутренняя энергия идеального газа зависит лишь от температуры). Тогда уравнение (II, 5) примет вид

$$\delta Q = C_V dT + RT d \ln V.$$

После деления этого уравнения на T получаем выражение, которое интегрируется; действительно, коэффициенты при переменных в выражении

$$\frac{\delta Q}{T} = C_V d \ln T + R d \ln V$$

удовлетворяют условию $(\partial M / \partial y)_x = (\partial N / \partial x)_y$ (I, 5), так как

$$\frac{\partial C_V}{\partial \ln V} = \frac{\partial R}{\partial \ln T} = 0.$$

Таким образом, величина $\delta Q/T$ является полным дифференциалом, поэтому справедливо соотношение (IV, 6), и тем самым доказано существование функции S для идеального газа.

Для того чтобы обобщить уравнение (IV, 6) на любое вещество, можно обратиться к теоремам Карно — Клаузиуса и Карно (см. стр. 73 и 75), т. е. повторить ранее приведенный ход рассуждений, либо, что проще, воспользоваться следующими соображениями.

Если изолированная система, в которой протекает элементарный обратимый процесс, состоит из идеального газа и любого другого вещества, то $\delta Q = \delta Q_{\text{ид. газ}} + \delta Q_{\text{вещество}} = 0$.

Так как $dS_{\text{ид. газ}} = \frac{\delta Q_{\text{ид. газ}}}{T}$, то $T dS_{\text{ид. газ}} + \delta Q_{\text{вещество}} = 0$ и $dS_{\text{ид. газ}} = -\frac{\delta Q_{\text{вещество}}}{T}$.

Следовательно, величина $\frac{\delta Q_{\text{вещество}}}{T}$ также является полным дифференциалом, т. е.

$$dS_{\text{вещество}} = \frac{\delta Q_{\text{вещество}}}{T}.$$

Тем самым существование функции S доказано для любого вещества.

Означает ли это, что второе начало является следствием первого? Разумеется, нет, потому что приведенный ход доказательств требует введения понятия об обратимости и необратимости процессов.

Доказательство же роста энтропии при необратимых процессах в изолированной системе, — а это и составляет содержание второго начала, — может быть дано только с помощью рассуждений, не вытекающих из первого начала (см. стр. 16—19).

Если изложенный метод введения функции S обладает преимуществом простоты и наглядности, то метод, изложенный на стр. 73—76, 79—80, позволяет ввести функцию S , не прибегая в какой-либо части рассуждений к свойствам конкретного вещества. Это оправдывает применение выводимых ниже общих уравнений для отыскания свойств идеального газа (см. стр. 125).

Пример 5. Можно ли поставить знак равенства между адиабатным и изэнтропийным процессами?

Решение. Нет, так как оба термина соответствуют одному и тому же процессу лишь при обратимом его протекании [ср. уравнения (IV, 6) и (IV, 11)].

Пример 6. Под величиной T в уравнениях, выражающих изменение энтропии в необратимых процессах, обычно подразумевают не температуру системы, а температуру теплового источника. В чем удобство такой замены? Не может ли она привести к „выравниванию“ неравенств, например неравенства (IV, 13)?

Решение. Удобство такой замены заключается в том, что при необратимом теплообмене значение температуры системы становится неопределенным. В то же время эта замена не может привести к недоразумениям, так как неравенства, которыми выражается ΔS системы при необратимых процессах, при замене $T_{\text{рабоч. сист.}}$ на $T_{\text{тепл. ист.}}$ усиливаются. Действительно, когда система получает теплоту, то в знаменателе правой части неравенств оказывается преувеличенная температура; при отдаче теплоты, хотя $T_{\text{тепл. ист.}} > T_{\text{рабоч. сист.}}$, но так как Q меньше нуля, то алгебраически правая часть неравенства опять-таки уменьшится.

Пример 7. Имеется два одинаковых куска металла. Показать, что процесс выравнивания их температур необратим.

Решение. Образует из приведенных в соприкосновение кусков металла A и B замкнутую систему, для чего включим их в адиабатную оболочку. Так как температура будет все время меняться, то разбиваем процесс на ряд элементарных процессов. Если бы каждый из них был обратим, то сумма

$$dS = -\frac{\delta Q}{T_A} + \frac{\delta Q}{T_B}$$

равнялась бы нулю (полагаем, что в каждом элементарном процессе температура остается постоянной). В действительности, так как $T_A > T_B$, то $dS > 0$. Суммируя по всему процессу, получим $\Delta S > 0$. Следовательно, процесс необратим.

Связь энтропии с другими термодинамическими параметрами, и некоторые соотношения между производными функциями

Для решения конкретных задач, связанных с применением энтропии, необходимо установить зависимость между ней и другими термодинамическими параметрами.

Ограничимся лишь некоторыми уравнениями.

Уравнение (IV, 6) в сочетании с $\delta Q = dU + P dV$ (II, 5) и $\delta Q = dH - V dP$ (II, 12) дает уравнения

$$dU = T dS - P dV, \quad (\text{IV, 16})$$

$$dH = T dS + V dP, \quad (\text{IV, 17})$$

которые могут служить математической формулировкой, объединяющей оба начала термодинамики.

Они так же, как и уравнения (II, 5) и (II, 12), справедливы для любого вещества, но, в отличие от последних, только для обратимых процессов.

Записав уравнение (I, 8)

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1$$

применительно к функциональной зависимости $\varphi(T, V, S) = 0$, получим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -1.$$

Комбинируя это уравнение с уравнением

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V,$$

получающимся из уравнения (IV, 16) на основании соотношения $\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$ (I, 5), после преобразования найдем, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (\text{IV, 18})$$

Подобным образом из уравнения (I, 8), записанного для зависимости $\varphi(T, P, S) = 0$, и из соотношения (I, 5) в применении к уравнению (IV, 17) получим

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (\text{IV, 19})$$

Наконец, из уравнений $\delta Q_V = C_V dT$ (III, 9) и $\delta Q_P = C_P dT$ (III, 10) в сочетании с уравнением (IV, 6) находим зависимости энтропии от температуры

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad (\text{IV, 20})$$

и

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}. \quad (\text{IV, 21})$$

Последние два уравнения являются практически наиболее важными частными случаями общего соотношения (см. также гл. VII, раздел 4)

$$T dS = C dT. \quad (\text{IV, 22})$$

Пользуясь найденными уравнениями, можно вывести ряд уравнений общего значения, связывающих различные термодинамические параметры.

В заключение приведем еще два уравнения:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V, \quad (IV, 23)$$

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P. \quad (IV, 24)$$

Первое из них получается дифференцированием уравнения (IV, 17) с последующим использованием уравнения (IV, 19), а второе — дифференцированием уравнения (IV, 21) с последующим использованием того же уравнения.

Пример 8. Найти ΔS для процесса отвердевания бензола при 1) $t = 5$ и 2) $t = -5$, если $(\Delta H_{пл.})_{278} = 2370$, $(C_P)_{C_6H_6}^* = 30,3$ и $(C_P)_{C_6H_6}^T = 29,3$.

Решение. 1. Так как процесс обратим, то, применяя уравнение (IV, 8), найдем

$$\Delta S_{C_6H_6} = (S_{C_6H_6}^T)_{278} - (S_{C_6H_6}^*)_{278} = \frac{-\Delta H_{пл.}}{T_{пл.}} = \frac{-2370}{278,2} = -8,52,$$

т. е. энтропия твердого бензола меньше энтропии жидкого бензола на 8,52 э. е.* Указывать на невозможность данного процесса на том основании, что здесь $\Delta S < 0$, неправильно, так как система не является изолированной.

Если же изолировать систему, включив в нее тепловой источник, то тогда

$$\Delta S = \Delta S_{C_6H_6} + \Delta S_{\text{тепл. ист.}} = -8,52 + \frac{2370}{278,2} = 0,$$

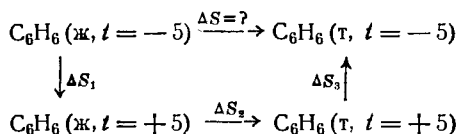
чего и следовало ожидать, так как процесс обратим.

2. Ввиду того, что между переохлажденным жидким бензолом и твердым бензолом термодинамического равновесия нет, второй процесс необратим; поэтому вести расчет по уравнению (IV, 8) здесь нельзя: в данном случае $\Delta S > (-2360^{**}:268,2)$. Для вычисления ΔS следует мысленно провести процесс обратимо, т. е. бесконечно медленно (при $P = \text{const}$) и так, чтобы в каждый момент температура рабочего тела совпадала с температурой теплового источника, точнее, отличалась бы от нее на бесконечно малую величину. Сначала произведем обратимое нагревание жидкого бензола от -5 до $+5^\circ\text{C}$. Для этого приведем его в соприкосновение с тепловым источником, либо в последовательное соприкосновение с весьма большим числом тепловых источников, при условии, что температура каждого последующего источника больше температуры предыдущего на бесконечно малую величину. Затем осуществим отвердевание бензола (этот процесс при $t = +5$ обратим) и, наконец, обратимо охладим образовавшийся твердый бензол до $t = -5$. Очевидно, суммарное изменение энтропии на всех трех стадиях даст искомую величину.

* Энтропийных единиц, т. е. кал/моль · град.

** Эта величина легко находится с помощью уравнения (III, 27).

Вышеизложенное можно представить в виде схемы:



На основании уравнения (IV, 21) и данных, приведенных в условии настоящего примера, имеем

$$\Delta S_1 = \int_{268,2}^{278,2} 30,3 \frac{dT}{T} = 1,11;$$

$$\Delta S_2 = -8,52 \text{ (см. решение предыдущего вопроса);}$$

$$\Delta S_3 = \int_{278,2}^{268,2} 29,3 \frac{dT}{T} = -1,07.$$

Следовательно

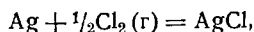
$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -8,48.$$

Для того чтобы сделать вывод о возможности протекания этого процесса, следует изолировать систему; тогда

$$\Delta S = -8,48 + (2360 : 268,2) = 0,31, \text{ т. е. } \Delta S > 0,$$

чего и следовало ожидать, так как рассматриваемый процесс необратим.

Пример 9. Найти изменение энтропии в процессе



если $P = 1$ и $t = 25$.

Решение. Из табл. 1 (стр. 43) находим $\Delta H_{298} = -30\,362$. Так как рассматриваемый процесс необратим, то $\Delta S > \frac{-30\,362}{298,2}$. Если же осуществить эту реакцию в помещенном в термостат гальваническом элементе, в котором поддерживаются неизменные температура и давление и если э. д. с. элемента E компенсируется э. д. с., приложенной извне, то процесс будет практически обратимым. При этом будет произведена работа $A'_{\text{макс.}} = nE\mathfrak{F}$, а тепловой эффект Q в соответствии с уравнением (IV,8) будет равен $T\Delta S$. Очевидно

$$\Delta U = Q - A'_{\text{макс.}} = Q - (P\Delta V + A'_{\text{макс.}})$$

или

$$Q = \Delta H + A'_{\text{макс.}} = \Delta H + nE\mathfrak{F}.$$

Подставляя в последнее уравнение значения ΔH_{298} (изменение энтальпии будет одинаковым как в необратимом, так и в обратимом процессе), $n = 1$, $E_{298} = 1,1362$ в и $\mathfrak{F} = 23\,062$ (число Фарадея в пересчете на калории), получим

$$Q = -30\,362 + 1 \cdot 1,1362 \cdot 23\,062 = -4158.$$

Следовательно

$$\Delta S = \frac{-4158}{298,2} = -13,94.$$

Изменение энтропии изолированной системы в целом (т. е. реагирующая система плюс термостат) при фактическом процессе будет равно

$$\Delta S = -13,94 + \frac{30\,362}{298,2} = 87,88,$$

что подтверждает необратимость процесса.

Примечание. См. также примеры 5 и 7, гл. VI (стр. 130, 131).

3. ОБОСНОВАНИЕ ВТОРОГО НАЧАЛА

Термодинамическая вероятность состояния

Одно и то же *макросостояние* системы, т. е. состояние, заданное термодинамическими параметрами, может существовать (при условии постоянства средней энергии) при различном распределении энергии между отдельными молекулами, другими словами, осуществляется очень большим числом *микросостояний*.

Число микросостояний, с помощью которых может быть осуществлено данное макросостояние, называется термодинамической вероятностью. В отличие от математической вероятности, которая, в соответствии с определением (отношение числа случаев, благоприятствующих данному событию, к общему числу равновозможных случаев), колеблется в пределах от нуля до единицы, термодинамическая вероятность является очень большой величиной. Очевидно, математическая вероятность состояния равна отношению термодинамической вероятности состояния к общему числу возможных микросостояний с одинаковой энергией.

Будем считать все микросостояния равновероятными. Это означает, что при достаточно длительном рассмотрении системы, подчиненной определенным неизменным макроскопическим условиям (температура, давление и т. д.), вероятность застать ее в определенном микросостоянии одинакова для всех возможных микросостояний. Иначе говоря, система с течением времени должна пройти через все микросостояния, отвечающие данному макросостоянию.

Фазовое пространство

Состояние каждой молекулы определяется тремя слагающими положения (три оси пространственных координат x , y , z) и тремя слагающими движения (три оси отсчета скорости движения или импульсов, т. е. произведения массы на вектор скорости mv_x , mv_y , mv_z). Таким образом, состояние каждой молекулы может быть изображено в шестимерном „пространстве“, которое называется *фазовым*. Это пространство координат и импульсов, совокупность которых исчерпывающе характеризует состояние системы в любое мгновение; в отличие от реального пространства, оно может иметь любое число измерений.

Разобьем фазовое пространство на ряд ячеек с ребрами dx , dy , dz , $d(mv_x)$, $d(mv_y)$, $d(mv_z)$. „Объем“ этих ячеек равен $dx \cdot dy \cdot dz \times d(mv_x) \cdot d(mv_y) \cdot d(mv_z)$. В данную фазовую ячейку попадают молекулы, координаты которых заключены в пределах от x до $x + dx$, от y до $y + dy$ и т. д. Теперь становится возможным все молекулы системы распределить согласно значениям их координат по соответствующим ячейкам фазового пространства, а распределение молекул позволяет найти число микросостояний, отвечающих данному макросостоянию, т. е. термодинамическую вероятность.

Иначе говоря, считается, что характер распределения молекул внутри данной фазовой ячейки не создает нового микросостояния.

Таким образом, чтобы найти термодинамическую вероятность состояния, необходимо подсчитать число комбинаций, с помощью которых может быть осуществлено данное пространственное распределение. Эта величина определяется числом перестановок из различного числа частиц. Если в рассматриваемой системе находится N молекул, то общее число перестановок будет $N!$. Из этого числа следует исключить перестановки, не дающие новых микросостояний, т. е. сводящиеся к перемещению молекул внутри каждой фазовой ячейки. Таких перестановок будет $N_i!$, где N_i — число молекул в i -той ячейке. Можно доказать, что термодинамическая вероятность

$$\omega = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots}, \quad (\text{IV}, 25)$$

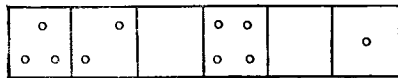
где

$$N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots$$

Для получения нового макросостояния потребуется изменение пространственного распределения, т. е. изменение характера расположения молекул в фазовом пространстве.

Пример 10. Найти термодинамическую вероятность для системы, состоящей из 10 молекул. Их фазовое распределение условно представлено на рис. 15, на котором каждый прямоугольник отвечает фазовой ячейке, а каждый кружочек — молекуле.

Решение. В соответствии с уравнением (IV, 25)



$$\omega = \frac{10!}{3! 2! 4! 1!} = 12\,600.$$

Рис. 15. Схематическое изображение фазового распределения.

К примеру 10.

Следовательно, данное макросостояние отвечает 12 600 различным микросостояниям, т. е. рассматриваемая десятимолекулярная система может быть осуществлена 12 600 способами. Даже столь незначительное увеличение „порядка“, как, например, переход одной из молекул из четвертой фазовой ячейки в пятую, приводит к возрастанию термодинамической вероятности в 4 раза.

Связь энтропии с термодинамической вероятностью

Сказанное выше позволяет установить связь между энтропией и термодинамической вероятностью. С одной стороны, процессы, протекающие в изолированной системе, сопровождаются ростом энтропии, с другой, все естественные процессы заключаются в переходе системы из менее вероятного в более вероятное состояние, т. е. в постепенном переходе к состоянию равновесия, следовательно, к выравниванию „уровней“ микросостояний. Это отвечает росту термодинамической вероятности, так как увеличение ω в соответствии с уравнением (IV, 25) может быть осуществлено лишь посредством уменьшения знаменателя уравнения (так как система изолирована, то $N = \text{const}$). Знаменатель же по мере все более и более равномерного распределения молекул по ячейкам фазового пространства будет уменьшаться и в пределе, когда $N_1 = N_2 = N_3 = \dots$, примет минимальное значение, в соответствии с чем вся дробь и тем самым термодинамическая вероятность станет максимальной. Максимальному значению термодинамической вероятности соответствует состояние равновесия. Поэтому чем больше ω , тем легче реализовать данное состояние.

Для обратимого процесса вероятность исходного состояния совпадает с вероятностью конечного и любого промежуточного, так как все эти состояния равновесны и отвечают одинаковой (максимальной) вероятности. По этой причине обратимые процессы не сопровождаются изменением энтропии. Но это заключение справедливо лишь для адиабатных или изолированных систем. Если же процесс (даже обратимый) связан с теплообменом, то происходит изменение энтропии, так как получение или отдача теплоты вносит „беспорядок“; тем самым создается возможность определения ΔS через Q .

Каков же характер зависимости энтропии от термодинамической вероятности? Будучи экстенсивным свойством, энтропия для независимых систем аддитивна*. Значит, энтропия системы S , составленной из двух независимых друг от друга систем с энтропиями S_1 и S_2 , равна

$$S = S_1 + S_2$$

или

$$\varphi(\omega_{1+2}) = \varphi(\omega_1) + \varphi(\omega_2),$$

где ω_{1+2} — вероятность того, что система 1 имеет энтропию S_1 и одновременно система 2 имеет энтропию S_2 .

* Энтропия раствора или химического соединения отличается от суммы энтропий составных частей (соответственно, на изменение энтропии в процессе растворения или химического взаимодействия).

Вероятность сложного события равна произведению вероятности простых, независимых друг от друга событий *. Поэтому для независимых систем будет иметь место равенство

$$\omega_{1+2} = \omega_1 \cdot \omega_2.$$

Но так как $S = \varphi(\omega)$, то из сопоставления двух последних уравнений следует, что $S = \text{const} \ln \omega$ **. Коэффициент пропорциональности в этом уравнении равен постоянной Больцмана $k = R/N$, где N — число Авогадро (см. гл. VI, пример 6), поэтому

$$S = k \ln \omega. \quad (\text{IV}, 26)$$

Понятие об энтропии, представляющее с точки зрения обычной трактовки второго начала термодинамики большую трудность для изучающего, делается при его статистическом толковании более ясным; истинный смысл второго начала раскрывается именно в его статистических формулировках. Целесообразность применения статистического метода очевидна, так как энтропия связана с теплотой и температурой, которые являются следствием корпускулярного строения материи. Статистическое обоснование второго начала было дано в работах Больцмана, Н. Н. Пирогова, М. Смолуховского и др.

Статистическая природа второго начала позволяет заключить, что увеличение энтропии отражает лишь наиболее вероятные пути развития процессов. Как бы ни была мала вероятность какого-либо процесса, он когда-нибудь должен произойти, если явление наблюдается достаточно долго. Иначе говоря, уменьшение энтропии не

* Эту теорему можно иллюстрировать следующим простым примером. Вероятность извлечь из двух сосудов, в каждом из которых содержится по 9 белых и по 1 красному шару, одновременно 2 красных шара, равна $1/100$, т. е. произведению вероятностей извлечения из каждого сосуда красного шара ($1/10 \cdot 1/10$).

** Справедливость этого соотношения может быть подтверждена следующим образом. Так как $\omega_{1+2} = \omega_1 \cdot \omega_2$, то

$$\varphi(\omega_1) + \varphi(\omega_2) = \varphi(\omega_1 \cdot \omega_2).$$

Возьмем частные производные от последнего выражения по ω_1 и ω_2 ; тогда получим соответственно

$$\varphi'(\omega_1) = \varphi'(\omega_1 \cdot \omega_2) \cdot \omega_2 \quad \text{и} \quad \varphi'(\omega_2) = \varphi'(\omega_1 \cdot \omega_2) \cdot \omega_1.$$

Деление первого из этих уравнений на второе дает

$$\frac{\varphi'(\omega_1)}{\varphi'(\omega_2)} = \frac{\omega_2}{\omega_1} \quad \text{или} \quad \varphi'(\omega_1) \cdot \omega_1 = \varphi'(\omega_2) \cdot \omega_2$$

или, наконец, в общем виде

$$\omega \cdot \varphi'(\omega) = \text{const.}$$

Интегрируя последнее уравнение, получаем

$$\varphi(\omega) = \text{const} \ln \omega \quad \text{или} \quad (\text{IV}, 26).$$

невозможно, а лишь мало вероятно. Тем самым необратимость, а поэтому и утверждение о невозможности самопроизвольного уменьшения энтропии в адиабатно замкнутых системах, лишается своего абсолютного значения, и второе начало термодинамики раскрывается перед нами как закон вероятности. Этим оно отличается от первого начала, являющегося абсолютным.

Флуктуации. При большом числе частиц всегда происходят отклонения в их количестве (в единице объема) от средней величины, вызывающие колебания в свойствах системы. Вследствие хаотического движения частиц такая неодинаковость числа молекул в равных частях общего объема системы количественно постоянно изменяется.

Поэтому все статистические величины, как-то: плотность, концентрация растворов, давление, температура и т. д., подвержены самопроизвольно происходящим случайным отклонениям от некоторой средней величины, которой обычно оперируют. Эти отклонения носят название *флуктуаций* (ими объясняются такие явления, как цвет неба, отчасти синий цвет моря, опалесценция в критической точке и т. д.).

Практическое значение флуктуаций чрезвычайно велико. Они обуславливают постепенность изменений. Без них совершенно по-иному происходили бы такие процессы, как, например, кристаллизация, образование тумана и многие другие.

Естественно, что значение флуктуаций особенно велико для ничтожно малых по размерам систем. Так, если, по подсчетам Смолуховского, время самопроизвольного уплотнения воздуха на 10% для объема радиусом 1 см равно $10^{10^{14}}$ сек, то для $r = 10^{-5}$ см оно составляет всего 1 сек.

Флуктуации делают невозможным измерение какой-либо величины с очень высокой степенью точности. Так, чтобы можно было обнаружить ток в цепи, сила его должна быть больше флуктуации силы тока. В настоящее время только в электрических приборах достигнута столь высокая степень точности, что флуктуации оказывают влияние на их работу („ползание нуля“ гальванометра, дробный эффект в фотоэлементе и т. д.).

Классическими примерами образования флуктуаций, т. е. возникновения в равновесных системах процессов, протекающих с убылью энтропии, служит *броуновское движение*. Оно возникает вследствие того, что сумма импульсов от ударов молекул среды о поверхность маленькой частицы не равна нулю и в каждый момент хаотически меняется и по величине и по знаку, вызывая движение частиц снизу вверх вопреки силе тяжести и в противоречии со вторым началом (в его нестатистических формулировках), ибо броуновское движение происходит в среде, где уже установилось термическое равновесие. Такого рода противоречия между фактами и теорией исчезают при статистическом толковании второго начала термодинамики.

Так как в реальных системах число частиц очень велико, то как сами флуктуации, так и вызываемые ими отклонения от хода процесса,

соответствующего термодинамическим законам, будут ничтожно малы. Поэтому для обычных систем наиболее вероятное направление процесса совпадает с фактическим его направлением. Иначе говоря, событие приобретает характер неизбежности. Следовательно, причиной необратимости процессов является очень большое число частиц в обычных системах. Явления, происходящие на границе макро- и микросистем (высокодисперсные системы), уже в значительной степени обратимы.

Для систем, состоящих лишь из нескольких частиц, термодинамические понятия, будучи статистическими, утрачивают свой смысл. Нельзя, например, говорить о давлении или об энтропии одной молекулы. Для таких „систем“ пропадает различие между порядком и беспорядком, а поэтому между теплотой и работой. По этой причине и закон возрастания энтропии теряет смысл. С увеличением же числа частиц, т. е. с переходом к обычным системам, „наиболее вероятное“ становится „достоверным“. Другими словами, для микросистем на первый план выступает статистический характер второго начала, а для обычных—его содержание, определяемое формулировками, приведенными в предыдущем разделе.

Пример 11. Не противоречат ли флуктуации невозможности осуществления вечного двигателя?

Решение. Использовать флуктуации для построения вечного двигателя (второго рода, так как речь идет об изотермическом процессе) невозможно. Если предполагаемая „микромашинка“ и будет настолько подвижной, чтобы испытывать действия флуктуаций в рабочем теле, то вследствие молекулярной природы сам механизм будет подвержен флуктуациям. Последние будут случайно действовать то в одну, то в другую сторону, т. е. флуктуации в приспособлениях совершенно не будут согласованы с флуктуациями в рабочем теле. Следовательно, утверждение о невозможности вечного двигателя второго рода справедливо и при статистическом рассмотрении физических систем.

Несостоятельность теории „тепловой смерти“

Первое начало термодинамики применимо не только к конечным, но и к сколь угодно малым и большим системам; второе же начало ограничено как „снизу“, так и „сверху“. Подобно тому, как нельзя применять принцип возрастания энтропии к микросистемам, так же нельзя и распространять его на процессы космического масштаба.

Недопустимая экстраполяция второго начала на вселенную основана на совершенно ложной гипотезе о конечности вселенной, — гипотезе, находящейся в непримиримом противоречии с подлинной наукой. Неосновательным является применение к вселенной тех термодинамических понятий, которыми оперируют в принципе возрастания энтропии: нельзя считать вселенную „изолированной системой“, нельзя приравнивать энтропию вселенной сумме энтропий отдельных ее частей. Необходимо помнить о бесконечном разнообразии условий существования материальных тел в беспредельных просторах вселенной (от

сверхнизких плотностей и сверхнизких температур до огромных скоростей и полей тяготения, в условиях которых процессы могут протекать обратимо, но не бесконечно медленно). Второе начало является обобщением фактов, наблюдаемых за промежуток времени, совершенно не сравнимые с периодами, в продолжение которых возникают, развиваются и гибнут космические системы и поэтому безоговорочное его распространение на бесконечную вселенную является совершенно несостоятельным.

Ведь „... всякую истину, если ее сделать «чрезмерной»..., если ее преувеличить, если ее распространить за пределы ее действительной применимости, можно довести до абсурда, и она даже неизбежно, при указанных условиях, превращается в абсурд“.*

С другой стороны, считать, что энтропия мира стремится к максимуму, это значит принять, что по мере протекания процессов их движущая сила будет исчерпываться и в конце концов наступит такое состояние, при котором процессы во вселенной прекратятся, т. е. наступит тепловая смерть. Абсурдность и ненаучность этой концепции очевидна: она приводит к представлению об абсолютной уничтожаемости отдельных форм движения материи.

Таким образом, основанная на незаконном абсолютизировании второго начала термодинамики, идеалистическая „теория тепловой смерти“, отрицая вечность движения материи, тем самым отрицает закон сохранения и превращения энергии. „Концепция тепловой смерти“ обязывает не только согласиться с тем, что материя приходит в состояние, лишенное движения, но и допустить, что вселенная возникла в результате некоторого творческого акта, создавшего как самую вселенную, так и разность энтропий и температур в различных частях вселенной. Естественно, что это метафизическое положение об абсолютном начале и конце вселенной не научно и несовместимо с диалектическим материализмом.

Произвольность и необоснованность „теории тепловой смерти“ вселенной была подвергнута глубокой принципиальной критике Энгельсом. Вскрыв несостоятельность этой реакционной „теории“, Энгельс поставил задачу выяснения путей превращения рассеянной теплоты в различные формы энергии. Указывая на качественную неуничтожаемость движения, Энгельс пришел к выводу о неизбежности „обратных“ процессов. К этому же выводу впоследствии пришел и Больцман; предложенная им „флуктуационная гипотеза“ явилась упрощенной иллюстрацией положения Энгельса. Современная наука, открывая внутриядерные превращения, превращения частиц поля в частицы вещества, энергии излучения в энергию электрических зарядов, образующие из рассеянной межзвездной материи звезд и звездных ассоциаций подтверждает существование во вселенной процессов, приводящих к уменьшению энтропии.

* В. И. Ленин. Соч., изд. 4-е, т. 31, стр. 44.

Глава V

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛЫ И ОБЩИЕ УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

В общем случае уравнение $TdS = dU + PdV$ (IV,16), объединяющее первое и второе начала термодинамики, можно записать в виде

$$TdS = dU + \delta A'_{\text{макс.}} \quad \text{или} \quad -(PdV + \delta A'_{\text{макс.}}) = dU - TdS, \quad (V, 1)$$

откуда

$$\delta A'_{\text{макс.}} = -dU + TdS - PdV, \quad (V, 2)$$

где $\delta A'_{\text{макс.}}$ — так называемая *максимальная полезная работа*, а PdV — работа, затраченная на расширение (сжатие) и необходимая для поддержания в данное мгновение в системе давления P .

Из уравнения (V,2) вытекает наличие *характеристических* функций состояния системы*, убыль которых в обратимом процессе, протекающем при постоянстве определенной пары термодинамических параметров, равна максимальной полезной работе. По аналогии с механикой, где работа постоянно действующих сил также определяется независимой от пути разностью потенциалов этих сил в начальном и конечном состояниях системы, эти функции называются *термодинамическими потенциалами*. В зависимости от условий протекания процесса различают четыре потенциала:

1) При $V, S = \text{const}$ уравнение (V,2) примет вид

$$\delta A'_{\text{макс.}} = -dU \quad \text{или} \quad -\Delta U = A'_{\text{макс.}}, \quad (V, 3)$$

т. е. энергия является изохорно-изоэнтروпийным потенциалом.

2) При $P, S = \text{const}$ из уравнения (V,2) находим, что

$$\delta A'_{\text{макс.}} = -d(U + PV),$$

откуда в соответствии с уравнением $H = U + PV$ (II,10)

$$\delta A'_{\text{макс.}} = -dH \quad \text{и} \quad -\Delta H = A'_{\text{макс.}}, \quad (V, 4)$$

т. е. энтальпия является изобарно-изоэнтропийным потенциалом.

По общему признаку (постоянство S) функции U и H иногда называют изоэнтропийными потенциалами.

* Объяснение этого термина см. стр. 106.

Из уравнений (V,3) и (V,4) вовсе не следует, что величины ΔU и ΔH , имевшие в гл. III значения тепловых эффектов, в настоящей главе приобрели значение работы, так как тепловые эффекты равны соответственно $\Delta U_{V, T}$ и $\Delta H_{P, T}$, в то время как максимальная полезная работа (с обратным знаком) равна соответственно $\Delta U_{V, S}$ и $\Delta H_{P, S}$.

3) При $V, T = \text{const}$ уравнение (V,2) примет вид

$$\delta A'_{\text{макс.}} = -d(U - TS).$$

Величина $(U - TS)$ является свойством системы: она называется изохорно-изотермическим или, сокращенно, *изохорным потенциалом*. Эта функция была введена Гельмгольцем (1882). Обозначим ее через F .

Из уравнения

$$F = U - TS \quad (\text{V}, 5)$$

вытекает равенство, поясняющее смысл этой функции: при $V, T = \text{const}$

$$\delta A'_{\text{макс.}} = -dF \quad \text{или} \quad -\Delta F = A'_{\text{макс.}}. \quad (\text{V}, 6)$$

Из уравнения (V,6) следует, что

$$\Delta F_{V, T} = \Delta U_{V, T} - (T\Delta S)_{V, T} \quad \text{или} \quad -\Delta U_{V, T} = (A'_{\text{макс.}})_{V, T} - (Q_{\text{мин.}})_{V, T}, \quad (\text{V}, 7)$$

где $\Delta U_{V, T}$ — тепловой эффект изохорного процесса, т. е. теплота, сопровождающая необратимый изохорно-изотермический процесс, а $(T\Delta S)_{V, T} = (Q_{\text{мин.}})_{V, T}$ — теплота, сопровождающая обратимый изохорно-изотермический процесс. Последняя величина равна той теплоте, которая поглощается из термостата (при обратимом эндотермическом процессе) или выделяется в термостат (при обратимом экзотермическом процессе) и с помощью которой поддерживается постоянство температуры.

В соответствии с уравнениями (V,5) и (V,1) изменение изохорного потенциала в общем случае выражается уравнением

$$dF = -\delta A'_{\text{макс.}} - SdT = -(PdV + \delta A_{\text{макс.}}) - SdT, \quad (\text{V}, 8)$$

из которого при $T, V = \text{const}$ вытекает уравнение (V,6).

С помощью уравнения (V,8) можно найти зависимость изохорного потенциала от температуры и объема. Так, при отсутствии немеханической работы $\delta A'_{\text{макс.}}$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad (\text{V}, 9)$$

и

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P. \quad (\text{V}, 10)$$

Сочетая уравнение (V,5) с (V,9) и записав полученное соотношение для двух состояний системы, после почленного вычитания найдем, что

$$\Delta F_{V, T} = \Delta U_{V, T} + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V. \quad (\text{V}, 11)$$

Легко видеть, что это уравнение является видоизмененной записью уравнения (V,7).

Если перейти от условия $V, T = \text{const}$ к условию $T = \text{const}$, то из уравнения (V,1) следует, что

$$(A_{\text{макс.}})_T = -\Delta(U - TS) \text{ или } -\Delta F_T = (A_{\text{макс.}})_T, \quad (\text{V}, 12)$$

т. е. в обратимом изотермическом процессе убыль изохорного потенциала равна максимальной работе, производимой системой в этом процессе. Так, если изучается химическая реакция, протекающая в гальваническом элементе, то

$$-\Delta F_T = nE\mathfrak{F} + \int_1^2 PdV, \quad (\text{V}, 13)$$

где E — э. д. с. обратимого гальванического элемента;

n — валентность;

$\mathfrak{F}$ — число Фарадея.

Из уравнения (V,12) следует, что при $T = \text{const}$ даже при обратимом процессе только часть внутренней энергии переходит в работу. (Этим и объясняется происхождение одного из терминов-синонимов — „свободная энергия“*. Другая же часть, „связанная энергия“ $G = TS$, является изотермически бесполезной.

Записав уравнение (V,5) для изотермического перехода из одного состояния в другое, получим

$$\Delta F_T = \Delta U_T - T\Delta S. \quad (\text{V}, 14)$$

Величина $T\Delta S$ равна приращению „связанной энергии“ при обратимом изотермическом процессе. В самом деле, в общем случае $dG = TdS + SdT$, а при обратимом изотермическом процессе $TdS = \delta Q$ и $SdT = 0$, т. е. $\Delta G = T\Delta S = Q_{\text{обр.}}$. Поэтому уравнению (V,13) можно придать следующий вид

$$-\Delta U_T = (A_{\text{макс.}})_T - (Q_{\text{мин.}})_T. \quad (\text{V}, 15)$$

Это уравнение аналогично уравнению (V,7). При изотермическом обратимом процессе величина $T\Delta S = Q_{\text{мин.}}$ равна теплоотдаче в тепловой источник (термостат), с помощью которого поддерживается неизменная температура. В этом случае $\Delta S < 0$, $\Delta F_T > \Delta U_T$ и $A_{\text{макс.}} < \Delta U_T$. Если обратимый процесс эндотермичен, то теплота, наоборот, заимствуется из источника; тогда $\Delta S > 0$ и $A_{\text{макс.}} > -\Delta U_T$. При эндотермическом процессе, вопреки терминологии, убыль свободной энергии составляет не часть убыли внутренней энергии, а превышает ее (на величину теплоты, поступившей из теплового источника).

При необратимом изотермическом процессе получаемая работа будет меньше, чем в обратимом, а затрачиваемая работа будет больше, в то время как убыль изохорного потенциала — или, соответственно, его увеличение —

* Этот термин не безупречен, так как из уравнения (V,5) следует, что повышение температуры приводит к уменьшению свободной энергии, в то время как „работоспособность“ системы с повышением температуры должна была бы увеличиваться.

остается (при одних и тех же начальном и конечном состояниях) неизменным. Поэтому в необратимом изотермическом процессе

$$-\Delta F > A_T.$$

Таким образом, величина A колеблется в пределах, определяемых неравенством

$$\int_1^2 P dV \leq A \leq -\Delta F_T.$$

Для неизотермических процессов величина ΔF не является мерой работы.

Для необратимого процесса $A < A_{\text{макс.}}$ и $Q > Q_{\text{мин.}}$; поэтому уравнение (V, 15) примет вид

$$-\Delta U = (A_{\text{мин.}})_T - (Q_{\text{макс.}})_T. \quad (\text{V, 16})$$

Аналогом уравнения (V, 11) для изотермического процесса будет уравнение

$$\Delta F_T = \Delta U_T + T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_{\Delta V}. \quad (\text{V, 17})$$

В этом уравнении поставлен индекс „ ΔV “, так как объемы для F_1 и F_2 в общем случае могут быть различными (но при дифференцировании по T каждый из них, а поэтому и ΔV должны быть постоянными). Действительно, например, для идеального газа

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_{\Delta V} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

4) При $P, T = \text{const}$ из уравнения (V, 2) находим

$$\delta A'_{\text{макс.}} = -d(U + PV - TS). \quad (\text{V, 18})$$

Стоящая в скобках величина является свойством системы: обозначим ее через Z и назовем *изобарным потенциалом*. Следовательно,

$$Z = U - TS + PV = H - TS = F + PV. \quad (\text{V, 19})$$

Эта функция была введена Гиббсом (1875). Сопоставление уравнений (V, 19) и (V, 5) позволяет обнаружить симметрию между функциями F и Z и показать, что часто изменение Z мало отличается от изменения F (особенно для процессов с участием твердых и жидких веществ).

Из уравнений (V, 18) и (V, 19) вытекает, что при $P, T = \text{const}$

$$\delta A'_{\text{макс.}} = -dZ \quad \text{и} \quad -\Delta Z = A'_{\text{макс.}}, \quad (\text{V, 20})$$

т. е. функция Z является изобарно-изотермическим потенциалом; термин же „изобарный потенциал“ употребляется только для сокращения*.

В частности, для реакций в гальваническом элементе

$$-\Delta Z = nE\mathfrak{F}. \quad (\text{V, 21})$$

* Широко применяемый термин-синоним „термодинамический потенциал“, как это следует из изложенного, нельзя признать удачным.

Из уравнения (V, 19) следует соотношение, аналогичное уравнению (V, 7):

$$\Delta Z_{P, T} = \Delta H_{P, T} - (T \Delta S)_{P, T} \text{ или } -\Delta H_{P, T} = (A'_{\text{макс.}})_{P, T} - (Q_{\text{мин.}})_{P, T}, \quad (\text{V, 22})$$

в котором $\Delta H_{P, T}$ — тепловой эффект необратимого изобарно-изотермического процесса, а $(T \Delta S)_{P, T} = (Q_{\text{мин.}})_{P, T}$ — теплота, выделяемая (или поглощаемая) при обратимом изобарно-изотермическом процессе. Последняя величина равна той теплоте, которая поглощается из термостата (при эндотермическом обратимом процессе) или выделяется в термостат (при экзотермическом обратимом процессе) и с помощью которой поддерживается изотермичность процесса.

В соответствии с уравнениями (V, 19) и (V, 1) изменение изобарного потенциала в общем случае выражается уравнением

$$dZ = -SdT + VdP - \delta A'_{\text{макс.}}, \quad (\text{V, 23})$$

из которого при $P, T = \text{const}$ вытекает уравнение (V, 20). С помощью уравнения (V, 23) можно найти зависимость изобарного потенциала от температуры и давления. Так, при отсутствии немеханической работы $\delta A'_{\text{макс.}}$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P = -S \quad (\text{V, 24})$$

и

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T = V. \quad (\text{V, 25})$$

Сочетая уравнения (V, 19) и (V, 24) и записав полученное соотношение для двух состояний системы, после почленного вычитания найдем, что

$$\Delta Z_{P, T} = \Delta H_{P, T} + T \left(\frac{\partial \Delta Z}{\partial T}\right)_P. \quad (\text{V, 26})$$

Легко видеть, что это уравнение является видоизмененной записью соотношения (V, 22).

Уравнения, связывающие функции F и Z с их температурными производными, называются *уравнениями Гиббса—Гельмгольца*. Более важными являются уравнения (V, 11) и (V, 26), связывающие величины ΔF и ΔZ с их температурными производными; они обычно носят то же название, хотя представляют лишь частный случай уравнения Гиббса — Гельмгольца.

Изменение термодинамического потенциала как критерий равновесия и самопроизвольности процессов

Так как изменения U, H, F и Z не зависят от пути процесса, а работа при необратимом процессе будет меньше, чем работа при процессе обратимом, то уравнение

$$-\Delta \Pi_{A, B} = A'_{\text{макс.}}, \quad (\text{V, 27})$$

обобщающее уравнения (V, 3, 4, 6, 20), для необратимого процесса примет вид

$$-\Delta\Pi_{A, B} > A'. \quad (\text{V}, 28)$$

Следовательно, пределы изменения полезной работы определяются неравенством

$$0 \leq A' \leq -\Delta\Pi_{A, B}. \quad (\text{V}, 29)$$

(Во всех трех уравнениях Π обозначает термодинамический потенциал, а A, B — соответствующие ему фиксированные параметры.)

Если система находится только под действием внешнего давления, т. е. может совершать только механическую работу, то $A' = 0$ и уравнение (V, 28) примет вид

$$\Delta\Pi_{A, B} < 0, \quad (\text{V}, 30)$$

т. е. при любом самопроизвольном процессе термодинамический потенциал уменьшается. Этот вывод следует из смысла потенциала; он справедлив и в тех случаях, когда полезная работа $A' \neq 0$. Так, химическое взаимодействие протекает до тех пор, пока производится полезная работа (например, при переходе энергии в электрическую).

Очевидно также и то, что термодинамический потенциал, убывая по мере протекания процесса, в момент равновесия достигает минимума. Следовательно, если критерием самопроизвольности (необратимости) процесса является уравнение (V, 30), то признаком равновесия в системе служит равенство

$$d\Pi_{A, B} = 0 \text{ или } \Delta\Pi_{A, B} = 0, \quad (\text{V}, 31)$$

т. е. все мыслимые процессы охватываются соотношением

$$d\Pi_{A, B} \leq 0. \quad (\text{V}, 32)$$

Особое место, которое занимает энтропия среди различных критериев, объясняется не тем, что применение термодинамических потенциалов ограничено постоянством определенных параметров, ибо и применение энтропии ограничено условием изолированности системы, т. е. условием $\delta Q = 0$ (или $U, V = \text{const}$). Дело в том, что энтропия непосредственно связана с одним из основных законов природы, и поэтому она была первым критерием направления процесса, введенным в науку; к представлению о величинах F и Z , как о функциях, изменение которых также характеризует направление процесса, пришли от представления об энтропии. Действительно, если значение S растет, то, как следует из уравнений (V, 5) и (V, 19), значения F и Z падают.

Таким образом, с точки зрения взаимозаменяемости все критерии равновесия равноценны, но практически это не так.

Расчет процесса с помощью функции S громоздок, так как требует знания изменения энтропии всех тел, участвующих в процессе (напомним, что теорема о неизменности энтропии в обратимом про-

цессе и о ее возрастании в необратимом процессе относится к изолированным системам, а протекание химических реакции всегда связано с тепловым эффектом). Это не только значительно усложняет расчет, но часто делает его практически невозможным из-за необходимости учесть изменение энтропии теплового источника. Поэтому энтропию как критерий равновесия в расчетах химических процессов обычно не применяют, предпочитая пользоваться термодинамическими потенциалами.

Однако энергия и энтальпия как потенциалы в расчетах почти не используются, ввиду того что условия их применения (соответственно $S, V = \text{const}$ и $S, P = \text{const}$) редко встречаются в практике. Применение различных диаграмм (энтальпия — энтропия, энтальпия — температура, энтальпия — концентрация и др.) не противоречит сказанному, так как в тексте речь идет не о тепловых расчетах.

На практике в большинстве случаев удобно принимать в качестве независимых переменных P и T , а не V и T , потому что многие физические и химические процессы протекают при постоянной температуре и постоянном давлении (большой частью $P = 1$). Изоляция же системы в случае применения функции Z не нужна, так как на систему наложено ограничение — действие только одного внешнего давления.

Если даже в системе происходит изменение, приводящее к возникновению конечных разностей температур и давлений внутри системы или же между системой и внешней средой, то следствием такого процесса неизбежно будет выравнивание температур и давлений; причем суммарно оба эти процесса эквивалентны самопроизвольному изменению, протекающему при $P, T = \text{const}$; в обоих случаях изменение изобарного потенциала будет одним и тем же.

Так, например, в производстве серной кислоты исходные вещества (колчедан, воздух, вода) и конечные (серная кислота) находятся при одинаковой температуре и одинаковом давлении; то же можно сказать о генераторном процессе и о многих других.

Этим химические реакции отличаются от физических процессов, так как изменение V без одновременного изменения P и T возможно только при химической реакции. (Среди физических процессов исключения составляют фазовые превращения, т. е. переходы из одного агрегатного состояния в другое.)

Очень важным является также то обстоятельство, что в момент равновесия именно P и T становятся равными во всех фазах системы. Поэтому в качестве критерия равновесия и самопроизвольности процессов предпочитают пользоваться функцией Z .

Различные термодинамические соотношения

Количество зависимостей, связывающих различные величины и параметры, очень велико. Мы рассмотрели только некоторые из них (P, V, T, U, H, S, F, Z и др.).

Для того чтобы найти другие зависимости, можно воспользоваться таблицей первых производных (табл. 6), составленной Н. П. Суворовым (1951).

Соотношения между неко-

	$P = \text{const}$	$T = \text{const}$	$V = \text{const}$	$S = \text{const}$
(∂P)	—	—1	$-\alpha V$	$-\frac{C_P}{T}$
(∂T)	1	—	$-\beta V$	$-\alpha V$
(∂V)	αV	βV	—	$C_V \beta \frac{V}{T}$
(∂S)	$\frac{C_P}{T}$	αV	$-C_V \beta \frac{V}{T}$	—
(∂Q)	C_P	αTV	$-C_V \beta V$	0
(∂A)	αPV	βPV	0	$C_V \beta \frac{PV}{T}$
(∂U)	$C_P - \alpha PV$	$(\alpha T - \beta P) V$	$-C_V \beta V$	$-C_V \beta \frac{PV}{T}$
(∂H)	C_P	$(\alpha T - 1) V$	$-(C_V \beta + \alpha V) V$	$-C_P \frac{V}{T}$
(∂F)	$-(S + \alpha PV)$	$-\beta PV$	βSV	$(\alpha TS - C_V \beta P) \frac{V}{T}$
(∂Z)	$-S$	$-V$	$(\beta S - \alpha V) V$	$(\alpha TS - C_P) \frac{V}{T}$

Таблица 6

торыми величинами

$U = \text{const}$	$H = \text{const}$	$F = \text{const}$	$Z = \text{const}$
$\alpha PV - C_P$	$-C_P$	$S + \alpha PV$	S
$(\beta P - \alpha T)V$	$(1 - \alpha T)V$	βPV	V
$C_V \beta V$	$(C_V \beta + \alpha V)V$	$-\beta SV$	$(\alpha V - \beta S)V$
$C_V \beta \frac{PV}{T}$	$C_P \frac{V}{T}$	$(C_V \beta P - \alpha TS) \frac{V}{T}$	$(C_P - \alpha TS) \frac{V}{T}$
$C_V \beta PV$	$C_P V$	$(C_V \beta P - \alpha TS)V$	$(C_P - \alpha TS)V$
$C_V \beta PV$	$(C_V \beta + \alpha V)PV$	$-\beta SPV$	$(\alpha V - \beta S)PV$
—	$(C_P - \alpha PV)V - C_V \beta PV$	$(\beta SP - \alpha TS + C_V \beta P)V$	$V(C_P - \alpha PV) - (\alpha TV - \beta PV)S$
$C_V \beta PV - (C_P - \alpha PV)V$	—	$(S + \alpha PV) \times (V - \alpha TV) + C_P \beta PV$	$(C_P + S - \alpha TS)V$
$(-C_V \beta P + \alpha TS - \beta SP)V$	$(S + \alpha PV) \times (\alpha TV - V) - C_P \beta PV$	—	$SV(\beta P - 1) - \alpha PV^2$
$V(\alpha PV - C_P) + (\alpha TV - \beta PV)S$	$(\alpha TS - C_P - S)V$	$SV(1 - \beta P) + \alpha PV^2$	—

Нужно иметь в виду, что общепринятыми являются следующие обозначения:
 а) Термические коэффициенты:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \text{ — коэффициент расширяемости,}$$

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \text{ — коэффициент сжимаемости,}$$

$$\gamma = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \text{ — коэффициент давления.}$$

б) Калорические коэффициенты:

$$l = \left(\frac{\delta Q}{\partial V} \right)_T \text{ — теплота изотермического расширения,}$$

$$h = \left(\frac{\delta Q}{\partial P} \right)_T \text{ — теплота изотермического сжатия,}$$

$$k = \left(\frac{\delta Q}{\partial V} \right)_P \text{ — теплота изобарного расширения,}$$

$$m = \left(\frac{\delta Q}{\partial P} \right)_V \text{ — теплота изохорного сжатия.}$$

Чтобы найти значение частной производной $\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z$, нужно в столбце $z = \text{const}$ взять выражение в строке ∂x и разделить на выражение в строке ∂y . Вторые производные можно получить дифференцированием первых производных; следует только иметь в виду, что поскольку A и Q не являются свойствами системы, то

$$\frac{\partial^2 A}{\partial y \partial z} \neq \frac{\partial^2 A}{\partial z \partial y} \text{ и } \frac{\partial^2 Q}{\partial y \partial z} \neq \frac{\partial^2 Q}{\partial z \partial y}.$$

2. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

Характеристической функцией называется функция состояния, посредством которой и (или) посредством частных производных (разных порядков) по соответствующим ей переменным могут быть явно выражены термодинамические свойства системы.

Наиболее широко применяемыми характеристическими функциями являются термодинамические потенциалы и энтропия. Характеристической функцией является и величина $(-Z/T)$, которую иногда называют термодинамическим потенциалом Планка, хотя последний термин не соответствует своему содержанию.

Из определения характеристических функций видна необходимость правильного выбора соответствующих переменных. Так, например, энтальпия, если процесс не связан с изменением состава, является характеристической функцией только при переменных P и S . Значит, если нужно по графику изменения функции H определить ряд свойств,

то график следует строить в координатах $H—P—S$. Действительно, сочетание $H—P—S$ даст любую термодинамическую функцию: так, дифференцирование уравнения $dH = TdS + VdP$ (IV, 17) по S и P дает соответственно T и V ; подстановка величин T и V в уравнения $H = U + PV$ (II, 10), (V, 5) и (V, 19) дает соответственно U , F и Z и т. д. То же можно сказать, например, о сочетании $U—V—S$ (см. стр. 108—110), к которому часто обращаются в последнее время в связи с внедрением в классическую термодинамику статистических методов. На этом сочетании построена термодинамика Гиббса.

Если одной из переменных является T , то в качестве характеристической функции следует взять F или Z в зависимости от того, что выбрано вторым основным параметром: V или P . При рассмотрении фазовых равновесий в растворах и, в частности, при их геометрическом толковании целесообразно пользоваться функцией F , т. е. зависимостью $F—V—T$.

Функциональная зависимость $U = \varphi(V, T)$ с рассматриваемой точки зрения мало удачна: если исходить из уравнения $U = \varphi(V, T)$, то для определения ряда величин потребуются интегрирование, следовательно, появятся неизвестные функции. В самом деле так как $T = (\partial U / \partial S)_P$, то

$$U = \varphi[V, (\partial U / \partial S)_P] \text{ или } (\partial S / \partial U)_V = \varphi(V, T).$$

Исходя из последнего выражения, нельзя вывести энтропию как функцию энергии и объема. В результате выражение для энтропии будет содержать неизвестную функцию от объема.

Аналогичные рассуждения справедливы и в отношении зависимости $H = \varphi(P, T)$.

Поэтому при выводе уравнения $(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V$ (IV, 18) и $(\partial S / \partial P)_T = -(\partial V / \partial T)_P$ (IV, 19) пришлось идти обходным путем. В соответствии с уравнениями (I, 1) и (I, 5), они сразу получаются из уравнений (V, 8) и (V, 23).

Мы пользовались неудачной с точки зрения характеристических функций зависимостью $U = \varphi(V, T)$ лишь потому, что чаще всего оперируют объемом и температурой. По этой же причине энтропию часто рассматривают как функцию V и T (или P и T).

Кроме того, производные от F и Z дают взаимосвязь между P , V , и T , а производные от H и U — то же уравнение, но в переменных P , V и S , что практически неудобно.*

* Из уравнения $dU = TdS - PdV$ (IV, 16) и $(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V$ (IV, 18) следует, что

$$\left[\frac{\partial (P/T)}{\partial T} \right]_V = \left[\frac{(\partial U / \partial V)_T}{T^2} \right]_V$$

или

$$\frac{P}{T} = \int \frac{(\partial U / \partial V)_T}{T^2} dT + \varphi(V),$$

где $\varphi(V)$ остается неизвестной, даже если известна $U = \varphi(V, T)$. Чтобы найти уравнение состояния, необходимо знать зависимость $U = \varphi(V, S)$, так как из уравнения (IV, 16) вытекает, что $P = -(\partial U / \partial V)_S$. Следовательно, если из уравнения состояния можно вывести энергию как функцию объема и температуры, то обратное невозможно.

Пример 1. Показать, что F является характеристической функцией при переменных V и T .

Решение. S и P определяются из уравнения (V, 8). [См. уравнения (V, 9) и (V, 10)]. Из этого же уравнения в сочетании с уравнением (V, 5) получаем (индекс $\delta A_{\text{макс.}} = 0$ везде опущен)

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V.$$

Комбинация уравнения $H = U + PV$ (II, 10) с уравнениями (V, 8) и (V, 5) дает

$$H = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T.$$

Из уравнений (V, 19) и (V, 10) имеем

$$Z = F - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T.$$

Сочетая уравнения (V, 5) и (V, 9) и дифференцируя полученное уравнение по T в соответствии с уравнением $C_V = (\partial U / \partial T)_V$ (III, 9), получаем

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V.$$

Преобразовав уравнение $C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ (III, 11) с помощью уравнений $dU = T dS - P dV$ (IV, 16), $(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V$ (IV, 18) и $(\partial z / \partial x)_y (\partial x / \partial y)_z (\partial y / \partial z)_x = -1$ (I, 8), находим]

$$C_P = C_V - T \frac{(\partial P / \partial T)_V^2}{(\partial P / \partial V)_T};$$

и воспользовавшись уравнением (V, 10) и найденным значением C_V , получим

$$C_P = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V - T \frac{(\partial^2 F / \partial T \partial V)_T^2}{(\partial^2 F / \partial V^2)_T}.$$

Метод графического изображения термодинамических свойств

В соответствии с уравнением (IV, 16), являющимся дифференциальным уравнением поверхности $\phi(U, V, S) = 0$, можно построить термодинамическую поверхность в системе координат $U - V - S$ (Гиббс).

Рассмотрим свойства этой термодинамической поверхности, для чего возьмем на ней некоторую точку A (рис. 16). Тогда энергия, энтропия и объем, отвечающие состоянию, изображенному точкой A , определяются расстоянием от этой точки до соответствующих координатных плоскостей, т. е. $U = Ag$, $S = gi$ и $V = gh$.

Проведем через точку A две плоскости, одну из них параллельно координатной плоскости UoS (плоскость Afg) и другую — параллельно координатной плоскости UoV (плоскость beh).

Первое сечение термодинамической поверхности дает изохору (1) — (1), второе — адиабату (2) — (2). Плоскость $Abcd$ будет касательной к термодинамической поверхности в точке A .

Из уравнения поверхности $dU = T dS - P dV$ (IV, 16) следует, что $(\partial U / \partial S)_V = T$ и $-(\partial U / \partial V)_S = P$.

Поэтому касательные, проведенные через точку A параллельно осям S и V , образуют с плоскостью SoV углы, тангенсы которых соответственно равны температуре и давлению, т. е. $\operatorname{tg} \angle Afg = T$ и $\operatorname{tg} \angle beh = P$. Из этого, в свою очередь, следует, что касательные, проведенные к термодинамической поверхности перпендикулярно к оси V , образуют углы, одинаковые для всех точек данной изотермы, а касательные, проведенные к термодинамической поверхности перпендикулярно к оси S , образуют углы, одинаковые для всех точек данной изобары.

С помощью термодинамической поверхности $U—V—S$ можно графически представить не только энергию, энтропию, объем, температуру и давление, но без труда найти и другие термодинамические параметры состояния. Действительно, из того, что

$$\begin{aligned} Am &= \operatorname{tg} \angle Adm \cdot md = \\ &= \operatorname{tg} \angle Afg \cdot gi = TS \end{aligned}$$

и

$$bl = \operatorname{tg} \angle bAl \cdot Al = \operatorname{tg} \angle beh \cdot hg = PV,$$

следует, что

$$H = U + PV = Ag + bl = hl + bl = bh,$$

$$F = U - TS = Ag - Am = mg = di$$

и

$$Z = H - TS = bh - Am = ko - kc = co.$$

Таким образом, термодинамические потенциалы H , Z , F и U в системе координат $U—S—V$ изображаются перпендикулярами, опущенными на координатную плоскость SoV из соответствующих углов касательной плоскости, ограниченной с двух сторон координатными плоскостями SoU и UoV и с двух других сторон координатными плоскостями, проведенными через точку A в направлениях, параллельном этим координатным плоскостям.

Бесспорный анализ будет справедлив и в отношении любой фигуративной точки на поверхности; значит, с помощью геометрического метода исследования можно изучать различные процессы.

Преимущество рассмотренной термодинамической поверхности перед наиболее распространенной поверхностью $P—V—T$ заключается в том, что соотношение между объемом, давлением и температурой дает менее полное представление о свойствах тел, нежели соотношение между объемом, энергией и энтропией. В то время как первое соотношение вполне определяется последним и может быть получено из него дифференцированием, последнее соотношение ни в коей мере не определится первым. Подобные рассуждения могут быть отнесены и к достоинствам термодинамических поверхностей в координатах $H—P—S$, $U—V—T$ и $Z—P—T$ — положение, вытекающее непосредственно из представления о характеристических функциях.

Изображение в системе координат $P—V—T$ имеет то практическое преимущество, что эти параметры можно непосредственно измерить, а поэтому они чаще всего применяются. Кроме того, система координат $P—V$ позволяет предельно просто выразить работу (так же, как система координат $T—S$ — теплоту), чего нельзя достигнуть при сочетании характеристических функций, так как ни в $P—V$ ни в $T—S$ комбинации не входят характеристические функции с соответствующими им переменными.

Несмотря на это, с термодинамической точки зрения преимущества характеристических поверхностей столь очевидны, что следует отдать предпочтение именно им. Это в особенности относится к химической термо-

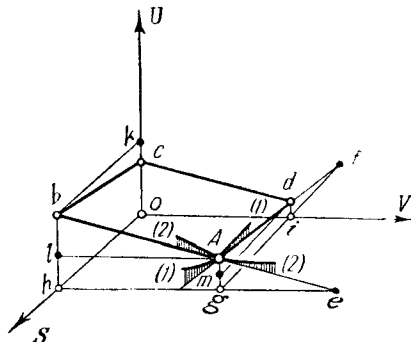


Рис. 16. Термодинамическая поверхность в системе координат $U—V—S$.

динамике, в которой сочетание $Z—P—T$, реже $F—V—T$ (для фазовых равновесий в растворах) предпочитают любому другому.

Поверхности, подобные только что рассмотренной, имеют еще одно преимущество перед поверхностью $P—V—T$. В то время как не существует общего уравнения, связывающего объем, температуру и давление, принципы термодинамики дают общее дифференциальное уравнение, связывающее различные характеристические функции и соответствующие им переменные.

Наконец, следует указать еще на одно важное в практическом отношении достоинство термодинамической поверхности $U—V—S$: все величины, которые служат ее координатами, аддитивны. Поэтому поверхности, построенные для различных масс вещества при одних и тех же условиях, подобны друг другу, а их линейные размеры — пропорциональны тем массам, которым они соответствуют.

Пример 2. Если на рис. 16 через начало координат провести плоскость, соответствующую давлению и температуре состояния, изображенного точкой A , то каким образом она расположится относительно касательной плоскости? Что можно сказать о значении отрезка вертикали, заключенного между точкой A и проведенной плоскостью? Как этот отрезок будет изменяться при изобарно-изотермических процессах?

Решение. Проведенная плоскость будет параллельна касательной плоскости $abcd$, и рассматриваемый отрезок будет изображать значение изобарного потенциала, соответствующего данному состоянию. Поэтому при условии $P, T = \text{const}$ он может либо уменьшаться, либо оставаться постоянным.

Пример 3. Каким образом можно определять характер (выпуклость, вогнутость) термодинамической поверхности $U—V—S$? Устойчивому или неустойчивому состоянию отвечает точка A на рис. 16?

Решение. В соответствии с уравнениями (IV, 16) и $(\partial S/\partial T)_V = C_V/T$ (IV, 20)

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \frac{T}{C_V} > 0.$$

Для устойчивых состояний величина $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S$, равная по уравнению

(IV, 16) — $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S$, очевидно также положительна. Поэтому в устойчивой

области термодинамическая поверхность в системе координат $U—V—S$ будет выпукло-выпуклая (книзу), а для неустойчивых — выпукло-вогнутая. (Речь идет о сечениях, параллельных соответственно координатным плоскостям SoU и VoU). Поэтому точка A на рис. 16 отвечает устойчивому состоянию системы.

Пример 4. Показать, что преобразование поверхности U над плоскостью $V—S$ к поверхности над плоскостями $T—V$, $T—P$ и $P—S$ приводит соответственно к функциям F , Z и H .

Решение. Для преобразования поверхности $U—V—S$ в поверхность $U—T—V$ следует перенести остающееся неизменным сечение $U—V$ через поверхность U перпендикулярно ее оси V . При этом уравнение (IV, 16) должно перейти в уравнение

$$\varphi(T, V) = X dT - P dV.$$

Очевидно, $X = -S$, так как только эта величина делает $d\varphi(T, V)$ полным дифференциалом [при сочетании последнего уравнения с уравнением (IV, 16)]. Поэтому

$$d\varphi(T, V) = dU - (TdS + SdT) = dU - d(TS).$$

Этому дифференциальному уравнению отвечает интегральное уравнение $\varphi(T, V) = U - TS$, т. е. в соответствии с уравнением (V, 5) $\varphi(T, V) = F$. Посредством аналогичных преобразований находим дифференциальные уравнения

$$d\varphi(T, P) = dU - d(TS) + d(PV)$$

и

$$d\varphi(P, V) = dU + d(PV),$$

интегрирование которых приводит к функциям Z и H .

Прочие преобразования не приводят к столь простым и наглядным результатам.

3. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Основным признаком любой химической реакции и многих процессов, протекающих в растворах, является изменение состава системы. Поэтому для полной характеристики системы следует учитывать состав каждой фазы. Следовательно, применение уравнений с двумя переменными, например уравнений (IV, 16) и (IV, 17) отвечало предположению, что рассматриваемая система состоит из одного вещества или что она состоит из нескольких веществ, но обмена ими не происходит, или же, наконец, количество прореагировавших веществ ничтожно по сравнению с имеющимся количеством их, а поэтому и состав системы остается неизменным.

Если же принять в качестве переменной состав системы, то любое из свойств каждой фазы должно быть представлено как функция числа молей всех веществ и любых двух из переменных P, V, T, U, H и т. д.

Так, например

$$U = \varphi(V, S, n_1, n_2, \dots),$$

т. е. общая энергия системы определяется ее объемом, энтропией и составом, и поэтому изменение энергии будет зависеть не только от изменения объема и энтропии, но и от количества вещества, введенного в систему или выведенного из нее. Обозначив для сокращения записи индексом n_j условие постоянства $n_1, n_2, n_3, \dots$, т. е. числа молей всех веществ, кроме вещества i , и индексом N состав (т. е. число молей всех веществ), получим

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_1, n_2, n_3, \dots} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_1, n_2, n_3, \dots} dV + \\ &+ \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{V, S, n_2, n_3, \dots} dn_1 + \left(\frac{\partial U}{\partial n_2}\right)_{V, S, n_1, n_3, \dots} dn_2 + \dots = \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N} dV + \sum \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_j} dn_i. \quad (V, 33) \end{aligned}$$

Если состав системы не изменяется, то последний член этого выражения отпадает и оно превращается в уравнение (IV, 16).

Величина $(\partial U / \partial n_i)_{V, S, n_j}$, т. е. приращение внутренней энергии

данной фазы системы при увеличении массы данного вещества на единицу, если энтропия, объем и массы всех остальных веществ остаются постоянными, получила наименование *химического потенциала* (μ_i). Величина эта была введена Гиббсом (1875) и отнесена им к единице массы.

Чтобы подойти к выяснению смысла этого нового понятия, будем рассматривать каждый вид энергии как произведение двух величин: 1) *фактора интенсивности* (интенсивного свойства) и 2) *фактора емкости* (экстенсивного свойства). Так, механическая энергия определяется величиной fdl , т. е. произведением силы на приращение пути; электрическая — Edq , т. е. произведением э. д. с. на количество переносимого электричества; магнитная — Bdl , т. е. произведением магнитной индукции на намагниченность, „объемная“ — PdV , поверхностная энергия — $\sigma d\omega$, т. е. произведением поверхностного натяжения на изменение поверхности, потенциальная — $mgdh$, кинетическая — $\frac{V^2}{2} dm$ и т. д.; наконец, химическая — μdn *.

Факторы интенсивности нередко объединяют под общим названием обобщенных сил, а фактор емкости называют обобщенным путем. Так, в случае механической энергии величина силы является множителем напряжения (так же как P , σ , μ и т. д. в соответствующих видах энергии), а величина пройденного пути, т. е. соответственно изменения V , ω , n и т. д., показывают, в какой степени проявляется действие силы.

Поэтому уравнение (IV, 16) в общем виде можно записать следующим образом:

$$dU = TdS - (XdX + YdY + \dots), \quad (V, 34)$$

где $X, Y, \dots$ — факторы интенсивности;

$x, y, \dots$ — соответствующие им факторы емкости.

* Распространяя подобные рассуждения на теплоту, можно было бы назвать энтропию фактором емкости „тепловой энергии“ TdS . Хотя такое толкование энтропии не приводит к выяснению физического смысла этой функции, но оно позволяет провести следующую аналогию. Подобно тому, как, например, невозможно непосредственно измерить увеличение поверхности при разбрызгивании жидкости на очень мелкие капли, нельзя измерить и увеличение энтропии, например, в процессе обратимого нагревания. Но как легко может быть вычислено изменение поверхности $\Delta\omega$ на основании непосредственно измеренных поверхностного натяжения и работы, затраченной на

диспергирование (по уравнению $\Delta\omega = \int_1^2 \frac{\delta A}{\sigma}$), так и изменение энтропии ΔS

легко вычислить на основании непосредственно измеренных значений Q и T (по уравнению $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$).

Если допустить, что $dx = dy = \dots = 0$, т. е. система не подвержена действию никаких внешних сил, то уравнение (V, 34) примет вид $dU = TdS$.

Таким образом, факторы интенсивности являются потенциалами (T — потенциал „тепловой энергии“, μ — потенциал химической энергии и т. д.), т. е. напряжениями действующего вида энергии. Каждый раз, когда две системы с различными потенциалами вступают во взаимодействие, происходит выравнивание потенциалов за счет изменения соответствующих факторов емкости. Так, давление выравнивается за счет изменения объема, температура — за счет энтропии и т. д.

Подобно тому, как температура является движущей силой при теплопередаче, так и химический потенциал является движущей силой при переходе массы. Если последний процесс происходит в гомогенной системе, то он приводит к установлению химического равновесия, если же передача массы имеет место в гетерогенной системе, т. е. между фазами, то это приводит также к фазовому равновесию. Подобно другим факторам интенсивности (в соответствующих процессах), химический потенциал вещества по мере протекания процесса выравнивается и в момент наступления равновесия он становится одинаковым во всех сосуществующих фазах, в которых находится данное вещество (см. стр. 118).

Количественная сторона в случае химической энергии дается взаимодействующими массами, т. е. химической переменной является количество вещества. Избыток вещества как бы компенсирует меньшую силу его химического сродства.

В отличие от других факторов интенсивности, мы не можем непосредственно измерить химический потенциал, что делает это понятие не таким наглядным, как давление, температура, поверхностное натяжение и другие.

Ниже приводятся уравнения, дающие бесконечно малое изменение U , H , F и Z для фазы, масса и концентрация которой может изменяться в результате обмена с другими фазами.

Если считать попрежнему, что на систему действует лишь внешнее давление, то при независимых переменных S , V и $n_1, n_2, n_3, \dots$ получим уравнение

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i, \quad (\text{V, 35})$$

тождественное уравнению (V, 33).

При независимых переменных S , P и $n_1, n_2, n_3, \dots$

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i. \quad (\text{V, 36})$$

Применяя в качестве переменных T , V и $n_1, n_2, n_3, \dots$, найдем

$$dF = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i. \quad (\text{V, 37})$$

Наконец, при независимых переменных P , T и $n_1, n_2, n_3, \dots$ имеем

$$dZ = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i. \quad (V, 38)$$

Взяв соответствующие частные производные, из уравнений (V, 35—38) можно получить определительные уравнения для различных термодинамических параметров. Из этих же уравнений следует также, что

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P, S, n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_j} = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}, \quad (V, 39)$$

т. е. химический потенциал данного вещества равняется частной производной от любого термодинамического потенциала системы по числу молей данного вещества. Другими словами, он является парциальным мольным значением термодинамического потенциала при условии неизменности соответствующих параметров состояния системы.

Ввиду того что процессы, связанные с изменением состава системы (химические реакции, процессы в растворах), изучаются большей частью при $P, T = \text{const}$, то в дальнейшем изложении мы будем пользоваться исключительно величиной $\mu_i = (\partial Z / \partial n_i)_{P, T, n_j}$, обозначая ее через $\bar{Z}_i$ (парциальный мольный изобарный потенциал).

4. ОБЩИЕ УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ

В равновесной системе могут протекать только обратимые процессы, что дает четыре важнейших условия равновесия, непосредственно вытекающих из уравнений (V, 35—38), причем каждое можно принять за основное:

$$\text{если } S, V = \text{const, то минимально } U, \quad (V, 40)$$

$$\text{„ } S, P = \text{const „ „ } H, \quad (V, 41)$$

$$\text{„ } V, T = \text{const „ „ } F, \quad (V, 42)$$

$$\text{„ } P, T = \text{const „ „ } Z. \quad (V, 43)$$

Для отыскания условий равновесия нужно определить минимальное значение данной функции, причем в системе могут изменяться любые переменные, кроме фиксированных. Так, если принять в качестве критерия изобарный потенциал, то следует найти минимум этой функции, предполагая, что в системе при процессе изменяются не температура и давление, а другие параметры, например концентрация веществ. Тогда изобарный потенциал системы будет уменьшаться до достижения минимума вследствие перехода вещества из одной фазы в другую или же вследствие протекания химических реакций. Подобные рассуждения применимы и в других случаях.

Остановимся коротко на условиях, выражаемых уравнениями (V, 40) и (V, 41).

Первое из них известно в термодинамике под названием *постулата Гиббса* („Энергия равновесной системы минимальна“). Очевидно, „обращение“ этого постулата дает уже известный из второго начала критерий равновесия $dS=0$ (IV, 9), так как условие адиабатности изолированной системы равносильно требованию постоянства энергии и объема при протекании процесса.

Условие (V, 41) соответствует протеканию в равновесной, термически изолированной системе бесконечно малого изобарного процесса. Обычно это условие не рассматривается, чем нарушается связь между различными функциями.

Эта связь нагляднее всего может быть представлена с помощью схемы, изображенной на рис. 17. Индексы, стоящие в скобках при соответствующих термодинамических параметрах, показывают, какое экстремальное значение приобретает данный параметр в условиях равновесия, а линии связи показывают те параметры, которые должны быть выбраны в качестве независимых переменных.

Таким образом, в дополнение к четырем рассмотренным общим условиям равновесия получаем еще восемь условий.

Любое из двенадцати условий можно легко получить на основании первого и второго начал термодинамики; взаимная эквивалентность этих условий следует из уравнения частных производных характеристических функций по соответствующим независимым переменным, а также непосредственно из уравнений (V, 35—39).

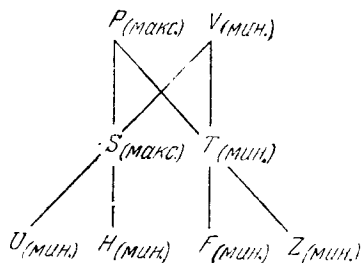


Рис. 17. Связь между характеристическими функциями.

Устойчивое и неустойчивое равновесия

Устойчивое равновесие определяется абсолютным максимумом или минимумом соответствующих функций (абсолютным минимумом Z при $P, T = \text{const}$, абсолютным максимумом S при $U, V = \text{const}$ и т. д.). При таком равновесии всякое (совместимое с наложенными условиями) достаточно малое воздействие достаточно малое изменение состояния системы, причем перемена знака воздействия вызывает перемену знака изменения системы. Система, будучи выведена из состояния равновесия, сама возвращается в него. Очевидно также, что производимое на систему крайне исчезающе малое воздействие вызывает в ней исчезающе малое изменение, и система при этом смещается из одного равновесного состояния в другое.

В соответствии с этим устойчивое равновесие называют также незаторможенным или истинным.

Неустойчивым равновесием называется такое состояние системы, при котором любое (совместимое с наложенными условиями) бесконечно малое воздействие вызывает конечное изменение состояния системы.

Термодинамически это равновесие определяется следующими условиями:

а) $dS_{V,U}=0$, $d^2S_{V,U}>0$; б) $dZ_{P,T}=0$, $d^2Z_{P,T}<0$ и т. д., т. е. соответственно минимальным из всех возможных значений энтропии, максимальным из всех возможных значений изобарного потенциала и т. д.

Если соответствующая функция имеет относительный экстремум, то система находится в *относительном (метастабильном)* равновесии. Так, система относительно устойчива, если она при неизменных V и U может перейти в состояние с большим значением S , или вообще не проходя при этом через равновесное состояние, или же пройдя через неустойчивое состояние равновесия. В таком случае не всякое достаточно малое воздействие вызывает настолько малое изменение состояния системы, при котором перемена знака воздействия обуславливает перемену знака происходящего изменения. Следовательно, здесь могут существовать также исчезающе малые воздействия, которые повлекут за собой конечные изменения в системе. Классическими примерами метастабильного состояния служат состояния перегретой жидкости, переохлажденного пара или пересыщенного раствора. Механической аналогией может служить шар, находящийся во впадине на вершине или на склоне горы.

Возможность метастабильного состояния на первый взгляд кажется необъяснимой, так как процесс уменьшения изобарного потенциала при переходе от метастабильного состояния к стабильному всегда самопроизволен. Почему же тогда переохлажденный пар не превращается в жидкость? Потому что для образования достаточно малого зародыша стабильной фазы (капельки тумана) следует преодолеть торможение: необходима затрата работы на создание новой поверхности раздела двух фаз. Процесс стабилизации на первых порах всегда сопровождается ростом изобарного потенциала, обусловленным флуктуациями, которые приводят к наличию частиц, обладающих избыточной энергией. Поэтому процесс стабилизации не может протекать самопроизвольно до тех пор, пока зародыши не достигнут определенной величины или же пока в систему не будут искусственно введены эти зародыши, например в виде электрически заряженных частиц (снятие торможения). Таким образом, процесс может сопровождаться ростом изобарного потенциала; для этого необходимо, чтобы одновременно протекал процесс, убывший изобарного потенциала в котором компенсирует его увеличение в первом процессе.

5. РАВНОВЕСНОЕ СОСУЩЕСТВОВАНИЕ ФАЗ

Допустим, что имеется система, состоящая из конечного числа фаз. Непременным условием является наличие каждой фазы в таком количестве, чтобы можно было говорить о ее свойствах со стати-

стической точки зрения и пренебречь влиянием поверхностной энергии. Последнее означает, что поведение вещества в пограничном слое исключается из рассмотрения. Следует указать, что данное на стр. 11 определение фазы в некоторых, правда, весьма немногочисленных, случаях оказывается недостаточным. Более строгим будет отнести указанное определение к *телесным комплексам* и считать *фазами* совокупность тех комплексов, которые обладают одинаковыми химическими и термодинамическими свойствами. Например, смесь кристаллов право- и левовращающей винной кислоты является двухфазной системой, так как оптические свойства ее не утрачиваются и в растворе. В то же время лево- и правовращающие кристаллы NaClO_3 представляют одну фазу: в данном случае различие свойств обусловлено не различием в молекулярном строении и, значит, не различными химическими свойствами, а характером расположения молекул в кристалле. (Поэтому раствор NaClO_3 не вращает плоскости поляризации света.)

Другим основным понятием является понятие о *компоненте* или о независимом компоненте. Будем считать компонентами те изменяющиеся независимо друг от друга составные части равновесной системы, наименьшее число которых позволяет математически выразить состав любой ее фазы. Другими словами, компоненты — индивидуальные вещества, наименьшее число которых достаточно для образования всех фаз данной термодинамической системы. Из определения следует, что:

1. Каждый компонент может существовать независимо от прочих (поэтому ионы не являются компонентами).

2. Если вещества, образующие систему, не взаимодействуют друг с другом и если фазы имеют различный состав, число компонентов K равно числу R веществ в системе; в обратном случае K меньше R на число связей q . В случае химических взаимодействий q равно числу независимых реакций (см. стр. 121). Так как характер взаимодействия в системе может изменяться, то в одной и той же первоначально взятой системе, в зависимости от условий, в которые она поставлена, может оказаться различное число компонентов.

3. Для определения числа компонентов их химическая природа не имеет значения. Поэтому совершенно безразлично, какие именно вещества выбрать в качестве компонентов, и вопрос о числе их следует считать решенным, если каждая фаза может быть определена сложением или вычитанием тех концентраций, которые отвечают выбранным компонентам.

Относя верхние индексы к фазам, а нижние к компонентам, будем иметь следующие условия термодинамического равновесия любой изолированной системы:

$$T' = T'' = T''' = \dots = T^F; \quad (\text{V}, 44)$$

$$P' = P'' = P''' = \dots = P^F; \quad (\text{V}, 45)$$

Таким образом, равновесие характеризуется равенством температур и давлений во всех сосуществующих фазах системы и равенством химических потенциалов (парциальных мольных изобарных потенциалов) каждого компонента во всех сосуществующих фазах. Если при фазовом превращении происходит изменение молекулярного веса, то следует говорить не о равенстве мольных химических потенциалов, а о равенстве химических потенциалов, отнесенных к неизменяющейся единице, например к 1 г.

Правило фаз

Рассмотрим систему, состоящую из K компонентов, каждый из которых находится во всех Φ фазах. Обозначим через n число параметров, одинаковых во всех фазах системы. Тогда число параметров, определяющих состояние системы, будет равно $n +$ число независимых концентраций, т. е. $n + \Phi(K - 1)$, так как концентрация какого-либо компонента в данной фазе будет определена, если задана концентрация остальных компонентов. Число уравнений (V, 46), характеризующих равновесное распределение каждого компонента между различными фазами, для каждого компонента будет равно числу границ фаз, т. е. $\Phi - 1$, а всего $K(\Phi - 1)$. Эти уравнения, связывая между собой химические потенциалы, уменьшают число независимых величин, характеризующих систему, на $K(\Phi - 1)$ величин.

Число параметров фаз системы, находящейся в равновесии, которым можно придавать произвольные значения в том интервале, в котором число фаз не изменяется, называется *вариантностью* системы или *числом термодинамических степеней свободы системы* (f); оно будет равно $n + \Phi(K - 1) - K(\Phi - 1)$, т. е.

$$f = K - \Phi + n \quad \text{или} \quad f = R - q - \Phi + n. \quad (\text{V, 47})$$

Уравнение (V, 47) называют *правилом фаз Гиббса*, хотя его следовало бы назвать *законом равновесия фаз*, так как под правилом подразумевается приближенная и частная закономерность, здесь же речь идет о совершенно точной и общей зависимости.

По числу степеней свободы системы делятся на *безвариантные* ($f = 0$), *одновариантные* ($f = 1$), *двухвариантные* ($f = 2$) и т. д. В безвариантных системах сохранение равновесия требует неизменности всех параметров; в одновариантных системах равновесие определяется одним параметром; двухвариантными считаются те системы, состояние равновесия которых определяется, если даны значения двух каких-либо параметров, и т. д.

При выводе правила фаз предполагалось, что все компоненты находятся во всех фазах. Однако если это условие и не соблюдается, то справедливость уравнения (V, 47) сохранится, так как число параметров и число уравнений уменьшится на одну и ту же величину.

Рассмотрим, например, систему, состоящую из соли и воды, при условии наличия в системе максимального числа фаз.

В этой двухкомпонентной системе будут: насыщенный раствор, пар, лед и твердая соль. Поскольку оба компонента находятся не во всех фазах, следовало бы подсчет числа независимых переменных и числа уравнений произвести для каждого компонента в отдельности. Однако в данном случае это излишне — число параметров равно трем (давление и температура, равные во всех фазах, и концентрация насыщенного раствора). Число уравнений (V, 46) также равно трем:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^T = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{раств.}}, \quad \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{раств.}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^T \quad \text{и} \quad \mu_{\text{соль}}^T = \mu_{\text{соль}}^{\text{раств.}}$$

(равенство $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^T = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^T$ излишне, так как является следствием первых двух). Следовательно, $f = 3 - 3 = 0$, т. е. сосуществование четырех фаз в двухкомпонентной системе может иметь место при единственных значениях температуры, давления и концентрации раствора. Этот результат можно получить и чисто формальным путем: $K = 2$, $\Phi = 4$, $n = 2(P, T)$ и по уравнению (V, 47) $f = 0$. Полученный результат означает, что достаточно изменить какой-либо параметр, чтобы равновесие нарушилось и по крайней мере одна из фаз исчезла.

Таким образом, при выводе уравнения (V, 47) нет необходимости предполагать, что каждый компонент хотя бы в ничтожно малом количестве присутствует в каждой фазе. Более того, такое предположение неверно по существу: для очень малых количеств вещества понятие концентрации может утратить свой смысл.

Обычно рассматривают системы, находящиеся под влиянием двух факторов интенсивности P и T ; для таких систем уравнение (V, 47) примет вид

$$f = R - q - \Phi + 2 = K - \Phi + 2, \quad (\text{V, 48})$$

а при постоянстве P (или T) *условная вариантность* будет равна

$$f_{\text{усл.}} = \bar{R} - q - \bar{\Phi} + 1 = \bar{K} - \bar{\Phi} + 1. \quad (\text{V, 49})$$

В заключение проиллюстрируем правило фаз на нескольких примерах:

1) Так как $f \geq 0$, то $\Phi \leq K + 2$. Поэтому, например, невозможно подобрать такие значения P и T , при которых сосуществовали бы сера ромбическая, моноклиническая, жидкая и парообразная. По тем же соображениям исключено сосуществование пяти фаз в двухкомпонентной системе.

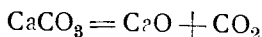
2) Если никаких ограничений не наложено, то $q = 0$. Так, в системе $\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{H}_2\text{O}(\text{г})$

$$f = 1 - 2 + 2 = 1.$$

Значит, каждой температуре отвечает единственное значение давления насыщенного пара; поэтому при фиксированной температуре давление

насыщенного пара постоянно, т. е. не зависит от объема. Если изменить только один из параметров, т. е. P (при $T = \text{const}$) или T (при $P = \text{const}$), то равновесие нарушится, так как исчезнет одна из фаз. Это приведет к увеличению числа степеней свободы на единицу, т. е. создастся возможность менять одновременно P и T независимо друг от друга.

3) Если в системе протекают химические реакции, то величина q равна числу независимых уравнений реакции. Так, в системе



$$q = 1 \quad \text{и} \quad f = 3 - 1 - 3 + 2 = 1.$$

Значит, равновесие при диссоциации CaCO_3 определяется одним параметром, а именно температурой. Иначе говоря, для каждой температуры существует единственное значение давления CO_2 .

4) Если химическое взаимодействие не происходит, но фазы имеют тождественный состав, то появится

$$q = R - 1$$

дополнительных связей [по числу равенств $N'_i = N''_i$, записанных для $(R - 1)$ веществ]. Поэтому уравнение (V, 47) превращается в уравнение $f = 1 - \Phi + n$, т. е. независимо от числа веществ система будет вести себя как однокомпонентная. В качестве примера можно привести систему жидкость — пар, в которой состав фаз совпадает (см. гл. X).

5) Рассмотрим случай, когда имеют место оба ограничения. Так, система $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$ при внешнем сходстве с предыдущей ($\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$) отличается тождественным составом фаз: в твердой и газообразной фазах соотношение между NH_3 и HCl равно 1:1. Поэтому $f = 1$.

Если бы в газообразной фазе был избыток NH_3 или HCl (в результате предварительного введения в систему или частичного удаления из нее в процессе разложения одного из продуктов диссоциации), то состав фаз стал бы различным, а система — двухкомпонентной. Вследствие различной растворимости HCl и NH_3 в жидкости такой же результат получится и при диссоциации расплавленного хлористого аммония (здесь различие в составе фаз будет незначительным вследствие почти одинаковой растворимости обоих газов в NH_4Cl).

Таким образом, в первом случае давление диссоциации хлористого аммония определяется только температурой системы, во втором же случае оно зависит, кроме того, от давления HCl и NH_3 и от количества испарившегося NH_4Cl . Поэтому введение NH_3 или HCl или же изменение соотношения $\text{NH}_3:\text{HCl}$ при условии неизменности температуры вызывает изменение давления диссоциации хлористого аммония.

Разумеется, если взять смесь NH_4Cl , NH_3 и HCl при очень низкой температуре, оба ограничения отпали бы и

$$f = 3 - 3 + 2 = 2,$$

т. е. создалась бы возможность несогласованного изменения (в определенных пределах) давления и температуры без каких-либо существенных изменений в системе.

6. ПРИНЦИП СМЕЩЕНИЯ РАВНОВЕСИЙ

В заключение настоящей главы необходимо напомнить следующее положение.

Если система находится в состоянии равновесия, то при действии на нее сил, вызывающих нарушение равновесия, система переходит в такое состояние, в котором эффект внешнего воздействия ослабляется.

Это положение, называемое *принципом смещения равновесий* или *принципом Ле-Шателье* (1884), отражает тот факт, что система, в которой наступило истинное (незаторможенное) равновесие, находится в самом естественном своем состоянии; изобарный потенциал (при P , $T = \text{const}$) в ней уже не может уменьшаться.

Внешнее воздействие в подавляющем большинстве случаев может осуществляться путем подведения (или отбора) энергии в форме теплоты, сжатия (или расширения) системы, добавления (отбора) тех или иных веществ. Эффектами воздействия будут соответственно изменения температуры, давления и концентрации. Так, при нагревании равновесной системы в ней возникают изменения, связанные с поглощением теплоты; наоборот, понижение температуры вызывает процессы, сопровождающиеся выделением теплоты. При увеличении давления на систему в ней возникают изменения, вызывающие уменьшение объема системы; наоборот, уменьшение давления вызывает процессы, связанные с увеличением объема системы.

Опуская обоснование принципа смещения равновесия, который выводится из второго начала термодинамики*, отметим, что он указывает лишь на направление изменения в равновесной системе. В этом отношении рассматриваемый принцип уступает второму началу и вытекающим из него следствиям, которые позволяют указать не только характер, но и величину изменения. Однако принцип смещения равновесий имеет то преимущество, что дает возможность сразу указать направление изменения без каких-либо дополнительных, иной раз весьма многочисленных данных.

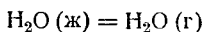
Таким образом, если правило фаз позволяет решить вопрос, сколько и какими параметрами определяется состояние равновесия, а конкретные условия задачи дают возможность выбрать эти параметры,

* См., например, [A-5] и [A-10].

то принцип смещения равновесия решает вопрос о том, как нарушается равновесие под влиянием внешнего воздействия. Остается выяснить, насколько сдвинется равновесие в связи с определенным изменением какого-либо параметра.

Решению этой задачи в применении к различным конкретным случаям посвящена большая часть дальнейшего изложения.

Пример 5. В какую сторону сместится равновесие в системе



1) с изменением температуры, 2) с изменением давления?

Решение. 1. Повышение температуры должно вызвать процесс, протекающий с поглощением теплоты, т. е. парообразование. Восстановление нарушенного равновесия можно осуществить либо понижением температуры до первоначального значения, либо изменением давления. При этом, так как молярный объем жидкости меньше молярного объема пара, необходимо увеличивать давление до тех пор, пока оно не станет равным давлению насыщенного пара при повышенной температуре. Другими словами, с ростом температуры давление насыщенного пара увеличивается.

2. Повышение давления должно вызвать процесс, связанный с уменьшением объема, т. е. конденсацию пара. Для восстановления нарушенного равновесия надо либо понизить давление до первоначального, либо повысить температуру до значения, отвечающего температуре кипения под повышенным давлением. Другими словами, с ростом давления температура кипения возрастает.

Пример 6. Каким образом изменяется: 1) температура жидкости с увеличением ее поверхности; 2) э. д. с. элемента с возрастанием температуры?

Решение. 1. При увеличении поверхности жидкости ее температура понижается, так как при нагревании поверхностное натяжение уменьшается.

2. Если протекание реакции в гальваническом элементе связано с его нагреванием, то с ростом температуры э. д. с. элемента уменьшается; если же при прохождении тока элемент охлаждается, то э. д. с. будет расти.

Глава VI

ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ ГОМОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

1. ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

Идеальный газ характеризуется отсутствием межмолекулярных сил и исчезающе малым объемом молекул по сравнению с объемом, занимаемым газом. Состояние идеального газа является предельным гипотетическим состоянием всех тел при достаточно низких давлениях и достаточно высоких температурах.

Из определения следует, что идеальный газ обладает только кинетической энергией, которая не зависит от объема. Это было установлено опытным путем: расширение воздуха при выпуске его из сосуда, где он содержался под давлением, в пустой сосуд не вызвало изменения температуры воды, в которую были погружены оба сосуда; поэтому $Q=0$. Работа также равна нулю, так как объем системы, за границы которой мы принимаем стенки, ограничивающие общий объем сосудов, остается неизменным. (Конечно, нельзя считать, что $A=0$ на том основании, что расширяющийся газ не преодолевает какого-либо противодействия, так как пустота будет лишь в первый момент после открытия вентиля на трубке, соединяющей оба сосуда.)

Таким образом, в соответствии с уравнением $\delta Q = dU + PdV$ (II, 5)

$$\Delta U_T = 0 \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0, \quad (\text{VI}, 1)$$

т. е. в случае идеального газа изотермический процесс является в то же время изоэнергетическим. Так как изотермическая работа, совершаемая при расширении какого-либо вещества против внешнего давления $(PdV)_T$, соответствует одновременно происходящей работе против молекулярных сил сцепления $(\partial U/\partial V)_T dV$, — где фактор интенсивности $(\partial U/\partial V)_T$ по аналогии с величиной P может быть назван *внутренним давлением*, — то уравнение (VI, 1) выражает также, что внутреннее давление идеального газа равно нулю.

При $T = \text{const}$ изменение V вызывает изменение P ; поэтому не только $(\partial U/\partial V)_T = 0$, но и $(\partial U/\partial P)_T = 0$. Следовательно, *энергия идеального газа зависит только от температуры* (закон Джоуля, 1844), т. е.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \frac{dU}{dT}.$$

Поэтому для идеального газа уравнение $dU = C_V dT$ (III, 9) справедливо не только при изохорном, но и при любом процессе, при котором давление и объем подвергаются произвольным изменениям.

Рассмотрим, как конкретизируются общие термодинамические соотношения в применении к идеальному газу.

Разделив уравнение $dU = TdS - PdV$ (IV, 16) на dV (при $T = \text{const}$) и пользуясь равенством $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$ (IV, 18), получаем уравнение

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P,$$

которое в сочетании с уравнением (VI, 1) дает

$$\left(\frac{P_2}{P_1}\right)_V = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)_V. \quad (\text{VI}, 2)$$

Очевидно, что и

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0, \quad (\text{VI}, 3)$$

и уравнение $(\partial H/\partial P)_T = -T(\partial V/\partial T)_P + V$ (IV, 23) переходит в

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)_P = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)_P. \quad (\text{VI}, 4)$$

Уравнения (VI, 2), и (VI, 4) выражают законы Гей-Люссака (1802).

Из сопоставления уравнений (VI, 1), (VI, 3) с уравнением $H = U + PV$ (II, 10) следует, что величина PV зависит только от температуры; поэтому при данной температуре

$$(PV)_T = \text{const}. \quad (\text{VI}, 5)$$

Уравнение (VI, 5), выражает закон Бойля (1662) — Мариотта (1676).

Уравнения (VI, 2), (VI, 4) и (VI, 5) могут быть объединены в уравнение

$$PV = \text{const} \cdot T. \quad (\text{VI}, 6)$$

Так как P и T являются фактором интенсивности, а V — фактором емкости, то постоянная в уравнении (VI, 6) должна быть пропорциональна массе газа, т. е. числу молей. Поэтому для 1 моля

$$PV = RT, \quad (\text{VI}, 7)$$

где R — универсальная газовая постоянная, потому что в силу закона Авогадро (1811) она не зависит от химической природы газа.

В дальнейшем уравнение состояния идеального газа (VI, 7) будем называть *уравнением Менделеева—Клапейрона**. Газовая постоянная R ,

* Уравнение (VI, 7) было известно под названием уравнения Клапейрона. Однако, как установил В. А. Киреев, Клапейрон ввел уравнение для общего количества газа, содержащее поэтому индивидуальные постоянные, которые зависят от количества и вида газа, а уравнение (VI, 7), относящееся к одному молю, вывел Д. И. Менделеев в 1874 г.

как легко видеть из уравнения (VI, 7), численно равна работе расширения 1 моля идеального газа при обратимом изобарном нагревании его на 1°.

Сочетание уравнений $\delta Q = dU + P dV$ (II, 5), $dU = C_V dT$ (III, 9), (VI, 1) и (VI, 7) дает

$$\delta Q = C_V dT + RT d \ln V. \quad (\text{VI}, 8)$$

В соответствии с уравнением (VI, 4) при $P = \text{const}$ связь между V и T линейная; значит, правая часть уравнения $(\partial C_P / \partial P)_T = -T (\partial^2 V / \partial T^2)_P$ (IV, 24) равна нулю, т. е. C_P не зависит от P . Аналогично можно показать, что C_V не зависит от V . Следовательно, C_P и C_V являются функциями лишь температуры.

Из уравнений $C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ (III, 11), (VI, 1) и (VI, 7) найдем, что

$$C_P - C_V = R. \quad (\text{VI}, 9)$$

Если пренебречь объемом твердых и жидких веществ, то уравнение $Q_P - Q_V = P \Delta V$ (III, 1) переходит в

$$Q_P = Q_V + \Delta n RT, \quad (\text{VI}, 10)$$

где Δn — изменение числа молей газообразных реагентов. В этой записи уравнением (III, 1) обычно и пользуются.

Смеси идеальных газов *

В промышленности часто применяются смеси газов, находящиеся под столь небольшим давлением, что взаимодействием между их молекулами можно пренебречь (исключая химическое взаимодействие), т. е. считать, что компоненты смеси ведут себя независимо друг от друга. Такие смеси называются *идеальными*. К ним можно отнести газовые смеси ряда химических производств, дымовые и колошниковые газы, воздух, отработанные газы двигателей внутреннего сгорания и многие другие газовые смеси.

Смеси идеальных газов характеризуются аддитивностью парциальных давлений и парциальных объемов.

Парциальным давлением компонента газовой смеси называется то давление, которое оказывал бы газ, входящий в газовую смесь, если бы из нее были удалены остальные газы при условии сохранения первоначальных объема и температуры. Под парциальным объемом подразумевается объем, который имел бы газ, входящий в газовую смесь, если бы из нее были удалены остальные

* Хотя этот раздел относится к многокомпонентным системам, однако некоторые свойства газовых смесей целесообразно рассмотреть в настоящей главе, так как они непосредственно вытекают из свойств чистых газов.

газы при условии сохранения первоначальных давления и температуры*.

Аддитивность парциальных давлений выражается законом Дальтона (1805)

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots, \quad (\text{VI}, 11)$$

где P — общее давление;

$P_1, P_2, P_3, \dots$ — парциальные давления соответствующих компонентов.

Аддитивность объемов находит свое выражение в законе Амага (1893)

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots, \quad (\text{VI}, 12)$$

где V — общий объем смеси;

$V_1, V_2, V_3, \dots$ — парциальные объемы соответствующих компонентов.

Каждый из компонентов смеси идеальных газов подчиняется уравнению Менделеева — Клапейрона. Поэтому, подставляя в уравнение (VI, 11) значение

$$P_i = \frac{n_i R T}{V},$$

получим уравнение состояния смеси идеальных газов

$$P = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \frac{RT}{V} \quad (\text{VI}, 13)$$

и

$$P_i = P N_i, \quad (\text{VI}, 14)$$

т. е. парциальное давление компонента смеси идеальных газов равно общему давлению, умноженному на его мольную долю.

Сочетая уравнение (VI, 7) с уравнением (VI, 12), аналогичным путем получим

$$V = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \frac{RT}{P}, \quad (\text{VI}, 15)$$

откуда

$$V_i = V N_i, \quad (\text{VI}, 16)$$

т. е. парциальный объем компонента смеси идеальных газов равен общему объему, умноженному на мольную долю этого компонента в смеси.

Аддитивность свойств смеси идеальных газов распространяется на теплоемкость и на энтальпию компонентов; они равны соответственно теплоемкости и энтальпии чистых компонентов и зависят только от температуры. Образование смеси идеальных газов из чистых веществ, находящихся при одной и той же

* Понятия „парциальное давление“ и „парциальный объем“ можно иллюстрировать следующим путем. Представим, что из смеси при $T, V = \text{const}$ изъятые все газы, кроме одного. Тогда давление в системе станет равным парциальному давлению оставшегося газа. Если этот газ затем изотермически сжать, то объем, который получится при достижении общего (первоначального) давления, будет равным его парциальному объему.

температуре, не сопровождается каким-либо тепловым эффектом; при этом равенство исходных давлений не является необходимым условием, ибо для идеальных газов H не зависит от P .

Тепловой эффект при образовании смеси равен нулю, а объем смеси, согласно уравнению (VI, 12), равен сумме объемов компонентов. Отсюда и из уравнения $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ (II, 11) следует, что энергия смеси аддитивно складывается из энергий компонентов. Это позволяет записать уравнение $dU = TdS - PdV$ (IV, 16) в виде

$$dS = \frac{\sum dU_i + \sum P_i dV}{T}.$$

Так как вместе с этим

$$dS_i = \frac{dU_i + P_i dV}{T},$$

то

$$dS = \sum dS_i \text{ или } S = \sum N_i S_i$$

(константа интегрирования последнего уравнения равна нулю). Из уравнения $(\partial S / \partial P)_T = -(\partial V / \partial T)_P$ (IV, 19) следует, что

$$S_i = S_i^0 - R \ln P_i, \quad (\text{VI, 17})$$

где S_i^0 — молярная энтропия компонента, взятого в чистом состоянии при данной температуре и при $P_i = 1$.

В связи с уравнением $(\partial S / \partial V)_T = -(\partial P / \partial T)_V$ (IV, 18) получим

$$S_i = S_i^0 + R \ln V_i, \quad (\text{VI, 18})$$

где S_i^0 — молярная энтропия компонента, взятого в чистом состоянии при данной температуре и при $V_i = 1$.

Таким образом, для вычисления энтропии компонента смеси идеальных газов можно пользоваться уравнением (IV, 19) или (IV, 18), только P надо заменить на P_i , V на V_i , S на S_i и n на n_i .

Следует иметь в виду, что $S \neq \sum N_i S_i^0$. Разность $S - \sum N_i S_i^0$ будет равна изменению энтропии при смешении газов (ΔS при диффузии каждого компонента от V_i до $\sum V_i$). Последняя величина не зависит от степени различия газов и определяется только их концентрацией; изменение же энтропии при смешении двух порций одного газа будет равно нулю (*парадокс Гиббса*).

Пример 1. 1. Найти с помощью уравнений (VI, 7), (VI, 8) и (VI, 9) уравнение адиабаты для идеального газа. 2. Каким образом следует расположить друг относительно друга в координатах $P - V$ кривые, изображающие адиабатный и изотермический процессы?

Решение. 1. Для адиабатного процесса уравнение (VI, 8) примет вид $Rd \ln V = -C_V d \ln T$ или после интегрирования $TV^{R/C_V} = \text{const}$, откуда в соответствии с уравнениями (VI, 7) и (VI, 9) получаем

$$PV^k = \text{const},$$

где показатель адиабаты

$$k = C_P / C_V.$$

Найденное уравнение не является строгим даже для идеального газа, так как при его выводе интегрирование производилось в предположении, что $k = \text{const}$, хотя в широком интервале температур $k = 1 + \frac{R}{C_V}$ уменьшается с температурой.

2. Адиабатное расширение, в отличие от изотермического, сопровождается охлаждением; наоборот, адиабатное сжатие — нагреванием*. Поэтому адиабата расширения в системе координат $P-V$ лежит ниже изотермы расширения; наоборот, адиабата сжатия — выше изотермы. Другими словами, адиабаты расположены круче изотерм. [Это непосредственно следует и из сопоставления уравнений (VI, 5) ($T = \text{const}$) и $PV^k = \text{const}$ ($\delta Q = 0$).] Поэтому, если требуется расширить или сжать газ от заданного начального до заданного конечного объема, процесс выгоднее вести по изотерме, а не по адиабате, хотя при изотермическом процессе энергия газа не высвобождается для превращения ее в работу и газ является лишь посредником при превращении подводимой извне теплоты в работу расширения.

Пример 2. В резервуаре, заполненном водородом, давление которого поддерживается постоянным, находится палладиевый сосуд, содержащий азот. Сосуд соединен с манометром. Известно, что палладий проницаем для водорода и непроницаем для азота. Что произойдет при нагревании палладиевого сосуда?

Решение. При нагревании в палладиевый сосуд будет диффундировать водород до тех пор, пока давление водорода внутри сосуда не сравняется с давлением вне его; поэтому манометр покажет суммарное давление.

Пример 3. Газ, состоящий из 5,5% CO_2 , 35,7% CO , 36,2% H_2 и 22,6% N_2 (по объему), поступает в сатурационную башню, в которой он насыщается водяным паром, после чего покидает ее при $t = 90$ и $P = 760$ мм рт. ст. Вычислить объем и состав уходящего газа и вес воды, уносимой на каждые 100 м³ газа, поступающего на сатурацию, если относительная влажность его равна 0,85.

Решение. В 100 м³ газа содержится $\frac{0,055 \cdot 10^5}{22,410} = 246$ моля CO_2 , 1592 моля CO , 1615 молей H_2 и 1008 молей N_2 , т. е. всего 4461 моль. При $t = 90$ $P_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 526$ мм рт. ст. ([Г-6], 5, 364). Поэтому в выходящем газе $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,85 \cdot 526 = 447$ мм рт. ст. и, в соответствии с уравнением (VI, 11), $P_{\text{газа}} = 760 - 447 = 313$ мм рт. ст. Следовательно, на каждый 1 м³ газа приходится

$$\frac{447}{313} = 1,428 \text{ м}^3 \text{ или } \frac{1,428 \cdot 4461 \cdot 18}{100 \cdot 1000} = 1,147 \text{ кг пара.}$$

Объем смеси после насыщения равен $100 + 142,8 = 242,8$ м³, и выходящий газ будет иметь состав: $\frac{5,5 \cdot 100}{242,8} = 2,3\%$ CO_2 , 14,7% CO , 14,9% H_2 , 9,3% N_2 и 58,8% H_2O .

Пример 4. В объеме $V = 0,155$ м³ при $t = 30$ находятся ийтрозные газы, состоящие из 132 г NO , 115 г O_2 , 980 г N_2 и 125 г H_2O . Найти парциальные давления компонентов смеси.

Решение. Общее число молей

$$\sum n_i = \frac{132}{30} + \frac{115}{32} + \frac{980}{28} + \frac{125}{18} = 50.$$

* Отметим попутно, что изменение состояния идеального газа при постоянной температуре является примером процесса, когда при неизменной энтальпии (теплосодержании) «содержание теплоты» меняется (при расширении $Q > 0$, при сжатии $Q < 0$).

Состав в мольных процентах:

$$\frac{132 \cdot 100}{30 \cdot 50} = 8,8\% \text{ NO}; 7,2\% \text{ O}_2; 70,1\% \text{ N}_2 \text{ и } 13,9\% \text{ H}_2\text{O}$$

По уравнению (VI, 13) общее давление

$$P = \frac{50 \cdot 82,06 \cdot 303,2}{0,155 \cdot 10^6} = 8,03$$

и парциальные давления

$$P_{\text{NO}} = P \cdot N_{\text{NO}} = 8,03 \cdot 0,088 = 0,706, P_{\text{O}_2} = 0,577,$$

$$P_{\text{N}_2} = 5,622 \text{ и } P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,115.$$

Пример 5. Вывести уравнение, выражающее изменение энтропии идеального газа как функцию двух переменных, принимая в качестве них поочередно P , V и T .

Решение. Сочетая уравнение $dS = \delta Q/T$ (IV, 6) с (VI, 8), после интегрирования получаем

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (\text{а})$$

Это уравнение в комбинации с уравнением (VI, 7) дает

$$\begin{aligned} \Delta S &= C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{RT_2/P_2}{RT_1/P_1} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} = \\ &= (C_V + R) \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2}, \end{aligned}$$

что в соответствии с уравнением (VI, 9) приводит к

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2}. \quad (\text{б})$$

Наконец, записав последнее уравнение в виде

$$\Delta S = C_P \ln \frac{P_2 V_2}{P_1 V_1} + R \ln \frac{P_1}{P_2} = C_P \ln \frac{P_2}{P_1} + C_P \ln \frac{V_2}{V_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1},$$

получаем в сочетании с уравнением (VI, 9)

$$\Delta S = C_V \ln \frac{P_2}{P_1} + C_P \ln \frac{V_2}{V_1}. \quad (\text{в})$$

Пример 6. Два сосуда одинаковой емкости отделены друг от друга краном; в одном находится 1 моль идеального газа; другой сосуд пустой. На основании результатов решения предыдущего примера найти ΔS в процессе, который последует вслед за открытием крана, и показать, что константа уравнения (IV, 26) равна постоянной Больцмана, т. е. отношению универсальной газовой постоянной к числу Авогадро.

Решение. Так как процесс изотермичен, то согласно уравнению (а) примера 5

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln 2.$$

С другой стороны, в соответствии с уравнением $S = \text{const} \ln \omega$ (IV, 26)

$$S_2 - S_1 = \text{const} \ln \omega_2 - \text{const} \ln \omega_1 = \text{const} \ln \frac{\omega_2}{\omega_1}$$

или в силу пропорциональности ω и математической вероятности $\omega_{\text{матем.}}$

$$S_2 - S_1 = \text{const} \ln \frac{(\omega_{\text{матем.}})_2}{(\omega_{\text{матем.}})_1}.$$

Так как математическая вероятность пребывания каждой молекулы в одном (любом) сосуде равна $1/2$, то вероятность нахождения всех молекул в одном сосуде, т. е. $(\omega_{\text{матем.}})_1$, равна $(1/2)^N$. Вероятность равного распределения молекул, т. е. $(\omega_{\text{матем.}})_2$, равна 1. Поэтому

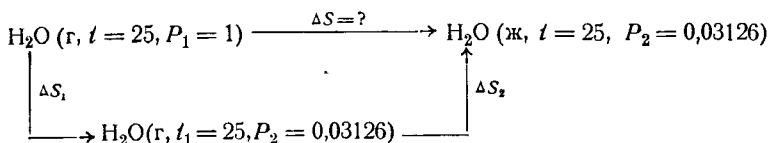
$$S_2 - S_1 = \text{const} \ln 2^N = \text{const} N \ln 2,$$

что при сопоставлении с ранее найденной величиной $S_2 - S_1 = R \ln 2$ дает

$$\text{const} = \frac{R}{N} = k.$$

Пример 7. Найти ΔS в процессе конденсации переохлажденного водяного пара, если $t = 25$ и $P = 1$. Необходимые для расчета данные заимствовать из [Г-6]. Допустить, что водяной пар является идеальным газом.

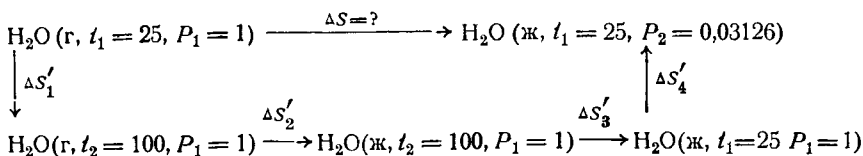
Решение. Так как пар переохлажден, то его конденсация будет процессом необратимым; поэтому, чтобы найти ΔS , конденсацию мысленно проводим обратимо. Для этого равновесно изотермически расширяем водяной пар от атмосферного давления (P_1) до давления насыщенного пара при $t = 25$ (P_2) и затем конденсируем его:



Применяя уравнения $(\partial S / \partial P)_T = -(\partial V / \partial T)_P$ (IV, 19), (VI, 7) и $\Delta S = Q/T$ (IV, 8), находим

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = -R \ln \frac{P_2}{P_1} + \frac{(\Delta H_{\text{конд.}})_{293}}{298,2} = \\ &= -4,575 \lg \frac{0,03126}{1} + \frac{-10480}{298,2} = 6,886 + (-35,144) = -28,258. \end{aligned}$$

Рассматриваемый процесс можно осуществить и другим косвенным обратимым путем: 1) нагреть водяной пар при $P_1 = 1$ от $t_1 = 25$ до $t_2 = 100$; 2) сконденсировать пар в воду; 3) охладить воду до $t = 25$ и, наконец, 4) снизить давление над водой от $P_1 = 1$ до $P_2 = 0,03126$:



Очевидно

$$\Delta S = \Delta S'_1 + \Delta S'_2 + \Delta S'_3 + \Delta S'_4$$

или в соответствии с уравнениями $(\partial S/\partial T)_P = C_P/T$ (IV, 21), (IV, 8) и (IV, 19)

$$\Delta S = \int_{298}^{373} (C_P)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}} \frac{dT}{T} + \frac{(\Delta H_{\text{конд.}})_{373}}{373,2} + \int_{373}^{298} (C_P)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}} \frac{dT}{T} + \int_1^{0,03126} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}} dP.$$

Так как расчет по этому пути должен дать результат, совпадающий с ранее найденным, то воспользуемся этим для нахождения какой-либо из величин, входящих в эту сумму. Вычислим, например, теплоту парообразования при $t_2 = 100$.

Ввиду того, что для H_2O (ж) при $t = 25$ $(\partial V/\partial T)_P = 0,004644$ ([Г-6], 5, 158), то, пренебрегая последним членом уравнения и подставляя в расчетное уравнение значение

$$(C_P)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}} = 8,22 + 0,15 \cdot 10^{-3} T + 1,34 \cdot 10^{-6} T^2$$

(табл. 5, стр. 59), получим

$$-28,258 = 1,897 + \frac{(\Delta H_{\text{конд.}})_{373}}{373,2} + (-4,049),$$

откуда

$$\Delta H_{\text{конд.}} = -9745, \text{ или } \Delta H_{\text{пар.}} = 9745,$$

что отличается от табличной величины [Д-6а] на 0,4%.

2. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНОГО ГАЗА

В 1749 г. М. В. Ломоносов в своей работе „Прибавление к мышлению об упругости воздуха“ * установил, „... что плотности воздуха при больших сжатиях не пропорциональны упругостям его“ и объяснял этот факт конечными размерами частиц. Однако после этого еще несколько десятилетий пропорциональность уменьшения объема увеличению давления считалась бесспорной. Лишь в конце XVIII в. было найдено, что некоторые газы сжимаются сильнее воздуха, а при повышении давления способны сжиматься. Превращение газов в жидкость явилось фактом, не предусмотренным теорией идеального газового состояния.

Анализ экспериментального материала показывает, что даже при нормальных условиях расчет по уравнению (VI, 7) для некоторых газов (например, для высших углеводородов) дает отклонение до 2—3%. При очень высоких давлениях ошибки становятся весьма значительными (при 500 атм до 600%) **. Поэтому широкое применение уравнения (VI, 7) объясняется не столько близостью реального состояния газов идеальному газовому состоянию, сколько простотой уравнения, а также отсутствием данных, необходимых для расчета по более точным уравнениям.

* В первой половине XVII в. единственным известным газом был воздух.

** Эти отклонения следует отличать от отклонений, обусловленных ассоциацией молекул (например, NO_2 в N_2O_4) и достигающих даже при незначительных давлениях иногда очень большой величины. В большинстве случаев эти отклонения могут быть учтены уравнением (VI, 7) (см. гл. XIII).

Задача описания свойств реального газа была бы решена при наличии уравнения состояния, которое давало бы одинаково точные результаты в любом интервале P и T . Однако термодинамика не может дать такого уравнения.

Единственное теоретически обоснованное уравнение для реальных газов — уравнение состояния со вторым вириальным коэффициентом

$$PV = RT \left(1 + \frac{B}{V} \right),$$

где

$$B = B_0 - \frac{a}{T^n} - \frac{b}{T^m},$$

выводится методом статистической механики. Это уравнение имеет большое теоретическое значение, но не представляет существенного практического интереса вследствие сложности определения B и правильности уравнения только при малых отклонениях от законов идеального газа.

В настоящее время известно более 150 уравнений состояния, предложенных различными исследователями*. Часть уравнений основывается на теоретических представлениях, но большинство было найдено в результате математической обработки экспериментальных данных. Многие эмпирические уравнения составлены для определенных веществ (большая часть для H_2O , а также для CO_2 , NH_3 и др.). Приведем некоторые уравнения состояния.

В 1871 г. Ван-дер-Ваальс предложил уравнение

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT, \quad (VI, 19)$$

которое характеризует не только изменения состояния газа, но и жидкости. Однако количественно это уравнение не всегда отвечает экспериментальным данным, которые лучше передаются не изотермами, а изобарами; кроме того, значения постоянных a и b в обычных условиях равны примерно половине значений, вычисленных из критических параметров. Для высоких давлений уравнение (VI, 19) непригодно.

Д. Бертело (1903) уточнил уравнение (VI, 19), предположив, что константа a в этом уравнении обратно пропорциональна температуре; полученному им уравнению чаще придают следующий вид:

$$PV = RT \left[1 + \frac{9PT_{кр.}}{128P_{кр.}} \left(1 - 6 \frac{T_{кр.}^2}{T^2} \right) \right], \quad (VI, 20)$$

где $T_{кр.}$ и $P_{кр.}$ — критические температура и давление (для некоторых веществ эти данные приведены в табл. 10, стр. 208). Это уравнение

* Учению об уравнении состояния реального газа посвящена монография М. П. Вукаловича и И. И. Новикова [Б-5], в которой можно найти сводку уравнений.

справедливо для сравнительно небольших давлений и широко применяется при необходимости введения поправок на неидеальность газа.

Практический интерес представляет уравнение Бигги — Бриджмена (1927)

$$PV^2 = RT \left[V + B_0 \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] \left(1 - \frac{c}{VT^3} \right) - A_0 \left(1 - \frac{a}{V} \right), \quad (\text{VI}, 21)$$

константы которого для ряда газов приведены в табл. 7. Это уравнение иногда записывают так:

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{\beta}{V^2} + \frac{\gamma}{V^3} + \frac{\delta}{V^4}, \quad (\text{VI}, 22)$$

где

$$\begin{aligned} \beta &= RTB_0 - A_0 - \frac{Rc}{T^2}, \\ \gamma &= -RTB_0b + A_0a - \frac{RB_0c}{T^2}, \\ \delta &= \frac{RB_0bc}{T^2}. \end{aligned}$$

Уравнение (VI, 21) достаточно хорошо передает сжимаемость газов и поэтому им можно пользоваться для вычислений значений P — V — T в широком интервале P и T .

При очень высоких P и T $\left[\left(\frac{P}{P_{\text{кр.}}} \right), \frac{T}{T_{\text{кр.}}} \right] \geq 3$ сжимаемость газов может быть выражена с помощью простого уравнения

$$PV = A + BP + CT, \quad (\text{VI}, 23)$$

отвечающего линейности изотерм $PV = \varphi(P)$ (см. рис. 22, стр. 152) и изобар $PV = \varphi(T)$. Уравнение (VI, 23), предложенное А. М. Розеном*, было проверено им на шести газах; отклонение от экспериментальных данных составило 0,15—2,20%.

Ниже указаны значения PV/RT для азота при 0° и 1000 атм, вычисленные по различным уравнениям (наблюдаемое значение $PV/RT = 2,0685$).

Уравнение	(VI, 7)	(VI, 19)	(VI, 20)	(VI, 21)	(VI, 23)
PV/RT	1,000	2,442	1,650	2,010	2,045

Хотя эти результаты показывают допустимость применения некоторых из этих уравнений, однако они не могут привести к каким-либо общим заключениям, так как относятся к одному газу, взятому в одном случайно выбранном состоянии.

Вести расчет по любому из уравнений следует с осторожностью, так как для каждого газа существует определенный и притом весьма неодинаковый интервал P и T , за пределами которого данное уравнение может привести к значительным ошибкам. Так, например, уравнение (VI, 21) по указанию его авторов дает хорошее совпадение с экспериментом (отклонение в пределах 0,16—0,18%) лишь до давления в 100 атм.

* Хим. пром., № 9, 10 (1945); Журн. физ. хим., 20, 333 (1946).

Таблица 7

Константы уравнения состояния (VI, 21) для некоторых газов *

Газ	A,	$a \cdot 10^3$	$B_0 \cdot 10^3$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-4}$	Интервал температур, °C		Максимум давления, атм	Минимальный объем, мл/моль
						от	до		
Ar	1,2907	23,28	39,31	0,0	5,99	-150	400	114	167
He	0,0216	59,84	14,00	0,0	0,0040	-252	400	102	100
Kr	2,4230	28,65	52,61	0	14,89				
Ne	0,2125	21,96	20,60	0,0	0,101	-217	400	106	118
H ₂	0,1975	-5,06	20,96	-43,59	0,0504	-244	200	103	100
H ₂ **	0,12404	56,18	20,22	-7,22	2,00	-70	300	1000	65
H ₂ ***	0,12404	56,18	17,50	-19,68	2,00	-70	300	1000	37
N ₂	1,3445	26,17	50,46	-6,91	4,20	-149	400	134	182
O ₂	1,4911	25,62	46,24	4,208	4,80	-117	100	103	111
NH ₃	2,3930	170,31	34,15	191,12	476,87	-35	325	130	340
CO	1,3445	26,17	50,46	-6,91	42,00				
CO ₂	5,0065	71,32	104,76	72,35	66,00	0	100	111	182
CF ₃ Cl	23,7	305	590	622	0	30	126	18,5	1,430
CH ₄ , метан	2,2769	18,55	55,87	-15,87	12,83	0	200	243	167
C ₂ H ₄ , этилен	6,1520	49,64	121,56	35,97	22,68	0	200	286	125
C ₃ H ₆ , этан	5,8800	58,61	94,00	19,15	90,00	25	250	193	200
C ₃ H ₈ , пропан	11,9200	73,21	181,00	42,93	120,00	97	275	305	100
C ₄ H ₈ , изо-бутилен	16,9600	108,60	242,00	87,50	250,00	150	250	250	111
C ₄ H ₁₀ , бутан	17,7940	121,61	246,20	94,23	350,00	150	300	418	280
C ₅ H ₁₂ , неопентан	23,3300	151,74	335,60	133,58	400				
C ₆ H ₁₄ , гектан	54,520	200,66	708,16	191,79	400,001				
C ₇ H ₁₆ , гептан	33,309	92,46	603,62	99,29	32,03	275	350	315	200
CH ₃ O, метанол	3,000	21,36	25,03	-15,16	16,00				
N ₂ + 3H ₂ **	3,489	28,56	21,42	-30,58	16,00				
N ₂ + 3H ₂ ***	1,3012	19,31	46,11	-11,01	4,34	-145	200	177	125
Воздух									

* При расчете констант объем газа выражен в литрах.

** Ниже критической плотности.

*** Выше критической плотности.

Чем бо́льшая точность требуется от уравнений состояния, тем они, как правило, сложнее и менее удобны для практического применения. Примером подобного уравнения может служить уравнение

$$PV = RT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^4} + \frac{E}{V^6} + \frac{F}{V^8} \right).$$

Оно содержит 25 констант, так как каждый из коэффициентов уравнения, в свою очередь, выражается многочленом вида

$$B = b_1 + \frac{b_2}{T} + \frac{b_3}{T^2} + \frac{b_4}{T^4} + \frac{b_5}{T^6}.$$

Хотя любое из уравнений состояния является интерполяционным, т. е. им можно пользоваться в том интервале температур и давлений, для которых оно рекомендуется, но даже и наиболее надежные уравнения не всегда оказываются достаточно точными для вычисления различных свойств газа. Например, уравнение (VI, 21) не может считаться удовлетворительным для расчета $C_p = \varphi(P)$, потому что величина $(\partial^2 V / \partial T^2)_P$ может значительно отличаться от истинного значения этой производной. Уравнение (VI, 23) не передает вторых производных, так как из него следует, что $(\partial^2 V / \partial T^2)_P = 0$.

Пример 8. Найти с помощью уравнения (VI, 19) объем хранилища для углекислоты, в котором должен содержаться 1 кг-моль газа при $P = 50$ и $t = 100$, если постоянные a и b равны соответственно $3,604 \cdot 10^6$ и 42,8.

Решение. Расчет проще всего осуществить методом подбора. Для ориентировки воспользуемся уравнением (VI, 7):

$$V = \frac{82,06 \cdot 373,2}{50} = 612,5.$$

Подставляя найденное значение V в уравнение (VI, 19), получим $P = 44,2$, что значительно ниже заданного давления. Задаваясь меньшими значениями V , найдем, что $P = 50$ при $V \approx 530$. Следовательно, объем хранилища должен быть равным

$$V = \frac{530 \cdot 1000}{1000} = 530 \text{ л.}$$

Так как экспериментальное значение $V = 513$ л, то фактическое давление в хранилище будет несколько меньше заданного.

Смеси реальных газов *

Разнообразие составов газовых смесей, а также интервалы температур и давлений, применяемые в промышленности, столь велики, что получить исчерпывающие данные по зависимости $P - V - T - N$ невозможно даже для технически наиболее важных смесей. Поэтому большое значение приобретает предсказание $P - V - T - N$ -соотношений для смесей, в частности по данным $P - V - T$ для соответствующих чистых газов.

* См. подстрочное примечание на стр. 126.

Уравнения (VI, 14) и (VI, 16) для сильно сжатых смесей несовместимы и неверны. Реальные газы не могут одновременно подчиняться уравнению (VI, 14) и (VI, 16), так как эти уравнения становятся независимыми друг от друга. Так, например, смесь $\text{Ag}-\text{C}_2\text{H}_4$ удовлетворительно подчиняется уравнению (VI, 14), в то время как свойства азото-водородной смеси хорошо передаются уравнением (VI, 16). Следует отметить, что уравнение (VI, 12) чаще оправдывается на опыте, чем уравнение (VI, 11).

Если сочетание уравнения (VI, 14) с (VI, 17) приводит для сильно сжатых газов к неудовлетворительным результатам, то сжимаемость смеси, в соответствии с уравнением (VI, 11), можно найти сочетанием этого последнего с различными уравнениями состояния чистых газов по уравнению

$$P = \sum \varphi_i(T, V, N_i),$$

где $\varphi_i(T, V, N_i)$ равна величине давления, которым обладал бы компонент, подчиняющийся данному уравнению состояния при температуре и молярном объеме смеси.

Так, считая возможным применить уравнение (VI, 19), получим

$$P = RT \sum \frac{N_i}{V - N_i b_i} - \frac{1}{V^2} \sum a_i N_i^2. \quad (\text{VI, 24})$$

Аналогичные уравнения могут быть найдены сочетанием уравнения (VI, 11) с (VI, 20), (VI, 21) и т. д. Рассмотренные уравнения не могут претендовать на большую точность вследствие неточности исходных уравнений, а также из-за того, что взаимодействие различных молекул не учитывалось.

Возможным способом расчета является также сочетание уравнения (VI, 12) с соответствующим уравнением состояния реального газа. В этом случае в уравнение

$$V = \sum N_i \varphi_i(P, T)$$

подставляют для каждого компонента значение $\varphi_i(P, T)$ из уравнения состояния чистого газа. Этот путь сложнее, потому что вычисление строится на подборе таких значений парциальных объемов компонентов, которые, удовлетворяя уравнению (VI, 12), в то же время при подстановке в выбранное уравнение состояния чистого газа давали бы совпадающие значения давления (это давление при заданном объеме смеси и будет искомой величиной).

Был предложен также ряд уравнений, основанных на специальных методах комбинирования констант уравнений чистых газов.

Так, Битти (1929), исходя из уравнения (VI, 21), предложил уравнение

$$P = \frac{RT}{V^2} \left(1 - \frac{c_m}{VT^3} \right) \left[V + (B_0)_m \left(1 - \frac{b_m}{V} \right) \right] - \frac{(A_0)_m}{V^2} \left(1 - \frac{a_m}{V} \right), \quad (\text{VI, 25})$$

коэффициенты которого равны

$$\left. \begin{aligned} (A_0)_m &= [\sum N_i V(\overline{A_0})_i]^2, \quad a_m = \sum N_i a_i, \quad (B_0)_m = \sum N_i (B_0)_i, \\ b_m &= \sum N_i b_i \quad \text{и} \quad c_m = \sum N_i c_i. \end{aligned} \right\} \quad (\text{VI}, 26)$$

Целесообразность применения уравнения (VI, 25) обусловлена прежде всего тем, что константы уравнения (VI, 21) известны для многих технически важных газов (см. табл. 7, стр. 135). Однако расчет требует много времени и достаточно надежен лишь до давлений порядка 300—500 атм.

Можно пользоваться также уравнением Бартлетта (1927)

$$P = P_1^0 N_1 + P_2^0 N_2 + \dots, \quad (\text{VI}, 27)$$

где P , P_1^0 , P_2^0 , ... взяты при одинаковой температуре и одном и том же мольном объеме, равном мольному объему смеси.

Это уравнение можно рассматривать как видоизменение уравнения (VI, 11); для смеси идеальных газов оба уравнения становятся тождественными.

И. Р. Кричевский и Я. С. Казарновский предложили уравнение состояния

$$P = P_1^0 N_1 + P_2^0 N_2 + \varphi(V, N_2),$$

где φ — функция, зависящая только от температуры. Эта функция, как было установлено, тем больше, чем больше разность $P_1^0 - P_2^0$, и переменна знака у $\varphi(V, N_2)$ совпадает с переменной знака у $P_1^0 - P_2^0$. Поэтому допустимо предположение, что эти величины пропорциональны друг другу (рис. 18), в связи с чем предыдущее уравнение принимает вид *

$$P = P_1^0 N_1 + P_2^0 N_2 + a N_1 N_2 (P_1^0 - P_2^0), \quad (\text{VI}, 28)$$

где P_1^0 и P_2^0 — давления чистых компонентов при мольных объемах, равных мольному объему газовой смеси;

a — характерная для данной смеси константа.

И. Р. Кричевский и В. П. Марков обобщили уравнение (VI, 28) для тройной смеси **::

$$\begin{aligned} P = & P_1^0 N_1 + P_2^0 N_2 + P_3^0 N_3 + a_{1,2} N_1 N_2 (P_1^0 - P_2^0) + \\ & + a_{2,3} N_2 N_3 (P_2^0 - P_3^0) + a_{1,3} N_1 N_3 (P_1^0 - P_3^0) \end{aligned} \quad (\text{VI}, 29)$$

где $a_{1,2}$, $a_{2,3}$ и $a_{1,3}$ — константы уравнений для соответствующих бинарных смесей.

Уравнение Кричевского — Казарновского отличается высокой точностью как при низких, так и при высоких давлениях. (Средняя

* Кричевский И. Р. и Казарновский Я. С., Журн. физ. хим., 13, 378 (1939).

** Журн. физ. хим., 14, 101 (1940); 15, 410 (1941).

ошибка расчета для изученных смесей составляет $\sim 0,5\%$. Расчет по нему требует немногих данных и значительно упрощается, если смесь не содержит полярных компонентов, так как в этом случае константа уравнения a не зависит от температуры (Я. С. Казарновский, 1940) *.

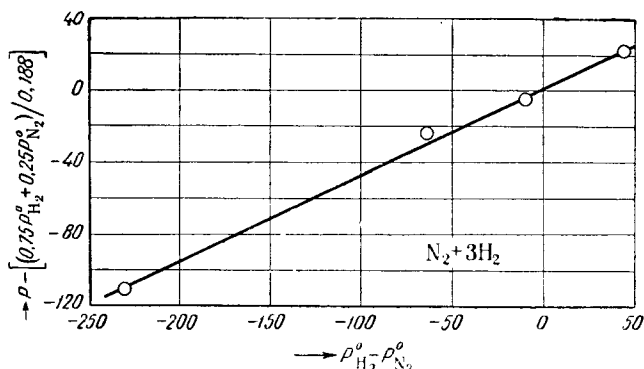


Рис. 18. Сжимаемость газовых смесей.

Проверка уравнения (VI, 28).
(См. пример 10).

Табл. 8 иллюстрирует относительную точность некоторых из рассмотренных уравнений для ряда газовых смесей.

Таблица 8

Сравнительная точность некоторых уравнений состояния для смесей
(Максимальные и средние ошибки в %)

Уравнение	Ar—C ₂ H ₄ $t=25$ $P=1 \div 125$		N ₂ —H ₂ $t=0 \div 300$ $P=1 \div 1000$		H ₂ —CO ₂ $t=0 \div 200$ $P=50 \div 500$		N ₂ —CO ₂ $t=0 \div 200$ $P=50 \div 500$	
	макс.	средн.	макс.	средн.	макс.	средн.	макс.	средн.
(VI, 14)	9,0	3,0	24,0	—	—	—	—	—
(VI, 16)	31,5	16,0	1,66	0,45	15,0	5,4*	—	—
(VI, 25)	—	—	9,0	3,4	—	—	—	—
(VI, 27)	10,6	6,0	7,87	1,16	19,5	6,5	9,4	2,15
(VI, 28)	1,62	0,40	2,06	0,65	2,2	0,80	2,6	1,18

Пример 9. Вычислить по уравнению (VI, 25) давление 1 моля смеси $H_2 + CO$ (2:1), если ее плотность при $t=25$ равна 0,01166.

* А. М. Розен (1941) и М. И. Темкин (1943) показали, что уравнение Кричевского — Казарновского может быть выведено, исходя из теоретически обоснованного уравнения состояния со вторым вириальным коэффициентом (стр. 133); М. И. Темкин показал также, что константа a , вообще говоря, зависит от температуры.

Решение. На основании данных табл. 7 (стр. 135) вычисляем по уравнению (VI, 26) коэффициенты:

$$\sqrt{(A_0)_m} = 0,667 \sqrt{0,12404} + 0,333 \sqrt{1,3445} = 0,621;$$

$$a_m = 0,667 \cdot 0,05618 + 0,333 \cdot 0,02617 = 0,04618;$$

$$(B_0)_m = 0,667 \cdot 0,02022 + 0,333 \cdot 0,05046 = 0,0303;$$

$$b_m = 0,667 \cdot (-0,00722) + 0,333 \cdot (-0,00691) = -0,007117$$

и

$$c_m = 0,667 \cdot 20\,000 + 0,333 \cdot 420\,000 = 153\,200.$$

Затем по уравнению (VI, 25) находим

$$P = \frac{0,08206 \cdot 298,2}{0,08576^2} \left(1 - \frac{153\,200}{0,08576 \cdot 298,2^3}\right) \times \\ \times \left[0,08576 + 0,0303 \left(1 - \frac{0,007117}{0,08576}\right)\right] - \frac{0,621}{0,08576^2} \left(1 - \frac{0,04618}{0,08576}\right) = 344,6,$$

что отличается от опытной величины (350 атм) на 1,5%. Расчет по уравнению (VI, 13) дал бы расхождение в 18,5%.

Пример 10. Ниже приводятся давления водорода, азота и 1:3-азото-водородной смеси при равных плотностях, рассчитанные по соответствующим коэффициентам сжимаемости:

p	0,00100	0,00100	0,00180	0,00180
t	-50	-100	0	100
$P_{H_2}^0$. .	214	367	567	782
$P_{N_2}^0$. .	170	377	631	1013
P	207	369	578	818

Найти уравнение (VI, 28) для 1:3-азото-водородной смеси и вычислить среднюю ошибку при указанных условиях, сопоставив результаты вычисления с расчетом по уравнению (VI, 27).

Решение. Пользуясь приведенными значениями давлений, вычисляем значения $\varphi(V, N_2)$ в уравнении (VI, 28), частные от деления которых на произведение молярных долей компонентов смеси наносим на график против разности $P_{H_2}^0 - P_{N_2}^0$ (рис. 18). Через полученные точки (и через начало координат) проводим прямую, угол наклона которой 0,47 равен константе уравнения (VI, 28). Таким путем получаем уравнение

$$P = P_{H_2}^0 N_{H_2} + P_{N_2}^0 N_{N_2} + 0,47 N_{H_2} N_{N_2} (P_{H_2}^0 - P_{N_2}^0),$$

удовлетворяющее азото-водородным смесям любого состава. Средняя ошибка вычисления меньше 0,2%.

Расчет по уравнению (VI, 27) дает среднюю ошибку в 1,4%.

3. ЛЕТУЧЕСТЬ

Практическое использование уравнений состояния связано с большими трудностями в вычислениях и отнимает много времени.

Например, изменение изобарного потенциала при изотермическом процессе в соответствии с уравнением $(\partial Z/\partial P)_T = V$ (VI, 25) будет

равно $\int_1^2 VdP$. Но для отыскания этого интеграла необходимо подставить в подинтегральное выражение зависимость V от P (или же P от V). Для идеального газа эта задача решается очень просто, так как в соответствии с уравнением Менделеева — Клапейрона

$$\Delta Z_T = RT \ln \frac{P_2}{P_1}. \quad (\text{VI}, 30)$$

Иначе обстоит дело с реальным газом, для которого отыскание интеграла $\int VdP$ в общем случае, т. е. при любых значениях P и T , невозможно.

Льюис (1901) для упрощения расчета предложил иной путь: он ввел некоторую функцию f от давления, названную *летучестью* или *фугитивностью*, подстановка которой вместо давления в уравнение (VI, 30) дает возможность применить последнее для реального газа.

Этот путь, являясь формальным, тем не менее приводит к решению задачи. Заменяя давление летучестью, мы сохраняем простую математическую форму, которую имеют термодинамические зависимости для идеального газа.

Таким образом, новая функция определяется уравнением

$$\left. \begin{aligned} \Delta Z_T &= RT \ln \frac{f_2}{f_1}, \text{ или } dZ_T = RT d \ln f \\ \text{или} \quad Z &= RT \ln f + \varphi(T), \text{ или } f = \varphi(T) e^{Z/RT}. \end{aligned} \right\} \quad (\text{VI}, 31)$$

Поэтому в соответствии с уравнением (V, 25)

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial P} \right)_T = \frac{V}{RT} \quad (\text{VI}, 32)$$

или

$$RT \ln \frac{f_2}{f_1} = \int_1^2 VdP. \quad (\text{VI}, 33)$$

Из уравнения (VI, 32) следует, что летучесть f при больших давлениях (и низких температурах) по величине сильно отличается от давления. Так, например, при $t=0$ и $P=1200$ $f_{\text{CO}}=2663$, при $t=0$ и $P=1000$ $f_{\text{NH}_3}=204$, а для N_2 при $t=-75$ и $P=6000$ $f \approx 2 \cdot 10^6$, т. е. летучесть становится несоизмеримой с давлением. Летучесть можно определить как давление, которое должна производить данная реальная система, чтобы оказывать такое же действие, как и идеальная система. Таким образом, летучесть можно назвать исправленным давлением. Она характеризует отклонение от идеального состояния, и, подобно давлению для идеального газа, может рассматриваться как мера рассеиваемости вещества, т. е. стремления

последнего занять больший объем. С приближением реального газа к идеальному состоянию f по величине приближается к P , так что для идеального газа при всех давлениях обе величины становятся равными *, т. е.

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{f}{P} \right) = 1.$$

Отсюда видно, что размерность летучести совпадает с размерностью давления.

Следует подчеркнуть, что замена P на f в уравнениях идеального газа при переходе к реальному газу справедлива только для изотермического процесса, так как в соответствии с уравнением (VI, 31) летучесть является специфической изотермической функцией.

Для характеристики степени отклонения газа от идеального состояния вводят также величину

$$\gamma = \frac{f}{P}, \quad (\text{VI, 34})$$

которая называется *коэффициентом активности* или *коэффициентом летучести*.

Стандартное состояние

Газы. Так как абсолютное значение изобарного потенциала неизвестно, то нельзя определить и абсолютное значение летучести (за исключением идеального газа, для которого $f=P$); поэтому прежде всего необходимо ввести некоторое стандартное состояние, которое должно служить началом отсчета этой функции. Можно было бы выбрать состояние газа при бесконечно малом давлении P^* , когда $f^*=P^*$; однако это неудобно, потому что в уравнении (VI, 31) войдет величина $\ln P^* = -\infty$.

Стандартным состоянием чистого газа принимается при каждой температуре гипотетическое состояние, в котором $f=P=1$. Представление о стандартном состоянии газа можно проиллюстрировать следующим мысленным экспериментом (рис. 19): реальный газ, находящийся в произвольном состоянии (точка a), сначала изотермически расширим до бесконечно малого давления P^* (см. также рис. 5, стр. 41), а затем сожмем по изотерме идеального газа до $P=1$. Тогда его состояние будет отвечать точке O , в которой $f=P=1$.

При сопоставлении верхнего чертежа с нижним видно, что если при некотором (высоком) давлении изотермы реального и идеального газов пересекаются, т. е. $f=P$ (точка $b-c$), то это вовсе не означает, что оба газа находятся в одинаковом термодинамическом со-

* Это условие является обязательным, так как из сопоставления уравнений $dZ = RT d \ln P$ и $dZ = RT d \ln f$ следует лишь, что для идеального газа f пропорциональна P .

стоянии; хотя в этой точке изобарные потенциалы реального и идеального газов равны, но энтальпии этих газов различны.

Свойства вещества в стандартном состоянии условимся обозначать соответствующим символом с индексом „0“.

Стандартное состояние не имеет физического смысла и поэтому не может соответствовать реальному состоянию вещества, однако при обычных условиях ($P=1$) можно считать, что состояние газа практически не отличается от стандартного. Для идеального газа, независимо от температуры, $f=P$ и при всех температурах $f^0=1$.

Отношение летучести в данном состоянии к летучести в стандартном состоянии при одной и той же температуре носит название *активности*. Поэтому

$$Z - Z^0 = RT \ln \frac{f}{f^0} = RT \ln a. \quad (\text{VI}, 35)$$

Так как $f^0=1$, то для газов $a=f$.

Наличие стандартного состояния позволяет найти величину f при любом давлении с помощью уравнения

$$Z - Z^0 = RT \ln f. \quad (\text{VI}, 36)$$

Чистые жидкости и твердые тела.

За стандартное состояние чистой *конденсированной фазы*, т. е. жидкости или твердого тела, принимается состояние чистого вещества, находящегося при данной температуре под давлением в 1 атм. Если при $P=1$ для газов $f=1$ при всех температурах, то для жидкости или твердого тела это равенство соблюдается лишь при одной температуре, так как конденсированная фаза находится в равновесии со своим насыщенным паром, давление которого меняется с температурой. Поэтому для жидкости или твердого тела в общем случае $a \neq f$. По этой причине в качестве *стандартного состояния* выбирается для каждой температуры реальное состояние жидкости или твердого тела под давлением, равным 1 атм.

Ввиду того что в равновесно сосуществующих фазах молярные изобарные потенциалы равны, то, в соответствии с уравнением (VI, 31), летучесть чистой конденсированной фазы равна летучести ее насыщенного пара. Значит, при сосуществовании нескольких фаз, находящихся при одинаковой температуре, интенсивность выделения вещества в каждой фазе будет одной и той же. Если равновесия нет, то вещество из фазы, в которой это выделение проявляется сильнее,

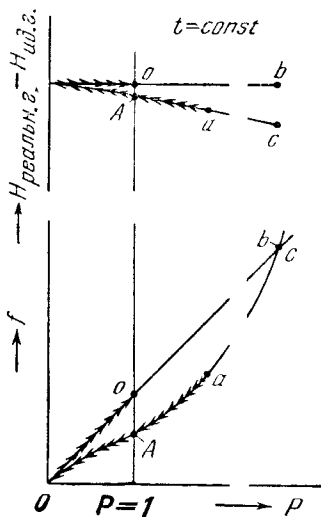


Рис. 19. К определению стандартного состояния газа.

будет переходить в другую. Налицо аналогия между летучестью, характеризующей физические процессы (или давлением, характеризующим те же процессы в идеальном случае), и, например, температурой, характеризующей интенсивность и направление теплообмена.

Так как летучесть жидкости (твердого тела) равна летучести ее насыщенного пара, то можно определять свойства жидкости (твердого тела), выражая их через свойства насыщенного пара.

Влияние давления на летучесть конденсированной фазы определяется по уравнению (VI, 32); считая $V = \text{const}$, получим

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{V}{RT} (P_2 - P_1) \quad (\text{VI, 37})$$

или, в соответствии с уравнением (VI, 35)

$$\ln a = \frac{V}{RT} (P - 1). \quad (\text{VI, 38})$$

С помощью уравнения (VI, 37) можно также вычислить изменение летучести жидкости при изменении внешнего давления от давления насыщенного пара над жидкостью до некоторого высокого давления $P_{\text{вн.}}$; в этом случае в (VI, 37) T — температура кипения, P — давление насыщенного пара, f_1 — летучесть жидкости, равная летучести равновесного с ней пара, и f_2 — летучесть жидкости под высоким давлением.

Зависимость летучести от температуры

Дифференцируя уравнение $Z^* - Z = RT \ln (f^*/f)$ по T , получим

$$\left[\frac{\partial (Z^* - Z)}{\partial T} \right]_P = R \ln \frac{f^*}{f} - RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_P.$$

Из этих двух уравнений находим $\left[\frac{\partial (Z^* - Z)}{\partial T} \right]_P = \frac{Z^* - Z}{T} - RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_P$,

что в связи с уравнением $\left(\frac{\partial \Delta Z}{\partial T} \right) = \frac{\Delta Z}{T} - \frac{\Delta H}{T^2}$ (V, 26) приводит к

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_P = \frac{H^0 - H}{RT^2}, \quad (\text{VI, 39})$$

где величина $H^0 - H$ равна изменению энтальпии при изотермическом расширении от данного давления до бесконечно малого ($H_T^* = H_T^0$).

Допуская независимость $H^0 - H$ от температуры (это справедливо лишь в сравнительно небольшом интервале температур), получим уравнение

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{H^0 - H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (\text{VI, 40})$$

Методы расчета летучести

Графические методы. 1. Введем величину

$$\alpha = \frac{RT}{P} - V, \quad (\text{VI}, 41)$$

характеризующую степень отклонения реального газа от уравнения Менделеева — Клапейрона. Тогда в соответствии с уравнением (VI, 32)

$$RT \ln \frac{f}{f'} = RT \ln \frac{P}{P'} - \int_{P'}^P \alpha dP.$$

Перемещая мысленно изобару P' в область бесконечно больших объемов V_∞ , где $P' = P^* = f^*$, после сокращения и отбрасывания индекса $'$ получим

$$RT \ln f = RT \ln P - \int_{P^*}^P \alpha dP.$$

Так как P^* можно считать равным нулю, то это уравнение принимает вид

$$RT \ln f = RT \ln P - \int_0^P \alpha dP. \quad (\text{VI}, 42)$$

Для определения f на основании экспериментальных данных для каждого значения V (при соответствующем значении P) вычисляют величину α , затем строят график $\alpha = \varphi(P)$ (рис. 20). При $P = 0$ значение α определяют экстраполяцией, которая может быть произведена без большого ущерба для точности по прямой, так как опыт показывает, что $\alpha \rightarrow \text{const}$ при $P \rightarrow 0$ *. После построения чертежа, графическим интегрированием находим второй член правой части уравнения (VI, 42).

Соотношение между f и P определяется заштрихованной на рис. 20 площадью. Значит, равенство $f = P$ имеет место не только при $P = 0$, но и при высоких давлениях, когда соответствующая площадь равна нулю. Это не означает, конечно, что при высоком давлении газ становится идеальным. Действительно, если бы газ в этих условиях был идеальным, то изменение P по изотерме не могло бы нарушить равенства $f = P$; в то же время достаточно незначительного изменения давления в ту или иную сторону, чтобы равенство нарушилось [см. также рис. 19 и рис. 31 (стр. 174)]. Это обстоятельство можно было бы подтвердить, например, и анализом рис. 22 (стр. 152).

* Это не противоречит тому, что при $P \rightarrow 0$ свойства газа описываются уравнением (VI, 7), так как из уравнения $RT - PV = \alpha P$ (VI, 41) следует, что при $P \rightarrow 0$ $PV = RT$, даже если $\alpha \neq 0$.

2. Запишем уравнение (VI, 42) в виде

$$RT \ln f = RT \ln P - A^*, \quad (\text{VI, 43})$$

где величина $A^* = \int_{P^*}^P (V_{\text{ид.}} - V) dP$ равна на графике $P - V$ площади, ограниченной изотермами идеального и реального газов и изобарой, отвечающей давлению, при котором вычисляется летучесть (см.

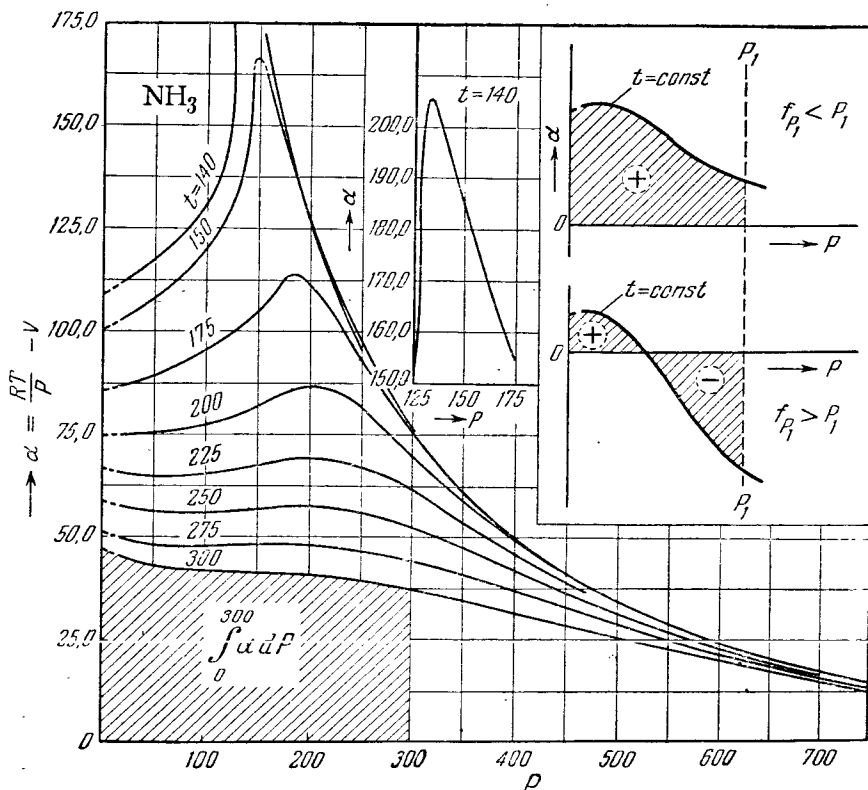


Рис. 20. Зависимость $\alpha = \frac{RT}{P} - V$ от давления.

К графическому расчету летучести.

рис. 5, стр. 41). Из уравнения (VI, 42) следует, что $f < P$ при $A^* > 0$. Если $A^* < 0$, то $f > P$; это означает перемену местами на графике $P - V$ изотерм идеального и реального газов, так как, начиная с точки пересечения изотерм (в сторону высоких давлений), значение площади будет отрицательным. Если, наконец, $A^* = 0$, то $f = P$.

Первый способ расчета f надежнее второго, так как в отличие от него:

- 1) вычисляемая площадь ограничена только одной кривой,
- 2) экстраполяция кривой до значения $P = 0$ почти безошибочна и
- 3) при одной и той же цене делений площадь значительно больше.

Может возникнуть следующий вопрос. Для чего нужно было вводить стандартное состояние, когда формулы для расчета летучести были найдены с помощью рассуждений, в которых это состояние не упоминалось. Однако нетрудно показать, что величина f в уравнении (VI, 42) отсчитывается от величины f^0 . Действительно, установление понятия „стандартное состояние“ было связано с двумя гипотетическими процессами (см. рис. 5 и 19), а именно:

- 1) реальный газ (точка a) расширяется от давления P до бесконечно малого давления P^* ;
- 2) газ от бесконечно малого давления сжимается по изотерме идеального газа до $P = 1$.

Эти процессы связаны с изменением изобарного потенциала

$$\int_P^{P^*} V dP + \int_{P^*}^1 V_{ид.} dP = RT \ln \frac{P^*}{f} + RT \ln \frac{1}{P^*} = -RT \ln f;$$

отсюда

$$RT \ln f = \int_{P^*}^P V dP - \int_{P^*}^1 V_{ид.} dP;$$

так как

$$\int_{P^*}^P V dP = \int_{P^*}^P V_{ид.} dP - A^*,$$

то

$$\begin{aligned} RT \ln f &= \int_{P^*}^P RT d \ln P - A^* - \int_{P^*}^1 RT d \ln P = RT \ln P - A^* = \\ &= RT \ln P - \int_{P^*}^P a dP. \end{aligned}$$

Аналитические методы. Расчет основан на вычислении интеграла $\int_1^2 V dP$ (VI, 33) для реального газа с помощью того или иного уравнения состояния.

Так, если необходимо найти летучесть при сравнительно небольшом давлении, то можно воспользоваться уравнением (VI, 19). Оно является уравнением третьей степени относительно V ; поэтому проще произвести интегрирование, выразив P как функцию V . Взяв определенный интеграл от $V dP$ и прибегнув затем к тому же приему,

что и при выводе уравнения (VI, 42), получим *

$$\ln f = \ln \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV}. \quad (\text{VI, 44})$$

Для нахождения f необходимо знать не только константы уравнения (VI, 19), но и значение объема реального газа. Замена последнего величиной V из уравнения (VI, 7) неправильна; замена на объем по уравнению (VI, 19) не безукоризненна. Однако при практических расчетах пользуются последней величиной.

При умеренных давлениях часто применяют уравнение

$$\ln f = \ln P + \frac{9T_{\text{кр.}}}{128P_{\text{кр.}}T} \left(1 - 6 \frac{T_{\text{кр.}}^2}{T^2} \right) P, \quad (\text{VI, 45})$$

* Действительно, из уравнения (VI, 19) следует, что

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2},$$

откуда

$$dP = -RT \frac{dV}{(V-b)^2} + 2a \frac{dV}{V^3}.$$

Тогда уравнение (VI, 33) примет вид

$$\begin{aligned} RT \ln \frac{f}{f'} &= \int_{P'}^P V dP = -RT \int_{V'}^V \frac{V dV}{(V-b)^2} + 2a \int_{V'}^V \frac{dV}{V^2} = \\ &= -RT \left[\int_{V'}^V \frac{(V-b) dV}{(V-b)^2} + b \int_{V'}^V \frac{dV}{(V-b)^2} \right] + 2a \int_{V'}^V \frac{dV}{V^2} = \\ &= -RT \left[\ln(V-b) - \frac{b}{V-b} \right]_{V'}^V - 2a \left[\frac{1}{V} \right]_{V'}^V, \end{aligned}$$

т. е.

$$RT \ln \frac{f}{f'} = RT \left[-\ln(V-b) + \ln(V'-b) + \frac{b}{V-b} - \frac{b}{V'-b} \right] - \frac{2a}{V} + \frac{2a}{V'}.$$

Сокращая обе части уравнения на RT и заменяя V' через V_{∞} , т. е. прибегая к тому же приему, которым мы воспользовались при выводе уравнения (VI, 42), получим

$$\ln \frac{f}{f^*} = -\ln(V-b) + \ln V_{\infty} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV}.$$

Но так как $f^* = P^* = \frac{RT_{\infty}}{V_{\infty}}$, то предыдущее уравнение примет вид

$$\ln f - \ln f^* = -\ln(V-b) + \ln RT - \ln P^* + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{RTV},$$

из которого после преобразования получаем уравнение (VI, 44).

в котором летучесть выражается на основании уравнения (VI, 20); при более высоких давлениях можно воспользоваться уравнением

$$\ln f = \ln RT - \ln V + \frac{1}{RTV} \left(2\beta + \frac{3\gamma}{2V} + \frac{4\delta}{3V^2} \right), \quad (\text{VI}, 46)$$

получаемым из уравнения (VI, 22).

Вывод этих уравнений аналогичен выводу уравнения (VI, 44).

Приближенный метод расчета f основан на допущении, что в области небольших давлений $\alpha \approx \text{const}$ (см. рис. 20). Тогда уравнение (VI, 42) переходит в

$$RT \ln f = RT \ln P - \alpha P \quad \text{или} \quad f = P \cdot e^{-\frac{\alpha P}{RT}}$$

и для малых x , когда при разложении e^{-x} в ряд* можно ограничиться только первыми двумя членами,

$$\frac{f}{P} = 1 - \frac{\alpha P}{RT}$$

или в соответствии с уравнениями (VI, 7) и (VI, 41)

$$f = \frac{P^2}{RT/V} = \frac{P^2}{P_{\text{ид}}}, \quad \text{или} \quad P = \sqrt{f P_{\text{ид}}}. \quad (\text{VI}, 47)$$

Иначе говоря, фактическое давление есть средне-геометрическое из летучести и давления, вычисленного для идеального газа.

Положительной стороной расчета по приближенному уравнению (VI, 47) помимо простоты является отсутствие необходимости располагать $P-V-T$ -данными на протяжении всей изотермы вплоть до данного давления P .

4. ДРОССЕЛИРОВАНИЕ

Опыт по расширению газа, описанный на стр. 124, был недостаточно точен, так как вследствие малой теплоемкости газа по сравнению с теплоемкостью сосудов и калориметра небольшое изменение температуры не могло быть обнаружено (подсчеты показали, что в условиях этого опыта $\Delta t = -0,0045^\circ$). Поэтому были поставлены новые опыты. Газ пропускали по деревянной трубке через шерстяной тампон с достаточно большим сопротивлением для обеспечения постоянства давления слева и справа от него (см. схему на рис. 21 **). Этому же способствовало и медленное движение проталкиваемого газа, что позволяло также пренебречь изменением его кинетической

* $e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \dots$

** Давление считаем условно приложенным к воображаемым поршням, отделяющим некоторое количество газа (например, 1 моль).

энергии. Опыт протекал адиабатно и сопровождался потерей давления.

Работа процесса

$$A = P_1(0 - V_1) + P_2(V_2 - 0) = -P_1V_1 + P_2V_2.$$

(Если бы газ был идеальным, то $T = \text{const}$ и по уравнению (VI, 5) $P_1 = P_2$, т. е. $A = 0$.) Но так как $Q = 0$, то $-\Delta U = A$, т. е.

$$U_1 + P_1V_1 = U_2 + P_2V_2$$

или

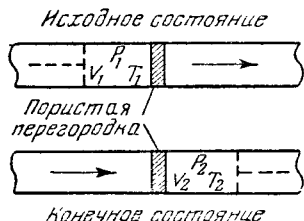
$$H_1 = H_2. \quad (\text{VI, 48})$$

Изменение температуры газа в результате дросселирования, т. е. неравновесного расширения при резком увеличении сопротивления, называется *дроссельным эффектом*.

Дифференциальный дроссельный эффект определяется уравнением

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H. \quad (\text{VI, 49})$$

Рис. 21. Схема опыта по дросселированию газа.



Уравнение (VI, 48) и индекс „ H “ в уравнении (VI, 49) не следует понимать как условие *изоэнтальпийности*.

В процессе дросселирования энтальпия меняется, так как в суженном сечении (на практике — в дроссельном вентиле, в месте установки задвижки на трубопроводе и т. д.) возникают завихрения, приводящие к увеличению кинетической энергии потока, что при адиабатности процесса вызывает уменьшение энтальпии. Лишь после прохождения местного сопротивления энтальпия приобретает первоначальное значение (если пренебречь разностью кинетической энергии по обе стороны сопротивления). Для определения свойств вещества после дросселирования на диаграмме $H-S$ проводят линии $H = \text{const}$, но это является лишь графическим приемом, позволяющим по значению свойств вещества до дросселирования (например, по P_1 и T_1) и по какому-нибудь свойству после дросселирования (например, по противодавлению P_2) найти все свойства после дросселирования.

Неопределенность значений H между точками 1 и 2 не может отразиться на результатах расчета, так как эти результаты определяются свойствами системы в исходном и конечном состояниях, а не путем, по которому протекает процесс.

Дифференциальный дроссельный эффект на практике обычно определяют как изменение температуры, отвечающее понижению давления при дросселировании на 1 атм.

В соответствии с уравнением (I, 8), записанным для функциональной зависимости $\varphi(H, P, T) = 0$, уравнение (VI, 49) примет вид

$$\mu = \frac{-(\partial H / \partial P)_T}{(\partial H / \partial T)_P}.$$

или в соответствии с уравнениями $(\partial H/\partial P)_T = V - T(\partial V/\partial T)_P$ (IV, 23) и $C_P = (\partial H/\partial T)_P$ (III, 10)

$$\mu = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_P}. \quad (\text{VI, 50})$$

Применение уравнения (VI, 50) не ограничивается только газами, так как опыт по дросселированию можно произвести и с жидкостью.

В практике чаще имеют дело с *интегральным дроссельным эффектом*, т. е. с изменением температуры

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \mu dP, \quad (\text{VI, 51})$$

соответствующим конечному понижению давления при неравновесном адиабатном процессе.

Изменение температуры при дросселировании может быть найдено как посредством термодинамических диаграмм (например, $H-S$)*, так и с помощью того или иного уравнения состояния (или по экспериментальным $P-V-T$ -данным). В частности, если для умеренных давлений воспользоваться уравнением (VI, 19), то после упрощений получим

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} \approx \frac{\frac{2a}{RT} - b}{C_P}. \quad (\text{VI, 52})$$

Знак дроссельного эффекта μ (положительный при охлаждении и отрицательный при нагревании в соответствии с тем, что $P_2 < P_1$) зависит от природы газа и от условий дросселирования, т. е. от P и — в большей мере — от T .

Остановимся более подробно на вопросе о величине и знаке дифференциального дроссельного эффекта.

Комбинируя уравнения (IV, 23), (VI, 50) и $H = U + PV$ (II, 10), получим

$$\mu C_P = -\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T - \left[\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right]_T$$

или

$$\mu C_P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - \left[\frac{\partial(PV)}{\partial P}\right]_T. \quad (\text{VI, 53})$$

Внутреннее давление $(\partial U/\partial V)_T$ — величина положительная, производная $(\partial V/\partial P)_T$ — наоборот, отрицательная. Поэтому первый член правой части уравнения (VI, 53) отрицателен. Величина $[\partial(PV)/\partial P]_T$

* См., напр., дополнение автора «О диаграмме энтропия — энтальпия» к [А-3].

для всех газов при обычных температурах и не очень высоких давлениях отрицательна (по условию $P_2 < P_1$); при высоких же давлениях она положительна, так как изотермы $PV = \varphi(P)$ проходят через минимум. Исключение составляют водород и гелий (о них будет сказано ниже). Последние соображения подтверждаются экспериментальными данными, приведенными на рис. 22.

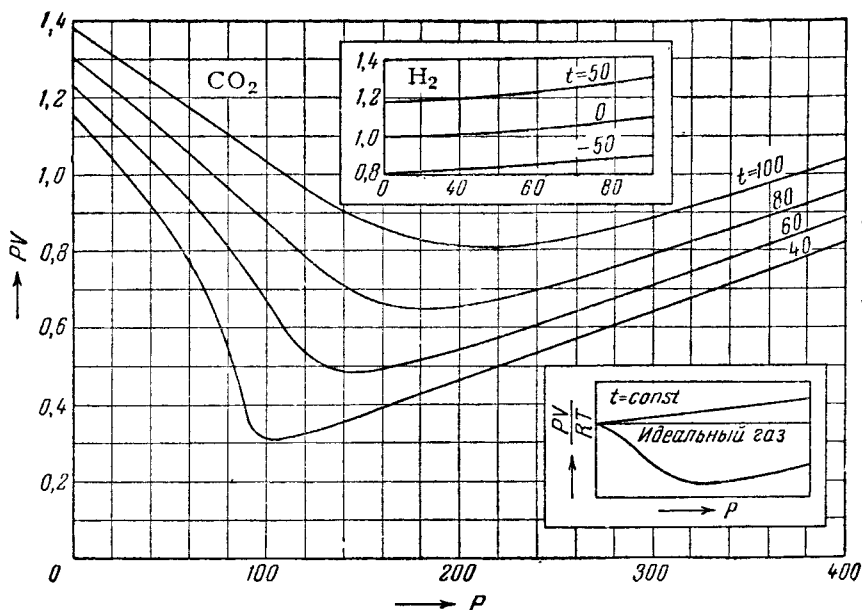


Рис. 22. Зависимость произведения PV (отнесенного к PV при нормальных условиях) для двуокиси углерода и водорода от давления.

Таким образом для всех газов при обычных температурах и обычных и умеренных давлениях $\mu > 0$, т. е. дросселирование сопровождается охлаждением. С увеличением давления второй член правой части уравнения (VI, 53) уменьшается и затем становится положительным (рис. 22); первый же член можно считать независимым от давления, так как $(\partial U/\partial V)_T$ увеличивается с давлением*, а $(\partial V/\partial P)_T$ — уменьшается. Это приводит к тому, что с ростом давления μ уменьшается и затем проходит через нуль (инверсионная точка). Когда

* Этот вывод следует хотя бы из приближенного соотношения

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \approx \frac{a}{V^2},$$

вытекающего из уравнения (VI, 19).

же второй член правой части уравнения (VI, 53) по абсолютной величине станет больше первого, μ приобретает отрицательное значение, т. е. газ нагревается. Нагревание будет тем значительней, чем выше исходное давление.

При понижении температуры изотермы $PV = \varphi(P)$ смещаются вниз, обе ветви их становятся более крутыми, причем минимум сдвигается в сторону низких давлений. Из этого следует, во-первых, что при низких давлениях численное значение второго члена правой части уравнения (VI, 53) с понижением температуры будет увеличиваться, т. е. будет увеличиваться эффект охлаждения; во-вторых, инверсионные точки будут смещаться в сторону высоких давлений, т. е. *температура инверсии* с давлением будет уменьшаться.

При высоких температурах дросселирование сопровождается нагреванием, так как минимум на изотермах $PV = \varphi(P)$ пропадает, т. е. при любых давлениях $P_2 V_2 < P_1 V_1$.

Так как на практике дросселирование, как правило, происходит при не очень больших давлениях и температурах, то все газы (за исключением H_2 и He) охлаждаются.

Дросселирование водорода и гелия, у которых изотермы $PV - P$ при обычных и высоких температурах и при любых давлениях имеют непрерывный подъем (рис. 22), т. е. $[\partial(PV)/\partial P]_T > 0$, сопровождается нагреванием ($\mu < 0$). При достаточно низких температурах их изотермы $PV - P$ сходны с изотермами других газов при обычных температурах (рис. 22); поэтому с понижением температуры μ , пройдя через нуль, становится положительным, т. е. H_2 и He ведут себя так же, как и все прочие газы при обычных температурах (см. выше).

Из этого следует, что для сжижения водорода и гелия, $T_{\text{инв}}$ которых лежит весьма низко, нужно до дросселирования осуществить значительное охлаждение. Практически это достигается посредством жидкого воздуха (для водорода) и жидкого водорода (для гелия).

К таким же выводам приводит и уравнение (VI, 19). Для простоты можно рассмотреть два предельных случая:

- 1) объем молекул ничтожно мал, силы сцепления велики;
- 2) объем молекул велик, силы сцепления малы.

Пренебрегая в первом случае (низкие температуры) константой b в уравнении (VI, 19), получим

$$P_2 V_2 - P_1 V_1 = R(T_2 - T_1) - a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right).$$

Величина $P_2 V_2 - P_1 V_1$ положительна (хотя $T_2 < T_1$, но $V_2 \gg V_1$), т. е. работа оттеснения газа, расположенного по правую сторону сопротивления, больше работы проталкивания газа через сопротивление. Это приводит к охлаждению: разница $P_2 V_2 - P_1 V_1$ восполняется за счет уменьшения внутренней энергии. Кроме того, происходит увеличение энергии сцепления (потенциальной энергии, обусловленной силами взаимодействия), т. е. энергия теплового движения тратится как на совершение работы, так и на увеличение энергии сцепления.

Во втором случае в уравнении (VI, 19) можно пренебречь величиной a . Тогда

$$P_2 V_2 - P_1 V_1 = R(T_2 - T_1) + b(P_2 - P_1),$$

величина $P_2 V_2 - P_1 V_1$ будет отрицательной (так как хотя мы приходим к выводу, что $T_2 > T_1$, однако $P_2 \ll P_1$). Избыток работы пойдет на увеличение внутренней энергии, что вызовет увеличение энергии теплового движения, т. е. нагревание газа.

Легко видеть, что если $P_1 V_1$ равно и даже несколько больше $P_2 V_2$, то при дросселировании произойдет охлаждение, вызванное уменьшением энергии теплового движения, так как в этих случаях не исключено, что увеличение внутренней энергии будет меньше увеличения энергии взаимодействия.

Можно заключить, что константы a и b уравнения (VI, 19) оказывают противоположный эффект [это непосредственно следует и из уравнения (VI, 52)]: если a велико, а b мало, то $\mu > 0$; если же b велико, но a мало, то $\mu < 0$. Так как реальные случаи являются промежуточными между двумя рассмотренными, то оба эффекта налагаются, причем их значение меняется для различных газов и для различных давлений и температур, что и вызывает возможность перемены знака дифференциального дроссельного эффекта.

Знак величины μ обусловлен знаком числителя уравнения (VI, 50). Если $T(\partial V/\partial T)_P > V$, то газ охлаждается; условием нагревания

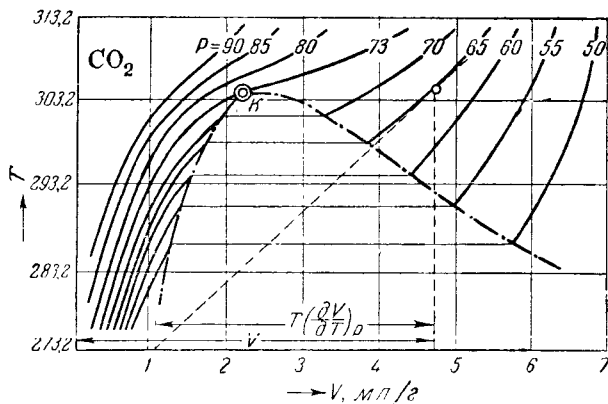


Рис. 23. К методу графического определения дифференциального дроссельного эффекта.

является неравенство $T(\partial V/\partial T)_P < V$; наконец, когда $T(\partial V/\partial T)_P = V$, наступает инверсия*.

* Здесь уместно следующее замечание: если для идеального газа $\mu = 0$ [это вытекает хотя бы из уравнения (VI, 50)], то обратный вывод неверен, так как условие $\mu = 0$ характеризует в точках инверсии именно реальный газ (эти точки, очевидно, совпадают с точками, в которых $f = P$). Попутно отметим, что для любого газа, для которого изобары прямые, — как это следует из уравнения (VI, 50), — $\mu = 0$.

Условие инверсии может быть получено и из уравнения (VI, 52), которое в сочетании с условием $\mu = 0$ дает ориентировочное значение инверсионной температуры

$$T_{\text{инв.}} \approx \frac{2a}{Rb}. \quad (\text{VI, 54})$$

Из уравнений (VI, 54) и (VI, 52) следует, что когда $T > T_{\text{инв.}}$, то $T_2 > T_1$; наоборот, при $T < T_{\text{инв.}}$ должно происходить охлаждение.

Ввиду того что μ зависит от T и от P (влияние последнего особенно значительно при высоких давлениях), точки инверсии будут перемещаться в координатах P — V , образуя инверсионную кривую. Для ее нахождения в соответствии с уравнением (VI, 50) можно воспользоваться графиком T — V (рис. 23). Касательные, проведенные к изобарам, пересекают ось абсцисс в точках, расположенных на расстоянии $T(\partial V/\partial T)_P$ — V от начала координат. Если эти точки находятся влево от начала координат, то газ при дросселировании охлаждается, если же точка пересечения расположена правее начала координат, то при дросселировании происходит нагревание.

Из рис. 23 видно, что на каждой изобаре есть точка, касательная к которой пройдет через начало координат. Такие точки есть как на участке изобары, отвечающем газообразной фазе, так и на ее „жидкой ветви“. После нахождения на каждой изобаре пары точек, удовлетворяющих условию $\mu = 0$, можно построить инверсионную кривую (рис. 24).

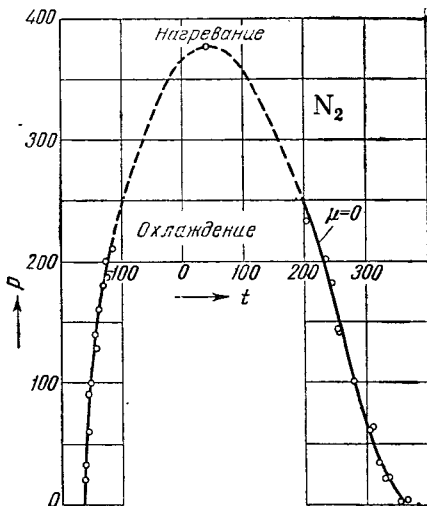


Рис. 24. Инверсионная кривая.

Анализ рис. 23 и 24 показывает также характер изменения температуры при дросселировании. Действительно, из рис. 23 видно, например, что μ при одном и том же P тем больше и охлаждение тем значительнее, чем ниже T , т. е. перемещение вдоль любой изобары сверху вниз означает уменьшение V и увеличение $T(\partial V/\partial T)_P$. Из того же чертежа следует, что при высоких температурах $V > T(\partial V/\partial T)_P$; следовательно, в этих условиях будет происходить нагревание. Нагревание происходит и при весьма больших давлениях (при любой температуре). Значит, область на рис. 24 выше кривой инверсии соответствует нагреванию при дросселировании; наоборот, любая пара значений P и T , отвечающая области, ограниченной кривой инверсии и абсциссой, соответствует охлаждению.

Дросселирование можно провести не только адиабатно, но и изотермически*. Тогда в случае холодильного эффекта системе следует сообщить теплоту (например, из теплообменника, стоящего за дроссель-вентилем), равную изменению энтальпии. Из сочетания уравнения (III, 10) с (VI, 50) получаем

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -\mu C_P,$$

где $(\partial H/\partial P)_T$ равно теплоте, которую необходимо сообщить системе на единицу разности давлений, чтобы провести процесс изотермически.

При изменении давления от P до P^* тепловой эффект определится изменением энтальпии при переходе газа из данного состояния в пустоту,

т. е. $H^0 - H = \int_0^P \mu C_P dP$ или в соответствии с уравнением (VI, 39)

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{RT^2} \int_0^P \mu C_P dP. \quad (\text{VI, 55})$$

С помощью этого уравнения легко найти зависимость f от T .

5. РАСЧЕТ СВОЙСТВ ГАЗОВ НА ОСНОВАНИИ ОБРАБОТКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Для вычисления свойств газов можно воспользоваться уравнением состояния. Так, например, для вычисления энтальпии и теплоемкости газа под давлением применяют уравнения

$$H_P - H_P^0 = \frac{9}{128} \cdot \frac{RT_{кр.}}{P_{кр.}} \left(1 - 18 \frac{T_{кр.}^2}{T^2}\right) P \quad (\text{VI, 56})$$

и

$$C_P - C_P^0 = \frac{81}{32} \cdot \frac{RT_{кр.}^3}{P_{кр.} T^3} P, \quad (\text{VI, 57})$$

получающиеся из уравнения (VI, 20) на основании общих термодинамических соотношений

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \quad (\text{IV, 23}) \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \quad (\text{IV, 24}).$$

Однако уравнения (VI, 56) и (VI, 57) точны лишь при сравнительно невысоких давлениях.

Помимо недостаточной надежности результатов и большой трудоемкости расчетов возникают и непреодолимые трудности. Так, сравнительно точное уравнение (VI, 21) для адиабатного процесса не интегрируется.

* Процесс будет условно изотермическим, так как только в начальном и конечном состояниях дросселируемое вещество будет иметь одинаковую температуру.

Поэтому для нахождения свойств газов целесообразен и иной путь, а именно экспериментальное изучение некоторых свойств и вычисление при помощи соответствующих уравнений остальных свойств. При этом желательно пользоваться минимумом экспериментальных данных.

Наличие нескольких вариантов расчета позволяет проконтролировать результаты вычислений и проверить надежность различных опытных данных.

Расчет по зависимостям $P—V—T$ и $C_p = \varphi(T)$

Экспериментальные данные, полученные в результате изучения сжимаемости газов в широком интервале температур и давлений, обычно сводятся в таблицы коэффициентов сжимаемости

$$z = \frac{PV}{RT} \quad (\text{VI}, 58)$$

и

$$z' = \frac{PV}{(PV)_0}, \quad (\text{VI}, 59)$$

где $(P, V)_0$ равно произведению давления на объем при $P=1$ и $t=0$. Как следует из этих уравнений, $z/z' = 273,2/T$ (если считать $z=1$ при $P=1$ и $t=0$, что как правило, не приводит к ошибке, превышающей 1%).

Уравнения (VI, 58) и (VI, 59) можно рассматривать как уравнения состояния реального газа. Для идеального газа $z=1$; поэтому уравнение (VI, 7) является как бы частной формой уравнения (VI, 58). Однако и условие $z=1$ не является достаточным критерием идеальности газа (см. также рис. 22 и 30). Помимо простоты уравнений (VI, 58) и (VI, 59) удобство применения коэффициентов сжимаемости заключается в том, что они являются безразмерными величинами, и поэтому их численные значения одинаковы во всех системах единиц. С помощью этих величин для данного вещества вычисляется, например, объем газа, извлекаемого из резервуара, где он находится под давлением, определяется расход газа, оценивается величина запасов природного газа, дебита нефтяных скважин и т. д. Применение коэффициентов сжимаемости особенно целесообразно при массовых расчетах, когда полезными оказываются и графики $z = \varphi(P, T)$.

Для газовых смесей, так же как и в случае чистых газов, расчет $P—V—T—N$ -данных можно вести по коэффициентам сжимаемости смеси

$$z_{\text{см.}} = \frac{PV}{RT \sum n_i}, \quad (\text{VI}, 60)$$

где V — общий объем смеси

Зависимость $z_{ор}$ от температуры, давления и концентрации, позволяющая найти свойства газовой смеси, известна лишь для весьма немногих бинарных смесей и для двух-трех тройных. Поэтому при отсутствии экспериментальных данных пользуются приближенным уравнением

$$z_{ор} = \frac{\sum n_i z_i}{\sum n_i} = \sum N_i z_i, \quad (\text{VI}, 61)$$

основанным на предположении аддитивности объемов. Действительно, если все объемы отнесены к одинаковой температуре и общему давлению, то сочетание уравнений (VI, 60) и (VI, 61) дает уравнение (VI, 12), в котором V_i подсчитывается по уравнению (VI, 16).

Для вычисления энтальпии, теплоемкости и других свойств необходимо располагать значениями $(\partial V/\partial T)_P$ и других частных производных. Точное их определение непосредственным дифференцированием вследствие незначительной кривизны соответствующих кривых практически неосуществимо. Это имеет особенно большое значение при определении теплоемкости, так как для вычисления C_P производные $(\partial V/\partial T)_P$ в соответствии с уравнением (IV, 24) должны быть

еще раз продифференцированы по T ; поэтому ошибки, сделанные при первом дифференцировании, могут при повторном дифференцировании стать значительными.

Дифференцирование графическим путем удобно производить с помощью так называемого тангентметра — металлического угольника с зеркальной поверхностью (см. рис. 25). Положение угольника должно быть таким, чтобы зеркальное изображение ближайшего к данной точке участка кривой являлось плавным ее продолжением.

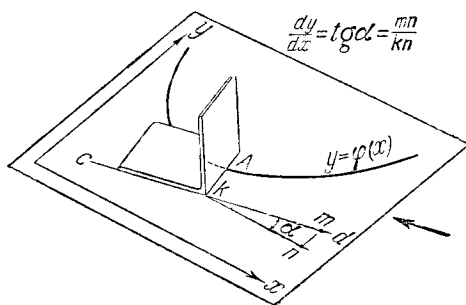


Рис. 25. Графическое дифференцирование с помощью тангентметра:

ckd — линия, параллельная касательной к кривой в точке A ; kn — линия, параллельная оси x (см. по стрелке).

При построении графиков следует выбирать такую цену деления масштаба, чтобы ошибки графического сглаживания (этот процесс необходим после каждого промежуточного расчета), графического дифференцирования и интегрирования были меньше ошибок опыта. Строить график в масштабе с весьма небольшой ценой деления нецелесообразно, так как его построение и обработка связаны с непроизводительной затратой времени, а окончательные результаты определяются точностью эксперимента.

Частные производные от P , V , T могут быть определены косвенным путем. Было предложено (Деминг и Шуп) пользоваться величинами (VI, 41)

$$\alpha = V \left(\frac{RT}{PV} - 1 \right) = V \left(\frac{1}{z} - 1 \right)$$

и

$$\Delta = V \left(\frac{PV}{RT} - 1 \right) = V(z - 1) = -\alpha z, \quad (\text{VI}, 62)$$

исходя из того, что кривые $\alpha = \varphi(T)$ и $\Delta = \varphi(T)$ отличаются значительной кривизной.

Значения $(\partial V / \partial T)_P$ для данного газа можно вычислить [см. уравнения (VI, 41) и (VI, 62)] из уравнений

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

и

$$\left(\frac{\partial \Delta}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \frac{2PV}{RT} - \frac{PV^2}{RT^2} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

которым обычно придают следующий вид:

$$\frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{RT}{PV} + \frac{1}{TV} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T-1} \right)_P = \frac{1}{z} + \frac{1}{TV} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T-1} \right)_P$$

и

$$\frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{PV/RT - (\partial \Delta / \partial T^{-1})_P / TV}{2PV/RT - 1} = \frac{z - (\partial \Delta / \partial T^{-1})_P / TV}{2z - 1}.$$

На основании значений z (или z') рассчитываются величины α и Δ . Полученные данные графически сглаживаются по P (или p), после чего по приведенным выше уравнениям вычисляют $\frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$. Затем значения этих величин, полученные обоими способами, наносят на график и сглаживают последовательно по P и T .

Величина $(\partial V / \partial P)_T$ может быть найдена по уравнению

$$-\frac{P}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{-PV/RT - (P/V) (\partial \Delta / \partial P)_T}{2PV/RT - 1} = \frac{1}{z} + \frac{P}{V} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P} \right)_T,$$

которое получается способом, аналогичным способу вывода двух предшествующих уравнений.

Пригодность изложенного метода расчета зависит от точности P — V — T -данных. А. М. Розен показал, что расчет дает надежные результаты лишь тогда, когда в рассматриваемом интервале условий (V_1, T_1 — V_2, T_2) отклонение δ сглаженных объемов от линейной зависимости велико по сравнению с ошибкой опыта $\delta_{\text{эксп.}}$.

Это условие особенно существенно при вычислении C_P , так как в соответствии с уравнением (IV, 24) в этом случае приходится производить двухкратное интегрирование, которое дает результат, отличный от нуля, лишь при искривлении изобар $V = \varphi(T)$. Мерой отклонения изобар от линейности можно считать величину $\delta_{\text{макс.}}$. Тогда

критерием пригодности $P-V-T$ -данных для расчета C_p будет условие

$$\frac{\delta_{\text{эксп.}}}{\delta_{\text{макс.}}} \ll 1.$$

Только тогда, когда ошибки опыта составляют несколько процентов от исправленного (не более 10—15%), результаты вычисления C_p можно считать надежными.

Для водорода, например, это не оправдывается. Поэтому значения $(C_p)_H$, найденные Демингом и Шуп, более чем сомнительны. Неправильна и установленная ими аномальная зависимость $C_p - C_v$ для СО ст давления при низких температурах (с двумя максимумами).

Для расчета энтальпии предъявляются менее строгие требования; роль δ играет величина $\delta' = V - V_1 \frac{T}{T_1}$, причем $\delta' > \delta$.

Наименьшая точность необходима для определения энтропии; здесь уже имеет значение не отклонение от линейности, а отклонение от пропорциональности.

Практическая ценность функций Δ и α при соблюдении отмеченного выше условия ограничена дополнительным требованием: необходимо, чтобы члены с производными $(\partial\Delta/\partial T^{-1})_P$ и $(\partial\alpha/\partial T^{-1})_P$ составляли лишь долю правой части расчетных уравнений; только в этом случае ошибки, сделанные при нахождении этих производных, не войдут всей величиной в $(\partial V/\partial T)_P$. Однако для ряда газов (например, для NH_3 и CH_4) указанные члены по абсолютной величине превосходят всю правую часть этих уравнений. В подобных случаях целесообразно непосредственное дифференцирование δ (или V) по T .

Таким образом, метод Деминга и Шуп, столь распространенный в американской литературе, не может быть признан общим.

А. М. Розеном* был разработан метод расчета свойств газов, в основу которого положены *коэффициенты отклонения* μ_V , μ_P и μ_T , представляющие собой соответственно отношения производных $(\partial V/\partial T)_V$, $(\partial V/\partial T)_P$ и $(\partial V/\partial P)_T$ для реальных газов к тем же производным для идеального газа, т. е. соответственно к $\frac{R}{V}$, $\frac{R}{P}$ и $-\frac{RT}{P^2}$.

Метод Розена позволяет для реального газа сохранить, — во всяком случае по форме, — ряд простых зависимостей термодинамики идеальных газов, например уравнение адиабаты.

Отличаясь простотой расчета и точностью результатов, а также наглядностью качественной стороны дела (поскольку отклонения от законов идеальных газов фигурируют в явной форме), метод Розена представляет значительный интерес для термодинамики высоких давлений и, в частности для расчетов многоступенчатых компрессоров.

* Журн. физ. хим., 19, 469 (1945); 27, 178 (1953).

Так как зависимость $P-V-T$ не является характеристической (см. гл. V, раздел 2), то для расчета требуются дополнительные данные. Воспользуемся зависимостью $C_{P=1} = \varphi(T)$, которая, как правило, известна.

Тогда по найденным значениям $(\partial^2 V / \partial T)_P$, на основании уравнения (IV, 24)

$$C_P = C_{P=1} - T \int_1^P (\partial^2 V / \partial T)_P dP, \quad (\text{VI, 63})$$

можно вычислить C_P .

Значения C_V можно найти с помощью уравнений

$$\left. \begin{aligned} C_P &= C_V + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ \text{или} \quad C_P &= C_V - \frac{T (\partial P / \partial T)_V^2}{(\partial P / \partial V)_T}; \end{aligned} \right\} \quad (\text{VI, 64})$$

первое из них получается дифференцированием уравнения $dU = T dS - P dV$ (IV, 16) по V при $T = \text{const}$ и последующим сочетанием с уравнением $(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V$ (IV, 18), а второе — из первого на основании уравнения (I, 8) в применении к зависимости $\varphi(P, V, T) = 0$.

Дифференциальный дроссельный эффект вычисляется по уравнению (VI, 50), которому в соответствии с уравнением (VI, 41) можно придать следующий вид:

$$\mu = \frac{\alpha - T \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_P}{C_P}.$$

Точность значений μ меньше точности значений $(\partial V / \partial T)_P$ и V , так как числитель уравнения (VI, 50) является разностью двух величин.

Летучесть вычисляется по уравнению (VI, 42) или по уравнению

$$\ln \frac{f}{P} = \ln \gamma = - \int_0^P (1 - z) \frac{dP}{P}, \quad (\text{VI, 65})$$

которое выводится интегрированием уравнения, получающегося, в свою очередь, сочетанием уравнений (VI, 33) и (VI, 58).

Изобарный потенциал, отнесенный к стандартному состоянию, вычисляется по уравнению (VI, 36).

Изохорный потенциал F , отнесенный к стандартному состоянию, в соответствии с уравнениями $Z = F + PV$ (V, 19) и (VI, 7), вычисляются по уравнению

$$F_{P, T} - F_T^0 = (Z_{P, T} - PV) - (Z_{P, T}^0 - RT). \quad (\text{VI, 66})$$

Энтропию в соответствии с уравнениями $(\partial S/\partial T)_P = C_P/T$ (IV, 21), $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$ (IV, 19) и (VI, 42) определяют по уравнению

$$S_{P,T} - S_{T^0}^* = \int_{T^0}^T C_P^0 d \ln T - \int_0^P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP = \\ = \int_{T^0}^T C_P^0 d \ln T + \int_0^P \left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_P - \frac{R}{P} \right] dP. \quad (\text{VI, 67})$$

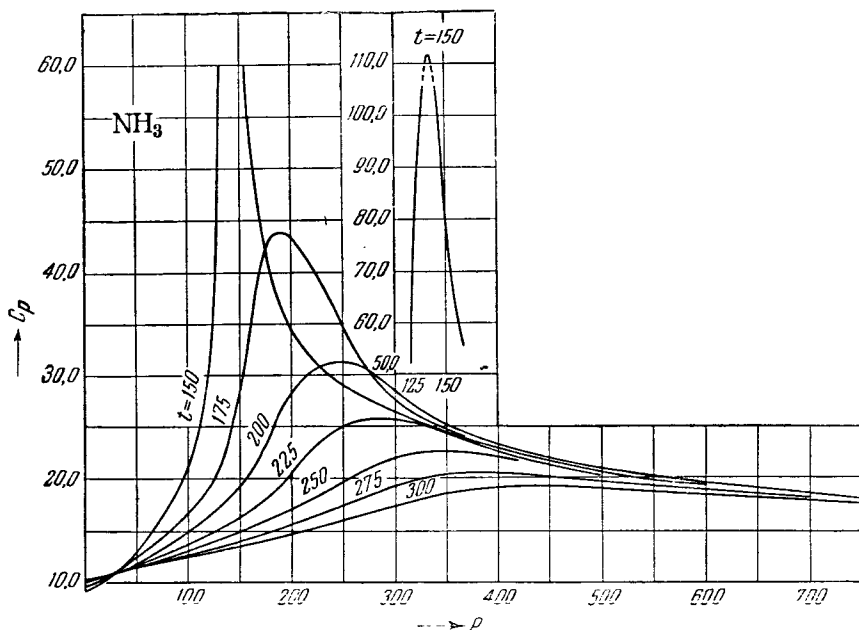


Рис. 26. Зависимость теплоемкости аммиака от давления и температуры.

Энтальпия, согласно уравнениям $dH = C_P dT$ (III, 10), $(\partial H/\partial P)_T = V - T(\partial V/\partial T)_P$ (IV, 23) и (VI, 58), равна

$$H_{P,T} - H_{T^0}^* = \int_{T^0}^T C_P^0 dT + \int_0^P V \left[1 - \frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP = \\ = \int_{T^0}^T C_P^0 dT - \int_0^P \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_P \frac{RT^2}{P} dP. \quad (\text{VI, 68})$$

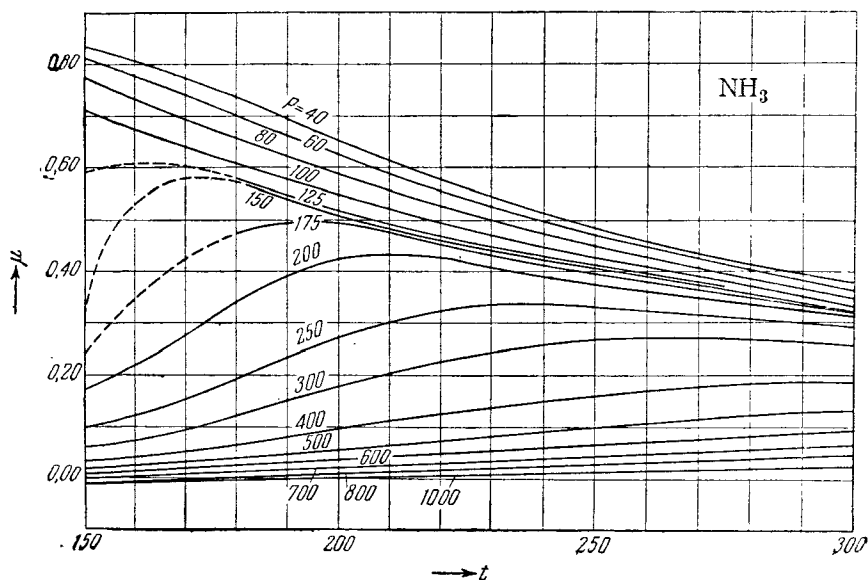


Рис. 27. Зависимость дифференциального дроссельного эффекта для аммиака от температуры и давления.

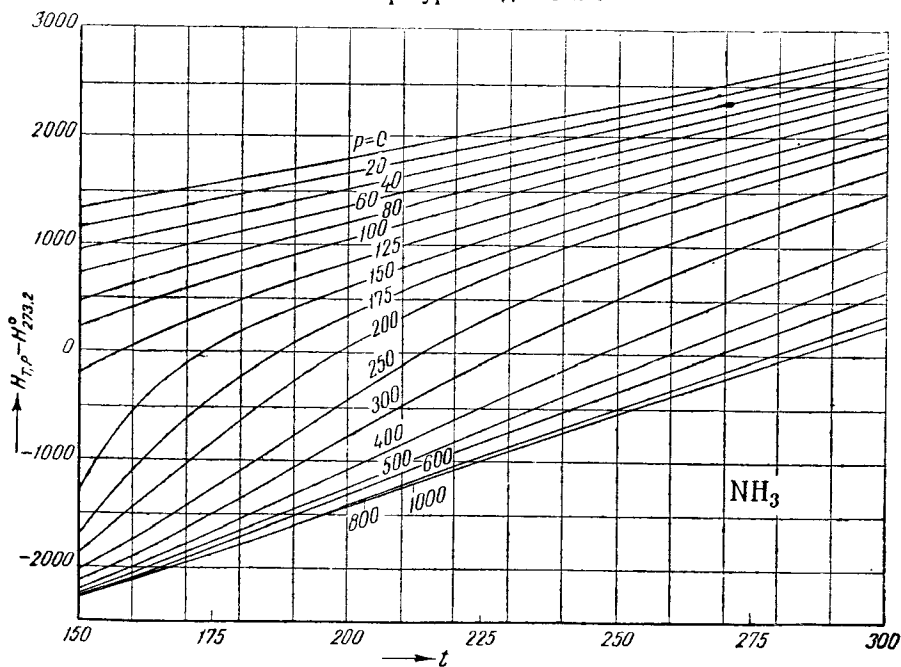


Рис. 28. Диаграмма энтальпия—температура для аммиака.

Наконец, в соответствии с уравнениями (II, 10) и (VI, 7),

$$U_{P,T} - U_{T^0}^0 = (H_{P,T} - PV) - (H_{T^0}^0 - RT^0). \quad (\text{VI, 69})$$

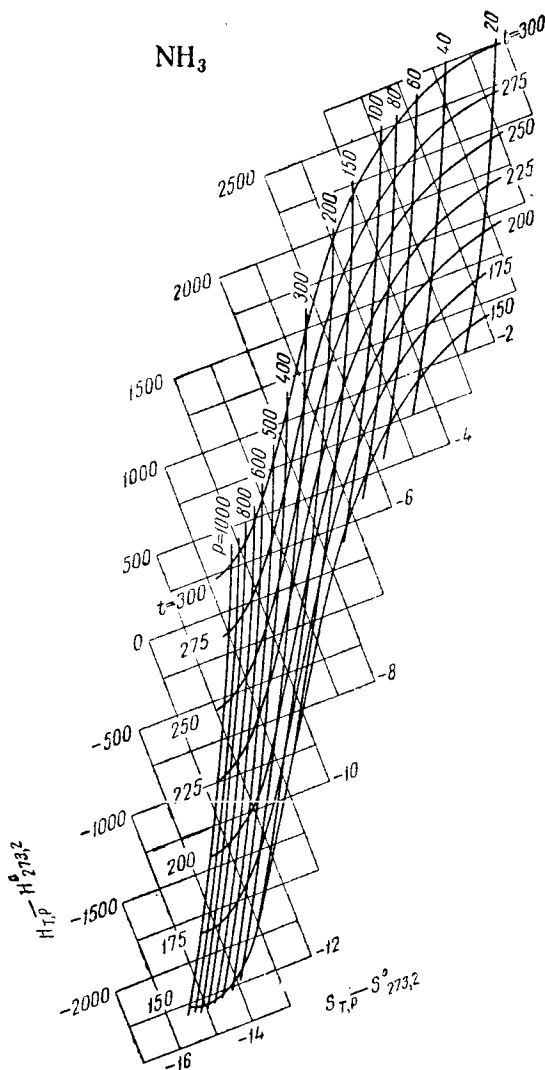


Рис. 29. Диаграмма энтальпия — энтропия для аммиака.

В качестве нижнего предела в этих уравнениях можно взять любую температуру. В большинстве случаев расчет ведут относительно $T^0 = 273,2$, причем значения энтропии и энтальпии обычно представляют в графической форме, в виде диаграмм $H - S$ и $T - S$. Эти диаграммы широко применяются для технологических расчетов, так как многие вычисления могут быть сведены к простому отсчету по диаграмме.

Для иллюстрации изложенного материала на рис. 20, 26—29 представлены некоторые результаты, полученные Я. С. Казарновским и М. Х. Карапетьянцем при обработке экспериментальных данных по сжимаемости аммиака в интервале $t = 150 - 300$ до $P = 1000$. При рассмотрении этих чертежей можно сделать ряд выводов. Так, как уже отмечалось, из рис. 20 (стр. 146) следует, что при $P \rightarrow 0$ α стремится не к нулю, а к некоторой постоянной величине. Из рассмотрения рис. 26 видно, что увеличение C_p с t не обязательно, что C_p весьма значительно изменяется с P и t в области, близкой к критической (для NH_3 $t_{\text{кр.}} = 132,3$ и $P_{\text{кр.}} = 111,3$), и почти не зависит от P и t при очень высоких давле-

няется с P и t в области, близкой к критической (для NH_3 $t_{\text{кр.}} = 132,3$ и $P_{\text{кр.}} = 111,3$), и почти не зависит от P и t при очень высоких давле-

ниях; из этого же рисунка следует, что условие $(\partial C_P / \partial P)_T = 0$ является обязательным, но недостаточным критерием идеальности газа. На рис. 27 показано, что μ уменьшается с ростом P и t . Рис. 28 и 29 иллюстрируют тот факт, что H и S растут с t и уменьшаются с P .

Расчет по зависимости $C_P = \varphi(P, T)$ или $H = \varphi(P, T)$

$$\text{и } V_{T'} = \varphi(P)$$

Располагая зависимостью C_P от P и T , можно найти путем двукратного интегрирования уравнения (IV, 24) сжимаемость газов. Интегрирование производится графически или аналитически на основе уравнения

$$V = \varphi(P) + T\varphi'(P) - \int \int_{T, P=\text{const}} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right) dT dT,$$

где $\varphi(P)$ и $\varphi'(P)$ — произвольные функции давления. Их значения могут быть найдены с помощью предельных условий: а) при $P \rightarrow 0$ величина PV при любых T стремится к RT ; б) при $P \rightarrow 0$ величина $[\partial(PV)/\partial T]_P$ при любых T стремится к R .

Если в основу расчета положены значения энтальпии сжатого газа, то в соответствии с уравнением (IV, 23)

$$-d\left(\frac{V}{T}\right) = \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dT,$$

откуда при $P = \text{const}$

$$\frac{V}{T} = - \int_{T'}^T \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dT + \frac{V'}{T'}, \quad (\text{VI, 70})$$

где V' — мольный объем при данной температуре T' и том давлении P , при котором производится интегрирование. Так как расчет по теплоемкости связан с переходом от вторых производных к интегралу, то можно получить точные значения V , располагая значениями C_P умеренной точности. (Этот способ проще предыдущего.) Следует, впрочем, отметить, что в критической и сверхкритической областях, где C_P изменяется очень резко (см. рис. 26), более надежным является непосредственное измерение объема.

Расчет по μ и C_P

Записав уравнение (VI, 50) в виде $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{V}{T} \right)_P = \frac{\mu C_P}{T^2}$, после интегрирования получим

$$\frac{V}{T} = \int_{T'}^T \frac{\mu C_P}{T^2} dT + \frac{V'}{T'}, \quad (\text{VI, 71})$$

где V' — мольный объем при данной температуре T' и при том P , при котором производится интегрирование. Соответствие значений μ и C_P может быть проверено по уравнению

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T} = - \left[\frac{\partial (\mu C_P)}{\partial T} \right]_P = - \mu \left(\frac{\partial C_P}{\partial T}\right)_P - C_P \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P, \quad (\text{VI}, 72)$$

которое получается сочетанием уравнений (III, 10), (VI, 50) и $(\partial H / \partial P)_T = -T(\partial V / \partial T)_P + V$ (IV, 23).

Результат этого варианта расчета энтальпии может быть проконтролирован по уравнению

$$\left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P = \frac{P}{RT^2} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right] = - \frac{P}{RT^2} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T, \quad (\text{VI}, 73)$$

получающемуся с помощью уравнений (IV, 23) и (VI, 58).

Влияние давления на тепловой эффект реакции

Этот вопрос относится к разделу о многокомпонентных системах, но в связи с предыдущим материалом его целесообразно рассмотреть здесь.

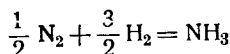
Из уравнения (IV, 23) следует, что

$$H_{P, T} - H_{P=1, T} = \int_1^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dP,$$

откуда

$$\Delta H_{P, T} = \Delta H_{P=1, T} + \int_1^P \Delta V dP - T \int_1^P \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_P dP. \quad (\text{VI}, 74)$$

Изменение ΔH_T с P , в соответствии с уравнением (VI, 74), вычисляется из данных по сжимаемости. Так, для реакции



$$\Delta V = V_{\text{NH}_3} - \left(\frac{1}{2} V_{\text{N}_2} + \frac{3}{2} V_{\text{H}_2} \right)$$

и

$$\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_P = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right]_{\text{NH}_3} - \left\{ \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right]_{\text{N}_2} + \frac{3}{2} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right]_{\text{H}_2} \right\}.$$

Значения объемов и производных могут быть найдены способом, изложенным выше. Величина $\Delta H_{P=1, T}$ вычисляется по уравнению (III, 25). Интегралы уравнения (VI, 74) определяются графически.

Влияние P на ΔH_T значительно в тех случаях, когда оба интеграла уравнения (VI, 74) имеют противоположные знаки.

Расчет показывает, что с ростом T наблюдается снижение влияния P . Это понятно, так как с повышением T различие в сжимаемости газов проявляется не столь резко. Однако и при высоких температурах наблюдается

превышение теплового эффекта синтеза аммиака по сравнению с нормальным давлением примерно на 20%.

В условиях производства в конечной системе содержится около 20% NH_3 . Поэтому результаты расчета следует исправить на ΔH_T образования азото-водородно-аммиачной смеси состава $0,2\text{N}_2 + 0,6\text{H}_2 + 0,2\text{NH}_3$ из 1:3-азото-водородной смеси и аммиака. Это вычисление можно выполнить также с помощью уравнения (VI, 74), считая тепловой эффект смешения газов при атмосферном давлении $\Delta H_{P=1, T=0}$.

Расчет показывает, что процесс смешения N_2 , H_2 и NH_3 является эндотермическим, причем действие давления в значительной степени уничтожается (максимальное различие в ΔH вместо 20% равно примерно 5—10%). Однако из этого вовсе не следует, что зависимость ΔH_T от P можно пренебрегать во всех случаях и при любых сколько угодно высоких давлениях.

Влияние P на ΔH синтеза NH_3 было определено Я. С. Казарновским и М. Х. Карапетьянцем и уточнено в дальнейшем Я. С. Казарновским на основании более надежных исходных данных.

6. ОБОБЩЕННЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

(ПРИЛОЖЕНИЕ ПРИНЦИПА СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЙ)

Газы

Во многих случаях, ввиду отсутствия необходимых данных, ранее изложенные способы вычисления свойств реальных газов неприменимы. Тогда можно воспользоваться обобщенным методом расчета, основанным на *принципе соответственных состояний*, согласно которому для всех веществ существует одна и та же общая функция

$$\varphi\left(\frac{P}{P_{\text{кр.}}}, \frac{V}{V_{\text{кр.}}}, \frac{T}{T_{\text{кр.}}}\right) = 0.$$

Другими словами, если выражать свойства газов (жидкостей) не через P , V , T , а с помощью безразмерных единиц — *приведенных параметров* $\pi = \frac{P}{P_{\text{кр.}}}$, $\delta = \frac{V}{V_{\text{кр.}}}$ и $\tau = \frac{T}{T_{\text{кр.}}}$, то можно получить приведенное уравнение состояния $\varphi(\pi, \delta, \tau) = 0$, в которое не входит ни одна из величин, характеризующих данное вещество. Такое уравнение может быть получено из любого уравнения состояния с тремя константами, например из уравнений (VI, 19) или (VI, 20)*.

Из принципа соответственных состояний вытекает много важных следствий**. Так, например, если любые два газа имеют одинаковые значения π и τ , то они должны занимать одинаковый приведенный объем.

* Следует отметить, что идея Ван-дер-Ваальса о соответственных состояниях была предвосхищена Д. И. Менделеевым (1870), который указывал на полезность сравнения объема не при температурах кипения, а при температурах, при которых сгущение жидкостей близко к нулю.

** См., например, Хвольсон О. Д., Курс физики, т. III, 1923; [А-12].

Уравнения с тремя константами не могут быть достаточно точными; поэтому и принцип соответственных состояний, и выводы, из него вытекающие, являются приближенными. Однако ошибки расчета различных свойств газов под давлением большей частью не превышают 3—5%, а для близких по свойствам веществ, например для гомологов или для веществ с близкими температурами кипения, они значительно меньше.

Применение принципа соответственных состояний позволяет с помощью значений π и τ , прибегая в случае необходимости к свойствам газа при $P=1$, вычислять различные свойства газов в широком интервале температур и давлений. Большей частью целесообразно производить расчет с помощью графиков, построенных на основании уравнений, связывающих данное свойство газа с приведенными параметрами. При этом необходимо, чтобы чертежи были выполнены в достаточно большом масштабе.

Зависимость $P-V-T$. Считая, что все газы в соответственных состояниях имеют примерно одинаковые коэффициенты сжимаемости, можно воспользоваться для расчетов графиком $z = \varphi(\pi, \tau)$ (рис. 30, [B-7]), причем для He , H_2 и Ne лучшее совпадение с опытом дает замена $P_{\text{кр.}}$ и $T_{\text{кр.}}$ соответственно на $P_{\text{кр.}} + 8$ и $T_{\text{кр.}} + 8$. Этот график точнее графика $\pi = \varphi(\tau)$, на котором нанесены линии $\delta = \text{const}$. Последний удобен для интерполяции (в силу практической прямолинейности приведенных изохор), но неточен вследствие недостаточности значений $V_{\text{кр.}}$ (см. стр. 206).

Как видно из рис. 30, примерно при $\tau > 3$ объем любого газа при любом давлении больше $V_{\text{ид.}}$; следовательно, утверждение, что нагревание газа приближает его к идеальному состоянию, не всегда справедливо. Для всех газов при $\pi > 9$ при всех температурах $z > 1$ и по мере увеличения температуры $z \rightarrow 1$; однако при $z = 1$ ($\gamma = 1$) газ не является идеальным, так как достаточно ничтожного изменения P (или T), чтобы это равенство нарушилось.

В заключение укажем, что этот же метод может быть применен для расчета сжимаемости газовой смеси: смесь рассматривается как чистый газ, обладающий средним молекулярным весом и характеризующийся псевдокритическими давлением и температурой, которые определяются линейной интерполяцией по составу, т. е. выражаются уравнениями *

$$T'_{\text{кр.}} = N_1 (T_{\text{кр.}})_1 + N_2 (T_{\text{кр.}})_2 + \dots \quad (\text{VI}, 75)$$

и

$$P'_{\text{кр.}} = N_1 (P_{\text{кр.}})_1 + N_2 (P_{\text{кр.}})_2 + \dots \quad (\text{VI}, 76)$$

После вычисления псевдокритических параметров можно по рис. 30 найти средний коэффициент сжимаемости смеси, а затем вычислить

* Истинной критической точке (гл. X), как правило, отвечают более высокие T и P .

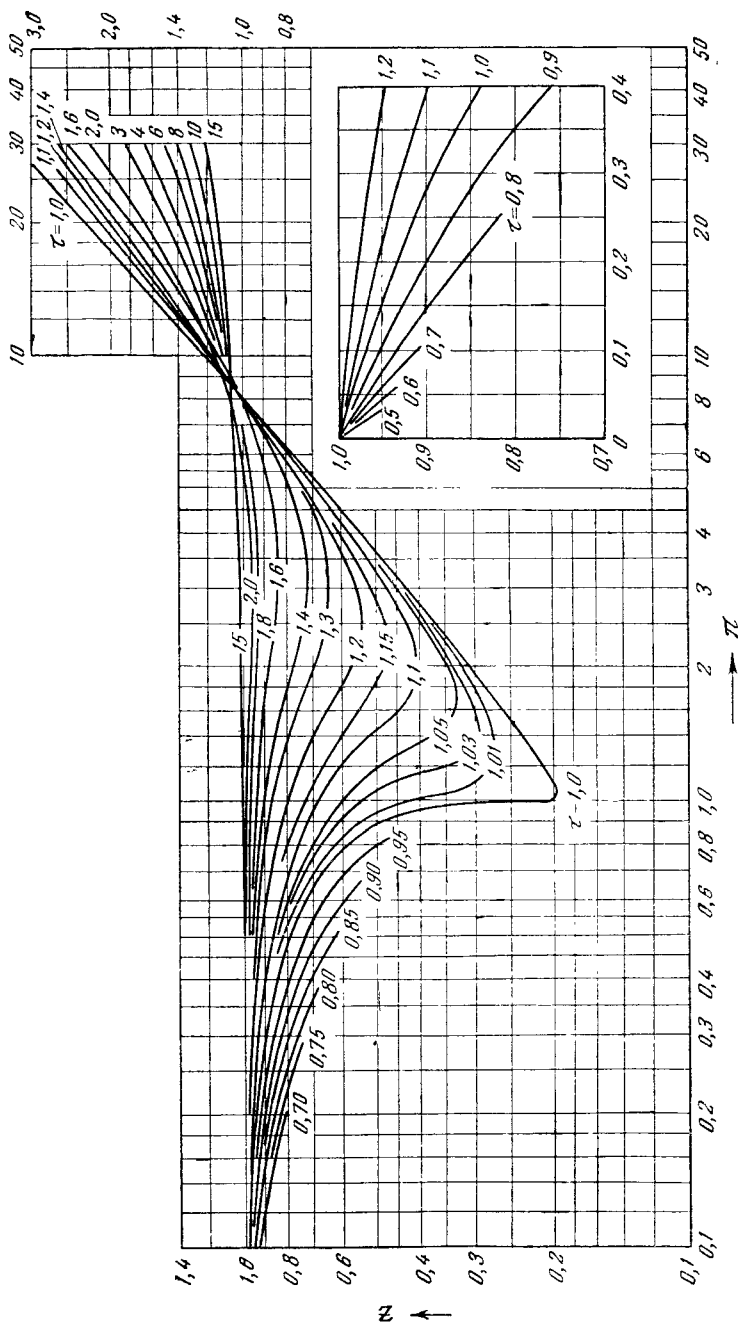


Рис. 30. Зависимость коэффициентов сжимаемости газов от приведенных давления и температуры.
(См. примеры 11—14).

ее объем. Если заданы P и V (или T и V), то расчет осуществляется методом подбора.

Пример 11*. Вычислить давление, необходимое для сжатия 0,8 л паров метанола, находящегося под давлением $P = 60$ при $t = 350$, до объема 0,0907 л при 250°C .

Решение. Начальные условия соответствуют значениям $\tau_1 = 1,21$ и $\pi_1 = 0,762$. По рис. 30 находим $z_1 = 0,85$. Конечные условия: $\tau_2 = 1,02$ и $\pi_2 = P/78,7$. Применяя уравнение (VI, 58) к газу в двух различных состояниях, получим

$$\frac{P_1 V_1}{P_2 V_2} = \frac{z_1 T_1}{z_2 T_2},$$

откуда

$$z_2 = \frac{P_2 \cdot 90,7 \cdot 0,85 \cdot 623,2}{60 \cdot 800 \cdot 523,2} = 0,00189 P_2$$

и

$$z_2 = 0,00189 \cdot 78,7 \pi_2 = 0,149 \pi_2.$$

Поэтому на рис. 30 следует провести прямую, соответствующую полученному уравнению $z_2 = \varphi(\pi_2)$. Ввиду того, что обе координаты графика являются логарифмическими и равными по масштабу, эта прямая должна иметь наклон 45° (из уравнения $z = k\pi$ следует, что $\lg z = \lg k + \lg \pi$). С другой стороны, она должна проходить как через точку с координатами $z = 0,149$ и $\pi = 1,0$, так и через точку с искомыми значениями τ_2 и π_2 . Положение последней определяем продолжением прямой до пересечения с изотермой $\tau_2 = 1,02$. Пересечение дает $z_2 = 0,4$ и $\pi_2 = 2,8$. Следовательно, $P_2 = 2,8 \times \times 78,7 = 220$. Опытное значение $P_2 = 250$.

Пример 12. Объем, занимаемый 1 кг пропана при $P = 100$, равен 7,81 л. Определить с помощью рис. 30 температуру газа.

Решение. $\pi = 2,38$; $V = 7,81 \cdot 44,06 = 344,1$. В соответствии с уравнением (VI, 58) $100 \cdot 344,1 = z \cdot 82,06 \tau \cdot 370,0$, откуда $z = 1,13/\tau$. Далее, исходя из данных, приведенных на рис. 30, строим график $z = \varphi(\tau)$ для $\pi = 2,38$.

Пересечение полученной таким образом кривой $z = 1,13/\tau$ дает искомое значение $\tau = 1,45$. Поэтому $T = 370,0 \cdot 1,45 = 536,5$ ($263,3^\circ \text{C}$), что отличается от опытной величины ($253,2^\circ \text{C}$) на $10,1^\circ$.

Пример 13. Определить с помощью рис. 30 плотность 1 моля смеси, состоящей из 25,4% C_2H_4 и 74,6% O_2 и находящейся при $t = 25$ и $P = 100$.

Решение. По данным, приведенным в табл. 10 (стр. 208), вычисляем $\tau_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1,05$; $\pi_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1,97$; $\tau_{\text{O}_2} = 1,93$; $\pi_{\text{O}_2} = 2,01$; затем по рис. 30 находим $z_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,345$ и $z_{\text{O}_2} = 0,95$ и по уравнению (VI, 61)

$$z_{\text{ср.}} = 0,254 \cdot 0,345 + 0,746 \cdot 0,95 = 0,80.$$

Объем смеси в соответствии с уравнением (VI, 60) равен

$$V = \frac{1 \cdot 0,80 \cdot 82,06 \cdot 298,2}{100} = 196$$

и плотность $\rho = 0,0051$ (опытная величина 0,0046).

Пример 14. Найти с помощью метода псевдокритических параметров давление, под которым должна находиться смесь, состоящая из 17,6% NH_3 , 20,6% N_2 и 61,8% H_2 , чтобы при $t = 200$ 1 моль ее занимал объем 112,5 мл.

* Необходимые для решения примеров 11—17 значения критических параметров следует заимствовать из табл. 10 (стр. 208).

Решение. В соответствии с уравнениями (VI,75) и (VI,76) псевдокритические параметры равны:

$$T'_{кр.} = 0,176 \cdot 405,6 + 0,206 \cdot 126,1 + 0,618 \cdot 41,2 = 122,8$$

и

$$P'_{кр.} = 0,176 \cdot 111,5 + 0,206 \cdot 33,5 + 0,618 \cdot 20,8 = 39,4.$$

Псевдоприведенные параметры равны:

$$\tau = \frac{473,2}{122,8} = 3,85 \quad \text{и} \quad \pi = \frac{P}{39,4}.$$

Искомое давление P определяем методом подбора. Задаваясь $P = 390$ ($\pi = 12,0$), по рис. 30 находим

$$z_{кр.} = 1,12, \text{ т. е. } V = \frac{1,2 \cdot 82,06 \cdot 473,2}{390} = 111,5,$$

что почти совпадает с $V = 112,5$; окончательно принимаем $P = 386$, что отличается от опытного значения давления (400 атм) на 3,5%.

Летучесть. Приняв однозначность функции $\gamma = \varphi(\pi, \tau)$, можно построить графики, на которые в координатах $\gamma = \varphi(\pi)$ нанесены линии $\tau = \text{const}$. При этом окажется, что для всех газов приведенные изотермы примерно совпадают. Этот метод был проверен для 24 газов; для H_2 , He и Ne необходимо пользоваться вместо $P_{кр.}$ и $T_{кр.}$ величинами $(P_{кр.} + 8)$ и $(T_{кр.} + 8)$.

График $\gamma = \varphi(\pi, \tau)$ изображен на рис. 31 [В-7]. В основу его были положены данные, представленные на рис. 30 и найденные по уравнению

$$\ln \gamma = \int_0^{\pi} \frac{z-1}{\pi} d\pi, \quad (\text{VI},77)$$

полученному из уравнения (VI,65). Значения коэффициента активности γ приведены также в табл. 9.

На рис. 30 и 31 кривые $\tau = \text{const}$ при $\pi = 0$ дают соответственно $z = 1$ и $\gamma = 1$, так как независимо от температуры при $P \rightarrow 0$ газы ведут себя как идеальные.

Энтальпия. Если выразить P и T в уравнении (VI,73)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -\frac{RT^2}{P} \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_P$$

через π и τ , то

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \pi}\right)_T \cdot \frac{1}{P_{кр.}} = -\frac{R\tau^2 T_{кр.}^2}{\pi P_{кр.} T_{кр.}} \left(\frac{\partial z}{\partial \tau}\right)_P.$$

После сокращения производим при $T = \text{const}$ интегрирование в пределах от давления, при котором энтальпия не зависит от давления (идеальный газ), до высокого давления. В результате получаем

$$\frac{H - H^0}{T_{кр.}} = -R\tau^2 \int_0^{\pi} \left(\frac{\partial z}{\partial \tau}\right)_P d \ln \pi. \quad (\text{VI},78)$$

Таблица 9

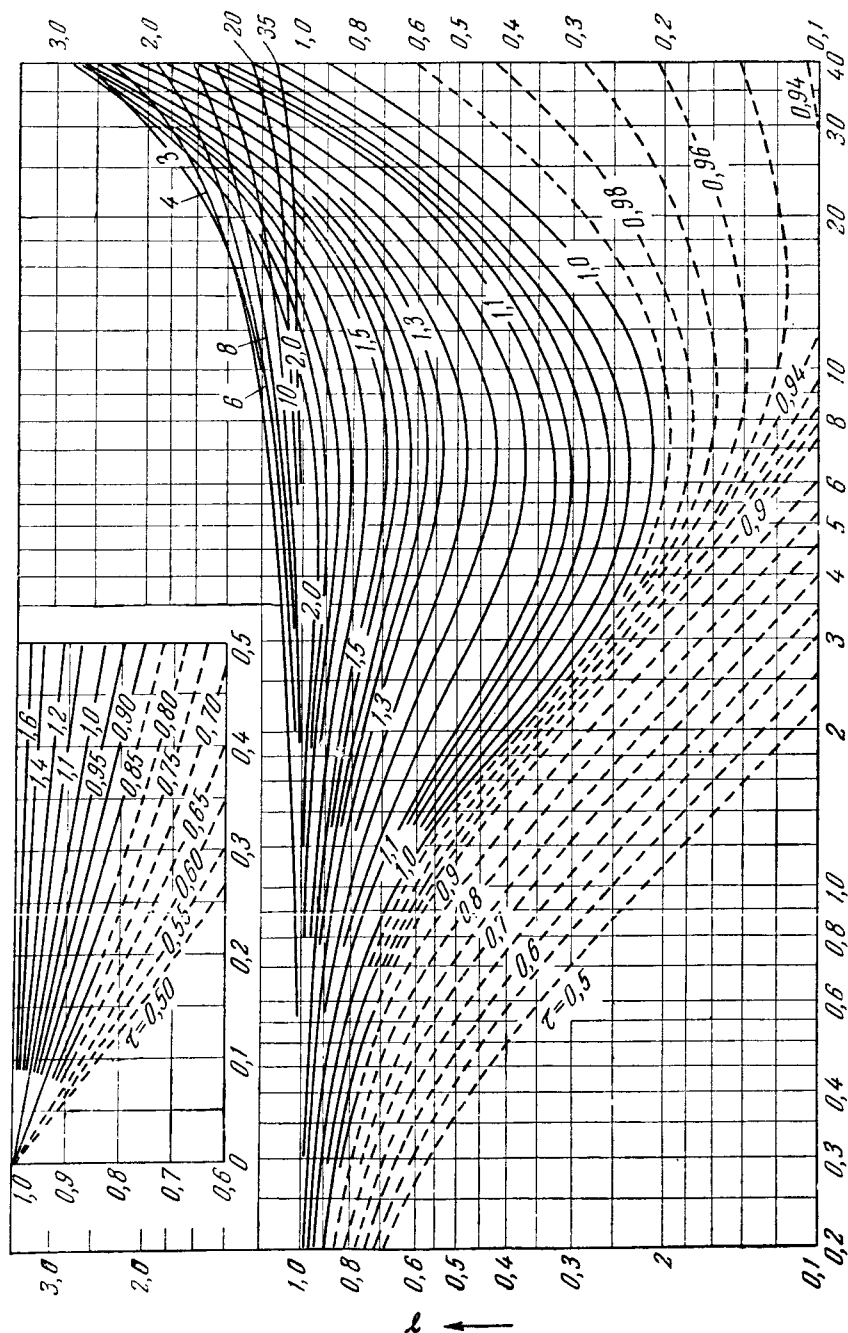
Значения γ для τ от 1 до 3,5

τ	τ														
	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	2,0	2,2	2,4	2,7	3,0	3,5
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
1	0,612	0,735	0,814	0,870	0,906	0,926	0,948	0,956	0,964	0,976	0,990	1,000	1,000	1,010	1,014
2	0,385	0,560	0,668	0,760	0,824	0,822	0,898	0,914	0,930	0,956	0,980	1,000	1,006	1,020	1,028
3	0,288	0,435	0,560	0,668	0,748	0,806	0,854	0,880	0,902	0,940	0,974	1,000	1,020	1,032	1,046
4	0,248	0,370	0,494	0,602	0,690	0,764	0,824	0,858	0,882	0,930	0,972	1,000	1,030	1,048	1,062
5	0,226	0,338	0,464	0,566	0,654	0,736	0,802	0,842	0,866	0,922	0,972	1,008	1,042	1,062	1,080
6	0,210	0,318	0,442	0,544	0,634	0,720	0,788	0,834	0,860	0,920	0,978	1,014	1,052	1,074	1,098
7	0,202	0,310	0,430	0,532	0,626	0,712	0,784	0,834	0,860	0,926	0,988	1,026	1,068	1,092	1,112
8	0,200	0,308	0,428	0,528	0,624	0,712	0,784	0,834	0,868	0,934	1,000	1,040	1,086	1,110	1,136
9	0,200	0,310	0,430	0,532	0,630	0,720	0,792	0,840	0,878	0,948	1,014	1,058	1,106	1,130	1,158
10	0,202	0,312	0,434	0,542	0,640	0,730	0,806	0,852	0,890	0,964	1,034	1,076	1,128	1,153	1,180
11	—	—	0,460	0,552	0,654	0,746	0,810	0,866	0,908	0,982	1,054	1,100	1,152	1,174	1,204
12	—	—	0,474	0,566	0,668	0,760	0,834	0,884	0,928	1,008	1,078	1,126	1,174	1,198	1,226
13	—	—	0,490	0,582	0,686	0,778	0,852	0,906	0,952	1,014	1,106	1,152	1,202	1,222	1,250
14	—	—	0,510	0,598	0,706	0,798	0,874	0,930	0,978	1,066	1,134	1,180	1,228	1,248	1,280
15	—	—	0,532	0,620	0,728	0,826	0,902	0,958	1,006	1,100	1,166	1,214	1,256	1,280	1,310
16	—	—	0,554	0,646	0,758	0,854	0,934	0,996	1,036	1,114	1,198	1,240	1,290	1,310	1,340
17	—	—	0,554	0,672	0,786	0,890	0,970	1,026	1,072	1,172	1,230	1,274	1,322	1,342	1,368
18	—	—	0,578	0,706	0,824	0,930	1,006	1,066	1,110	1,208	1,270	1,310	1,354	1,374	1,402
19	—	—	0,604	0,738	0,860	0,970	1,050	1,106	1,150	1,248	1,308	1,348	1,392	1,414	1,434
20	—	—	0,628	0,768	0,894	1,006	1,088	1,142	1,180	1,288	1,340	1,386	1,432	1,442	1,468
21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,328	1,406	1,418	1,472	1,476	1,504
22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,366	1,426	1,466	1,514	1,522	1,534

Таблица 9 (Продолжение)

Значения γ для τ от 3,5 до 85

τ	3,5	5	6	7	8	9	10	12	15	16	18	20	22	25	30	35
0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
5	1,080	1,076	1,071	1,063	1,056	1,057	1,048	1,043	1,038	1,036	1,030	1,028	1,024	1,019	1,015	1,012
10	1,180	1,167	1,152	1,135	1,120	1,117	1,102	1,088	1,072	1,070	1,061	1,052	1,048	1,039	1,031	1,028
15	1,310	1,274	1,244	1,214	1,194	1,181	1,160	1,136	1,110	1,108	1,087	1,080	1,072	1,058	1,045	1,042
20	1,468	1,402	1,346	1,302	1,274	1,248	1,210	1,182	1,152	1,148	1,127	1,110	1,100	1,082	1,060	1,054
25	—	1,540	1,450	1,398	1,356	1,318	1,284	1,434	1,192	1,188	1,158	1,142	1,128	1,106	1,084	1,070
30	—	1,686	1,570	1,502	1,444	1,392	1,352	1,292	1,234	1,228	1,192	1,176	1,156	1,130	1,106	1,086
35	—	1,868	1,708	1,612	1,534	1,470	1,424	1,350	1,284	1,270	1,228	1,208	1,184	1,160	1,126	1,104
40	—	2,028	1,854	1,728	1,630	1,554	1,492	1,410	1,328	1,312	1,266	1,240	1,212	1,178	1,146	1,118
45	—	2,228	2,018	1,850	1,736	1,644	1,570	1,470	1,380	1,354	1,306	1,274	1,242	1,202	1,168	1,134
50	—	2,450	2,190	1,986	1,850	1,744	1,654	1,534	1,432	1,400	1,346	1,308	1,272	1,228	1,188	1,152
55	—	2,694	2,372	2,126	1,968	1,844	1,740	1,598	1,486	1,448	1,388	1,342	1,302	1,252	1,208	1,168
60	—	2,966	2,570	2,274	2,098	1,952	1,828	1,664	1,546	1,500	1,432	1,380	1,334	1,278	1,230	1,182
65	—	—	—	—	—	—	—	—	1,602	1,552	1,476	1,416	1,368	1,306	1,252	1,196
70	—	—	—	—	—	—	—	—	1,662	1,608	1,526	1,454	1,380	1,332	1,272	1,214
75	—	—	—	—	—	—	—	—	1,728	1,668	1,590	1,494	1,438	1,362	1,292	1,238
80	—	—	—	—	—	—	—	—	1,794	1,728	1,622	1,538	1,472	1,390	1,314	1,248
85	—	—	—	—	—	—	—	—	1,862	1,790	1,672	1,582	1,512	1,426	1,338	1,268
90	—	—	—	—	—	—	—	—	1,930	1,862	1,726	1,626	1,548	1,456	1,360	1,288
95	—	—	—	—	—	—	—	—	2,002	1,912	1,774	1,668	1,590	1,490	1,380	1,308
100	—	—	—	—	—	—	—	—	2,070	1,978	1,828	1,712	1,628	1,528	1,402	1,328



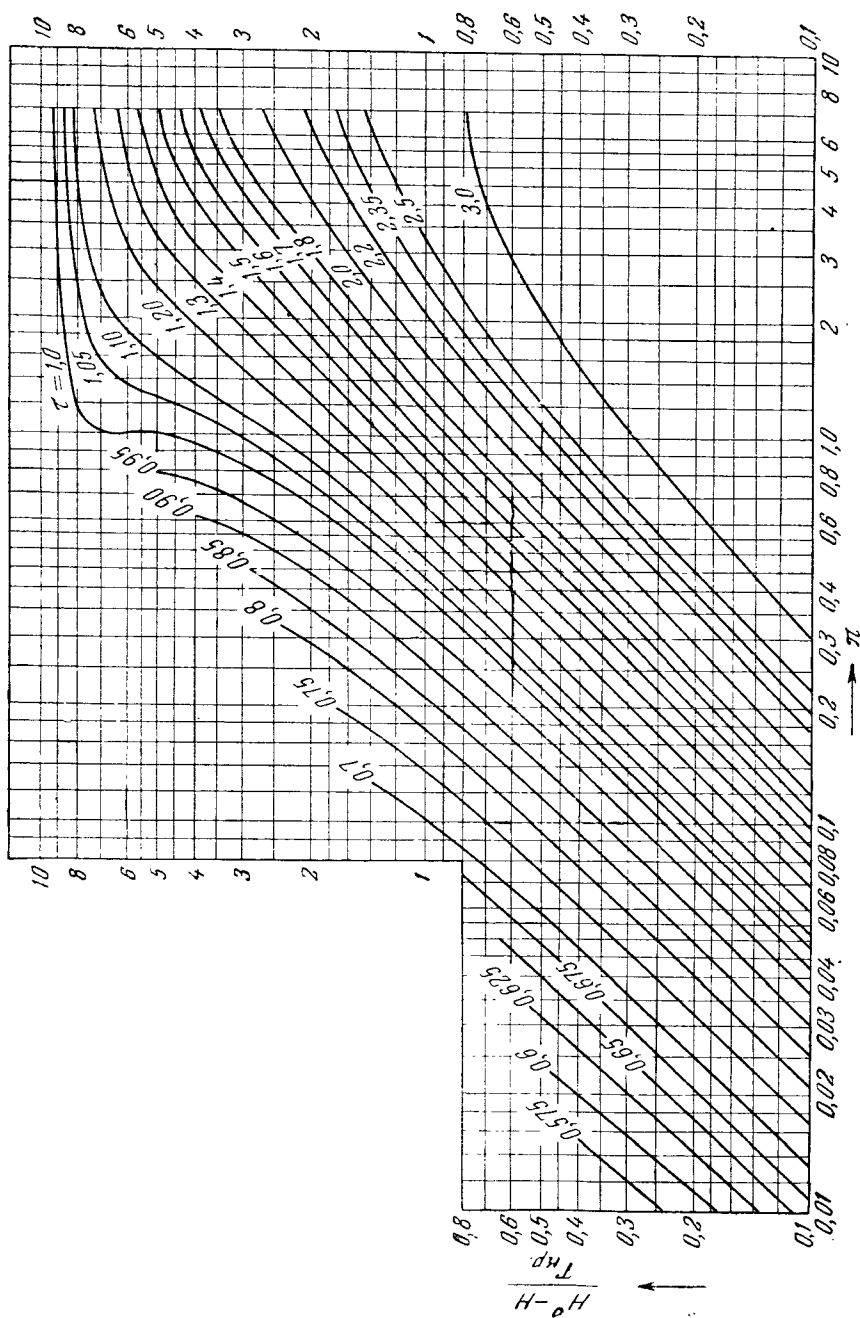


Рис. 32. Зависимость энтальпии газов от приведенных давления и температуры (см. также рис. 33).

Значения $(\partial z / \partial \tau)$ были вычислены графическим дифференцированием по рис. 30, после чего был построен график $(H^0 - H) / T_{кр.} = \varphi(\pi, \tau)$ (рис. 32 и 33) [В-7], позволяющий рассчитать изменение энтальпии газа при сжатии его от бесконечно малого (практически

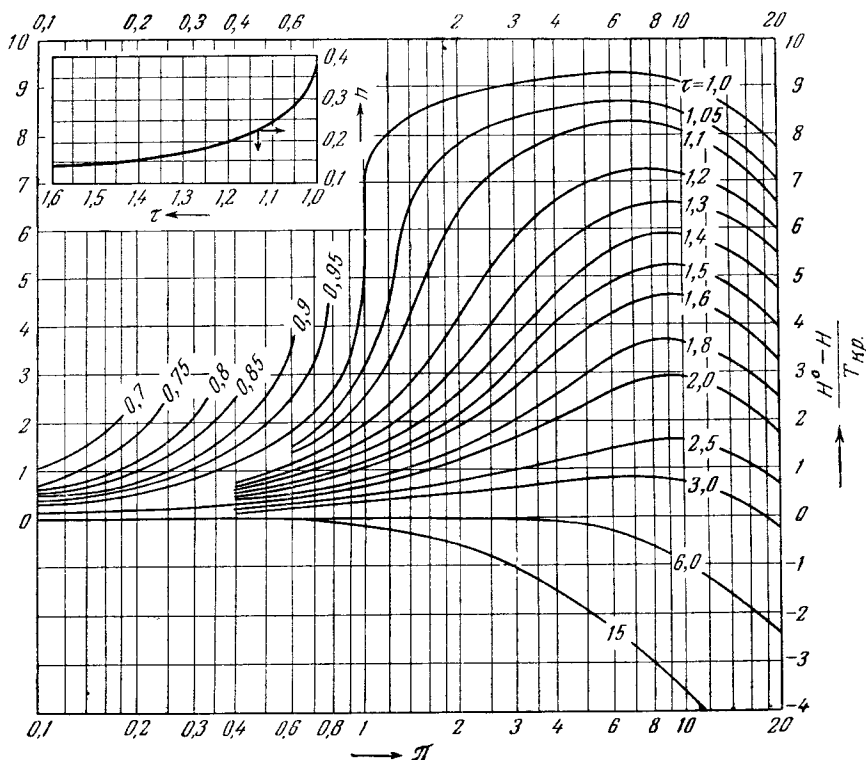


Рис. 33. Зависимость энтальпии газов от приведенных давления и температуры.
(См. пример 15).

атмосферного) до высокого давления. Было найдено, что более точный результат (по крайней мере в применении к углеводородам и к водяному пару) дает введение в расчет поправочного множителя к величине $H^0 - H$:

$$\Phi = \left(\frac{T_{кр.}}{370} \right)^n,$$

где эмпирический коэффициент n зависит от τ (эта зависимость представлена в левом верхнем углу рис. 33). Величина n для $\tau < 1$ не определена; однако отсутствие поправочного множителя при $\tau < 1$ не приводит к значительным ошибкам.

Пример 15. Найти изменение энтальпии при сжатии 1 моля пентана от бесконечно малого давления до $P = 34$, если $t = 237,8$.

Решение. В соответствии со значениями $\pi = 1,03$ и $\tau = 1,08$ по рис. 33 находим

$$\frac{H^0 - H}{T_{кр.}} = 2,8, \text{ т. е. } H^0 - H = 1320.$$

На рис. 33 $n = 0,26$ и

$$\Phi = \left(\frac{471,2}{370}\right)^{0,26} = 1,065,$$

откуда

$$H^0 - H = 1320 \cdot 1,065 = 1406.$$

Из опыта было найдено $\Delta H = 1430$. Принимая во внимание близость критической области, совпадение следует считать хорошим.

Энтропия. При $T = \text{const}$ в соответствии с уравнениями $(\partial S / \partial P)_T = -(\partial V / \partial T)_P$ (IV,19) и (VI,7)

$$(S^* - S_P)_T = \int_P^0 \left[\frac{R}{P} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP.$$

Подставляя в это уравнение значение

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{zR}{P} + \frac{RT}{P} \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_P,$$

найденное из уравнения (VI,58), получим

$$(S^* - S_P)_T = R \int_{\pi}^0 (1 - z) d \ln \pi + R\tau \int_0^{\pi} \left(\frac{\partial z}{\partial \tau} \right)_P d \ln \pi$$

или, в соответствии с (VI,78),

$$(S^* - S_P)_T = R \int_{\pi}^0 (1 - z) d \ln \pi - \frac{H - H^0}{\tau T_{кр.}}. \quad (\text{VI,79})$$

Значение первого члена правой части этого уравнения определяется с помощью рис. 30, а второго члена — по рис. 32 и 33. Величины $(S^* - S_P)_T$ представлены на рис. 34 [B-7].

Теплоемкость. Перепишем уравнение (VI,63) в виде

$$(C_P - C_P^0)_T = - \frac{\tau}{T_{кр.}} P_{кр.} \int_0^{\pi} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \tau^2} \right)_P d\pi.$$

Для нахождения величины $(\partial^2 V / \partial \tau^2)_P$ выразим в уравнении (VI,58) значения P и T через π и τ . Тогда после дифференцирования получим

$$\frac{P_{кр.}}{T_{кр.}} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \tau^2} \right)_P = \frac{R}{\pi} \left[\tau \left(\frac{\partial^2 z}{\partial \tau^2} \right)_P + 2 \left(\frac{\partial z}{\partial \tau} \right)_P \right].$$

Поэтому

$$(C_P - C_P^0)_T = -\tau \int_0^{\pi} \frac{R}{\pi} \left[\left(\frac{\partial^2 z}{\partial \tau^2} \right)_P + 2 \left(\frac{\partial z}{\partial \tau} \right)_P \right] d\pi. \quad (\text{VI,80})$$

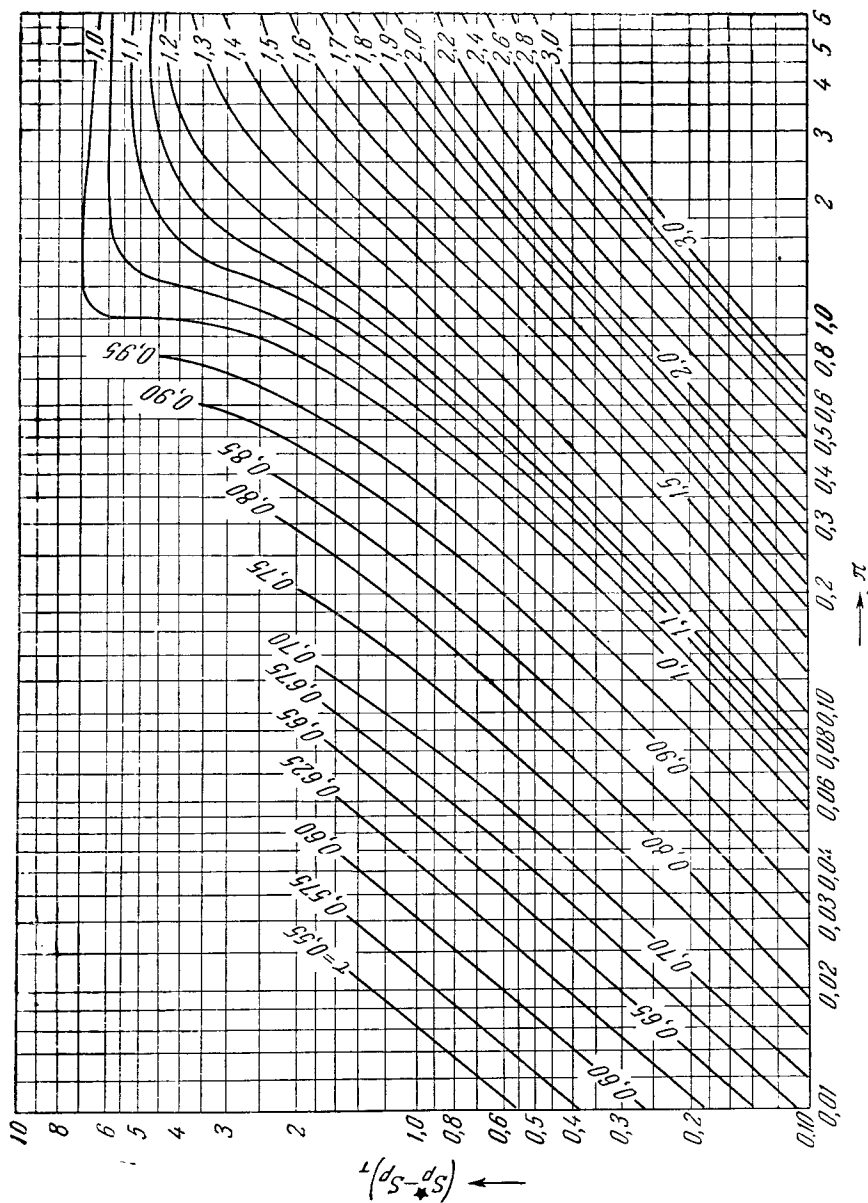


Рис 34. Зависимость энтропии газов от приведенных давления и температуры.

Величина, стоящая под интегралом, может быть определена графическим дифференцированием по рис. 30.

Ввиду того что построение графика связано с многократным дифференцированием, ошибка при вычислении C_P гораздо больше, чем при вычислении H , и может достичь нескольких десятков процентов [особенно в критической области ($\pi, \tau \rightarrow 1$)]. Однако экспериментальные данные по зависимости $C_P = \varphi(P)$ крайне скудны, а сопоставление значений, вычисленных на основании обработки экспериментальных данных по сжимаемости газов (см. предыдущий раздел), не может подтвердить расчет, так как эти значения также недостаточно надежны. Поэтому автор построил график $C_P - C_P^0 = \varphi(\pi, \tau)$, воспользовавшись главным образом зависимостью $H = \varphi(P, T)$ для различных газов (рис. 35).

Дроссельный эффект. Из уравнений (VI,39) и (VI,34) следует, что

$$\frac{\partial \ln \gamma}{\partial T} = \frac{H^0 - H}{RT^2}$$

или

$$\frac{H^0 - H}{T} = R\tau \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \tau}.$$

Так как

$$H^0 - H = (C_P^0)_{\text{ср.}} \Delta T,$$

то

$$\frac{H^0 - H}{(C_P^0)_{\text{ср.}}} = \frac{RT}{(C_P^0)_{\text{ср.}}} \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln \tau} = \Delta T,$$

где $(C_P^0)_{\text{ср.}}$ — теплоемкость между начальной и конечной температурой газа при его дросселировании;

ΔT — изменение температуры при дросселировании газа к столь низкому давлению, что $H \neq \varphi(P)$.

Практически обе эти величины могут быть взяты при $P = 1$.

Переписав последнее уравнение в виде

$$\Delta T = \frac{RT_1 \tau}{(C_P^0)_{\text{ср.}}} \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \tau_1} = \frac{RT_1^2}{(C_P^0)_{\text{ср.}} T_{\text{кр.}}} \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \tau_1}, \quad (\text{VI}, 81)$$

получим

$$\Delta T = \frac{RT_1^2}{(C_P^0)_{\text{ср.}} T_{\text{кр.}}} \frac{\ln(\gamma_1' / \gamma_1'')}{\tau_1' - \tau_1''}. \quad (\text{VI}, 82)$$

В этом уравнении значения γ_1' и γ_1'' относятся к исходному давлению и значениям τ_1' и τ_1'' , настолько близким к начальной температуре T_1 (одно для $T < T_1$, другое — для $T > T_1$), что можно считать справедливым допущение $\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \tau} = \frac{\Delta \ln \gamma}{\Delta \tau}$, положенное в основу вывода уравнения (VI,82) из уравнения (VI,81).

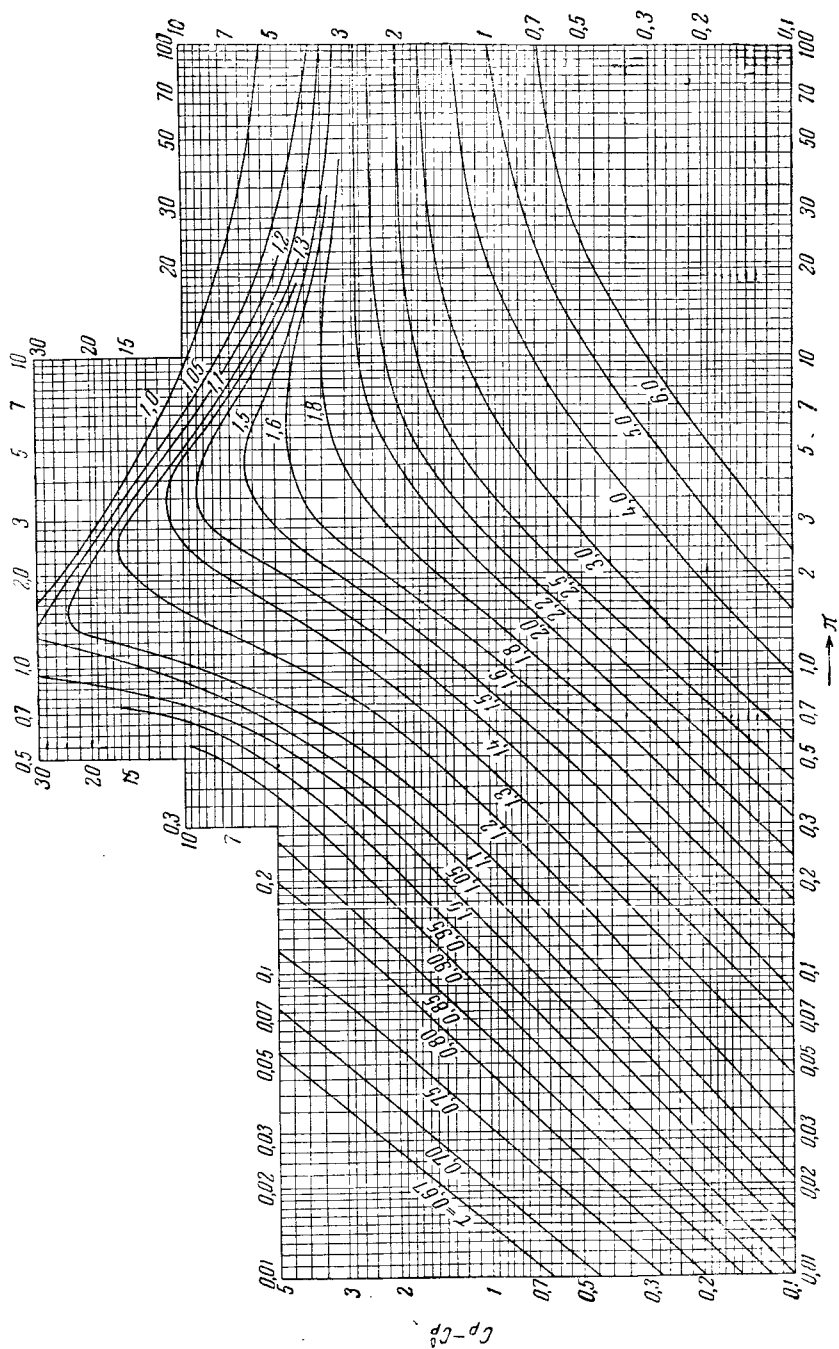


Рис. 35. Зависимость теплоемкости газов от приведенных давления и температуры.

Уравнение (VI,81) достаточно точно, если считать при P_1 газ идеальным. Если же P_1 очень велико, то уравнение следует видоизменить.

Для грубо ориентировочных расчетов можно воспользоваться и приведенной кривой инверсии, которую можно построить по уравнению, получаемому сочетанием уравнения (VI,50), записанного в приведенных единицах, с уравнением состояния [например (VI,19)], также выраженным в приведенных единицах.

Пример 16. Экспериментальное изучение дросселирования воздуха дало в одном из опытов следующие результаты: начальная температура $3,2^\circ\text{C}$ и соответствующее ему давление $185,3 \text{ атм}$; конечное давление равно $1,2 \text{ атм}$. Рассчитать с помощью уравнения (VI,82) интегральный дроссельный эффект.

Решение. $\pi_1 = 4,95$ и $\tau_1 = 2,09$. Беря небольшой температурный интервал ($\tau'_1 = 2,2$ и $\tau''_1 = 2,0$), по рис. 32 находим $\gamma'_1 = 0,99$ и $\gamma''_1 = 0,94$. Отсюда, в соответствии с уравнением (VI,82),

$$\Delta T = \frac{1,987 \cdot 276,42}{6,95 \cdot 132,3} \cdot \frac{2,303 \lg \frac{0,99}{0,94}}{2,2 - 2,0} = 42,8.$$

Экспериментальное значение равно 39,6.

Жидкости

Определение свойств чистых жидкостей (расширение, сжимаемость, влияние давления на энтальпию и энтропию, влияние давления на теплоемкость и т. д.) на основании температуры кипения, критических температуры и давления и плотности жидкости при какой-либо одной температуре может быть осуществлено следующим методом [В-7].

Зависимость $P-V-T$. В то время как коэффициент сжимаемости z при одинаковых значениях π и τ для всех газов примерно одинаков, для жидкостей аналогичный коэффициент ω , определяемый из уравнения

$$\rho = \frac{PM}{zRT} = \frac{\pi P_{кр.} M}{zR\tau T_{кр.}} = \frac{\pi}{zR\tau} \frac{P_{кр.} M}{T_{кр.}} = \omega \frac{P_{кр.} M}{T_{кр.}}, \quad (\text{VI,83})$$

колеблется для различных веществ до 200%. Поэтому уравнение (VI,83) называется грубым приближением.

Если известна плотность жидкости ρ хотя бы при одной температуре и зависимость $\omega = \varphi(\pi, \tau)$ для какого-либо вещества, то лучше пользоваться получаемым из уравнения (VI,83) соотношением

$$\frac{\rho}{\rho_1} = \frac{\omega}{\omega_1}, \quad (\text{VI,84})$$

в котором индекс 1 означает исходное условие (π_1, τ_1). На рис. 36 приведены значения ω (график построен по изопентану и пропану). В среднем погрешность не превышает 50%.

Энтальпия. Сочетая уравнения (VI,84) и (IV,23), предварительно записав их в приведенных параметрах. Тогда получим

$$\frac{1}{P_{кр.}} \left(\frac{\partial H}{\partial \pi} \right)_T = \frac{1}{\rho} - \tau \left(\frac{\partial \rho^{-1}}{\partial \tau} \right)_P = \frac{\omega_1}{\rho_1} \left[\frac{1}{\omega} - \tau \left(\frac{\partial \omega^{-1}}{\partial \tau} \right)_P \right]$$

или после интегрирования в пределах от π до $\pi = 1$

$$\frac{p_1}{P_{кр. \omega_1}} (H_{P_{кр.}} - H)_T = \int_{\pi}^{\pi=1} \left[\frac{1}{\omega} + \frac{\tau}{\omega^2} \left(\frac{\partial \omega}{\partial \tau} \right)_P \right] d\pi. \quad (VI.85)$$

Определив значения $\left(\frac{\partial \omega}{\partial \tau} \right)_P$ по рис. 36, можем осуществить интегрирование. Результаты интегрирования представлены на рис. 37, с помощью которого можно определить влияние давления на энтальпию жидкости.

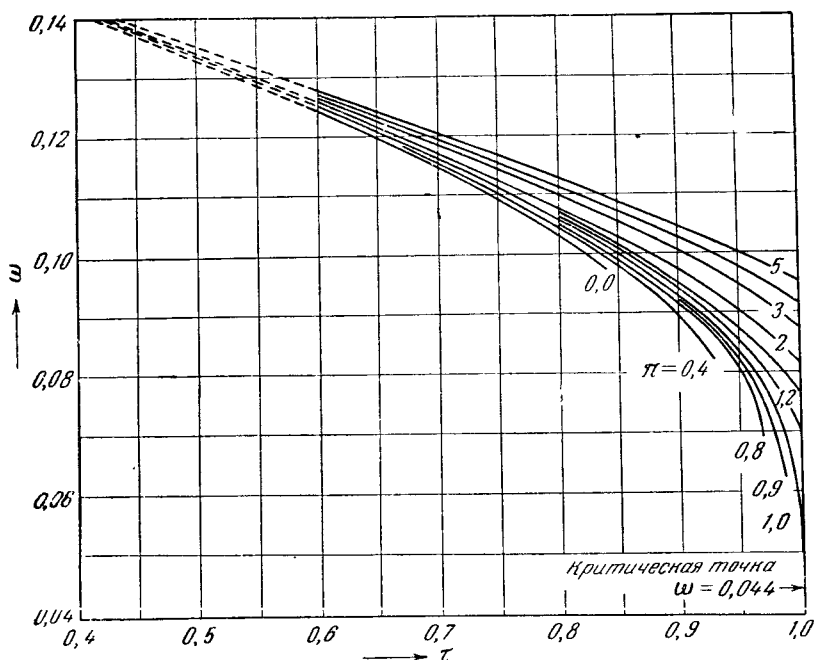


Рис. 36. Зависимость сжимаемости жидкости от приведенных температуры и давления.

(См. пример 17).

Энтропия. Изменение S с P выражается уравнением

$$\frac{T_{кр.} p_1}{P_{кр.} \omega_1} (S_{P_{кр.}} - S)_T = \int_{\pi}^{\pi=1} \frac{1}{\omega^2} \left(\frac{\partial \omega}{\partial \tau} \right)_P d\pi, \quad (VI.86)$$

которое выводится сочетанием уравнений $(\partial S / \partial P)_T = -(\partial V / \partial T)_P$ (IV.19) с (VI.84) с последующим интегрированием полученного уравнения от π до $\pi = 1$,

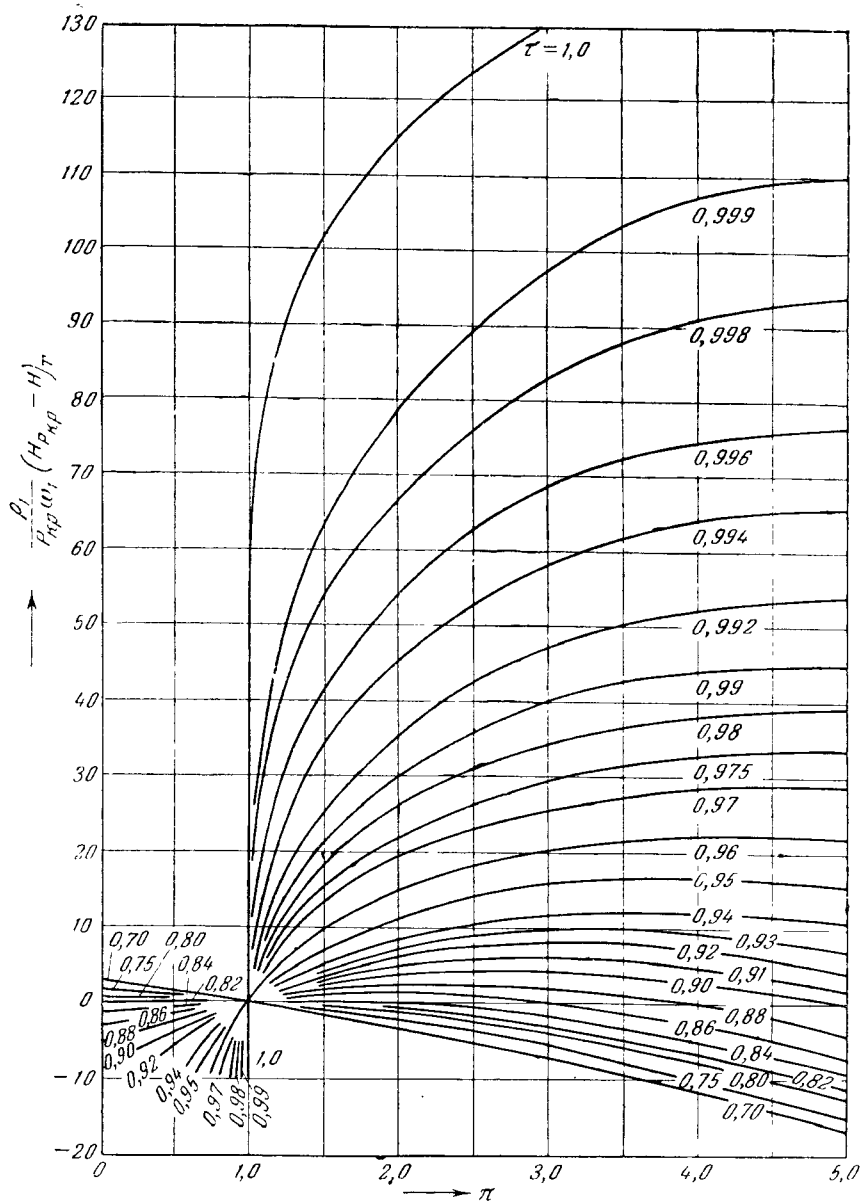


Рис. 37. Зависимость энтальпии жидкости от приведенных давления и температуры.

На рис. 38 приведены результаты расчета по этому уравнению.

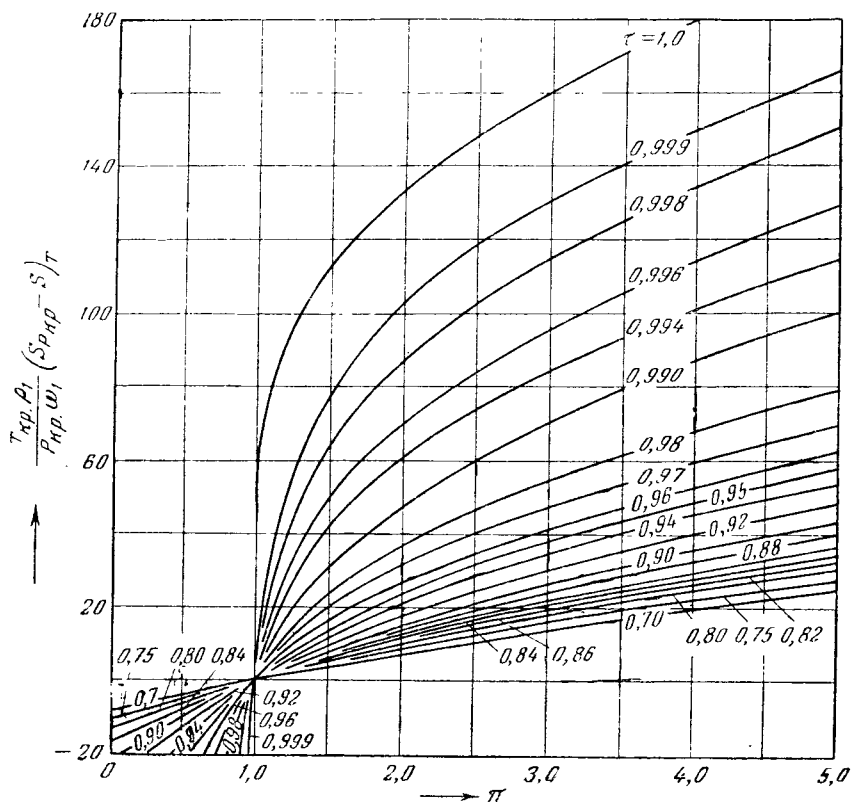


Рис. 38. Зависимость энтропии жидкости от приведенных давления и температуры.

Теплоемкость. Влияние P на C_P определяется следующим путем. Обозначая левую часть уравнения (VI,85) через ψ , дифференцированием (при $P = \text{const}$) получаем

$$\frac{\rho_1}{P_{кр} \omega_1} \left[\left(\frac{\partial H_{P_{кр.}}}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \right] T = \frac{1}{T_{кр.}} \left(\frac{\partial \psi}{\partial \tau} \right)_P$$

или

$$\frac{T_{кр.} \rho_1}{P_{кр.} \omega_1} (C_{P_{кр.}} - C_P) T = \left(\frac{\partial \psi}{\partial \tau} \right)_P. \quad (\text{VI,87})$$

Результаты, отвечающие этому уравнению, представлены на рис. 39.

С помощью уравнений (VI,85), (VI,86) и (VI,87) или соответствующих им графиков можно вычислить изменение величин, пропорциональных соответственно H , S и C_P , при переходе от $P_{кр.}$ ($\pi = 1$) к различным значениям π (в пределах от $\pi = 0$ до $\pi = 5$).

В заключение укажем, что возможность передать приближенными универсальными уравнениями зависимость ряда свойств жидкости от температуры

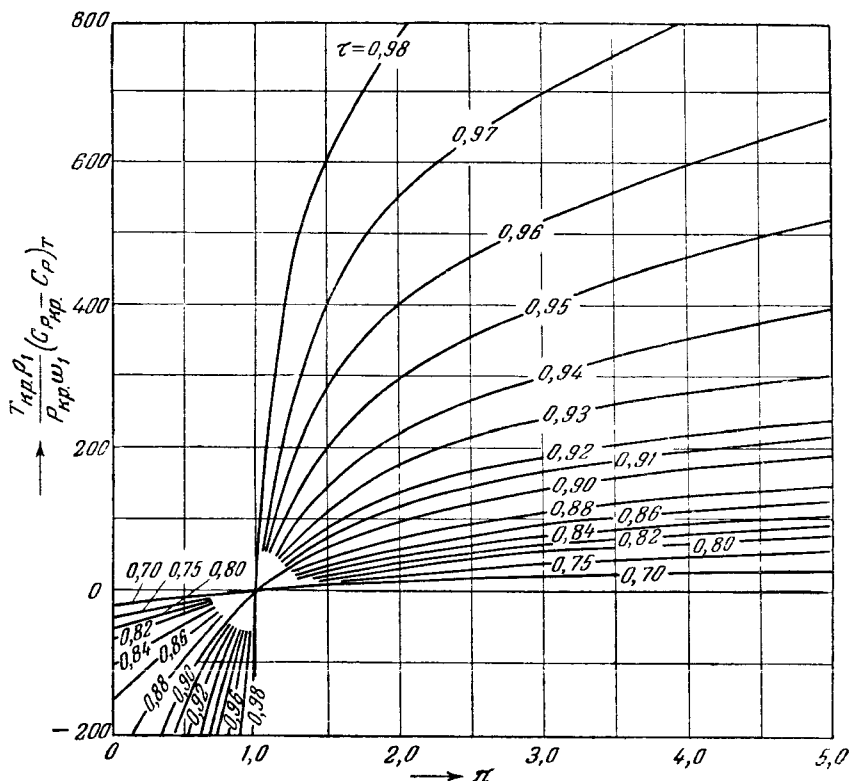


Рис. 39. Зависимость теплоемкости жидкости от приведенных давления и температуры.

иллюстрируется рис. 40, на котором дан коэффициент сжимаемости жидкости, отнесенный к коэффициенту сжимаемости в точке плавления, как функция

$$(T - T_{пл.}) / (T_{кр.} - T_{пл.}).$$

Пример 17. Плотность воды при $t = 150$ и $P = 50 \text{ кг/см}^2$ равна $0,9194 \text{ г/мл}$. Найти: 1) критический объем и 2) объем при $t = 300$ и $P = 250 \text{ кг/см}^2$.

Решение

$$1. \tau_1 = 0,654 \text{ и } \pi_1 = \frac{50 : 1,033}{218,5} = 0,222.$$

По рис. 36 $\omega_1 = 0,120$. Поэтому

$$\frac{\rho_1}{\omega_1} = \frac{0,9194}{0,120} = 7,66$$

и

$$\rho_{\text{кр.}} = 7,66 \cdot 0,044 = 0,3371 \text{ г/мл},$$

откуда

$$V_{\text{кр.}} = 2,97 \text{ мл/г},$$

что отличается от табличной величины [Д-6а] на 40%.

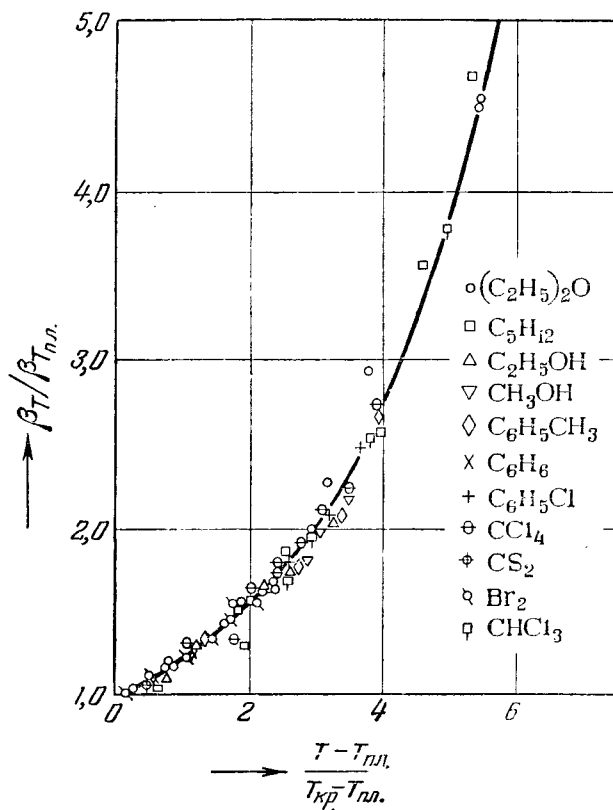


Рис. 40. Сжимаемость различных жидкостей.

2. $\tau_1 = 0,885$ и $\pi_1 = 1,11$; по рис. 36 $\omega_1 = 0,0955$. Поэтому $\rho = 7,66 \cdot 0,0955 = 0,732$ или $V = 1,367 \text{ мл/г}$, что отличается от табличной величины [Д-6а] на 0,70%.

Глава VII

ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

1. ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ТЕМПЕРАТУРОЙ И ДАВЛЕНИЕМ ПРИ СОСУЩЕСТВОВАНИИ ФАЗ

Уравнение Клапейрона — Клаузиуса

В силу постоянства состава *в однокомпонентной системе химический потенциал тождествен с мольным термодинамическим потенциалом*. Поэтому при постоянных P и T условием равновесия является равенство мольных изобарных потенциалов сосуществующих фаз.

Допустим, что в равновесной системе происходит изотермическое изменение давления; это вызовет изменение изобарного потенциала в первой фазе в соответствии с уравнением (V, 25) на $V' dP$ и во второй фазе — на $V'' dP^*$. Так как $V' \neq V''$, то и $dZ' \neq dZ''$, т. е. равновесие нарушается. Изобарное изменение температуры также приводит к нарушению равновесия, ибо в этом случае согласно уравнению (V, 24) $dZ' = -S' dT$ и $dZ'' = -S'' dT$, но $S' \neq S''$. Например, если в равновесной системе жидкость — пар изотермически увеличить давление пара, то он сконденсируется ($V_r > V_{ж}$ и $dZ_{ж} < dZ_r$)*; если же ограничиться изобарным подогревом, то жидкость испарится [$S_r > S_{ж}$ и $dZ_r < dZ_{ж}$ (см. также гл. V, пример 5, стр. 123)]. Одновременное изменение обоих параметров дает возможность поддерживать равновесие, т. е. все время оставаться на кривой $P-T$, отвечающей равновесному сосуществованию обеих фаз (рис. 41, Б и 42).

Таким образом, для перехода из данного равновесного состояния в другое необходимо одновременно изменить и P и T . Это отвечает правилу фаз, так как согласно уравнению $f = K - \Phi + 2$ (V, 48) двухфазная однокомпонентная система обладает одной степенью свободы: указывая, например, температуру кипящей жидкости, мы фиксируем давление ее насыщенного пара и все его свойства.

Следовательно, условие равновесия выражается уравнением

$$V' dP - S' dT = V'' dP - S'' dT$$

* Ради единообразия будем относить индекс ' к фазе, устойчивой при низкой температуре.

** Индекс „г“ здесь и в дальнейшем обозначает парообразное или газообразное состояния.

или

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\text{равн.}} = \frac{S'' - S'}{V'' - V'},$$

где индекс „равн.“, в дальнейшем отбрасываемый, показывает, что производная выражает зависимость P от T на кривой сосуществования двух фаз. Это уравнение может быть получено и непосредственно

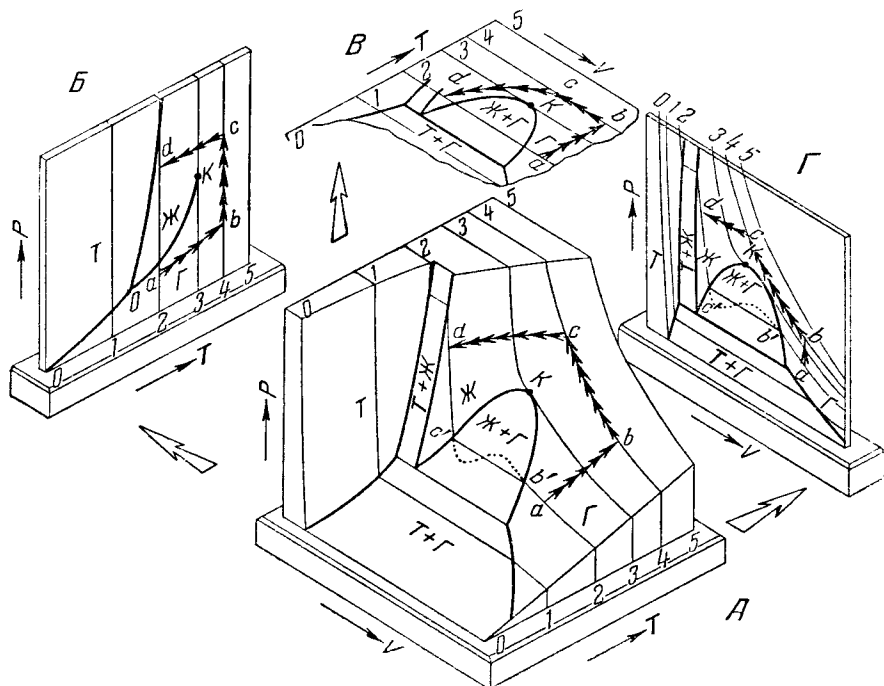


Рис. 41. Схема пространственной фазовой диаграммы и ее проекций.

из уравнения $(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$ (IV, 18), так как индекс V в правой части можно опустить (давление насыщенного пара в соответствии с правилом фаз не зависит от объема) и производную $(\partial S/\partial V)_T$ можно заменить отношением $\Delta S/\Delta V$ (в рассматриваемой системе единственным мыслимым процессом является увеличение массы одной фазы за счет массы другой).

При $P, T = \text{const}$ переход вещества из одной фазы в другую обратим. Поэтому в соответствии с уравнениями $\Delta S = Q/T$ (IV, 8) и $Q_P = \Delta H$ (II, 15) зависимость $P = \varphi(T)$ принимает вид

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}, \quad (\text{VII, 1})$$

где T и P — параметры равновесного фазового превращения;
 ΔV — мольное изменение объема при данном превращении и
 ΔH — мольная теплота фазового превращения (плавления, парообразования, возгонки и соответствующих обратных процессов, а также процессов перехода из одной кристаллической модификации в другую).

Когда значения выражены в принятых нами единицах P , T и ΔH при расчетах по найденному уравнению в числитель его правой части следует подставлять коэффициент 41,293 ($1 \text{ кал} = 41,293 \text{ атм} \cdot \text{мл}$).

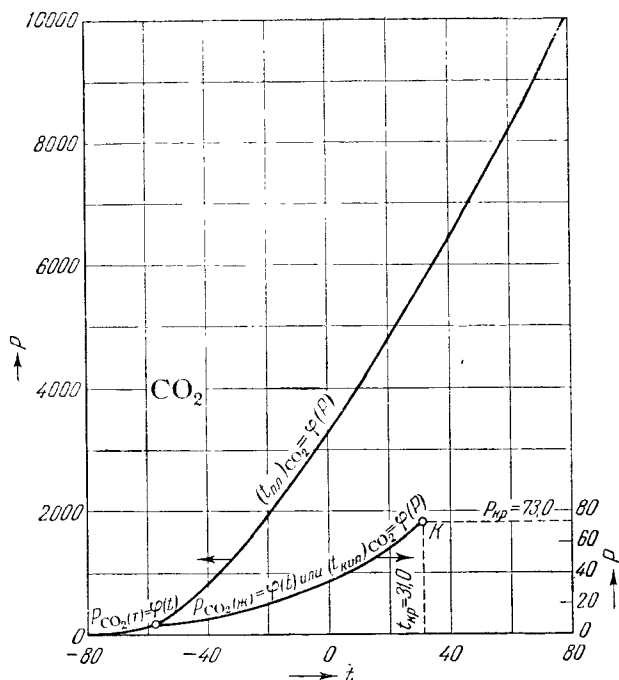


Рис. 42. Фазовая диаграмма для углекислоты.

Следует обратить внимание на то, что хотя величина ΔH , будучи тепловым эффектом, является характеристикой необратимого процесса, однако ее появление в уравнении, относящемся к обратимому процессу, не является недоразумением. В данном случае $\Delta Z = 0$ и в соответствии с уравнениями (V, 22) $T \Delta S = \Delta H$. Этим обоснована замена ΔS на $\Delta H/T$, использованная при выводе уравнения (VII, 1).

Соотношение (VII, 1) обычно называют уравнением Клапейрона — Клаузиуса*. Оно является уравнением кривых $P = \varphi(T)$ соответ-

* В уравнении, введенном Клапейроном (1834), фигурировала неизвестная функция температуры; в окончательном виде уравнение (VII, 1) дали Клаузиус (1850) и Томсон (1850).

ствующих двухфазных равновесий. Уравнение (VII, 1) определяет также положение точки пересечения этих кривых (рис. 42), которая отвечает равновесию трех фаз (*тройная точка*).

Уравнение (VII, 1) описывает фазовые переходы *первого рода*, характеризующиеся непрерывностью изобарного потенциала и скачкообразным изменением его первых производных, т. е. объема и энтропии. Существуют фазовые переходы *второго рода*, отличающиеся от рассмотренных непрерывностью Z , V [т. е. $(\partial Z/\partial P)_T$] и S [т. е. $(\partial Z/\partial T)_P$], но скачкообразным изменением $(\partial^2 Z/\partial P^2)_T = (\partial V/\partial P)_T$ и $(\partial^2 Z/\partial T^2)_P = -C_P/T$. Такие превращения не сопровождаются тепловым эффектом и характеризуются изменением теплоемкости, коэффициента теплового расширения, сжимаемости, т. е. существующие фазы отличаются не объемом, не запасом энергии, а значениями их производных. Фазовые превращения второго рода происходят в кристаллах при переходе от одной степени симметрии в другую, при превращении ферромагнитных веществ (например, железа) в парамагнитное состояние, при переходе металла в сверхпроводящее состояние, при превращении гелия I в гелий II.

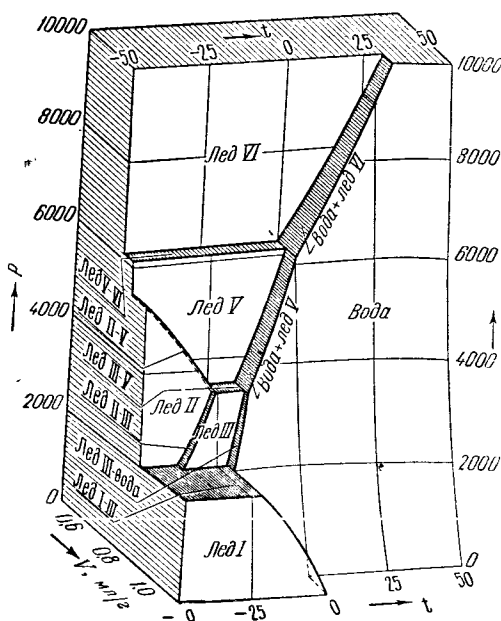


Рис. 43. Пространственная фазовая диаграмма для воды.

Сравнение величин, входящих в правую часть уравнения (VII, 1), дает близкие угловые коэффициенты для кривых парообразования и возгонки (несколько больший для второй кривой). Так как ΔV при плавлении и полиморфных превращениях незначительно, то в этих случаях угловой коэффициент очень велик (кривая почти вертикальна); при этом наклон кривых можно считать постоянным, хотя в очень большом интервале давлений изменение наклона может стать значительным (рис. 42).

Во всех указанных случаях $(\partial P/\partial T) > 0$. Исключение составляют лишь P — T -кривые процессов плавления льда, висмута, галлия и некоторых сортов чугуна, которые имеют отрицательный угловой коэффициент. Этим объясняется одна из аномалий воды, имеющая огромное практическое значение: понижение температуры плавления с ростом давления. Эта аномалия в соответствии с принципом смещения равновесия обусловлена сжатием при плавлении. Она наблю-

дается лишь до давления в 2200 атм; выше этого давления ΔV меняет знак, ибо лед переходит в модификацию более плотную, чем вода. Исследования Бриджмена и Таммана показали, что лед существует в нескольких формах. На рис. 43 изображена пространственная диаграмма воды в координатах температура — давление — объем с указанием модификаций льда.

Отмеченная аномалия при очень высоких давлениях характерна для полиморфных превращений многих веществ.

Определение теплоты фазового перехода во многих случаях представляет большие трудности, ввиду чего предпочитают найти опытным путем зависимость $P = \varphi(T)$, а затем рассчитать ΔH по уравнению (VII, 1). С помощью последнего уравнения можно вычислить также объем пара, когда вследствие сильной его разреженности экспериментальное определение делается неточным. Наконец, уравнение (VII, 1) позволяет найти зависимости $P = \varphi(T)$ и $T = \varphi(P)$.

Пример 1. Зависимость температуры плавления α -нафтола от давления выражается уравнением

$$t_{\text{пл.}} = 96,0 + 248 \cdot 10^{-4} \cdot P - 65 \cdot 10^{-8} \cdot P^2.$$

Найти:

1) изменение $t_{\text{пл.}}$ с давлением (при изменении P на 1 атм) в точке плавления при $P = 100$;

2) $t_{\text{пл.}}$ при $P = 100$;

3) изменение V при плавлении, если $P = 100$ и $\Delta H_{\text{пл.}} = 39,0$ кал/г.

Решение. По приведенному в условии задачи уравнению вычисляем:

$$1. (\partial t_{\text{пл.}} / \partial P)_{P=100} = 0,02467.$$

$$2. (t_{\text{пл.}})_{P=100} = 98,47.$$

3. Подставляя эти величины в уравнение (VII, 1), получаем

$$\frac{1}{0,02467} = \frac{39,0 \cdot 144,2 \cdot 41,29}{371,7 \cdot \Delta V},$$

откуда $\Delta V = 1,541$.

Приближенные соотношения. Уравнение (VII, 1), будучи абсолютно точным, не имеет широкого применения, так как содержит четыре зависимости [$P = \varphi(T)$, $\Delta H = \varphi(T)$, $V' = \varphi(T)$ и $V'' = \varphi(T)$] и для расчета одной из них необходимо знать остальные три. Однако для областей невысоких давлений пара это уравнение можно упростить.

Если пренебречь объемом конденсированной фазы и предположить, что насыщенные пары подчиняются уравнению Менделеева — Клапейрона, то из уравнения (VII, 1) получим

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\Delta H \cdot P}{RT^2} \quad \text{или} \quad \frac{\partial \ln P}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{или} \quad \frac{\partial \ln P}{\partial T^{-1}} = -\frac{\Delta H}{R}. \quad (\text{VII}, 2)$$

Уравнение (VII, 2) по смыслу сделанных допущений может применяться только для расчетов процессов парообразования (сжижения) и сублимации (десублимации).

В дальнейшем сосредоточим внимание главным образом на равновесии жидкость — пар, чаще всего встречающемся на практике; сублимация же, как правило, происходит при очень низких давлениях; исключения составляют немногие вещества, например графит, для которого в тройной точке $P \approx 100$ и $T \approx 4000$.

В узком температурном интервале производная $\partial P/\partial T$ в уравнениях (VII, 1) и (VII, 2) может быть заменена отношением $\Delta P/\Delta T$, что значительно упрощает вычисления.

Из рис. 44, на котором в трех различных масштабах представлена зависимость давления насыщенного водяного пара от температуры, видно, как сужение температурного интервала уменьшает кривизну линий; наклон кривой 3, отвечающей весьма узкому интервалу температур, практически постоянен.

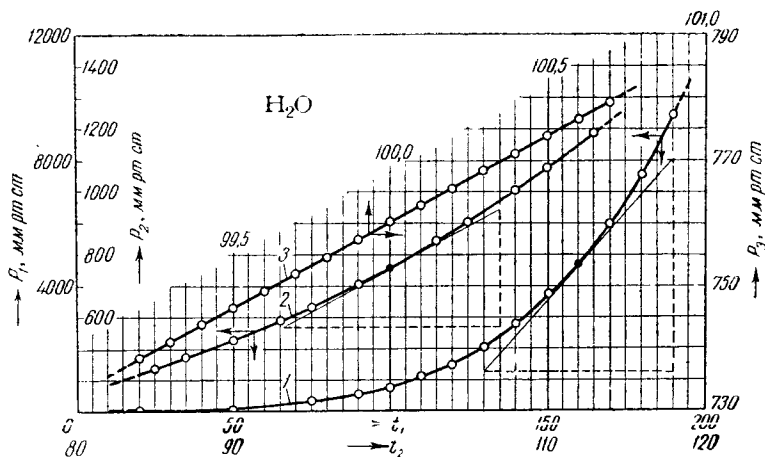


Рис. 44. Зависимость давления насыщенного водяного пара от температуры.

(См. пример 2).

Если же интервал велик, то величина $\partial P/\partial T$ может быть найдена графическим дифференцированием (рис. 44). Определение $\partial P/\partial T$ по графику дает возможность найти по уравнению (VII, 2) величину $\Delta H_{\text{пар.}}$ или $\Delta H_{\text{возг.}}$ при данной температуре (давлении).

Если допустить в первом приближении постоянство $\Delta H_{\text{пар.}}$, то интегрирование уравнения (VII, 2) дает

$$\lg P = -\frac{\Delta H_{\text{пар.}}}{4,575 T} + \text{const} \quad \text{или} \quad \lg P = A - \frac{B}{t + 273,2}. \quad (\text{VII, 3})$$

Уравнение (VII, 3) позволяет оценить порядок величины давления пара жидкости практически при любой температуре, так как график в координатах $\lg P = \varphi(T^{-1})$ дает прямую линию в широком интервале температур* (рис. 45). Отсюда следует, что несмотря на уменьшение $\Delta H_{\text{пар.}}$ с увеличением T (см. рис. 53, стр. 216), давление пара можно экстраполировать по указанному графику, а также (что то же) вычислить по уравнению (VII, 3) или уравнению

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{пар.}}}{4,575} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (\text{VII, 4})$$

Поэтому для точного вычисления $\Delta H_{\text{пар.}}$ ни график, ни уравнения (VII, 3) и (VII, 4) в общем случае непригодны. Иными словами, нельзя точно указать, к какой температуре относится найденная по уравнениям или из наклона на прямой $\lg P = \varphi(T^{-1})$ (рис. 45) величина $\Delta H_{\text{пар.}}$. Прямизна линии и тем самым кажущееся постоянство $\Delta H_{\text{пар.}}$ являются следствием фактического ее уменьшения, ибо убыль $\Delta H_{\text{пар.}}$ с температурой и отсутствие величины, характеризующей отклонение поведения пара от поведения идеального газа, примерно компенсируют пренебрежение объемом жидкой фазы (так как при высоких температурах кипения давление пара мало отличается от его летучести, то, по видимому, основное значение имеет убыль $\Delta H_{\text{пар.}}$). При температурах, далеких от критической, числитель и знаменатель уравнения (VII, 2) оказываются примерно одинаково преувеличенными, вследствие чего неверные по существу допущения не сказываются на левой части этого уравнения. Поэтому величину $\Delta H_{\text{пар.}}$, входящую в уравнения (VII, 2—4), можно считать практически равной $(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{н. т. в.}}$. Указанные на рис. 45 значения теплоты парообразования, вычисленные по углу наклона изображенных прямых, близки к $(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{н. т. в.}}$. Однако в силу допущений, сделанных при выводе уравнения (VII, 4), вычисленные по этому уравнению значения теплоты парообразования даже при $P \leq 1$ несколько превышают калориметрические величины.

Для более точной передачи зависимости $P = \varphi(T)$ в широком температурном интервале вместо уравнения (VII, 3) применяют уравнения вида

$$\lg P = -\frac{A}{T} + B \lg T + CT + \dots + \text{const.} \quad (\text{VII, 5})$$

Последние получают из уравнения (VII, 2), выражая $\Delta H_{\text{пар.}}$ как функции температуры, а фактически учитывают погрешности, связанные

* Только в непосредственной близости к критической температуре экспериментальные точки начинают несколько отклоняться от прямой линии. Однако при малых размерах чертежа совпадение точек с прямой может оказаться обманчивым, так как на оси ординат нанесен логарифмический масштаб. Действительно, например, разность в 1 мм при масштабе 1 см = 0,2 единицы $\lg P$ отвечает ошибке в величине давления пара в 4,5%.

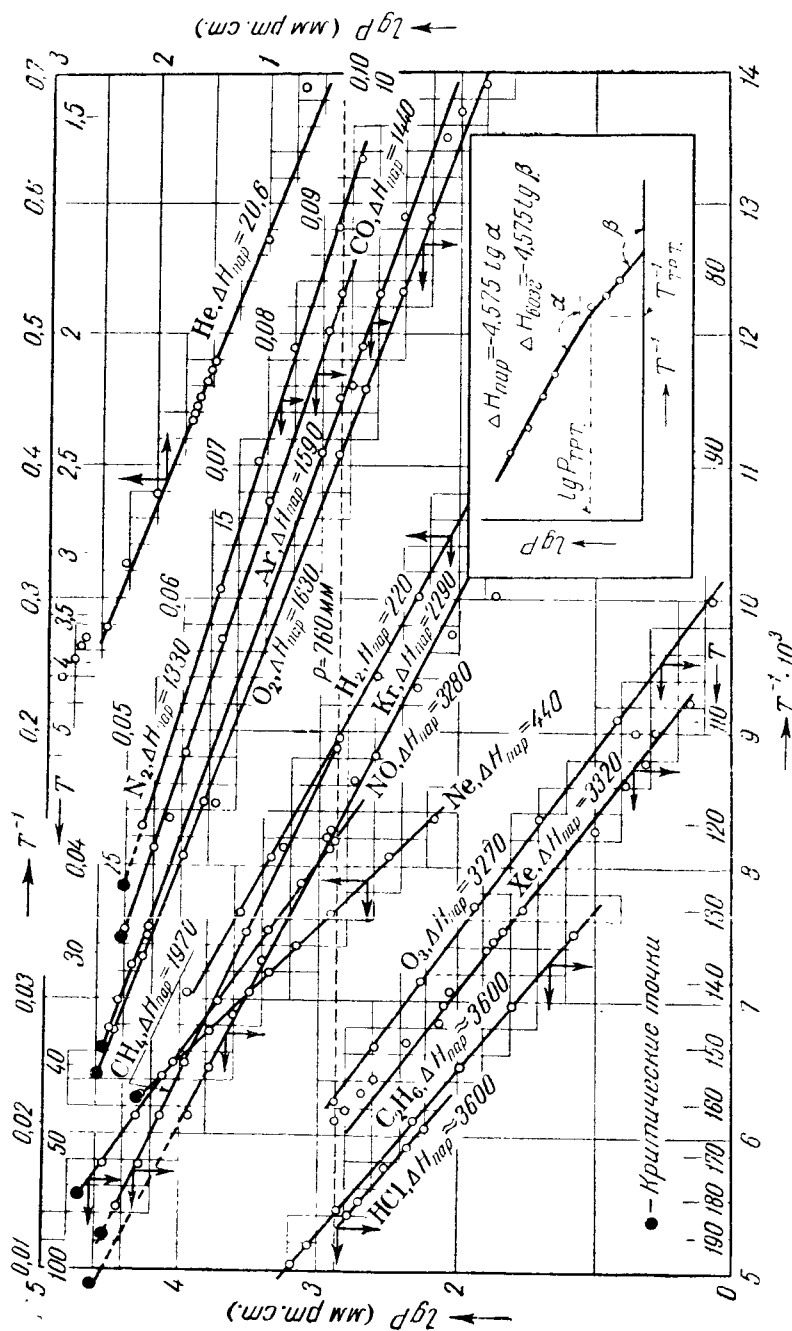


Рис. 45. Зависимость логарифма давления насыщенного пара некоторых жидкостей от обратного значения абсолютной температуры.
(Черные кружки обозначают критические точки.) Проверка уравнений (VII.3) и (VII.4).

с переходом от уравнения (VII, 1) к (VII, 2) и (VII, 3). Результат тем точнее, чем больше членов в уравнении (VII, 5). Чаще всего в нем ограничиваются тремя членами; уравнение

$$\lg P = -\frac{A}{T} + B \lg T + C$$

дает рассматриваемую зависимость вплоть до $T_{кр.}$ с ошибкой, в большинстве случаев не превышающей 3%, хотя линейного уменьшения $\Delta H_{пар.}$ с T вплоть до $T_{кр.}$ не наблюдается (см. рис. 53, стр. 216) и оно является лишь формальной основой трехчленного уравнения.

В заключение приведем эмпирическое уравнение

$$\lg P = A - \frac{B}{C + t}, \quad (\text{VII, 6})$$

которое удобно не только для вычисления $P = \varphi(T)$, $\partial P / \partial T$, но и $T = \varphi(P)$ и $\partial T / \partial P$. Для достижения максимальной точности всю область сосуществования жидкости и пара целесообразно разбить на два-три интервала и для каждого из них составить уравнение (VII, 6).

Пример 2. С помощью данных, приведенных на рис. 44:

1. Найти $\Delta H_{пар.}$ для воды при $P = 1$ и при P , отвечающем $t_{кип.} = 160$.

2. Определить изменение температуры кипения воды с давлением при $t = 100$ (в градусах на 1 мм рт. ст.).

Решение. 1. Проведя на указанном чертеже касательную к кривой 2, в соответствии с уравнением (VII, 2), получим при $P = 1$ и $T = 373,2$

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{3,7 \cdot 100}{13,8} = \frac{\Delta H_{пар.} \cdot 760}{1,987 \cdot 373,2^2},$$

откуда $\Delta H_{пар.} = 9790$ или $543,8$ кал/г.

Из наклона касательной к кривой 1 (в точке, где $t = 160$ и $P = 4700$ мм рт. ст.) аналогично находим

$$\Delta H_{пар.} = 1,987 \cdot 433,2^2 \cdot 6,8 \cdot \frac{1000}{6,0 \cdot 10 \cdot 4700} = 8992 \text{ или } 499,1 \text{ кал/г.}$$

Найденные результаты отличаются от экспериментальных [Д-6а] соответственно на 0,9 и 0,4%.

2. Пользуясь прямой 3 (так как она проведена в надлежащем масштабе), определяем

$$\frac{\partial T}{\partial P} \approx \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{100,5 - 99,5}{774 - 746,5} = 0,0364 \text{ град/мм рт. ст.}$$

Пример 3. Пользуясь методом средних значений (стр. 61), найти уравнение (VII, 3) для трихлорэтилена, если изучение зависимости P пара от t дало следующие результаты:

t	25,0	30,0	38,2	44,15	51,00	65,0	77,0	87,15
P , мм рт. ст.	73	92	139	177	234	395	564	760

Решение. Пересчитывая указанные данные, в соответствии с уравнением (VII, 3) в $\lg P$ и T^{-1} , получаем:

$T^{-1} \cdot 10^3 \dots$	3353	3298	3211	3152	3085	2957	2855	2775
$\lg P$ (мм рт. ст.)	1,8633	1,9638	2,1430	2,2480	2,3692	2,5966	2,7513	2,8808

Суммируя эти значения по четыре, получим

$$8,2181 = 4A + 0,013014B$$

и

$$10,5979 = 4A + 0,011672B,$$

откуда

$$A = 7,8238 \quad \text{и} \quad B = -1773.$$

Следовательно, искомое уравнение имеет вид

$$\lg P \text{ (мм)} = -\frac{1773}{T} + 7,8238.$$

Средняя ошибка расчета по найденному уравнению равна 3,60%, что указывает на недостаточную надежность опытных данных, положенных в основу вычислений.

Пример 4. Зависимость P от t для жидкого аргона было предложено выражать уравнением (VII, 5) следующего вида

$$\lg P \text{ (мм рт. ст.)} = -\frac{339,3}{T} + 1,75 \lg T - 0,006737 T + 3,9506.$$

Найти $\Delta H_{\text{пар}}$ аргона при $T = 87,5$.

Решение. Дифференцируя уравнение $\lg P = \varphi(T)$ по T , в соответствии с уравнением (VII, 2) получим

$$\frac{\partial \lg P}{\partial T} = \frac{339,3}{T^2} + \frac{1,75}{2,303 T} - 0,006737 = \frac{\Delta H_{\text{пар}}}{4,575 T^2}$$

или

$$\Delta H_{\text{пар}} = 1552,3 + 3,477 T - 0,03082 T^2,$$

откуда

$$(\Delta H_{\text{пар}})_{87,5} = 1620.$$

Приближенное значение, найденное из графика (см. рис. 45, стр. 194), отличается на 1,85%.

2. МЕТОДЫ СРАВНИТЕЛЬНОГО РАСЧЕТА ЗАВИСИМОСТИ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Экспериментальные данные позволят построить $P-T$ -кривую и в ее пределах найти давление насыщенного пара при любой температуре. Расчеты по таким кривым не всегда удобны, так как большая кривизна их делает экстраполяцию (да и интерполяцию) крайне ненадежной; кроме того, вследствие сильного изменения давления пара с температурой одной диаграммы для сколько-нибудь значительного интервала температур недостаточно; наконец, точность отсчетов даже при большом масштабе чертежа в области малых давлений весьма низка. Если же для разных участков кривой принять

разный масштаб, то для получения удовлетворительной точности при большом температурном интервале потребуется деление кривой на большое число частей.

Давления пара различных веществ при одинаковой температуре значительно отличаются друг от друга, но все кривые $P = \varphi(T)$ имеют одинаковый характер. Поэтому, если при определенном методе построения для одного вещества получается прямая линия, то и другие вещества обычно дают примерно прямолинейную зависимость. На этом и основаны методы сравнительного расчета, в которых давление пара данного вещества сопоставляется с давлением пара избранного для сравнения (*стандартного*) вещества. Хотя методы расчета, непосредственно дающие абсолютное значение P , и точнее, однако они требуют большой затраты времени для того, чтобы найти значения коэффициентов расчетного уравнения [типа (VII, 5)] и определить по нему $P = \varphi(T)$ и тем более $T = \varphi(P)$. В то же время методы сравнительного расчета позволяют найти значения P с точностью, достаточной для практических целей, и с помощью минимального числа исходных данных. Точность результатов возрастает, если в качестве стандартного выбрано вещество, подобное данному, и если для него зависимость $P = \varphi(T)$ известна с большой точностью и в широком интервале температур.

Ниже изложены некоторые методы сравнительного расчета зависимости давления пара от температуры*.

Метод выпрямления

На ось ординат наносится логарифмическая шкала давлений; далее, слева вверх направо, проводится под произвольным углом прямая, которая должна служить для выражения зависимости P пара от T избранного стандартного вещества. В качестве последнего обычно выбирают воду, для очень высоких температур — ртуть и для низких — низкокипящий углеводород.

По зависимости $P = \varphi(T)$ для стандартного вещества строится шкала температур. Если затем нанести зависимость $P = \varphi(T)$ для других веществ, то, как видно из рис. 46, получаются прямые линии. Приблизительно линейная зависимость P от T вплоть до $T_{кр.}$ позволяет производить практически достаточно удовлетворительную интерполяцию и экстраполяцию**.

Для веществ одной группы (углеводороды, спирты, металлы и т. д.) прямые сходятся примерно в одной точке (рис. 47), что дает возможность построить всю прямую для какого-либо вещества данного гомологического ряда по одной опытной величине. При этом

* См. также дополнение В. А. Киреева „О практических методах расчета давления насыщенного пара“ к [А-3].

** Было установлено, что если принять в уравнении (VII, 6) $C = 230$, то получится равноценное уравнение.

график следует строить по одному из „средних“ гомологов; тогда для „крайних“, т. е. для очень высоко- и низкокипящих гомологов, возрастающее искривление прямых на концах (выпуклость к линии стандартного вещества) будет сравнительно невелико.

Пример 5. Давления пара HJ (ж) при 0°C и при 50°C равны соответственно 3,70 и 13,9 *атм.*. Определить $t_{\text{н. т. к.}}$ и P при $t = 30$ и 100.

Решение. Наложив на график $P = \varphi(t)$ (см. рис. 46) кальку и соединив указанные точки, получаем соответственно: $t_{\text{н. т. к.}} = -37$ и $P = 8,7$ и 35 вместо — 35,5; 8,65 и 37,0 ([Г-6], 5, 385).

Метод сравнения температур кипения данного и стандартного веществ при равных давлениях паров

Записав уравнение (VII, 2) для двух веществ и разделив одно уравнение на другое при условии постоянства отношения

$$\frac{(\Delta H_{\text{пар.}})_1 / T_1^2}{(\Delta H_{\text{пар.}})_2 / T_2^2},$$

после интегрирования получим

$$T_2 = \frac{(\Delta H_{\text{пар.}})_1 / T_1^2}{(\Delta H_{\text{пар.}})_2 / T_2^2} T_1 + \text{const} = AT_1 + B \quad (\text{при } P_2 = P_1). \quad (\text{VII}, 7)$$

Нанося на одну из осей t_1 , а на другую ось t_2 , получим при $P_2 = P_{\text{H}_2\text{O}}$ в соответствии с уравнением (VII, 7) прямую линию. Каждая из прямых связывает температуры, при которых данное вещество и стандартное имеют одинаковое давление пара (рис. 48).

Для пользования полученным таким образом графиком надо располагать таблицей или графиком давления пара стандартного вещества (в целях удобства эти данные приведены на том же чертеже).

Пример 6. Построить график $t = \varphi(t_{\text{H}_2\text{O}})$ при $P = P_{\text{H}_2\text{O}}$ для метиламина и определить давление насыщенного пара при $t = 140$ и температуру кипения при $P = 7,6$ *мм.*, если метиламин имеет $t_{\text{н. т. к.}} = 195,7$ и при $t = 100$ обладает давлением пара в 31,5 *мм.*

Решение. При давлениях в 760 и 31,5 *мм.* температуры кипения воды соответственно равны 100 и $29,8^\circ\text{C}$ ([Г-6], 5, 364). По двум точкам в координатах $t = \varphi(t_{\text{H}_2\text{O}})$ (при $P = P_{\text{H}_2\text{O}}$) строим прямую линию, по которой находим, что при $t = 140$ $t_{\text{H}_2\text{O}} = 59,5$ и $P_{\text{H}_2\text{O}} = P = 146$ *мм.* ([Г-6], 5, 364). При $P = 7,6$ *мм.* $t = 7$ (там же) и по графику $t = 68$.

Решение примера с помощью рис. 48 позволяет обойтись без справочника. Найденные значения близки к опытным данным: 147,6 *мм.* и 70°C ([Г-6], 5, 379). Поставленную задачу можно решить и аналитически, по уравнению (VII, 7),

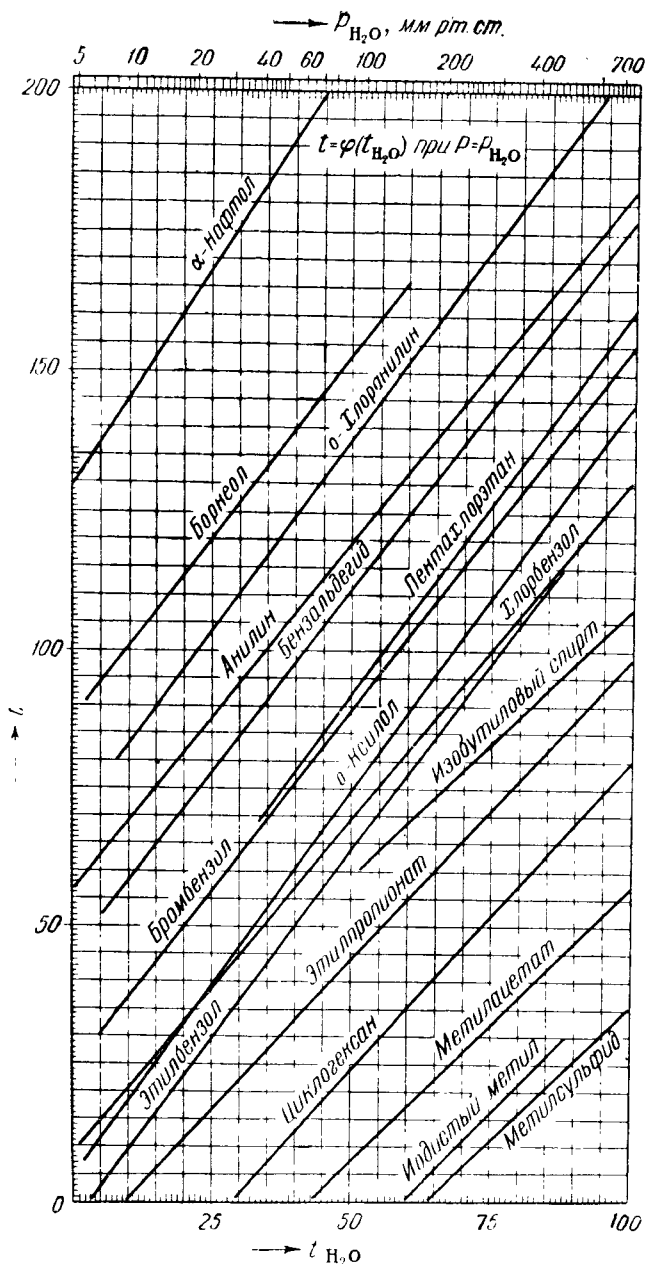


Рис. 48. Зависимость давления насыщенного пара некоторых жидкостей от температуры.

График по уравнению (VII, 7). (См. пример 6.)

Метод сравнения давления пара различных веществ при равных температурах кипения

Записав уравнение (VII,2) для двух веществ и разделив одно уравнение на другое, при условии постоянства отношения

$$\frac{(\Delta H_{\text{пар.}})_2}{(\Delta H_{\text{пар.}})_1},$$

после интегрирования получим

$$\ln P_2 = \frac{(\Delta H_{\text{пар.}})_2}{(\Delta H_{\text{пар.}})_1} \ln P_1 + \text{const}$$

или

$$\lg P_2 = A \lg P_1 + B \quad (\text{при } t_2 = t_1). \quad (\text{VII},8)$$

Найденному уравнению отвечает график $\lg P_2 = \varphi(\lg P_1)$ (рис. 49). Необходимые для расчетов температуры кипения стандартного вещества в целях удобства указаны на том же чертеже. Этот метод был предложен В. А. Киреевым (1931); он предпочтительнее предыдущего метода, так как является более строгим по выводу, более точным и позволяет определить $(\Delta H_{\text{пар.}})_2$ данного вещества простым умножением угла наклона прямой на $(\Delta H_{\text{пар.}})_1$. Однако как этот способ, так и предыдущий точны лишь при температурах, достаточно отдаленных от критической, так как при высоких температурах отношение $(\Delta H_{\text{пар.}})_2/(\Delta H_{\text{пар.}})_1$ (или соответственно $\frac{(\Delta H_{\text{пар.}})_2/T_2^2}{(\Delta H_{\text{пар.}})_1/T_1^2}$) стремится к нулю или к бесконечности.

Метод В. А. Киреева может быть применен и для других целей, в частности для расчета давления пара над раствором. Для этого можно воспользоваться графиком, на котором на оси абсцисс отложено давление пара стандартного вещества (например, воды), а на оси ординат — давление паров над растворами. Различные прямые линии будут представлять растворы различных концентраций*.

Пример 7. Зависимость $\Delta H_{\text{пар.}}$ воды от t определяется следующими данными:

t	20	40	60	80	100
$\Delta H_{\text{пар.}}$	10 550	10 350	10 140	9 925	9 700

* Необходимо отметить, что в иностранной (в частности, в американской) литературе рассмотренный метод называется методом Отмера, несмотря на то, что работа Отмера как по выводу, так и по результатам полностью повторяет опубликованную на 9 лет раньше работу В. А. Киреева, отличаясь от нее лишь большим числом примеров.

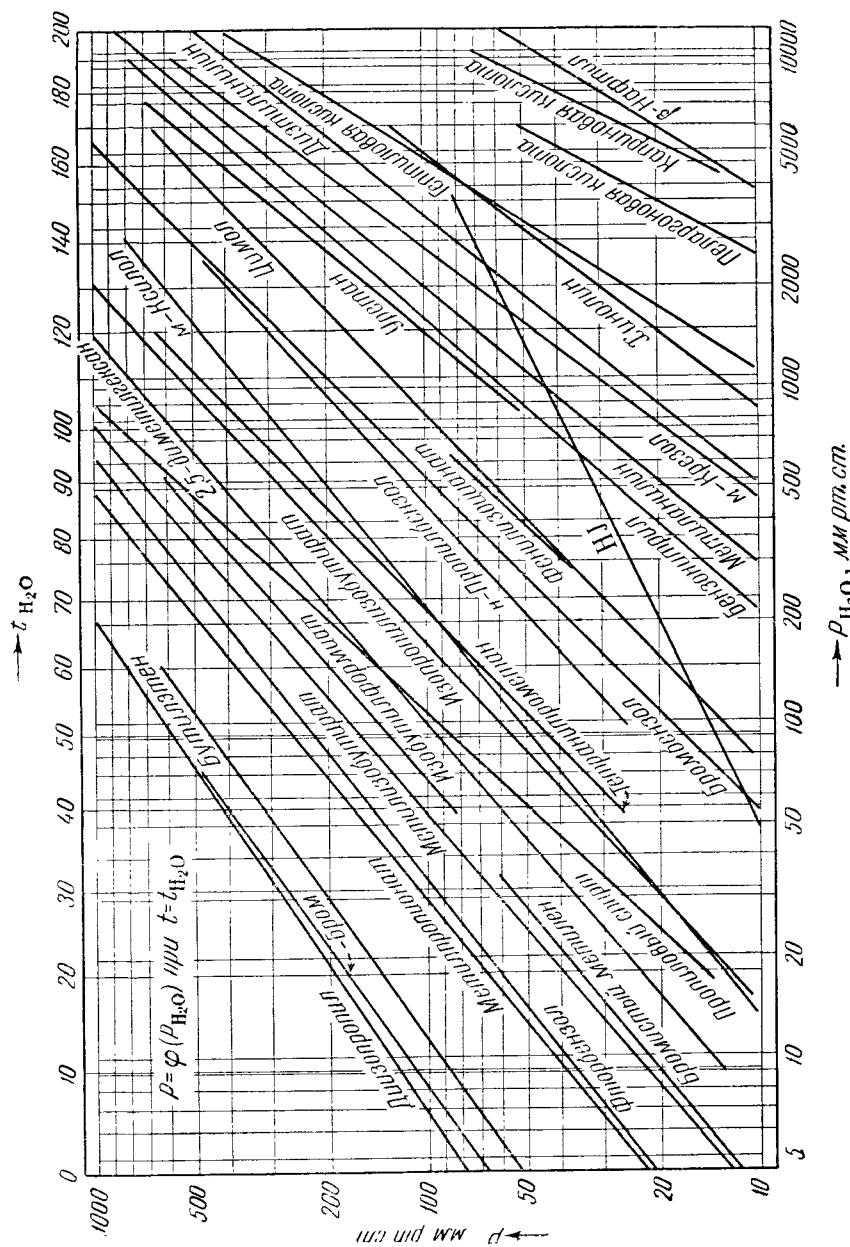


Рис. 49. Зависимость давления насыщенного пара некоторых жидкостей от температуры.
График по уравнению (VII, 8). (См. пример 7.).

Вычислить с помощью уравнения (VII, 8) $\Delta H_{\text{пар.}}$ этилового спирта в интервале 0—100° С (через каждые 20°). Необходимые для решения данные заимствовать из справочника. Результаты сравнить с опытными данными ([Г-6], 7, 331).

Решение. Наложив на рис. 49 кальку, на основании зависимости $P_{\text{H}_2\text{O}} = \varphi(T)$ ([Г-6], 5, 371) строим прямую $\lg P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \varphi(\lg P_{\text{H}_2\text{O}})$, наклон которой относительно наклона прямой для воды равен 0,97. Умножая $(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{H}_2\text{O}}$ на эту величину, получим значения $(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$, которые наряду с экспериментальными данными приведены ниже:

t	20	40	60	80	100
$(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ вычисленные . . .	10 230	10 040	9 840	9 630	9 410
опытные	10 010	9 910	9 680	9 350	9 080

Отклонения вычисленных результатов от экспериментальных находятся в пределах погрешности наблюдений (средняя ошибка 2,1%).

Метод сравнения давления пара различных веществ при равных приведенных температурах кипения

Чем больше различие критических температур сравниваемых веществ (т. е. чем больше эти вещества отличаются по составу, строению и летучести), при тем более низкой температуре становится непригодным уравнение (VII, 8).

Можно, однако, сравнивать давление паров не при равных температурах, а при равных приведенных температурах, т. е. расчет производить по уравнению

$$\ln P_2 = \frac{(\Delta H_{\text{пар.}})_2 / (T_{\text{кр.}})_2}{(\Delta H_{\text{пар.}})_1 / (T_{\text{кр.}})_1} \ln P_1 + \text{const}$$

или

$$\lg P_2 = A \lg P_1 + B \quad (\text{при } \tau_1 = \tau_2). \quad (\text{VII,9})$$

При этом получаются сравнительно точные результаты вплоть до критической температуры. На рис. 50 представлен график, составленный по этому уравнению. В качестве стандартного вещества выбрана вода. Недостаток метода заключается в сложности вычисления и построения графика; кроме того, необходимо располагать значениями $T_{\text{кр.}}$.

Пример 8. Найти давление насыщенного пара аммиака при $t = 31$. Для решения задачи воспользоваться табл. 10 (стр. 208), зависимостью $P_{\text{H}_2\text{O}} = \varphi(T)$ ([Г-6], 5, 390) и значением $(P_{\text{NH}_3})_{t=30} = 1,18$.

Решение. Строим график в координатах $\lg P_{\text{NH}_3} = \varphi(\lg P_{\text{H}_2\text{O}})$ (при $\tau_{\text{NH}_3} = \tau_{\text{H}_2\text{O}}$), на который наносим две точки: 1) $\tau = (-30 + 273,2)/405,5 = 0,60$ и $P = 1,18$ и 2) $\tau = 1$ и $P = P_{\text{кр.}} = 111,3$ (см. рис. 50). Соединяя эти точки прямой, находим интерполяцией, что давление пара при $\tau = (31 + 273,2)/405,5 = 0,75$ равно 11,8 атм; эта величина практически совпадает с опытной (11,858) ([Г-6], 5, 391).

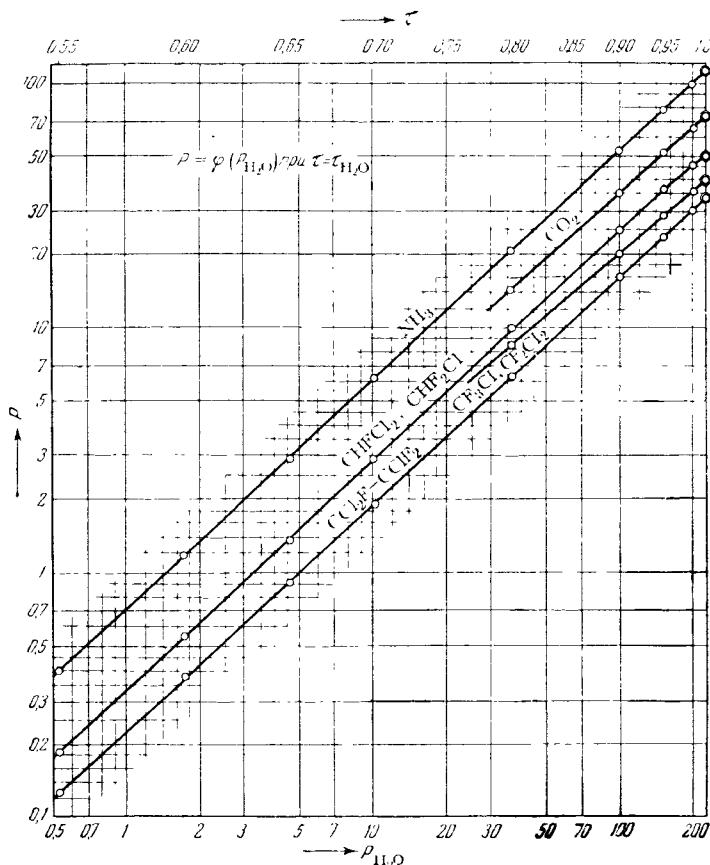


Рис. 50. Зависимость давления насыщенного пара некоторых жидкостей от температуры.

График по уравнению (VII, 9). (См. пример 8.)

3. КРИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

По мере перемещения по кривой равновесия жидкость — пар в область высоких давлений различие в свойствах сосуществующих фаз уменьшается и в *критической точке* оно пропадает.

Существование такой температуры, при которой различие между жидкостью и паром исчезает, было открыто Д. И. Менделеевым (1860).

В критической точке (точка *K* на рис. 41, стр. 188) кривая $P = \varphi(T)$ обрывается. Это обстоятельство подтверждается анализом уравнения (VII, 1); подстановка в это уравнение значений $T = T_{кр.}$, $H^r = H^ж$ и $V^r = V^ж$ обращает правую его часть в неопределенность, что и означает обрыв кривой.

В отличие от любой другой точки на кривой равновесия жидкость — пар в критической точке все термодинамические свойства

сосуществующих фаз становятся тождественными; так как в этой точке на систему наложено дополнительное ограничение — тождественность свойств жидкости и пара, то число степеней свободы в ней $f = 0$.

Часто считают, что область слева от изотермы $T = T_{кр.}$ (рис. 42,

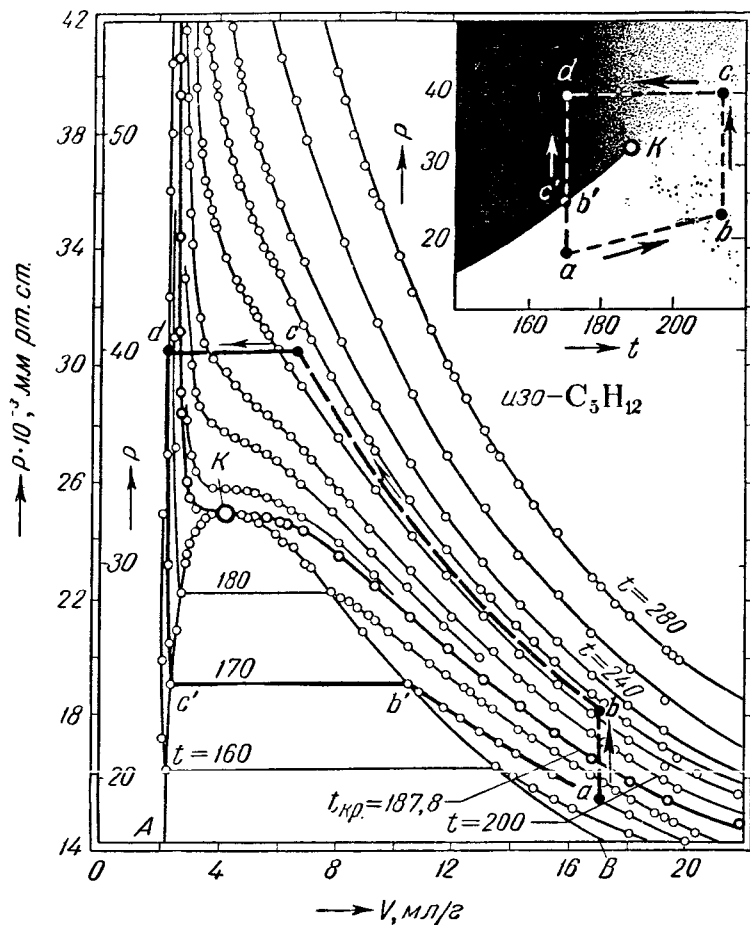


Рис. 51. Гетерогенный ($a - b' - c' - d$) и гомогенный ($a - b - c - d$) переходы от пара к жидкости. (См. рис. 41, Г.)

стр. 189) соответствует парообразному состоянию, а справа от нее — газообразному. Однако в таком делении нет настоящей необходимости и вряд ли оно целесообразно. По существу термины „пар“ и „газ“ можно считать синонимами. Хотя пар, в отличие от газа, конденсируется изотермическим сжатием, это вовсе не означает, что между их свойствами существует коренное различие. С другой сто-

для газа (например, уравнения Ван-дер-Ваальса), с уравнениями (VII,10) и (VII,11)*.

$P_{кр.}$ и $T_{кр.}$ легко определяются из опыта; кроме того, одна из этих величин может быть найдена по другой (аналитически или графически), если известна зависимость $P = \varphi(T)$. Впервые обширный числовой материал по критическим температурам был найден М. П. Авенариусом и его учениками — А. И. Надеждиным, В. И. Зайончевским и др. (1875—1887). Важные работы в области критических явлений принадлежат А. Г. Столетову (1892, 1894).

Критический объем не поддается точному определению, так как при $T = T_{кр.}$ и $P = P_{кр.}$ ничтожно малые изменения давления влекут за собой огромные изменения объема. Действительно, из уравнения (VII, 10) следует, что $(\partial V / \partial P)_{T_{кр.}} = -\infty$, т. е. плотность вещества в критической точке чрезвычайно сильно зависит от давления. Явление помутнения вещества вблизи критической точки („критическая опалесценция“) обусловлено нарушением однородности системы вследствие флуктуации плотности. В работах В. К. Семенченко было показано, что подобные флуктуации различных свойств наблюдаются и при температурах, более отдаленных от критической. Он же разработал теорию, в основу которой было положено представление о фазовых превращениях в критической области, как о фазовых переходах второго рода (см. стр. 190). Эта теория была распространена им и на смеси жидкостей.

Обычно $V_{кр.}$ определяют на основании так называемого *правила прямолинейного диаметра*: если для каждой температуры вычислить полусумму ρ^r и $\rho^ж$ и построить график $\frac{1}{2}(\rho^ж + \rho^r) = \varphi(T)$, то получится прямая, продолжение которой до $T = T_{кр.}$ дает величину $\rho_{кр.}$ (рис. 52). Это приближенное правило, как показал А. И. Бачинский, может быть выведено из уравнения (VI,19).

Из рис. 52 видно, что если объем смеси жидкости и насыщенного пара (*влажный* или *мокрый* пар) меньше критического объема (точка *a*), т. е. если $\rho > \rho_{кр.}$, то при изохорном нагревании смеси (линия *ae*) наступает полная конденсация (в точке *e*). Если же $V > V_{кр.}$ ($\rho < \rho_{кр.}$), то изохорное нагревание (линия *bf*) приведет к полному парообразованию (в точке *f*). В первом случае в смеси много жид-

* Можно решить и обратную задачу, т. е. с помощью уравнения состояния $\varphi(P, V, T, a, b, c) = 0$ и уравнений (VII,10) и (VII,11) найти константы уравнения состояния *a*, *b* и *c*. Тогда последнее примет вид $\varphi(P, V, T, P_{кр.}, V_{кр.}, T_{кр.}) = 0$ или, так как соответственно P и $P_{кр.}$, V и $V_{кр.}$ и T и $T_{кр.}$ имеют одинаковую размерность,

$$\varphi\left(\frac{P}{P_{кр.}}, \frac{V}{V_{кр.}}, \frac{T}{T_{кр.}}\right) = 0 \quad \text{или} \quad \varphi(\pi, \delta, \tau) = 0.$$

Этим доказывается наличие *приведенного уравнения состояния*, что и лежит в основе принципа соответственных состояний, рассмотренного при изложении обобщенного метода расчета некоторых свойств газов и жидкостей (см. гл. VI, раздел 6).

кости и поэтому увеличение ее объема (вдоль кривой ce) перекрывает уменьшение ее объема вследствие парообразования. В результате граница раздела жидкость — пар повышается и в конце концов аппарат оказывается заполненным жидкостью. Когда в смеси очень много пара, то стремление к парообразованию оказывается преобладающим и при нагревании *степень сухости* пара (т. е. его весовая доля в смеси с жидкостью) будет увеличиваться; поэтому граница раздела будет перемещаться вниз и в точке f достигнет дна аппарата, т. е. все пространство будет занято сухим насыщенным паром. Только при $V = V_{кр.}$ гомогенизация наступает при $t = t_{кр.}$ ($P = P_{кр.}$).

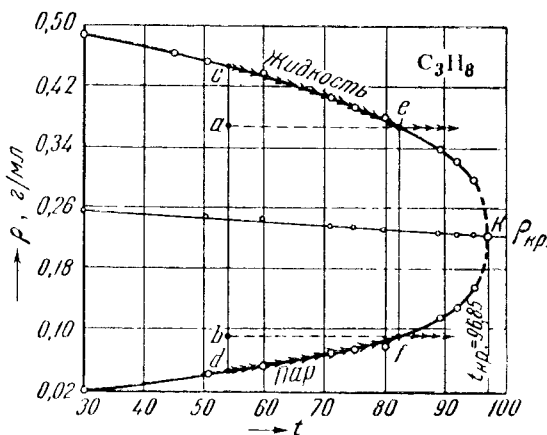


Рис. 52. Плотности кипящей жидкости и сухого насыщенного пара. Правило прямолинейного диаметра.

(См. пример 10.)

Соотношение между количеством пара и жидкости на каждой стадии рассмотренного процесса определяется *правилом рычага* (правилом отрезков). Так, в начальной смеси, отвечающей точке a ,

$$\frac{\text{количество жидкости}}{\text{количество пара}} = \frac{\text{отрезок } ad}{\text{отрезок } ca}.$$

Это правило* широко применяется для составления материальных балансов в различных гетерогенных системах (см. гл. IX—XI).

Таким образом, если отношение веса жидкости к объему аппарата будет меньше критической плотности, то парообразование наступит при $t < t_{кр.}$. Следовательно, для экспериментального определения $t_{кр.}$ и $P_{кр.}$ существенное значение имеет относительное количество жидкости.

Значения $t_{кр.}$ и $P_{кр.}$ для ряда веществ приведены в табл. 10.

* Доказательство правила рычага см. гл. X, стр. 298.

Таблица 10

Критические температуры, давления и объемы некоторых жидкостей

Вещество	$t_{кр.}$	$P_{кр.}$	$V_{кр.}$	Вещество	$t_{кр.}$	$P_{кр.}$	$V_{кр.}$
Простые вещества и неорганические соединения							
Ar	122,2	48,0	75,2	HJ	150	81	
He	-267,9	2,26	57,8	H ₂ O	374,2	218,5	56
Kr	-63,8	54,3	92,2	H ₂ S	100,4	88,9	97,7
Ne	-228,7	26,9	41,7	H ₂ Se	138	88	
Xe	16,59	58,0	148,8	NH ₃	132,3	111,3	72,5
Br ₂	311	102	144	NO	-93	64	58
Cl ₂	144,0	76,1	124	NO ₂	-158	100	82
F ₂	101	55		N ₂ O	36,5	71,7	96,3
H ₂	-239,9	12,80	65,0	N ₂ O ₄	158	99	
N ₂	-146,9	33,54	90,1	PH ₃	52,8	61	
O ₂	-118,4	49,7	78	SO ₂	157,5	77,8	122
BF ₃	-12,3	49,2		SO ₃	218,2	83,8	126
CO	-140	34,5	93,1	SbCl ₃	523		
CO ₂	31,0	72,9	94,0	SiClF ₃	34,8	34,2	
COCl ₂	182	56	190	SiCl ₂ F ₂	95,8	34,5	
COS	105	61		SiCl ₃ F	165,3	35,3	
CS ₂	279	78	170	SIF ₄	-14,1	36,7	
HBr	90	84,0		SnCl ₄	318,7	37,0	351
HCN	183,5	53,2	139	Воздух	-140,9	37,2	
HCl	51,4	81,5	48				

Органические соединения

CH ₄ , метан	-82,1	45,8	99,0	C ₆ H ₁₂ , циклогексан	280	40	308
C ₂ H ₂ , ацетилен	36	61,6	113	C ₆ H ₁₂ , метилциклопента	259,6	37,4	319
C ₂ H ₄ , этилен	9,7	50,8	124	C ₆ H ₁₄ , <i>n</i> -гексан	234,7	29,9	368
C ₂ H ₆ , этан	32,3	48,2	148	C ₆ H ₁₄ , 2,3-диметилбутан	227,4	30,7	
C ₃ H ₄ , метилацетилен	128	52,8		C ₇ H ₈ , толуол	320,8	41,6	320
C ₃ H ₄ , пропилен	120,7	51,8		C ₇ H ₁₄ , метилциклогексан	299,1	34,32	344
C ₃ H ₈ , пропан	91,8	45,6	181	C ₇ H ₁₄ , этилциклопентан	296,3	33,5	375
C ₄ H ₆ , 1,3-бутадиен	96,8	42,0	200	C ₇ H ₁₆ , <i>n</i> -гептан	267,0	27,0	426
C ₄ H ₆ , 1-бутилен	152	42,7	221	C ₈ H ₁₈ , <i>n</i> -октан	296,7	24,6	490
C ₄ H ₈ , 2-бутилен	146,4	39,7	240	C ₈ H ₁₈ , 2,3-диметилгексан	276,8	24,6	
C ₄ H ₈ , 2-бутилен	157	41	236	C ₉ H ₁₂ , 1,2,4-триметилбензол	381,2	33	430
C ₄ H ₁₀ , <i>n</i> -бутан	152,0	36,0	255	C ₁₀ H ₂₂ , <i>n</i> -декан	346,3	21,2	
C ₄ H ₁₀ , <i>изо</i> -бутан	134,9	36,0	263	C ₁₁ H ₂₄ , <i>n</i> -ундекан	369,4	19,9	
C ₅ H ₁₀ , амилан	201,3	40,4		C ₁₂ H ₂₆ , <i>n</i> -додекан	390,6	18,5	
C ₅ H ₁₀ , циклопента							
C ₅ H ₁₂ , <i>n</i> -пентан	238,6	44,6	260				
C ₅ H ₁₂ , <i>изо</i> -пентан	198,0	33,3	311				
C ₅ H ₁₂ , <i>нео</i> -пентан	187,8	32,9	308				
C ₅ H ₁₂ , <i>нео</i> -пентан	160,6	31,57	303				
C ₆ H ₆ , бензол	288,5	48,6	260				

Продолжение

Вещество	$t_{кр.}$	$P_{кр.}$	$V_{кр.}$	Вещество	$t_{кр.}$	$P_{кр.}$	$V_{кр.}$
CH ₄ O, метиловый спирт	240,0	78,7	118	CCl ₂ F ₂ , дихлордифторметан . . .	111,5	39,6	218
C ₂ H ₆ O, этиловый спирт	243,0	63,0	167	CClF ₃ , хлортрифторметан . . .	28,8	39	180
C ₃ H ₈ O, <i>n</i> -пропиловый спирт . .	264	50,2	220	CHCl ₃ , хлороформ	263,4	54	240
C ₂ H ₆ O, диметиловый эфир . . .	126,9	53	190	CHCl ₂ F, дихлорфторметан . . .	178,5	51,0	197
C ₃ H ₈ O, метилэтиловый эфир . .	164,7	43,4	221	CHClF ₂ , хлордифторметан . . .	96,4	48,5	165
C ₄ H ₁₀ O, диэтиловый эфир . . .	194	35,6	281	CH ₂ Cl ₂ , дихлорметан	245	44	
C ₅ H ₁₂ O, этилпропиловый эфир .	227,4	32,1	339	CH ₃ Br, бромистый метил	194	51,6	
C ₃ H ₆ O, ацетон . .	235,5	46,6	213	CH ₃ Cl, хлористый метил	143,1	65,9	143
C ₄ H ₈ O, этилметилкетон	260	39,5	290	CH ₃ F, фтористый метил	44,6	58,0	113
C ₂ H ₄ O ₂ , уксусная кислота	321,6	57,1	171	CH ₃ J, иодистый метил	255	54,6	
C ₃ H ₆ O ₂ , пропионовая кислота . .	339	53	230	C ₂ Cl ₃ F ₃ , трихлортрифторэтан . .	214,1	33,7	325
C ₂ H ₄ O ₂ , метилформат	214,0	59,2	172	C ₂ H ₅ Br, бромистый этил	230,7	61,5	251
C ₃ H ₆ O ₂ , этилформат	235,3	46,8	229	C ₃ H ₅ Cl, хлористый этил	187,2	51,7	
C ₃ H ₆ O ₂ , метилацетат	233,7	46,3	228	C ₂ H ₅ F, фтористый этил	102,2	49,6	
C ₄ H ₈ O ₂ , пропилформат	264,9	40,1	285	C ₂ H ₄ Cl ₂ , 1,2-дихлорэтан . . .	288	53	220
C ₄ H ₈ O ₂ , этилацетат	250,1	37,8	286	C ₃ H ₇ Cl, хлористый пропил	230,1	45,2	
C ₄ H ₈ O ₂ , метилпропионат	257,4	39,2		C ₆ H ₅ Br, б. омбензол	397	44,6	343
C ₅ H ₁₀ O ₂ , пропиацетат	276,2	32,9	345	C ₆ H ₅ Cl, хлорбензол	359,2	44,6	308
C ₅ H ₁₀ O ₂ , этилпропионат	272,9	33,2		C ₆ H ₅ F, фторбензол	286,6	44,6	271
C ₆ H ₁₂ O ₂ , <i>n</i> -метилвалерионат . .	281,3	34,3		C ₆ H ₅ J, иодбензол .	448	44,6	351
C ₆ H ₁₂ O ₂ , <i>изо</i> -метилвалерионат .	267,6	33,9		CH ₅ N, метиламин	156,9	73,6	
CCl ₄ , четыреххлористый углерод	283,2	45,0	276	C ₂ H ₇ N, диметиламин	164,5	52,4	
CCl ₃ F, трихлорфторметан . . .	198,0	43,2	248	C ₃ H ₉ N, триметиламин	160,1	40,2	254
				C ₂ H ₇ N, этиламин .	183	55,5	
				C ₃ H ₉ N, пропиламин	233,8	46,8	
				C ₆ H ₇ N, анилин . .	425,6	52,3	274

Для вычисления критических параметров предложен ряд эмпирических и полуэмпирических уравнений*. Ниже приведены некоторые приближенные уравнения**:

$$V_{кр.} = (0,377\Pi + 11,0)^{1,25}, \quad (\text{VII, 12})$$

$$T_{кр.} = 1,70 T_{н. т. к.} - 2, \quad (\text{VII, 13})$$

$$T_{кр.} = 1,41 T_{н. т. к.} + 66 - 11 F, \quad (\text{VII, 14})$$

$$T_{кр.} = 1,41 T_{н. т. к.} + 66 - r (0,383 T_{н. т. к.} - 93), \quad (\text{VII, 15})$$

$$T_{кр.} = 1,027 T_{н. т. к.} + 159. \quad (\text{VII, 16})$$

$$P_{кр.} = \frac{20,8 T_{кр.}}{V_{кр.} - 8}, \quad (\text{VII, 17})$$

где Π — паракор (см. ниже);

F — число атомов фтора в молекуле вещества;

r — отношение числа нециклических атомов углерода к общему их числу в молекуле.

Уравнение (VII, 13) применяется для простых веществ независимо от их температуры кипения (если $T_{н. т. к.} > 235$); уравнение (VII, 14) — для веществ, содержащих галоиды и серу; уравнение (VII, 15) — для ароматических соединений и нафенов, не содержащих галоидов и серы; уравнение (VII, 16) — для прочих веществ, не содержащих галоидов и серы. Последние три уравнения применимы для соединений с $T_{н. т. к.}$ от 236 до 600.

Паракор вычисляется либо по уравнению

$$\Pi = \frac{M\sigma^{1/4}}{\rho^{\text{ж}} - \rho^{\text{г}}},$$

где σ — поверхностное натяжение жидкости***, либо суммированием паракоров элементов, составляющих соединение, с учетом характера связей (табл. 11).

Таблица 11

Паракоры некоторых элементов и связей

Элемент	Паракор	Элемент	Паракор	Элементы структуры	Паракор
As	50,1	J	91,0	Двойная связь	23,2
B	16,4	N	12,5	Тройная связь	46,6
Br	68,0	O	20	Трехчленное кольцо . . .	16,7
C	4,8	P	37,7	Четырехчленное кольцо .	11,6
Cl	54,3	S	48,2	Пятичленное кольцо . . .	8,5
F	25,7	Sb	66,0	Шестичленное кольцо . .	6,1
H	17,1	Si	25,0	O ₂ в эфирах	60,0

Точность вычисленных значений $P_{кр.}$ невелика, так как в уравнение (VII, 17) входят ошибки расчета $T_{кр.}$ и $V_{кр.}$. Так, если уравнение (VII, 12)

* См., например, Herzog R., Ind. Eng. Chem., **36**, 997 (1944).

** Meissner H. P., Redding E. M., там же, **34**, 121 (1942).

*** Уравнение, из которого выводится понятие паракора, впервые было установлено А. И. Бачинским (1921).

дает среднюю ошибку $\pm 3\%$, а уравнения (VII, 13—16) — порядка $\pm 5\%$, то уравнение (VII, 17) дает ошибку до $\pm 10\%$. Однако, за редким исключением (вода, дифенил — для всех параметров; вода, фенол, уксусная кислота, изфталин, метиловый спирт — для $P_{кр.}$), результаты следует считать удовлетворительными.

Пример 9. Найти из уравнения (VI, 19) связь критических параметров с величинами постоянных a , b и R .

Решение. Сочетая уравнения (VII, 10) и (VII, 11) с уравнением (VI, 19), получаем

$$-\frac{RT_{кр.}}{(V_{кр.} - b)^2} + \frac{2a}{V_{кр.}^3} = 0$$

и

$$\frac{2RT_{кр.}}{(V_{кр.} - b)^3} - \frac{6a}{V_{кр.}^4} = 0.$$

Совместное решение этих уравнений с уравнением (VII, 11) дает

$$P_{кр.} = \frac{a}{27b^2} \quad \text{и} \quad T_{кр.} = \frac{8a}{27Rb}.$$

Подставляя значения $P_{кр.}$ и $T_{кр.}$ в уравнение (VII, 11), находим

$$V_{кр.} = 3b.$$

Пример 10. Для пропана при $t = 30$ $\rho^ж = 0,4858$ и $\rho^r = 0,0200$; при $t = 80$ $\rho^ж = 0,3760$ и $\rho^r = 0,0832$ г/мл. Вычислить $\rho_{кр.}$, воспользовавшись значением $t_{кр.}$, приведенным в табл. 10 (стр. 208). Результат решения сопоставить с расчетом по уравнению (VII, 12) и с рис. 52 (стр. 207).

Решение. В соответствии с правилом прямолинейного диаметра

$$\frac{\rho^r + \rho^ж}{2} = \rho + kt$$

или, для указанных в условии данных,

$$0,2529 = \rho_{t=30} + k \cdot 30 \quad \text{и} \quad 0,2296 = \rho_{t=80} + k \cdot 80,$$

откуда

$$k = -0,03466 \quad \text{и} \quad \rho_{t=0} = 0,2669.$$

В критической точке, где $\rho^r = \rho^ж = \rho_{кр.}$, вышеприведенное уравнение примет вид

$$\rho_{кр.} = \rho + kt_{кр.}$$

или

$$\rho_{кр.} = 0,2669 - 0,03466 \cdot 96,8 = 0,2218$$

и $V_{кр.} = 4,51$ мл/г (по опытным данным 4,43).

Расчет по уравнению (VII, 12), в соответствии с данными табл. 11, дает

$$V_{кр.} = [0,377(4,8 \cdot 3 + 17,1 \cdot 8) + 11,0]^{1,25} = 195,3$$

или $\sim 4,43$ мл/г.

4. ТЕПЛОЕМКОСТИ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФАЗ И ТЕПЛОТЫ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Теплоемкость сосуществующих фаз

Расход теплоты на нагревание 1 моля фазы, находящейся в равновесии с другой (кипящая жидкость, сухой насыщенный пар, плавящееся твердое тело и т. д.), в соответствии с уравнением (IV, 22) определяется величиной

$$\delta Q = T dS = C_{\text{равн.}} dT. \quad (\text{VII, 18})$$

Так как перемещение вдоль кривой равновесия фаз сопровождается изменением как P , так и T , то теплоемкость соответствующей равновесной фазы $C_{\text{равн.}}$ будет отличаться как от C_P , так и от C_V . Правда, для твердых тел и для жидкостей при температурах, достаточно отдаленных от критической, $C_{\text{равн.}} \approx C_P$, но для сухого насыщенного пара в общем случае обе величины могут значительно отличаться друг от друга.

Рассмотрим бесконечно малое перемещение вдоль кривой равновесия двух фаз (например, вдоль кривой OK на рис. 41, Б, стр. 188). Для определения $C_{\text{равн.}}$, как это следует из уравнения (VII, 18), необходимо найти изменение энтропии в этом процессе; в соответствии с уравнениями $(\partial S / \partial P)_T = -(\partial V / \partial T)_P$ (IV, 19) и $(\partial S / \partial T)_P = C_P / T$ (IV, 21) оно будет равно

$$dS = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP,$$

откуда в связи с уравнением (VII, 18)

$$\delta Q = C_{\text{равн.}} dT = C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP; \quad (\text{VII, 19})$$

следовательно

$$C_{\text{равн.}} = C_P - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \frac{\partial P}{\partial T} \quad (\text{VII, 20})$$

или в соответствии с уравнением (VII, 1)

$$C_{\text{равн.}} = C_P - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \frac{\Delta H}{\Delta V}. \quad (\text{VII, 21})$$

Для расчетов можно воспользоваться и другим точным уравнением, связывающим значения теплоемкостей сосуществующих фаз, которое можно получить следующим путем.

С одной стороны, для фазового превращения

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V,$$

откуда

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \frac{\partial \Delta U}{\partial T} + P \frac{\partial \Delta V}{\partial T} + \Delta V \frac{\partial P}{\partial T}$$

или в соответствии с уравнением (VII, 1)

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \frac{\partial \Delta U}{\partial T} + P \frac{\partial \Delta V}{\partial T} + \frac{\Delta H}{T}.$$

С другой стороны

$$C''_{\text{равн.}} - C'_{\text{равн.}} = \left(\frac{\partial U''}{\partial T} + P \frac{\partial V''}{\partial T} \right) - \left(\frac{\partial U'}{\partial T} + P \frac{\partial V'}{\partial T} \right) = \frac{\partial \Delta U}{\partial T} + P \frac{\partial \Delta V}{\partial T}.$$

Сочетание последних двух уравнений дает окончательно

$$C''_{\text{равн.}} - C'_{\text{равн.}} = \frac{\partial \Delta H}{\partial T} - \frac{\Delta H}{T}. \quad (\text{VII, 22})$$

Так как для твердых и жидких веществ производная $(\partial V / \partial T)_P$ невелика, то для них, как уже отмечалось, $C_{\text{равн.}} \approx C_P$; это следует также из уравнения (VII, 20). Лишь вблизи $T_{\text{кр.}}$ разность между $C_{\text{равн.}}^{\text{ж}}$ и $C_P^{\text{ж}}$ становится существенной.

Для сухого насыщенного пара, находящегося в равновесии с кипящей жидкостью, уравнения (VII, 21) и (VII, 22) можно заменить приближенными соотношениями, соответственно

$$C_{\text{равн.}}^{\text{г}} = C_P^{\text{г}} - \frac{\Delta H_{\text{пар.}}}{T} \quad (\text{VII, 23})$$

и

$$C_{\text{равн.}}^{\text{г}} = C_P^{\text{ж}} + \frac{\partial \Delta H_{\text{пар.}}}{\partial T} - \frac{\Delta H_{\text{пар.}}}{T}. \quad (\text{VII, 24})$$

Из уравнений (VII, 20—24) следует, что $C_{\text{равн.}}^{\text{г}}$ не только может значительно отличаться от $C_P^{\text{г}}$, но и быть величиной отрицательной. Этот вывод представляется необычным, что объясняется привычкой оперировать величинами C_P и C_V , которые по своему физическому смыслу не могут быть меньше нуля.

Для того чтобы пояснить этот парадоксальный вывод, рассмотрим перевод какой-либо фазы из одного равновесного состояния в другое, бесконечно близкое к нему, путем изобарного нагревания, сопровождающегося расходом теплоты $\delta Q_P = C_P dT$ на перегрев пара, с последующим изотермическим сжатием, приводящим к возвращению на кривую равновесия и связанного отнятием теплоты $\delta Q_T = T(\partial V / \partial T)_P dP$ [см. уравнение (VII, 19)]. Из этого следует, что знак $\delta Q = \delta Q_P + \delta Q_T$, а поэтому и знак $C_{\text{равн.}}^{\text{г}}$ определяется тем, что больше — первая величина или вторая. Каждая из них и отношение между ними меняются вдоль кривой равновесия. Может случиться, что при некоторой температуре $C_{\text{равн.}}^{\text{г}}$ изменяет свой знак. Эту температуру называют инверсионной. В инверсионной точке кривая $P = \varphi(T)$ сосуществующих фаз совпадает с адиабатой. Естественно, что инверсионная температура имеет физический смысл только в тех случаях, когда она ниже критической.

К числу веществ, для которых $C_{\text{равн.}}^r < 0$, относятся H_2O , NH_3 , CO , O_2 и многие другие.

Из приведенных рассуждений следует, что если сухой насыщенный пар, для которого $C_{\text{равн.}}^r > 0$, подвергнуть обратимому адиабатному сжатию (строго говоря, бесконечно малому), то он будет конденсироваться, а при адиабатном расширении — перегреваться; если же $C_{\text{равн.}}^r < 0$, то при адиабатном расширении сухой насыщенный пар будет конденсироваться*, а при адиабатном сжатии — перегреваться; если же, наконец, $C_{\text{равн.}}^r = 0$, то как при адиабатном расширении, так и при адиабатном сжатии пар будет оставаться насыщенным.

Обширные теоретические и экспериментальные исследования, посвященные теплоемкости насыщенных паров, были проведены в работах Н. А. Колосовского и его сотрудников.

Пример 11. 1. Найти $C_{\text{равн.}}^r$ для H_2O при 50 и 100°С, если температурная зависимость теплоты парообразования воды определяется уравнением $\Delta H_{\text{пар.}} = 13\,425 - 9,81 T + 0,075 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,466 \cdot 10^{-6} T^3$.

2. Результаты расчета сопоставить с результатами, вычисленными с помощью [Д-6а].

Решение. 1. Дифференцируя уравнение $\Delta H_{\text{пар.}} = \varphi(T)$ по T , получаем $\frac{\partial \Delta H_{\text{пар.}}}{\partial T} = \varphi'(T)$. Затем из этих двух уравнений вычисляем значения $\frac{\Delta H_{\text{пар.}}}{T}$ и $\frac{\partial \Delta H_{\text{пар.}}}{\partial T}$ при указанных температурах. Величину $(C_p)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}$ принимаем равной 18,0. Подставив эти величины в уравнение (VII, 24), получим

$$(C_{\text{равн.}}^r)_{t=50} = 18 - 9,6 - 31,8 = -23,4.$$

$$(C_{\text{равн.}}^r)_{t=100} = 18 - 9,6 - 26,2 = -17,8.$$

2. Принимая

$$\frac{\partial \Delta H_{\text{пар.}}}{\partial T} \approx \frac{\Delta H_{t_2} - \Delta H_{t_1}}{t_2 - t_1},$$

получим [Д-6а].
при $t = 50$

$$\frac{\partial \Delta H_{\text{пар.}}}{\partial T} = 18 \left(\frac{568,4 - 569,5}{51 - 49} \right) = -9,9.$$

$$\frac{\Delta H_{\text{пар.}}}{T} = \frac{18 \cdot 569,0}{323,2} = 31,7,$$

$$C_{\text{равн.}}^r = 18 - 9,9 - 31,7 = -23,6,$$

при $t = 100$

$$\frac{\partial \Delta H_{\text{пар.}}}{\partial T} = 18 \frac{538,3 - 539,5}{101 - 99} = -10,8,$$

$$\frac{\Delta H}{T} = \frac{18 \cdot 538,9}{373,2} = 26,0,$$

$$C_{\text{равн.}}^r = 18 - 10,8 - 26,0 = -18,8.$$

* Это свойство водяного пара используется для наблюдения пробега заряженных частиц.

Теплоты фазовых превращений

На первый взгляд кажется, что зависимость теплоты фазовых превращений от температуры можно найти по уравнению Кирхгофа $[\partial(\Delta H)/\partial T]_P = \Delta C_P$ (III, 22). Однако это уравнение для рассматриваемой зависимости, строго говоря, неприменимо: физические превращения в отличие от химических реакций не могут происходить при разных температурах и одинаковом давлении (или объеме).

Для точного расчета можно воспользоваться уравнением Клаузиуса — Клапейрона (VII, 1), а если известны значения равновесных теплоемкостей — уравнениями (VII, 21) и (VII, 22). Кроме того, можно применить точное уравнение

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \Delta C_P + \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial P} \right)_T \frac{\partial P}{\partial T}, \quad (\text{VII, 25})$$

которое получается сочетанием соотношения $d\Delta H = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial P} \right)_T dP$ с уравнением (III, 22), или уравнение

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \Delta C_P + \frac{\Delta H}{T} \left[1 - \frac{T}{\Delta V} \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_P \right], \quad (\text{VII, 26})$$

получающееся из уравнения (VII, 25) и уравнений $(\partial H/\partial P)_T = V - T(\partial V/\partial T)_P$ (IV, 23) и (VII, 1).

Из уравнений (VII, 25, 26) видно, что по уравнению Кирхгофа невозможно точно вычислить зависимость теплоты физических превращений от температуры.

Однако из-за отсутствия соответствующих данных расчет теплоты фазовых превращений по всем рассмотренным уравнениям затруднителен, и поэтому эти уравнения не находят широкого применения. Можно несколько упростить их, разумеется, без большого ущерба для точности.

Для плавления и перехода из одной твердой фазы в другую $(\partial \Delta V/\partial T)_P$ невелико; пренебрегая этой величиной, из уравнения (VII, 26) получим

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \approx \Delta C_P + \frac{\Delta H}{T}. \quad (\text{VII, 27})$$

Поскольку для плавления и аллотропных превращений значения ΔC_P и $\Delta H/T$ невелики, теплота этих процессов с температурой изменяется очень мало. Следует отметить, что в опытах с H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, проведенных при очень высоких давлениях, было обнаружено, что $\Delta H_{\text{пл.}}$ увеличивается быстрее $T_{\text{пл.}}$; следовательно, $\Delta S_{\text{пл.}}$ с давлением возрастает, что лишний раз свидетельствует об отсутствии критической точки на кривой плавления.

Для парообразования (и возгонки), пренебрегая объемом жидкости (твердого тела) и считая пар идеальным газом, получим

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \approx \Delta C_p. \quad (\text{VII}, 28)$$

Хотя по уравнению (VII, 28) получаются преувеличенные результаты, однако оно отличается достаточной простотой и точностью для приближенного расчета при условии, что температура удалена от критической. Из уравнения (VII, 28) видно, что с ростом температуры теплота парообразования жидкости уменьшается. Действительно, для воды, например, $C_p^{\text{ж}} \approx 18$; приняв $C_p^{\text{г}} \approx 14$, т. е. считая пар трехатомным идеальным газом ($C_p^{\text{г}} \approx C_v^{\text{г}} + R = 3 + 3 + 6 + 2$ — по числу степеней свободы), получим $\partial \Delta H_{\text{пар}} / \partial T \approx -4$ (в действительности эта производная по абсолютной величине будет больше, так как принятое значение $C_p^{\text{г}}$ преувеличено).

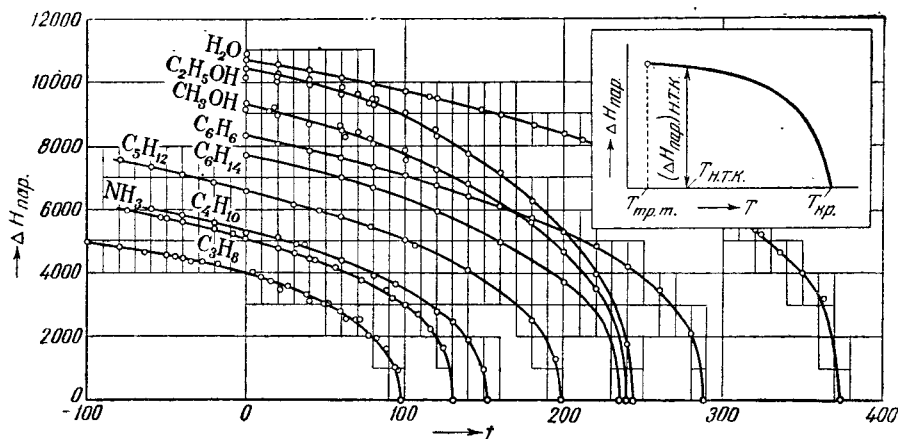


Рис. 53. Зависимость теплоты парообразования некоторых жидкостей от температуры.

Существуют и другие методы расчета, причем наибольшее внимание уделяется расчетам теплоты парообразования. Данные по зависимости $\Delta H_{\text{пар}} = \varphi(T)$ немногочисленны и погрешность их составляет в среднем несколько процентов, в то время как порядок погрешности для зависимости $P = \varphi(T)$ составляет десятые доли процента.

Теплота парообразования. Вблизи $T_{\text{н.т.к.}}$ теплота парообразования мало меняется с температурой, но по мере приближения к $T_{\text{кр.}}$ уменьшение становится все более значительным и вблизи $T_{\text{кр.}}$ достигает очень большого значения (рис. 53).

Уменьшение $\Delta H_{\text{пар}}$ с T не противоречит уравнению (VII, 1): хотя $\partial P / \partial T$ и растет с T , однако разность $(V^{\text{г}} - V^{\text{ж}})$ убывает с температурой быстрее.

Помимо рассмотренных в этом разделе уравнений, для расчета $\Delta H_{\text{пар.}}$ могут служить уравнения (VII, 1—6), а также уравнения (VII, 7—9) или отвечающие им графики (рис. 48—50).

Для уточнения значений $\Delta H_{\text{пар.}}$, рассчитанных по уравнению (VII, 4) (см. стр. 193), можно в интервале $\pi = 0,001—0,05$ воспользоваться предложенным автором уравнением

$$\frac{\Delta H_{\text{пар.}}}{\Delta H'_{\text{пар.}}} \approx 1,008 + 1,4 \pi, \quad (\text{VII}, 29)$$

где $\Delta H'_{\text{пар.}}$ — уточненное значение теплоты парообразования. Для вычисления $\Delta H_{\text{пар.}}$ применяются также уравнения вида

$$\Delta H_{\text{пар.}} = A + BT + CT^2 + \dots,$$

составленные подобно уравнению (III, 25) путем выражения температурной зависимости $C_p^r - C_p^{\text{ж}}$ и поэтому являющиеся эмпирическими.

Многие уравнения, предложенные для расчета $\Delta H_{\text{пар.}} = \varphi(T)$, точны в узком интервале температур. Другие, будучи сравнительно точными в широком интервале, неудобны, так как содержат несколько постоянных, которыми могут быть и различные термодинамические параметры (P , V^r , $V^{\text{ж}}$ и т. д.), требующие дополнительных сведений и вычислений.

В заключение рассмотрим еще два способа расчета.

Сочетая уравнение $dS = \delta Q/T$ (IV, 6) с уравнением (VII, 18), получим температурную зависимость теплоты фазового перехода, которую для случая парообразования можно представить уравнением

$$T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta H_{\text{пар.}}}{T} \right) = T \frac{\partial}{\partial T} \Delta S_{\text{пар.}} = \Delta C_{\text{равн.}} = C_{\text{равн.}}^r - C_{\text{равн.}}^{\text{ж}}. \quad (\text{VII}, 30)$$

Если уравнение (VII, 30) точно, то интегрирование его неизбежно связано с погрешностью, вызываемой необходимостью установления зависимости $\Delta C_{\text{равн.}} = \varphi(T)$.

Так как $\Delta C_{\text{равн.}} \neq 0$, то, предположив последовательно, что $\Delta C_{\text{равн.}} = \text{const}$, $\Delta C_{\text{равн.}} = A + BT$ и т. д., из уравнения (VII, 20) найдем соответственно:

$$\Delta S_{\text{пар.}} = \Delta C_{\text{равн.}} \ln T + \text{const} = A \ln T + B, \quad (\text{VII}, 31)$$

$$\Delta S_{\text{пар.}} = A \ln T + BT + C \quad (\text{VII}, 32)$$

и т. д.

Эти уравнения, полученные несколько иным методом Б. Б. Кудрявцевым (1940), были проверены им на ряде веществ. Хотя уравнение (VII, 32) более точно, чем (VII, 31), однако целесообразнее пользоваться последним, так как выигрыш в точности не столь велик и не окупается излишней затратой времени. В то же время

константы уравнения (VII, 31) легко найти из графика $\Delta S_{\text{пар.}} = \varphi(\ln T)$ (рис. 54).

Строить график надежнее на основании нескольких значений $\Delta H_{\text{пар.}}$; если же ориентироваться на две точки, одна из которых будет отвечать T , близкой к $T_{\text{кр.}}$, то найденное уравнение может оказаться недостаточно точным, так как уравнения (VII, 31) и (VII, 32)

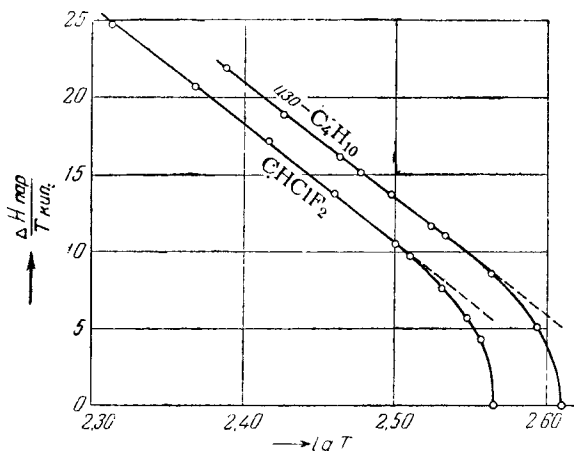


Рис. 54. Зависимость $\Delta S_{\text{пар.}}$ от логарифма абсолютной температуры.

Проверка уравнения (VII, 31).
(См. пример 12.)

дают хорошие результаты (ошибка $\leq 2\%$) лишь до температур, отстоящих от $T_{\text{кр.}}$ на 20—30°. В непосредственной же близости от $T_{\text{кр.}}$ эти уравнения дают неудовлетворительные результаты: допущение линейной зависимости $\Delta C_{\text{равн.}}$ от T и тем более постоянство $\Delta C_{\text{равн.}}$ здесь теряет смысл.

Автор предложил (1945) приближенный эмпирический способ расчета, идея которого подсказана подобием кривых $\Delta H_{\text{пар.}} = \varphi(T)$: если выпрямление кривых по стандартному веществу (см., например, построение рис. 46) может дать удовлетворительные результаты лишь для веществ с близкими критическими температурами, то выпрямление этих кривых после предварительного смещения их вдоль оси абсцисс в одну точку ($t_{\text{кр.}} - t = 0$, $\Delta H_{\text{пар.}} = 0$), очевидно, даст удовлетворительные результаты вплоть до $t_{\text{кр.}}$ (рис. 55).

Этот метод позволяет найти рассматриваемую зависимость, если для данного вещества известны $T_{\text{кр.}}$ и $\Delta H_{\text{пар.}}$ при какой-либо одной температуре, а для стандартного вещества — $T_{\text{кр.}}$ и $\Delta H_{\text{пар.}} = \varphi(T)$.

При ориентировочных расчетах и при полном отсутствии экспериментальных данных в качестве единственного значения $\Delta H_{\text{пар.}}$ для изучаемого вещества может быть взята теплота парообразования

в нормальной точке кипения, найденная по эмпирическому правилу Трутона

$$\Delta S_{\text{н. т. к.}} = \frac{(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{н. т. к.}}}{T_{\text{н. т. к.}}} \approx 21,3. \quad (\text{VII}, 33)$$

Необходимые для расчета значения $T_{\text{н. т. к.}}$ находят по справочным данным либо определяют аналитически. В частности, для углеводородов можно рекомендовать уравнения, предложенные в 1947 г. Н. С. Козловым и основанные на том допущении, что каждый тип структурного изменения вещества соответствует определенному изменению его $T_{\text{н. т. к.}}$.

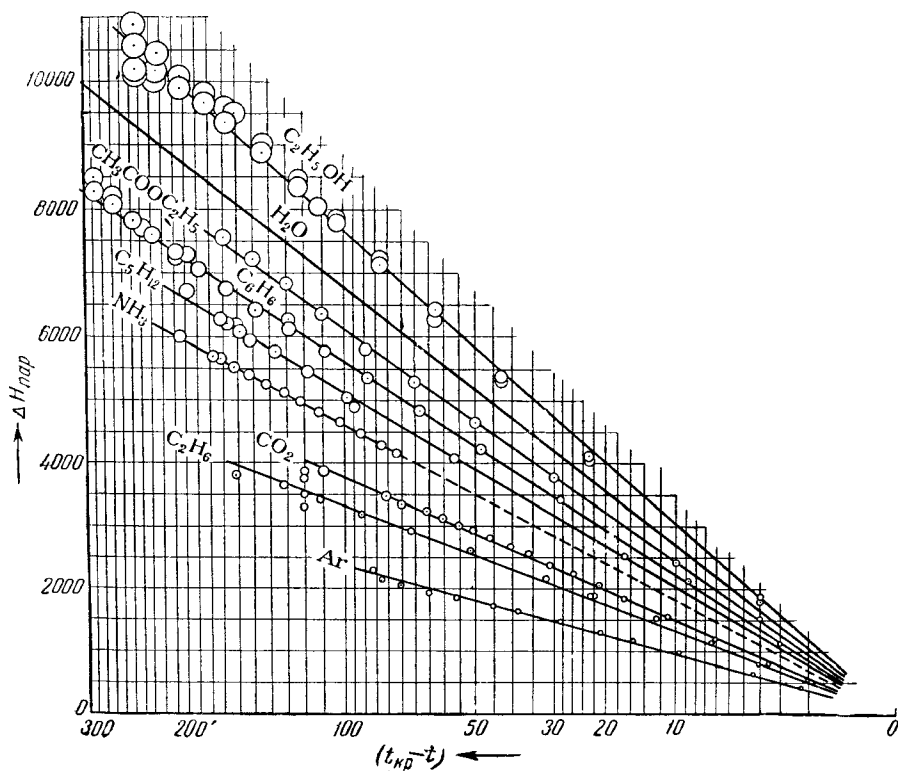


Рис. 55. Зависимость теплоты парообразования некоторых жидкостей от температуры.

Проверка уравнения (VII, 34). Диаметр кружков, которыми отмечены опытные данные, отвечает ошибке $\pm 2\%$ от величины $\Delta H_{\text{пар.}}$ (См. пример 13.)

Вычисления $\Delta S_{\text{н. т. к.}}$ для 320 веществ показали, что более чем для 250 из них отклонение величины $\Delta S_{\text{н. т. к.}}$ от 21,3 э. е. не превышает $\pm 7\%$ (см. рис. 56, заштрихованная область на котором

отвечает указанной погрешности). Предел колебаний, вероятно, уменьшится, если: 1) заранее исключить полярные, ассоциированные и содержащие группу NH жидкости, для которых величины $\Delta S_{н. т. к.}$ велики, а также жидкости, пары которых ассоциированы (для них $\Delta S_{н. т. к.} < 21,3$); 2) учесть огромное число еще не изученных веществ, о количестве которых можно судить хотя бы по числу изомеров какого-либо углеводорода.

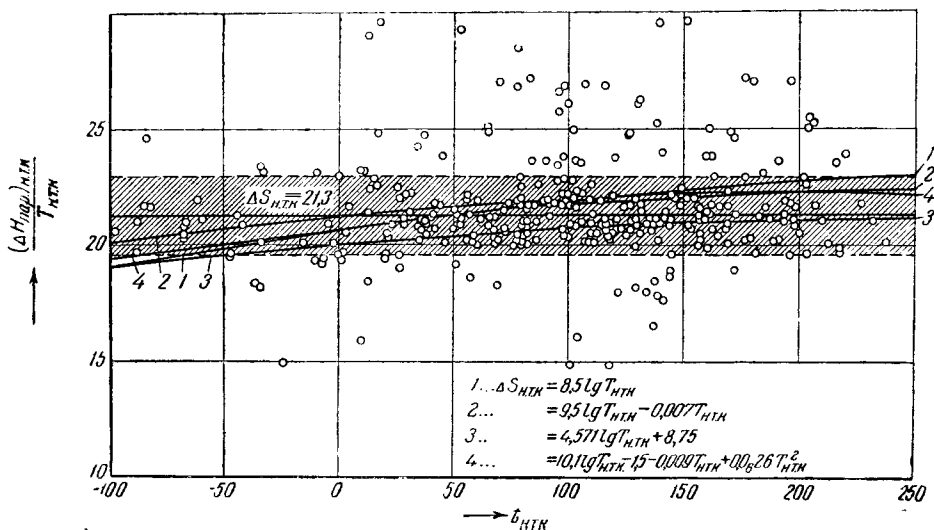


Рис. 56. Изменение энтропии различных веществ в нормальной точке кипения.

Проверка уравнения (VII, 33).

Уравнение (VII, 33) не только позволяет оценить значение теплоты парообразования, но помогает обнаружить ассоциацию веществ. Применять же какую-либо из многочисленных формул $(\Delta H_{пар.})_{н. т. к.} / T_{н. т. к.} = \varphi(T)$, предложенных для уточнения уравнения (VII, 33), едва ли целесообразно; это наглядно видно из рис. 56.

Метод автора отвечает допущению постоянства отношения теплот парообразования любых двух веществ при температурах, равно удаленных от соответствующих критических температур; поэтому можно обратиться к определению $\Delta H_{пар.} = \varphi(T)$ с помощью уравнения

$$(\Delta H_{пар.})_2 = K(\Delta H_{пар.})_1 \text{ [при } (t_{кр.} - t)_2 = (t_{кр.} - t)_1]. \quad (\text{VII, 34})$$

Значения постоянной K для некоторых веществ приведены в табл. 12.

Таблица 12

Значение постоянной K уравнения (VII, 34) для некоторых веществ ($K_{H_2O} = 1$)

Вещество	K	Вещество	K
Ar	0,235	$C_{12}H_{26}$, <i>n</i> -додекан	1,12
Kr	0,355	CH_4O , метиловый спирт	1,01
Cl_2	0,272	C_2H_6O , этиловый спирт	1,13
N_2	0,273	C_3H_8O , пропиловый спирт	1,17
O_2	0,281	C_3H_6O , ацетон	0,856
CO	0,273	$C_4H_{10}O$, этиловый эфир	0,772
CO_2	0,560	$C_2H_4O_2$, уксусная кислота	0,679
CS_2	0,698	$C_2H_4O_2$, метилформиат	0,778
HCl	0,520	$C_3H_6O_2$, этилформиат	0,827
NH_3	0,678	$C_3H_6O_2$, метилацетат	0,862
N_2O	0,523	$C_4H_8O_2$, пропилформиат	0,888
PH_3	0,480	$C_4H_8O_2$, этилацетат	0,901
SO_2	0,730	$C_4H_8O_2$, метилпропионат	0,900
SO_3	0,950	$C_5H_{10}O_2$, пропилацетат	0,938
$SbCl_3$	1,26	$C_5H_{10}O_2$, этилпропионат	0,957
$SnCl_4$	0,898	$C_5H_{10}O_2$, метилизобутират	0,920
CH_4 , метан	0,354	$C_6H_{12}O_2$, метилвалерионат	0,945
C_2H_2 , ацетилен	0,538	$CCl_2F - CClF_2$	0,800
C_6H_6 , бензол	0,827	CH_3Cl , хлористый метил	0,637
C_6H_{14} , 2,3-диметилбутан	0,800	C_2H_5Cl , хлористый этил	0,725
C_8H_{18} , 2,3-диметилгексан	0,915	C_6H_5Br , бромбензол	0,939
C_9H_{20} , <i>n</i> -ионан	1,02	C_6H_5Cl , хлорбензол	0,917
$C_{10}H_{22}$, <i>n</i> -декан	1,06	C_6H_5F , фторбензол	0,843
$C_{11}H_{24}$, <i>n</i> -ундекан	1,09	C_6H_5J , иодбензол	0,993

Приближенные уравнения для некоторых гомологических рядов

Гомологический ряд	K
C_nH_{2n+2} , парафины (алканы)	$0,50 + 0,08 (n - 2) \dots n = 2-8$
C_nH_{2n+2} , 2-метилалканы	$0,64 + 0,08 (n - 4) \dots n = 4-8$
C_nH_{2n} , α -олефины	$0,515 + 0,075 (n - 2) \dots n = 2-8$
C_nH_{2n} , нафтенy	$0,64 + 0,06 (n - 3) \dots n = 3-8$
Хлорфторзамещенные метана	$0,82 - 0,09n_F - 0,01n_{H'} - 0,05n_{H''} - 0,12n_{H'''}^*$

* $0,82 = K_{CCl_4}$; n_F —число атомов фтора в соединении; $n_{H'}$, $n_{H''}$, $n_{H'''}$ —соответственно первый, второй и третий атомы водорода, введенные в молекулу CCl_4 .

В качестве стандартного вещества следует выбрать воду, так как, во-первых, зависимость $\Delta H_{\text{пар.}} = \varphi(T)$ для нее известна с достаточной точностью; во-вторых, эту зависимость можно найти в справочниках; в-третьих, для воды равновесие жидкость — пар наблюдается в весьма широком температурном интервале, что позволяет разметить ось температур по одному веществу до очень больших значений ($t_{\text{кр.}} - t$). Необходимые для расчетов значения теплоты парообразования воды приведены в табл. 13. Отсутствующие значения могут быть приближенно определены линейной интерполяцией.

Средняя ошибка расчета для 50 веществ вплоть до $t_{\text{кр.}}$ оказалась равной 2% (для наглядности диаметр кружков на рис. 55 принят равным этой величине)*; лишь для CH_4 , C_2H_4 и $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ она превысила 4%.

Таблица 13

Зависимость мольной теплоты парообразования воды от температуры ($t_{\text{кр.}} = 374,15$)

$t_{\text{кр.}} - t$	$\Delta H_{\text{пар.}}$	$t_{\text{кр.}} - t$	$\Delta H_{\text{пар.}}$	$t_{\text{кр.}} - t$	$\Delta H_{\text{пар.}}$	$t_{\text{кр.}} - t$	$\Delta H_{\text{пар.}}$
0,5	780	9	2 580	40	4 710	160	8 100
1	1 060	10	2 680	45	4 940	170	8 270
1,5	1 250	12	2 890	50	5 155	180	8 430
2	1 410	14	3 080	60	5 545	190	8 590
2,5	1 540	16	3 255	70	5 910	200	8 740
3	1 660	18	3 415	80	6 230	220	9 030
3,5	1 465	20	3 560	90	6 525	240	9 290
4	1 680	22	3 700	100	6 800	260	9 530
4,5	1 950	24	3 830	110	7 055	280	9 760
5	2 040	26	3 960	120	7 290	300	9 975
6	2 190	28	4 080	130	7 515	320	10 180
7	2 330	30	4 195	140	7 710	340	10 385
8	2 460	35	4 470	150	7 915	360	10 580

Свойства родственных соединений изменяются всегда по известной закономерности. Изменение K в уравнении (VII, 34) для сходных веществ также происходит в определенном порядке (рис. 57 и табл. 12), что позволяет найти зависимость $\Delta H_{\text{пар.}}$ от T для члена данного гомологического ряда при полном отсутствии для него эксперимен-

* Автор рекомендует прием нанесения экспериментальных данных, позволяющий произвести непосредственную оценку точности метода расчета (или опытных данных). Этим предлагаемый прием отличается от обычного, дающего лишь качественную иллюстрацию изображения (единственное исключение составляют случаи, когда функция практически не изменяется с изменением аргумента).

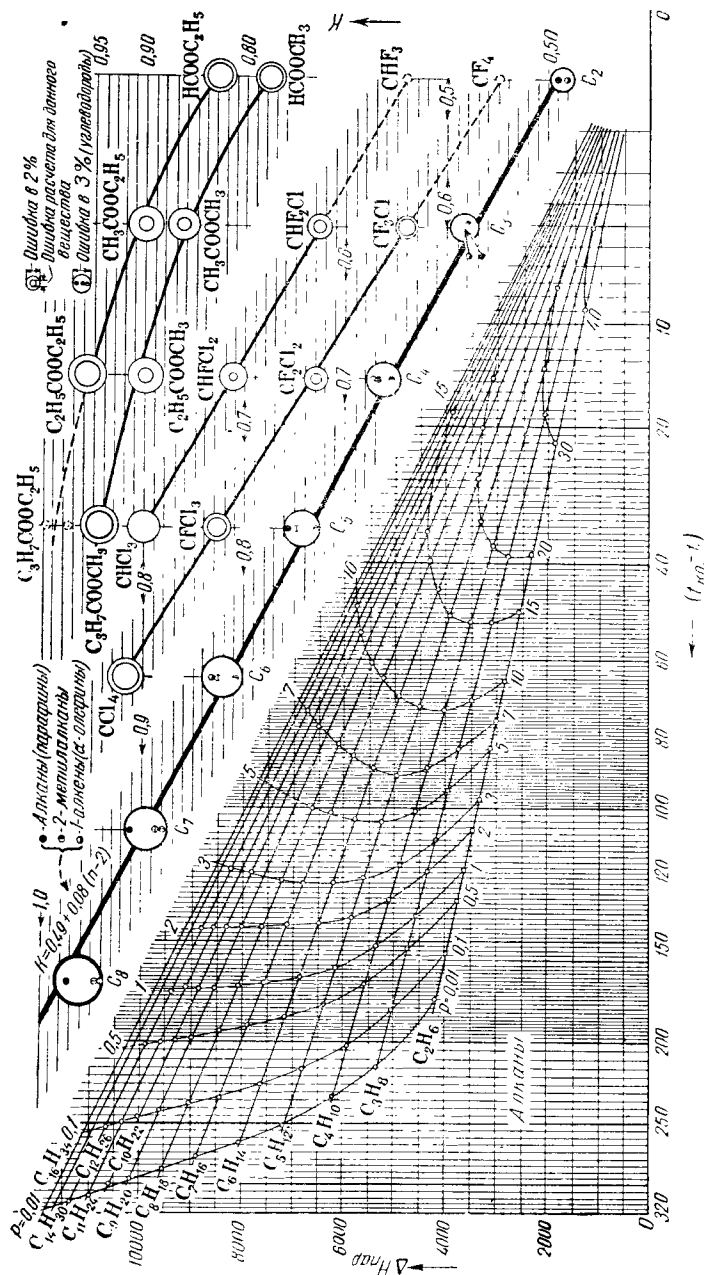


Рис. 57. Зависимость теплоты парообразования в некоторых гомологических рядах от температуры. Проверка закономерного изменения константы уравнения (VII, 34) в гомологических рядах.

тальных данных. В случае экстраполяции результаты расчета следует считать приближенными, при интерполяции они столь же надежны, как и данные, положенные в основу расчета.

Пример 12. На основании экспериментальных данных по зависимости $\Delta H_{\text{пар.}}$ от T для изобутана найти уравнение $\Delta H_{\text{пар.}} = \varphi(T)$, задавшись видом его, отвечающим уравнению (VII, 31):

T	244,3	266,5	290,4	299,8	315,0	333,3	341,1	356,6	392,0
$\Delta H_{\text{пар.}}$	5344	5022	4676	4543	4311	3881	3781	3142	2021

Решение. Пересчитывая приведенные выше данные на $\lg T$ и $\Delta H_{\text{пар.}}/T$, найдем:

$\lg T$. .	2,3879	2,4257	2,4630	2,4768	2,4983	2,5228	2,5329	2,5522	2,5933
$\frac{\Delta H_{\text{пар.}}}{T}$.	21,88	18,84	16,10	15,15	13,68	11,64	11,08	8,81	5,16

Далее строим график в координатах $\frac{\Delta H_{\text{пар.}}}{T} = \varphi(\lg T)$ (см. рис. 54), из которого определяем константы A и B уравнения (VII, 31). Окончательно получаем

$$\frac{\Delta H_{\text{пар.}}}{T} = 200,9 - 75 \lg T.$$

Если исключить последнюю опытную величину, то, суммируя отклонения экспериментальных точек от прямой, получим среднюю ошибку в 0,9%.

Пример 13. Найти $\Delta H_{\text{пар.}}$ бензола в интервале 20–280°С (через каждые 20°): 1) с помощью рис. 55 и 2) по уравнению (VII, 34), если $\Delta H_{\text{пар.}}$ при $t = 80$ равна 7300 кал/моль. Результаты решения сравнить со справочными данными ([Г-6], 8, 331).

Решение. 1. На основании данных, приведенных в табл. 13, строим выпрямленный график $(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{H}_2\text{O}} = \varphi(t_{\text{кр.}} - t)$ (см. рис. 55). Затем на расстоянии $(t_{\text{кр.}} - t)_{\text{C}_6\text{H}_6} = 288,5 - 80 = 208,5$ от начала координат откладываем вверх $(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{C}_6\text{H}_6} = 7300$ и соединяем полученную точку с началом координат. С этой прямой считываем значения $(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{C}_6\text{H}_6}$ при разных температурах.

2. Из табл. 13 находим $(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{H}_2\text{O}}$ при температуре, удаленной от критической (табл. 10, стр. 208) на $(t_{\text{кр.}} - t)_{\text{C}_6\text{H}_6} = 288,5 - 80 = 208,5$ [т. е. при $(374,2 - 208,5)_{\text{H}_2\text{O}} = 165,7^\circ$]: $(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{H}_2\text{O}} = 8860$ кал/моль. Следовательно, коэффициент K в уравнении (VII, 34) равен $7300 : 8860 = 0,824$. Вычисляем $(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{C}_6\text{H}_6}$ при $t = 160$, т. е. при

$$(t_{\text{кр.}} - t)_{\text{C}_6\text{H}_6} = (t_{\text{кр.}} - t)_{\text{H}_2\text{O}} = 288,5 - 160 = 128,5.$$

По табл. 13 $(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{H}_2\text{O}} \approx 7480$ и по уравнению (VII, 34)

$$(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0,824 \cdot 7480 = 6164.$$

Подобным образом определяем $(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{C}_6\text{H}_6}$ при $t = 20, 40, 60, 80$ и т. д. Среднее отклонение вычисленных данных от значений, приведенных в [Г-6], составляет 1,4%.

Пример 14. Определить $\Delta H_{\text{пар. октана}}$ при 240°C , если $t_{\text{к. т. ж.}} = 125,6$. Для расчета воспользоваться уравнением (VII, 16) и данными, приведенными в табл. 12 и 13.

Решение. По уравнению (VII, 16) вычисляем $T_{\text{кр.}} = 1,027 \cdot 398,8 + 159 = 568,6 = 295,4^\circ$. Следовательно, $(t_{\text{кр.}} - t) = 55,4$; этой разности температур отвечает $(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{H}_2\text{O}} \approx 5360$ (табл. 13).

В соответствии с уравнением для парафинов (табл. 12) $K = 0,50 + 0,08 \cdot 6 = 0,98$. Следовательно,

$$(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{C}_8\text{H}_{18}} = 0,98 \cdot 5360 = 5253,$$

что практически совпадает с опытной величиной (5250).

Теплота плавления. Мольное изменение энтропии при плавлении не столь постоянно, как при парообразовании. Поэтому нельзя дать соотношения, подобного уравнению (VII, 33), которое было бы справедливо для всех веществ. Попытки найти обобщенные закономерности, т. е. расчет теплоты плавления по значениям π и τ , не дают положительных результатов, так как плавление, в отличие от парообразования, не подчиняется принципу соответственных состояний. Однако имеющийся в настоящее время экспериментальный материал показывает, что во многих случаях можно принять:

$$\Delta S_{\text{алем.}} = 2 - 3, \Delta S_{\text{неорг. ооед.}} = 5 - 7, \Delta S_{\text{орг. ооед.}} = 13 \pm 3. \quad (\text{VII}, 35)$$

При полном отсутствии опытных величин эти закономерности могут служить лишь в качестве грубого приближения.

5. ВЛИЯНИЕ ОБЩЕГО ДАВЛЕНИЯ НА ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА

Рассмотрим жидкость (твердое тело), находящуюся в равновесии с паром и подвергающуюся изотермическому сжатию.

В уравнении $f = K - \Phi + n$ (V, 47) $n = 3$, так как помимо P и T надо учитывать внешнее давление $P_{\text{вн.}}$. Поэтому $f = 2$, т. е. $P = \varphi(T, P_{\text{вн.}})$ и $P_T = \varphi(P_{\text{вн.}})$.

В действительности сжатие производится не с помощью порниааемого поршня (пропускающего пар и задерживающего конденсированную фазу), а посредством инертного, т. е. нерастворимого в жидкости газа. Результат при этом не изменится: если рассматривать систему как двухкомпонентную, считая инертный газ частью системы, то в уравнении (V, 47) $n = 2$ и попрежнему $f = 2$.

Таким образом, правило фаз определяет влияние $P_{\text{вн.}}$ на P . Чтобы выяснить, как будет меняться давление пара, следует обратиться к принципу смещения равновесия. Введение в систему газа, нерастворимого в жидкости, нарушает равновесие, и молекулы жидкости переходят в паровую фазу, при этом увеличивается концентрация паров, которая была уменьшена в результате введения молекул инертного газа. Но увеличение концентрации паров жидкости в сжатом

газе может быть следствием только возрастания давления пара жидкости; из этого следует, что с ростом давления на жидкость давление ее пара повышается.

Теперь обратимся к количественному решению вопроса.

При повышении давления на $dP_{\text{вн.}}$ вновь установившееся равновесие будет характеризоваться равенством $dZ^{\text{ж}} = dZ^{\text{г}}$ или же, в соответствии с уравнением (V, 25),

$$V^{\text{ж}} dP_{\text{вн.}} = V^{\text{г}} dP, \text{ т. е.}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial P_{\text{вн.}}} \right)_T = \frac{V^{\text{ж}}}{V^{\text{г}}}. \quad (\text{VII, 36})$$

При температурах, достаточно далеких от критических, $V^{\text{г}} \gg V^{\text{ж}}$, [например для воды $\left(\frac{V^{\text{ж}}}{V^{\text{г}}} \right)_{P=1, t=100} = 0,000624$]; поэтому рост P с $P_{\text{вн.}}$ ничтожен. Иными словами, давление насыщенного пара в случае небольшого внешнего давления имеет ту же величину, что и в отсутствие газа над жидкостью, и может быть вычислено по уравнению Клапейрона — Клаузиуса. Независимость P от $P_{\text{вн.}}$ при малых давлениях является следствием закона Дальтона. Единственное отличие от парообразования данного вещества в пустоту заключается в том, что в присутствии инертного газа равновесие между жидкостью и паром вследствие замедления диффузии устанавливается значительно медленнее. Это обусловлено не только наличием молекул инертного газа, но и увеличением внутреннего трения газов по мере роста внешнего давления.

Если в качестве первого приближения принять, что пар подчиняется уравнению Менделеева — Клапейрона, то уравнение (VII, 36) примет вид

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial P_{\text{вн.}}} \right)_T = \frac{V^{\text{ж}}}{RT}. \quad (\text{VII, 37})$$

Интегрируя уравнение (VII, 37) и предполагая, что $V^{\text{ж}} = \text{const}$, получим

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{V^{\text{ж}}}{RT} [(P_{\text{вн.}})_2 - (P_{\text{вн.}})_1] \text{ или } \ln \frac{P'}{P} = \frac{V^{\text{ж}}}{RT} (P'_{\text{вн.}} - 1), \quad (\text{VII, 38})$$

где P — давление насыщенного пара в отсутствие инертного газа. Это уравнение может быть непосредственно получено из уравнения $\ln a = \frac{V}{RT} (P - 1)$ (VI, 38) так же, как и уравнение (VII, 37) из уравнения $(\partial \ln f / \partial P)_T = V/RT$ (VI, 32).

Обращаясь к оценке точности уравнения (VII, 38), следует отметить, что отклонение от него становится значительным даже при не очень высоких давлениях. Это объясняется не столько неточностью уравнения Менделеева — Клапейрона, сколько наложением на рассма-

триваемый эффект другого эффекта, так же количественно изменяющегося с давлением, — растворения жидкости в сжатом газе (см. гл. IX, раздел 4), когда на первый план выступает действие межмолекулярных сил и, вместе с тем, специфичность инертного газа как растворителя. Поэтому вопреки уравнению (VII, 38) увеличение давления пара зависит от природы инертного газа. Значительность обоих эффектов видна из рис. 58, на котором изображены результаты ряда опытов;

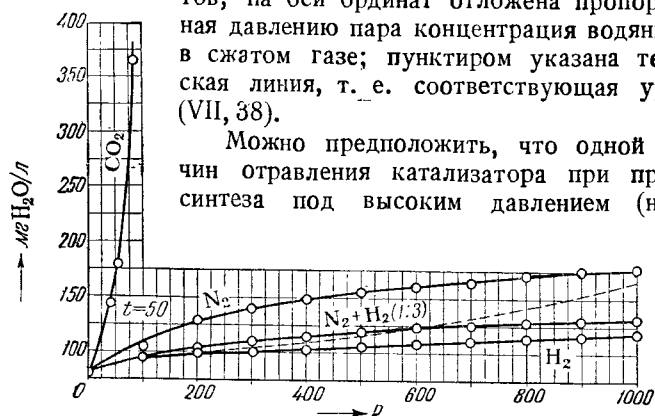


Рис. 58. Зависимость концентрации пара в сжатых газах от внешнего давления.

Примерка уравнения (VII, 38).

синтеза аммиака) является попадание в газовую смесь масла. При очень высоком давлении оно не может быть полностью выделено из газа в маслоотделителе и остается в газе не в капельно-жидком состоянии, а в виде пара. Опыты показывают, что концентрация масла в сильно сжатом газе достигает значительных величин; так, растворимость компрессорного масла в азоте при 150°C при повышении давления от 100 до 900 *атм* увеличивается в 45 раз.

Подобный эффект наблюдается и для твердых тел под действием очень высоких давлений. Растворимость твердых тел в сильно сжатых газах в последнее время приобрела практическое значение в связи с эксплуатацией котлов высокого давления*. Одной из возможных причин уменьшения производительности паросиловых установок является унос (не механический!) из котла с паром высокого давления ($P > 100$, $t > 400$) солей и особенно двуокиси кремния. Последующее отложение их при расширении пара на лопатках турбин приводит к потере мощности и снижению к. п. д. турбины.

* См., например, „Внутрикотловые физико-химические процессы и водный режим котлов высокого давления“, Госэнергоиздат, 1951.

Пример 15. Найти концентрацию паров воды в сжатом газе при $t = 50$ и $P = 100$, если в 1 л сжатого газа при давлении насыщенного пара содержится 82,94 мг пара. Сравнить полученную величину с экспериментально найденной для H_2 и N_2 (см. рис. 58).

Решение. Из уравнения (VII, 38) следует, что

$$\ln \frac{P'}{P} = \frac{18(100 - 1)}{82,06 \cdot 323,2}, \text{ откуда } \frac{P'}{P} = 1,07.$$

Так как концентрация пара в сжатом газе пропорциональна увеличению его давления, то искомая величина равна

$$82,94 \cdot 1,07 = 88,7 \text{ мг/л.}$$

Сравнение с данными, приведенными на рис. 58 (~ 90 для H_2 и 106 для N_2), показывает, что в рассматриваемом случае имеет место отклонение от уравнения (VII, 38) и что водяной пар лучше растворим в сжатом азоте, чем в сжатом водороде.

6. ВЛИЯНИЕ КРИВИЗНЫ ПОВЕРХНОСТИ НА ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА

В этом случае давление пара будет зависеть, при прочих равных условиях, и от кривизны поверхности, т. е. появится новая переменная.

Жидкость, находящаяся в виде капель, обладает избытком поверхностной энергии по сравнению с большой массой жидкости, имеющей плоскую поверхность. Эта избыточная энергия тем значительнее, чем меньше радиус кривизны поверхности. Она проявляется в росте давления пара по мере уменьшения размеров капли жидкости — обстоятельство, объясняющее перегонку малых капель к большим и конденсацию пара на частичках пыли.

Рассмотрим переход жидкости от капель к большой массе жидкости. Объем капли равен $nV = \frac{4}{3}\pi r^3$. Изменяя массу капли на dn молей, мы тем самым изменяем ее радиус на $dr = \frac{Vdn}{4\pi r^2}$, а поверхность $\omega = 4\pi r^2$ на $d\omega = 8\pi r dr$.

Если обозначить через Z и Z' молярный изобарный потенциал соответственно в капле и в большой массе жидкости ($Z > Z'$), то процесс переноса dn молей жидкости (пренебрегая изменением поверхности большой массы жидкости) будет связан с изменением изобарного потенциала

$$(Z - Z')dn = \sigma d\omega,$$

где σ — поверхностное натяжение.

Подставляя в это уравнение значения dn и $d\omega$ и пересчитывая изменение изобарного потенциала на 1 моль, получаем уравнение Томсона (1871)*

$$\Delta Z = RT \ln \frac{P_{\text{мал. кап.}}}{P} = \frac{2\sigma V}{r}. \quad (\text{VII, 39})$$

(Если σ выражено в эрг/см^2 и R в $\text{кал/моль} \cdot \text{град}$, то в знаменатель следует ввести множитель $4,184 \cdot 10^7$).

В случае вогнутой поверхности расчет производится по уравнению (VII, 39), перед правой частью которого ставится знак минус, так как да-

* Соотношение между давлением пара над горизонтальной поверхностью жидкости и давлением пара при действии какой-либо силы, из которого в качестве частного случая вытекает уравнение (VII, 39), было предложено Н. Н. Шиллером (1894).

вление пара над вогнутой поверхностью меньше, чем над плоской. Это вызывает конденсацию в капиллярах при более низких давлениях, чем на открытой поверхности (явление *капиллярной конденсации*). Этим же объясняется действие гигроскопических веществ.

Если стремление вещества переходить в раствор уподобить давлению пара, то с помощью уравнений, аналогичных уравнению (VII, 39), можно объяснить укрупнение мелких осадков при стоянии, более высокую температуру плавления крупных осадков по сравнению с температурой плавления мелких и т. д. (см. также гл. IX, раздел 4).

Уравнение (VII, 39) является приближенным, так как оно предполагает идеальность пересыщенного пара и независимость поверхностного натяжения от радиуса капелек. Оно было уточнено С. В. Горбачевым (1935), который рассматривал пересыщенный пар, как газ, подчиняющийся уравнению (VI, 19).

Кроме того, в связи с изучением явлений образования новой фазы С. В. Горбачев (1941) вывел приближенные уравнения для расчета влияния радиуса капелек жидкости на температуру отвердевания и влияния размеров кристаллов на температуру плавления. Уточняя эти соотношения, он разработал также способы расчета влияния давления и температуры на ΔH , ΔV и $\partial P/\partial T$, сопровождающие фазовые превращения. Полученные уравнения позволяют также осуществить расчет равновесия с помощью непосредственно измеренных физических свойств вещества в равновесных фазах $[(\partial V/\partial P)_T, (\partial V/\partial T)_P, (\partial P/\partial T)_V]$, а также решить обратную задачу — найти его механические и термомеханические свойства.

Пример 16. На сколько меньше давление водяного пара над плоской поверхностью, чем над поверхностью сферической, если радиус кривизны последней равен 10^{-6} , $T = 300$ и $\sigma_{H_2O} = 75 \text{ эрг/см}^2$?

Решение. Из уравнения (VII, 39) следует, что

$$\ln \frac{P_{\text{мал. кап.}}}{P} = \frac{2\sigma V}{4,184 \cdot 10^7 R T r} = \frac{2 \cdot 75 \cdot 18}{4,184 \cdot 10^7 \cdot 1,987 \cdot 300 \cdot 10^{-6}}$$

откуда

$$\frac{P_{\text{мал. кап.}}}{P} = 1,115,$$

т. е. для конденсации капель воды указанного размера потребовалось бы давление на 11,5% выше, чем необходимо для конденсации на плоскую поверхность.

Для очень мелких частиц подобный расчет может дать неверные результаты, так как число молекул в капле становится столь незначительным, что не только может произойти изменение поверхностного натяжения σ , но, возможно, к таким частицам вообще не применимы термодинамические методы.

Глава VIII

РАСТВОРЫ

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Раствор представляет гомогенную систему — твердую, жидкую или газообразную, состоящую не менее чем из двух чистых веществ. Под чистым веществом подразумевают такую систему, которая состоит из одинаковых молекул или из различных (например, ассоциированных) молекул при условии, что они составляют общую фазу и находятся друг с другом в незаторможенном равновесии.

Примерами растворов могут служить морская вода, воздух, металлургические сплавы.

С термодинамической точки зрения все компоненты раствора равноценны. Поэтому деление компонентов на растворитель и растворенные вещества принципиального значения не имеет; оно произвольно и носит условный характер. Обычно растворителем называют количественно наибольшую составную часть раствора. Если же один из компонентов раствора при данных условиях является жидкостью, а другие — твердыми и газообразными веществами, то растворителем принято называть жидкость, даже когда остальные вещества присутствуют в большем количестве.

В дальнейшем, если особо не оговорено, будут рассматриваться растворы, состоящие из двух компонентов, так как, во-первых, бинарный раствор является наиболее простой системой, во-вторых, многие закономерности, полученные для двухкомпонентного раствора, могут быть перенесены и на растворы, состоящие из большого числа компонентов.

Условимся обозначать свойства растворителя и растворенного вещества соответственно индексами 1 и 2.

Так как количество каждого компонента может быть выражено в различных единицах, то и состав раствора можно выразить несколькими способами.

Общепринятыми являются следующие способы выражения концентрации.

1. Мольные доли. В соответствии с уравнением $N_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_k}$ (I,9), которым выражается мольная доля компонента i

$$dN_k = -dN_1 - dN_2 - dN_3 - \dots - dN_{k-1} \quad \left. \begin{array}{l} N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_k = 1 \end{array} \right\} \quad (\text{VIII}, 1)$$

2. Число молей растворенного вещества на единицу массы растворителя. Этот способ применяется почти исключительно для выражения состава водных растворов. В качестве весовой единицы принимается 1000 г (55,51 моля) воды и концентрация определяется *молярностью* раствора

$$m = \frac{n_2}{1000 \text{ г H}_2\text{O}} \quad (\text{VIII}, 2)$$

3. Объемная концентрация, т. е. число молей (или грамм-эквивалентов) растворенного вещества на единицу объема раствора; в случае необходимости указывается, является ли раствор, например, нормальным в отношении реакции нейтрализации, окисления или какой-либо другой.

4. Весовая концентрация, т. е. вес растворенного вещества на единицу веса растворителя.

5. Процентное содержание растворенного вещества по весу.

Наиболее употребителен первый способ (особенно в теоретических исследованиях), так как многие свойства растворов проще всего выражаются в относительных числах молекул.

Второй, четвертый и особенно пятый способы удобны для технических расчетов, причем первые два удобны еще потому, что концентрация выражается по отношению к постоянному количеству растворителя.

Третий способ применяется в объемном анализе. Он дает результаты, зависящие от температуры, и не совсем удобен в тех случаях, когда смещение сопровождается изменением объема; поэтому его целесообразно применять в случае изохорно-изотермических процессов.

Для сравнения растворимости (или растворяющей способности) требуются одинаковые единицы измерения. Необходимость этого иллюстрируется данными по растворимости нафталина в различных растворителях (при 20° C):

Растворитель	N_2	Вес. %
Бензол	0,241	34,3
Нитробензол . . .	0,253	26,1

На рис. 59 представлена номограмма Г. В. Виноградова [Г-1] для перевода весовых процентов (долей) в молярные и наоборот.

В заключение введем понятия:

1) объем 1 моля раствора, т. е. такое количество раствора, в котором

$$n_1 + n_2 + n_3 + \dots = 1;$$

2) *средний молекулярный вес* раствора

$$M_{\text{ср.}} = \sum N_i M_i. \quad (\text{VIII}, 3)$$

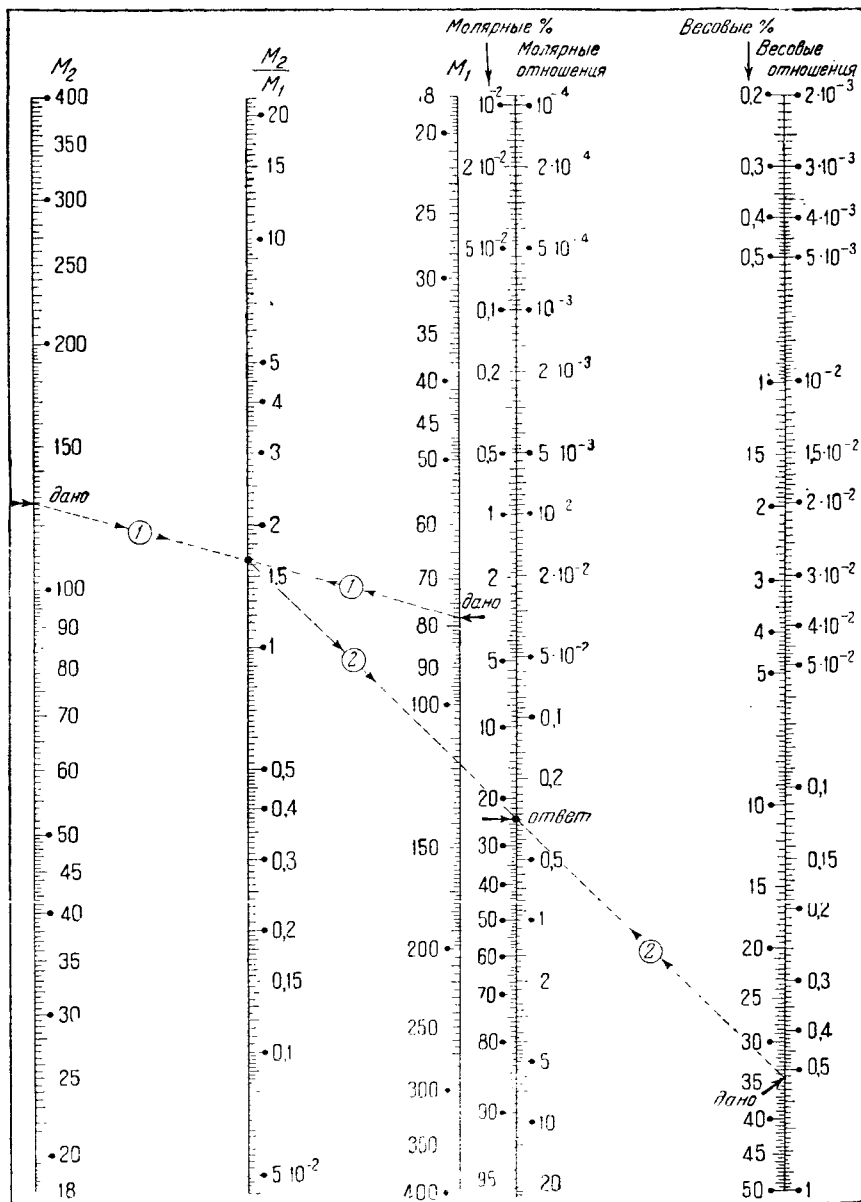


Рис. 59. Номограмма для пересчетов концентраций растворов (составлена Г. В. Виноградовым).

Цифры в кружках указывают последовательность операций при расчете.
(См. пример 1.)

Пример 1. Растворимость нафталина в бензоле при $t = 20$ равна 34,3% (по весу). Найти мольную долю нафталина.

Решение. В соответствии с уравнением (I, 9)

$$N_{C_{10}H_8} = \frac{\frac{34,3}{128}}{\frac{34,3}{128} + \frac{65,7}{78}} = 0,241.$$

Тот же результат легко получить с помощью номограммы (см. рис. 59). соединив точку $M_2 = M_{C_{10}H_8} = 128$ (первая шкала) с точкой $M_1 = M_{C_6H_6} = 78$ (третья шкала), на второй шкале получаем

$$\frac{M_2}{M_1} = 1,64.$$

Соединив далее эту точку с точкой 34,3% (левая сторона последней шкалы) на четвертой шкале находим ответ: 24 мольных %, т. е. $N_2 = 0,24$.

Пример 2. При $t = 20$ плотность 10%-ного водного раствора метилового спирта равна 0,9815 г/мл. Выразить концентрацию раствора в различных единицах.

Решение. 100 мл раствора, весящих 98,15 г, содержат

$$0,10 \cdot 98,15 = 9,82 \text{ г, или } \frac{9,82}{32} = 0,31 \text{ моля } CH_3OH$$

и

$$98,15 - 9,82 = 88,33 \text{ г, или } \frac{88,33}{18} = 4,90 \text{ моля } H_2O.$$

1) Мольная доля спирта

$$N_{CH_3OH} = \frac{0,31}{0,31 + 4,90} = 0,059, \quad N_{H_2O} = 1 - 0,059 = 0,941.$$

2) Мольность раствора, в соответствии с уравнением (VIII, 2),

$$m = \frac{0,31 \cdot 1000}{88,33} = 3,51.$$

3) Объемная концентрация равна $9,82 : 32 = 0,31$ моля спирта на 100 мл раствора.

4) Весовая концентрация равна $9,82 : 88,33 = 0,111$ г CH_3OH на 1 г H_2O .

Пример 3. При $t = 15$ удельный вес раствора H_2SO_4 , содержащего 5 молей кислоты в 1 л раствора, равен 1,2894 г/мл. Найти мольную долю кислоты и мольность раствора, а также средний молекулярный вес его.

Решение. 5 молей H_2SO_4 весят $5 \cdot 98 = 490$ г. На 1 л раствора приходится $1289,4 - 490 = 799,4$ г H_2O . Поэтому

$$m = \frac{\frac{490}{98} \cdot 1000}{799,4} = 6,254$$

и

$$N_{H_2SO_4} = \frac{6,254}{6,254 + 55,51} = 0,101.$$

Средний молекулярный вес раствора, в соответствии с уравнением (VIII, 3) равен

$$M_{\text{ср.}} = 0,101 \cdot 98 + 0,899 \cdot 18 = 26,1.$$

2. ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЬНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ

Всякое экстенсивное свойство раствора (например, объем, теплоемкость, энтропия и т. д.) зависит от его состава. В процессе прибавления вещества к раствору его состав непрерывно изменяется, и поэтому изменение какого-либо свойства раствора зависит от количества прибавляемого вещества. По наблюдаемому изменению свойства (например, объема) раствора можно судить о значении данного свойства вещества в растворе данного состава. Для этого необходимо к раствору прибавить такое количество вещества, чтобы состав раствора практически не изменялся. Это можно осуществить двумя способами: 1) прибавить 1 моль компонента к очень большому количеству раствора данного состава, 2) прибавить к конечному количеству раствора данного состава бесконечно малое количество компонента и пересчитать полученное изменение свойства на 1 моль прибавляемого вещества. Найденное таким образом изменение свойства (при условии постоянства P и T) называется *парциальной мольной величиной* G_i (Льюис 1907). Следовательно,

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G_{\text{общ.}}}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}, \quad (\text{VIII, 4})$$

где $G_{\text{общ.}}$ — какое-либо экстенсивное свойство раствора ($V, S, U, H, F, Z, C_P, C_V$);

$\bar{G}_i$ — соответствующее парциальное мольное свойство данного компонента, т. е. $\bar{V}_i, \bar{S}_i$ и т. д.;

индексы отвечают условиям проведения опыта, т. е. постоянству P и T и состава раствора.

Таким образом, при определении численного значения какого-либо парциального мольного свойства компонента раствора всегда необходимо указывать его состав.

В термодинамике растворов широко применяются уравнения, выражающие изменение свойств с изменением состава. Поэтому парциальные мольные величины в количественной разработке термодинамики растворов играют такую же роль, как и мольные величины в термодинамике чистых веществ*.

Если обозначить через y и x два свойства чистого вещества, связанные уравнением

$$y = \frac{\partial G_{\text{общ.}}}{\partial x},$$

то в соответствии с уравнением (VIII, 4) получим

$$\bar{y}_i = \frac{\partial y}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} \frac{\partial G_{\text{общ.}}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \cdot \frac{\partial G_{\text{общ.}}}{\partial n_i} = \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial x}.$$

* Следует отметить, что Д. И. Менделеев еще в 1885 г. указал на важность использования производных от свойств раствора по его составу при изучении свойств растворов, а М. С. Вревский (1900) использовал парциальные мольные величины в виде дифференциальных теплот разведения (см. стр. 247).

Поэтому для компонента раствора справедливы те же уравнения, что и для чистого вещества, но только вместо молярных свойств в них фигурируют соответствующие парциальные молярные свойства.

Так, уравнения $(\partial \bar{Z}/\partial T)_P = -S$ (V, 24), $(\partial \bar{Z}/\partial P)_T = V$ (V, 25), $(\partial \ln f/\partial P)_T = V/RT$ (VI, 32) и $(\partial \ln f/\partial T)_P = (H^0 - H)/RT^2$ (VI, 39) принимают соответственно вид

$$\left(\frac{\partial \bar{Z}_i}{\partial T}\right)_{P, N} = -\bar{S}_i, \quad (\text{VIII, 5})$$

$$\left(\frac{\partial \bar{Z}_i}{\partial P}\right)_{T, N} = \bar{V}_i, \quad (\text{VIII, 6})$$

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_{T, N} = \frac{\bar{V}_i}{RT}, \quad (\text{VIII, 7})$$

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_{P, N} = \frac{\bar{H}_i^0 - \bar{H}_i}{RT^2}, \quad (\text{VIII, 8})$$

где $\bar{H}_i^0$ — парциальная молярная энтальпия компонента в его стандартном состоянии в виде идеализированного газа, а индекс N указывает на неизменность состава.

Если для расчета летучести чистого компонента мы исходили из уравнения (VI, 32) (см. стр. 145), то для расчета летучести компонента газового раствора (смеси) следует исходить из уравнения (VIII, 7); представив парциальный молярный объем уравнением

$$\bar{V}_i = V_{\text{ид.}} - \alpha_i,$$

т. е. поступив аналогично выводу уравнения для вычисления летучести чистого газа, и проинтегрировав уравнение (VIII, 7) в пределах от P^* до P , получим

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^*} = RT \ln \frac{P_i}{P_i^*} - \int_0^P \alpha_i dP.$$

Принимая во внимание, что $P_i^* = f_i^*$ и что в соответствии с законом Дальтона $P_i = P \cdot N_i$ (VI, 14), получим уравнение

$$RT \ln f_i = RT \ln P + RT \ln N_i + \int_0^P (\bar{V}_i - V_{\text{ид.}}) dP. \quad (\text{VIII, 9})$$

Зависимость f_i газовой смеси от T выражается уравнением (VIII, 8), в котором $\bar{H}_i^0 = H_i$ (так как в смеси идеальных газов $\bar{H}_i = H_i$).

Для расчетов в бинарных системах широко применяются так называемые кажущиеся молярные величины (что наиболее целесообразно для растворенного вещества)

$$\Phi_{G_2} = \frac{G_{\text{общ.}} - n_1 G_1}{n_2}$$

или в случае водного раствора

$$\Phi_{G_2} = \frac{G_{\text{общ.}} - 55,51 G_1}{m}. \quad (\text{VIII}, 10)$$

Тогда уравнение для бинарного раствора формально совпадает с соотношением

$$G_{\text{общ.}} = n_1 G_1 + n_2 \Phi_{G_2},$$

выражающим аддитивность свойства G .

Необходимо обратить внимание на следующие обстоятельства:

1. Парциальные мольные величины нельзя отождествлять с химическими потенциалами. Это станет очевидным, если сравнить уравнения $\mu_i = (\partial \Pi / \partial n_i)_{A, B, n_j}$ (V, 39) и (VIII, 4). Лишь одна парциальная мольная величина — парциальный молярный изобарный потенциал — является химическим потенциалом.

2. Парциальные мольные величины выражают изменения свойств; поэтому их нельзя уподобить соответствующим молярным величинам. Первые могут принимать такие значения, которые абсурдны для вторых (так, например, парциальные молярные объемы в отличие от молярных объемов могут быть отрицательными и могут увеличиваться с повышением давления).

Основные уравнения для парциальных молярных величин

Из выражения

$$\begin{aligned} (dG_{\text{общ.}})_{P, T} = & \left(\frac{\partial G_{\text{общ.}}}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_j} dn_1 + \left(\frac{\partial G_{\text{общ.}}}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_j} dn_2 + \\ & + \left(\frac{\partial G_{\text{общ.}}}{\partial n_3} \right)_{P, T, n_j} dn_3 + \dots + \left(\frac{\partial G_{\text{общ.}}}{\partial n_k} \right)_{P, T, n_j} dn_k \end{aligned}$$

следует, что

$$(dG_{\text{общ.}})_{P, T} = \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 + \bar{G}_3 dn_3 + \dots + \bar{G}_k dn_k. \quad (\text{VIII}, 11)$$

Парциальные молярные величины зависят от состава раствора, т. е. определяются соотношением $n_1 : n_2 : n_3 : \dots : n_k$. Если при $P, T = \text{const}$ состав раствора не меняется, то и парциальные молярные величины остаются постоянными. Следовательно, интегрируя уравнение (VIII, 11) при условии $\bar{G}_1, \bar{G}_2, \bar{G}_3, \dots = \text{const}$, что означает прибавление всех компонентов в пропорции, соответствующей соотношению их в исходном растворе, получим уравнение

$$G_{\text{общ.}} = n_1 \bar{G}_1 + n_2 \bar{G}_2 + n_3 \bar{G}_3 + \dots + n_k \bar{G}_k, \quad (\text{VIII}, 12)$$

константа интегрирования которого равна нулю, так как при $n_1, n_2, n_3, \dots, n_k = 0$ и $G_{\text{общ.}} = 0$.

Это уравнение можно получить также на основании следующих рассуждений: если $\bar{G}_{\text{общ.}}$ есть какое-либо экстенсивное свойство раствора, содержащего n_1, n_2, n_3 и т. д. молей соответствующих компонентов, то в результате прибавления к очень большому количеству раствора n_1 молей первого компонента изучаемая величина (например, объем раствора) увеличится на $n_1 \bar{G}_1$; последующее прибавление n_2 молей второго компонента вызовет увеличение свойства на $n_2 \bar{G}_2$ и т. д. Общее приращение свойства не зависит от порядка прибавления компонентов; оно равно $\bar{G}_{\text{общ.}}$, так как в конце всех операций должно образоваться такое количество раствора прежнего состава, которое содержит n_1 молей первого компонента, n_2 молей второго компонента и т. д.

В случае 1 моля раствора уравнение (VIII, 11) примет вид

$$dG_{P, T} = \bar{G}_1 dN_1 + \bar{G}_2 dN_2 + \bar{G}_3 dN_3 + \dots + \bar{G}_k dN_k \quad (\text{VIII, 13})$$

и, в частности, для 1 моля бинарного водного раствора

$$G = 55,51 \bar{G}_1 + m \bar{G}_2. \quad (\text{VIII, 14})$$

Считая в уравнении (VIII, 12) переменными как n_1, n_2, n_3 и т. д., так и $\bar{G}_1, \bar{G}_2, \bar{G}_3$ и т. д., т. е. полагая, что раствор меняет свой состав, при дифференцировании найдем

$$(dG_{\text{общ.}})_{P, T} = n_1 d\bar{G}_1 + n_2 d\bar{G}_2 + \dots + n_k d\bar{G}_k + \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 + \dots + \bar{G}_k dn_k. \quad (\text{VIII, 15})$$

Решая совместно уравнения (VIII, 15) и (VIII, 11), получим

$$n_1 d\bar{G}_1 + n_2 d\bar{G}_2 + \dots + n_k d\bar{G}_k = 0. \quad (\text{VIII, 16})$$

Уравнения (VIII, 12) и (VIII, 16) называются *уравнениями Гиббса* (1876) — *Дюгема* (1886).

В случае 1 моля раствора уравнение (VIII, 16) переходит в уравнение

$$N_1 d\bar{G}_1 + N_2 d\bar{G}_2 + \dots + N_k d\bar{G}_k = 0, \quad (\text{VIII, 17})$$

интегрирование которого позволяет найти зависимость парциальной мольной величины одного из компонентов от концентрации, если эта зависимость известна для другого компонента.

Так как число независимых концентраций (мольных долей) на единицу меньше числа компонентов, то, принимая за независимую переменную N_2 , можно записать уравнение (VIII, 17) в виде

$$N_1 \frac{\partial \bar{G}_1}{\partial N_2} dN_2 + N_2 \frac{\partial \bar{G}_2}{\partial N_2} dN_2 = 0$$

или после сокращения на dN_2 и преобразования

$$\frac{\partial \bar{G}_1 / \partial N_2}{\partial \bar{G}_2 / \partial N_2} = - \frac{N_2}{N_1}. \quad (\text{VIII, 18})$$

Из уравнения (VIII, 18) следует, что:

- 1) производные $\partial \bar{G}_1 / \partial N_2$ и $\partial \bar{G}_2 / \partial N_2$ всегда имеют обратные знаки;
- 2) при $N_1 = N_2 = 0,5$ $\partial \bar{G}_1 / \partial N_2 = -\partial \bar{G}_2 / \partial N_2$, т. е. наклоны кривых $\bar{G}_1 - N_2$ и $\bar{G}_2 - N_2$ отличаются только по знаку;
- 3) если одна кривая имеет максимум, то другая кривая при том же составе — минимум.

Эти выводы иллюстрируются рис. 60.

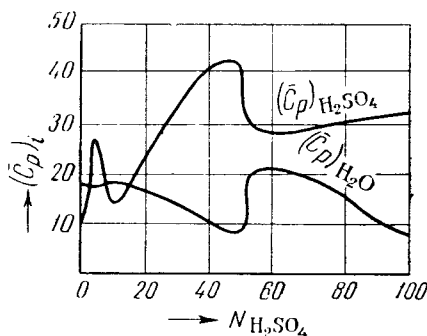


Рис. 60. Парциальные молярные теплоемкости H_2O и H_2SO_4 в растворах серной кислоты.

В заключение рассмотрим равновесную двухфазную двухкомпонентную систему, в которой температура, давление и состав претерпевают бесконечно малое изменение. Тогда равновесие не нарушится, т. е.

$$d\bar{Z}'_1 = d\bar{Z}''_1 \quad \text{и} \quad d\bar{Z}'_2 = d\bar{Z}''_2.$$

Выражая состав сосуществующих фаз через молярную долю второго компонента, получим

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial \bar{Z}'_1}{\partial T} \right)_{P, N'_2} dT + \left(\frac{\partial \bar{Z}'_1}{\partial P} \right)_{T, N'_2} dP + \left(\frac{\partial \bar{Z}'_1}{\partial N'_2} \right)_{P, T} dN'_2 = \\ = \left(\frac{\partial \bar{Z}''_1}{\partial T} \right)_{P, N''_2} dT + \left(\frac{\partial \bar{Z}''_1}{\partial P} \right)_{T, N''_2} dP + \left(\frac{\partial \bar{Z}''_1}{\partial N''_2} \right)_{P, T} dN''_2 \end{aligned} \right\} \quad \text{(VIII, 19)}$$

и

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial \bar{Z}'_2}{\partial T} \right)_{P, N'_2} dT + \left(\frac{\partial \bar{Z}'_2}{\partial P} \right)_{T, N'_2} dP + \left(\frac{\partial \bar{Z}'_2}{\partial N'_2} \right)_{P, T} dN'_2 = \\ = \left(\frac{\partial \bar{Z}''_2}{\partial T} \right)_{P, N''_2} dT + \left(\frac{\partial \bar{Z}''_2}{\partial P} \right)_{T, N''_2} dP + \left(\frac{\partial \bar{Z}''_2}{\partial N''_2} \right)_{P, T} dN''_2 \end{aligned} \right\}$$

Для преобразования этих уравнений продифференцируем уравнение (VIII, 13), записанное для $G = Z$, дважды по N_2 ; тогда получим

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial N_2^2} = -\frac{\partial \bar{Z}_1}{\partial N_2} + \frac{\partial \bar{Z}_2}{\partial N_2}.$$

В соответствии с уравнением (VIII, 18)

$$\left(\frac{\partial \bar{Z}_2}{\partial N_2}\right)_{P, T} = -\frac{N_1}{N_2} \left(\frac{\partial \bar{Z}_1}{\partial N_2}\right)_{P, T}.$$

Из этих уравнений следует, что

$$\text{и} \quad \left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial \bar{Z}_1}{\partial N_2}\right)_{P, T} &= -N_2 \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial N_2^2}\right)_{P, T} \\ \left(\frac{\partial \bar{Z}_2}{\partial N_2}\right)_{P, T} &= N_1 \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial N_2^2}\right)_{P, T} \end{aligned} \right\} \quad (\text{VIII, 20})$$

Подставляя в уравнение (VIII, 19) значения соответствующих производных, найденные с помощью уравнений (VIII, 6, 5, 20), получим

$$\left. \begin{aligned} (\bar{S}'_1 - \bar{S}_1'') dT + (\bar{V}''_1 - \bar{V}'_1) dP - N_2'' \left(\frac{\partial^2 Z''}{\partial N_2'^2}\right) dN_2'' + \\ + N_2' \left(\frac{\partial^2 Z'}{\partial N_2'^2}\right) dN_2' = 0 \\ \text{и} \\ (\bar{S}'_2 - \bar{S}_2'') dT + (\bar{V}''_2 - \bar{V}'_2) dP + N_1'' \left(\frac{\partial^2 Z''}{\partial N_2'^2}\right) dN_2'' - \\ - N_1' \left(\frac{\partial^2 Z'}{\partial N_2'^2}\right) dN_2' = 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{VIII, 21})$$

Это уравнение будет применено в дальнейшем для решения некоторых частных проблем.

Обобщение уравнений (VIII, 21) на многокомпонентные двух- и многофазные системы было сделано А. В. Сторонкиным. Найденные уравнения он применил к решению некоторых вопросов термодинамической теории многокомпонентных систем как в общем виде, так и для особых случаев (наиболее подробно рассмотрены изменения давления и температуры сосуществующих фаз в зависимости от их состава). Результаты этих исследований были обобщены автором в монографии [Б-19].

Пример 4. Плотность водно-спиртового раствора, содержащего 60 весовых процентов CH_3OH , равна 0,8946 г/мл, а парциальный молярный объем воды в нем равен 16,8 мл/моль. Найти парциальный молярный объем спирта в этом растворе.

Решение. Общий объем 1 моля раствора равен

$$\frac{0,5424 \cdot 18 + 0,4576 \cdot 32}{0,8946} = 27,2.$$

Поэтому

$$27,3 = 16,8 \cdot 0,5424 + \bar{V}_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot 0,4576,$$

откуда

$$\bar{V}_{\text{CH}_3\text{OH}} = 39,8.$$

Методы расчета парциальных мольных величин

Аналитический метод вычисления парциальных мольных величин заключается в следующем: если известна зависимость $G_{\text{общ.}} = \varphi(n_i)$, то $\bar{G}_i$ определяют дифференцированием $G_{\text{общ.}}$ по n_i и, подставляя соответствующее значение n_i в полученное уравнение, находят $\bar{G}_i$ для раствора данного состава. Этот метод требует большой затраты времени, так как для составления уравнений необходимо обработать экспериментальные данные столь точно, чтобы полученное уравнение отвечало им во всем исследуемом интервале составов.

Рассмотрим два графических метода. Если известны свойства растворов (например, объемы, содержащие в одинаковом количестве растворителя различные количества n_2), то, построив график $G_{\text{общ.}} - n_2$, получим кривую, наклон которой в любой точке, т. е. для раствора любого состава, дает $\bar{G}_2$. К недостаткам метода следует отнести сравнительно небольшую точность, кропотливость в случае пересчета весовых концентраций в мольные и то, что он дает возможность непосредственно найти парциальную мольную величину только одного компонента.

Метод пересечений позволяет одновременно найти $\bar{G}_1$ и $\bar{G}_2$: изучаемое свойство раствора наносится как функция состава (рис. 61*). В точке, отвечающей заданному составу, проводят касательную к кривой, которая при пересечении с ординатами $N_1 = 1$ и $N_2 = 1$ дает соответственно парциальные мольные величины первого и второго компонентов при составе, отвечающем точке касания.

Так как $ab = ac - co \cdot \text{tg } \angle cob$, то для доказательства равенства $ab = \bar{G}_1$ (рис. 61) надо показать, что

$$\bar{G}_1 = G - N_2 \frac{\partial G}{\partial N_2}. \quad (\text{VIII}, 22)$$

Поэтому необходимо найти $\partial G / \partial N_2$. Поскольку состав раствора есть свойство интенсивное, можно менять его несколькими способами. Для данного случая наиболее удобно менять состав, оставляя n_2 постоянным, так что N_2 будет зависеть только от n_1 . В силу того что

$$G = \frac{G_{\text{общ.}}}{n_1 + n_2},$$

* Если бы наблюдалась ограниченная растворимость (например, в случае, когда один из компонентов является твердым веществом), то кривая $G = \varphi(N_2)$, очевидно, обрывалась бы в точке, отвечающей концентрации насыщенного раствора.

$$dG = \frac{dG_{\text{общ.}}}{n_1 + n_2} - \frac{G_{\text{общ.}} \cdot dn_1}{(n_1 + n_2)^2}$$

и

$$dN_2 = - \frac{n_2 dn_1}{(n_1 + n_2)^2},$$

отсюда

$$\begin{aligned} \bar{G}_1 &= G + N_2 \left[\frac{dG_{\text{общ.}}(n_1 + n_2)}{n_2 dn_1} - \frac{G_{\text{общ.}}}{n_2} \right] = \\ &= G + \frac{\partial G_{\text{общ.}}}{\partial n_1} - \frac{G_{\text{общ.}}}{n_1 + n_2} = G + \bar{G}_1 - G, \end{aligned}$$

что и требовалось доказать.

Таким же образом можно доказать, что $a'b' = \bar{G}_2$.

Из прямолинейности линии bob' непосредственно следует уравнение (VIII, 12) (для бинарного раствора). Из рис. 61 видно, что если одна из парциальных молярных величин растет с увеличением концентрации, то другая уменьшается.

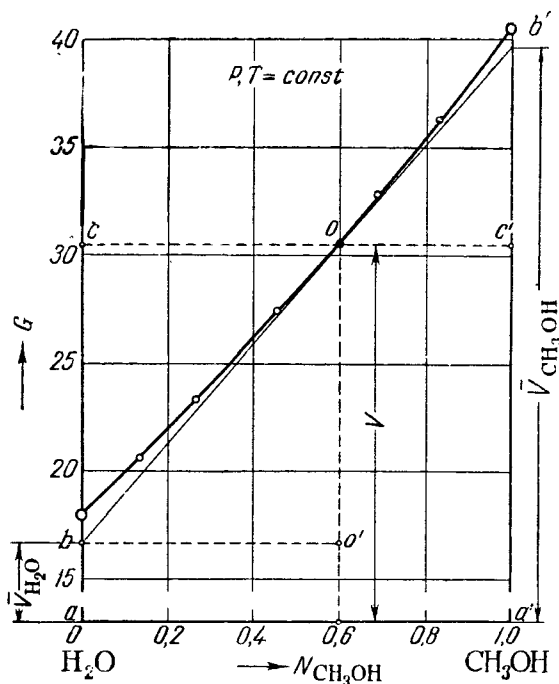


Рис. 61. Определение парциальных молярных величин методом пересечений.

На последующих рисунках условие $P, T = \text{const}$ опущено.
(См. пример 6.)

Уравнение (VIII, 17) для бинарного раствора также можно обосновать с помощью рассматриваемого рисунка. Переместим мысленно точку O в ту

или иную сторону на бесконечно малое расстояние; это будет соответствовать бесконечно малому изменению состава раствора. Тогда парциальные молярные величины получат взаимнообратимые по знаку приращения $d\bar{G}_1$ и $d\bar{G}_2$. Так как точки расположены очень близко друг от друга, то отрезки касательных от точек касания до соответствующих ординат можно принять за радиусы r_1 и r_2 , а отрезки $d\bar{G}_1$ и $d\bar{G}_2$ за соответствующие этим радиусам дуги. Но дуги пропорциональны радиусам, т. е. $r_1/r_2 = -d\bar{G}_1/d\bar{G}_2$, а из подобия треугольников следует, что $r_1/r_2 = N_2/N_1$; комбинируя два последних уравнения, получим уравнение $N_1 d\bar{G}_1 + N_2 d\bar{G}_2 = 0$.

Пример 5. Объем раствора как функция состава для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ выражается уравнением

$$V_{\text{общ.}} = 55,51 V_{\text{H}_2\text{O}} + 16,4 n_{\text{NaCl}} + 2,5 n_{\text{NaCl}}^2 - 1,2 n_{\text{NaCl}}^3$$

Найти парциальный и кажущийся молярные объемы хлористого натрия в его полумольном водном растворе.

Решение. В соответствии с уравнением (VIII, 4)

$$\bar{V}_{\text{NaCl}} = 16,4 + 5 n_{\text{NaCl}} - 3,6 n_{\text{NaCl}}^2$$

Для $m = 0,5$ значение $\bar{V}_{\text{NaCl}} = 18,0$.

Так как при $m = 0,5$ $V_{\text{общ.}} = 1008,975$, то по уравнению (VIII, 10)

$$\Phi_{V_1} = \frac{1008,975 - 1000}{0,5} = 17,95.$$

Пример 6. Ниже приводятся плотности водных растворов метилового спирта при $t = 20$. Вычислить с помощью метода пересечений $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\bar{V}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ для указанных концентраций.

Вес. % спирта	0	20	40	60	80	90	100
ρ , г/мл	0,9982	0,9666	0,9345	0,8946	0,8469	0,8202	0,7917

Решение. Пересчитывая плотности в удельные объемы, а затем, в соответствии с уравнением (VIII, 3), в молярные объемы, строим график в координатах $V = \Phi(N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}})$ (рис. 61). Далее, проводя касательные к кривой в точках, отвечающих указанным концентрациям, находим $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\bar{V}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ (на рис. 61 показано определение $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\bar{V}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ для $N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,60$). Промежуточные и окончательные результаты сведены ниже:

Спирт вес. %	V мл/г	$M_{\text{ср.}}$	V мл/моль	$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$	$\bar{V}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$
20	1,035	19,8	20,4	18,0	37,8
40	1,070	21,8	23,3	17,5	39,0
60	1,118	24,4	27,3	16,8	39,8
80	1,181	27,8	32,7	15,4	40,4
90	1,219	29,7	36,3	15,0	40,5

Результаты расчета показывают, что процесс смешения спирта с водой сопровождается уменьшением объема. Это видно и из рис. 61, так как кривая $V = \Phi(N_2)$ выпукла к оси абсцисс.

3. ТЕПЛОЕМКОСТИ И ЭНТАЛЬПИИ В РАСТВОРАХ

Парциальные молярные теплоемкости

Величина $(\bar{C}_P)_i$, в соответствии с уравнением (VIII, 4), определяется уравнением

$$(\bar{C}_P)_i = \left(\frac{\partial C_{P \text{ общ.}}}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} \quad (\text{VIII, 23})$$

Опыт показывает, что парциальные молярные теплоемкости могут быть как положительными, так и отрицательными. В последнем случае кривая $G = \varphi(N_i)$ так сильно отклоняется от прямой, что касательная пересекает ось $N_2 = 1$ ниже оси абсцисс. Величины $(\bar{C}_P)_2 < 0$ наблюдаются в некоторых водных растворах электролитов и, вероятно, связаны со значительной гидратацией ионов* (по той же причине могут быть отрицательными и величины $\bar{V}_2$).

Для водных растворов на основании уравнения (VIII, 10) получаем уравнение

$$(\bar{C}_P)_2 = \frac{\partial C_{P \text{ общ.}}}{\partial m} = m \frac{\partial \Phi_G}{\partial m} + \Phi_G$$

которому можно придать следующий вид:

$$(\bar{C}_P)_2 = \frac{\sqrt{m}}{2} \frac{d\Phi_G}{d\sqrt{m}} + \Phi_G \quad (\text{VIII, 24})$$

Это уравнение позволяет найти $(\bar{C}_P)_2$ из графика $\Phi_G = \varphi(\sqrt{m})$. Сочетая уравнение (VIII, 24) с уравнениями (VIII, 10) и (VIII, 14), записанными для теплоемкости, получаем

$$(\bar{C}_P)_1 - (\bar{C}_P^0)_1 = -\frac{m}{55,51} \left(\frac{\sqrt{m}}{2} \frac{d\Phi_G}{d\sqrt{m}} \right). \quad (\text{VIII, 25})$$

Таким образом, на основании измерения общей теплоемкости раствора C_P (1000 г $\text{H}_2\text{O} + m$ моль растворенного вещества) можно вычислить Φ_G , $(\bar{C}_P)_2$ и $(\bar{C}_P)_1 - (\bar{C}_P^0)_1$.

Для растворов электролитов можно считать (Россини)

$$\Phi_G = \Phi_G^* + A\sqrt{m}, \quad (\text{VIII, 26})$$

где

$$\Phi_G^* = \Phi_G^0 = (\bar{C}_P)_2^0.$$

Сочетание уравнения (VIII, 26) с уравнениями (VIII, 24) и (VIII, 25) соответственно дает

$$(\bar{C}_P)_2 = (\bar{C}_P^0)_2 + \frac{3}{2} A \sqrt{m} \quad (\text{VIII, 27})$$

и

$$(\bar{C}_P)_1 - (\bar{C}_P^0)_1 = -\frac{A}{2 \cdot 55,51} m^{3/2}. \quad (\text{VIII, 28})$$

Последние два уравнения позволяют по двум значениям $C_P = \varphi(m)$ найти константы $(\bar{C}_P^0)_1$ и A и тем самым решить задачу расчета теплоемкостей компонентов раствора.

* Капустинский А. Ф., Журн. общ. хим., 12, 186 (1942).

Пример 7. На основании приведенных ниже экспериментальных данных по теплоемкости водных растворов HCl ($t = 25$) вычислить кажущиеся и парциальные мольные теплоемкости HCl и относительные парциальные мольные теплоемкости H₂O в растворах указанных концентраций:

m	0,1	0,5	1	1,5	2
C_P кал на $(55,51 + m)$ молей раствора	996,965	986,02	974,31	964,045	954,98

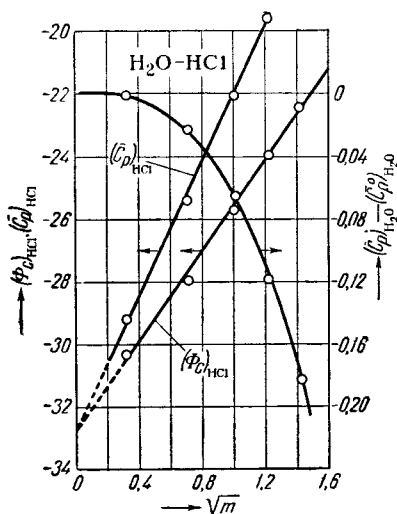


Рис. 62. Кажущиеся и парциальные мольные теплоемкости HCl в водных растворах ($t = 25$).

(См. пример 7.)

Решение. По уравнению (VIII, 10) вычисляем $\Phi_C (\bar{C}_P^0 = 18)$, затем рассчитываем значения $\sqrt{m}$ и строим график в координатах $\Phi_C = \varphi(\sqrt{m})$ (рис. 62). Из графика в соответствии с уравнением (VIII, 26) находим теплоемкость HCl в бесконечно разбавленном растворе $\Phi_C^* = C_P^* = -32,7$ и $[d\Phi_C/d(\sqrt{m})] = 7,25$.

Значения $(\bar{C}_P)_2$, вычисленные по уравнению (VIII, 24) или (VIII, 27), также нанесены на рис. 62. Наконец, по уравнению (VIII, 25) или (VIII, 28) определяем $(\bar{C}_P)_1 - (\bar{C}_P^0)_1$. Таким образом, расчетные уравнения имеют вид:

$$(\Phi_C)_{\text{HCl}} = -32,7 + 7,25 \sqrt{m},$$

$$(\bar{C}_P)_{\text{HCl}} = -32,7 + 10,7 \sqrt{m}$$

и

$$(\bar{C}_P)_{\text{H}_2\text{O}} - (\bar{C}_P^0)_{\text{H}_2\text{O}} = -0,0652m^{3/2}.$$

Парциальные мольные энтальпии

Если общая энтальпия раствора равна H , то

$$\bar{H}_i = \left(\frac{\partial H_{\text{общ.}}}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}.$$

Изобарное изменение $\bar{H}_i$ с T выражается уравнением

$$\left(\frac{\partial \bar{H}_i}{\partial T} \right)_P = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial H_{\text{общ.}}}{\partial n_i} \right)_{P, n_j} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial H_{\text{общ.}}}{\partial T} \right)_{P, n_j}.$$

В связи с уравнением (VIII, 23) окончательно получаем

$$\left(\frac{\partial \bar{H}_i}{\partial T} \right)_{P, N} = (\bar{C}_P)_i. \quad (\text{VIII, 29})$$

Парциальные молярные энтальпии компонентов раствора имеют большое значение, будучи непосредственно связаны с такими величинами, как теплота растворения и теплота разбавления.

Дифференциальная и интегральная теплоты растворения. Если растворить 1 моль вещества в очень большом количестве раствора, столь большом, что его концентрация изменится на бесконечно малую величину, или что то же, если к раствору данной концентрации прибавить бесконечно малое количество растворенного вещества и пересчитать тепловой эффект на 1 моль его, то полученную величину называют *дифференциальной* (парциальной) *теплотой* растворения. Если же растворяют 1 моль вещества в таком количестве чистого растворителя, чтобы получить раствор определенного состава, то наблюдаемый тепловой эффект называют *интегральной теплотой* растворения. При этом, так же как и раньше (гл. III), считают, что система до и после процесса имеет одну и ту же температуру.

Значения интегральной теплоты растворения ряда веществ в воде приведены в табл. 14. Теплота растворения сильных электролитов в бесконечно большом количестве воды в соответствии с законом Гесса может быть найдена вычитанием теплоты образования соединения из суммы значений стандартной теплоты образования соответствующих ионов (Приложение 1, стр. 558). Из табл. 14 видно, что теплота растворения многих веществ по порядку величины совпадает с теплотой химических реакций (теплотой образования).

Значения интегральной и дифференциальной теплоты растворения могут значительно отличаться. Особенно велики расхождения между ними в концентрированных растворах, где они могут отличаться не только по величине, но и по знаку. Наоборот, по мере уменьшения концентрации разность между обеими величинами уменьшается и при бесконечном разбавлении они становятся тождественными. Теплота растворения в бесконечно разбавленном растворе (или в чистом растворителе) называется *первой* теплотой, в противоположность *последней* теплоте, т. е. дифференциальной теплоте растворения в насыщенном растворе.

В термодинамических вычислениях большей частью оперируют с дифференциальной теплотой растворения.

Допустим, что к раствору, состоящему из n_1 молей растворителя и n_2 молей растворенного вещества, при P , $T = \text{const}$ прибавлено dn_2 молей растворенного вещества.

Тепловой эффект этого процесса равен

$$\left[H_{\text{обш.}} + \left(\frac{\partial H_{\text{обш.}}}{\partial n_2} \right)_{P, T, n_1} dn_2 \right] - [H_{\text{обш.}} + (H_2^0)^T dn_2],$$

где $H_{\text{обш.}}$ — энтальпия раствора до смешения и $(H_2^0)^T$ — молярная энтальпия чистого растворяемого вещества.

Подобным образом можно получить уравнение, определяющее теплоту разбавления. Относя полученные величины к 1 молю прибавляемого вещества, т. е. разделив их соответственно на dn_2 и dn_1 , найдем значение дифференциальной теплоты растворения (или разбавления)

$$\frac{\partial Q}{\partial n_i} = \bar{H}_i - H_i^0. \quad (\text{VIII, 30})$$

Введем понятие об относительной энтальпии вещества $\bar{L}_i$. Этой величиной будем называть разность между $\bar{H}_i$ и мольной энтальпией данного компонента в стандартном состоянии, за которое принят бесконечно разбавленный раствор*. Тогда уравнение (VIII, 30) примет вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial Q}{\partial n_2} &= \bar{L}_2 - L_2 \\ \text{и} \quad \frac{\partial Q}{\partial n_1} &= \bar{L}_1 \end{aligned} \right\} \quad (\text{VIII, 31})$$

Уравнения (VIII, 30) и (VIII, 31) иллюстрируются рис. 63, на котором показан графический метод нахождения $\bar{L}_1$ и $\bar{L}_2$ (для $N_{\text{SO}_3} = 0,25$).

Взаимосвязь между $\bar{L}_1$ и $\bar{L}_2$ выражается уравнением (VIII, 18), интегрирование которого для данного случая позволяет вычислить $\bar{L}_2$ по $\bar{L}_1$ или, наоборот, $\bar{L}_1$ по $\bar{L}_2$ (интегрирование производится графическим путем).

Ряд уравнений для вычисления последней теплоты растворения можно найти в [Б-30].

Обширные исследования теплот растворения и гидратации проведены К. П. Мищенко и его сотрудниками.

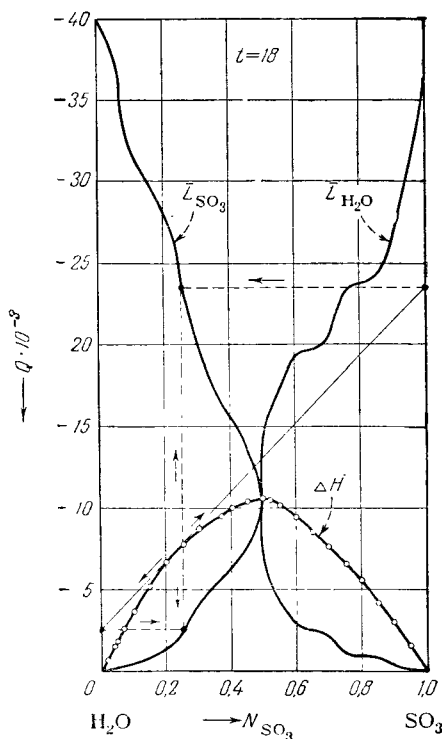


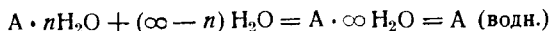
Рис. 63. Интегральные и дифференциальные теплоты растворения и разбавления в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3$.

(См. пример 8.)

* Выбор этого стандартного состояния (вместо состояния чистых компонентов) особенно удобен для растворенного вещества, так как, если известны значения теплоты разведения, но нет данных по теплоте растворения, то при расчетах нет способа для перехода от состояния чистого растворенного вещества к состоянию раствора.

Если имеются данные по теплоте разведения растворов (вещества А) двух концентраций до бесконечного разбавления, то тепловой эффект, связанный с переходом от одной концентрации к другой, на основании закона Гесса определяется разностью первых двух величин.

Для процесса



тепловой эффект

$$\begin{aligned} \Delta H &= \bar{H}_2^0 + \infty \bar{H}_1^0 - (\infty \bar{H}_1^0 - n_1 \bar{H}_1^0 + \bar{H}_2 + n_1 \bar{H}_1) = \\ &= \bar{H}_2^0 - \bar{H}_2 + n_1 (\bar{H}_1^0 - \bar{H}_1), \end{aligned} \quad (\text{VIII, 32})$$

что в соответствии с уравнением (VIII, 10) дает

$$-\Delta H = \Phi_H - \Phi_H^0$$

или

$$m(\Phi_H - \Phi_H^0) = m(\bar{H}_2 - \bar{H}_2^0) + 55,51(\bar{H}_1 - \bar{H}_1^0). \quad (\text{VIII, 33})$$

Дифференцируя уравнение (VIII, 33) по m и принимая во внимание уравнение (VIII, 17), получаем

$$\begin{aligned} \bar{H}_2 - \bar{H}_2^0 &= \\ &= \Phi_H - \Phi_H^0 + m \frac{d(\Phi_H - \Phi_H^0)}{dm} \end{aligned}$$

или после подстановки

$$\begin{aligned} \bar{H}_2 - \bar{H}_2^0 &= \bar{L}_2 = \\ &= \Phi_H - \Phi_H^0 + \frac{\sqrt{m}}{2} \frac{d(\Phi_H - \Phi_H^0)}{d\sqrt{m}}. \end{aligned} \quad (\text{VIII, 34})$$

Сочетание уравнения (VIII, 34) с уравнением (VIII, 33) дает

$$\begin{aligned} \bar{H}_1 - \bar{H}_1^0 &= \bar{L}_1 = \\ &= -\frac{m}{55,51} \cdot \frac{\sqrt{m}}{2} \cdot \frac{d(\Phi_H - \Phi_H^0)}{d\sqrt{m}}. \end{aligned} \quad (\text{VIII, 35})$$

Расчеты производятся на основании значений $\Phi_H - \Phi_H^0$, полученных экстраполяцией теплоты разбавления на бесконечное

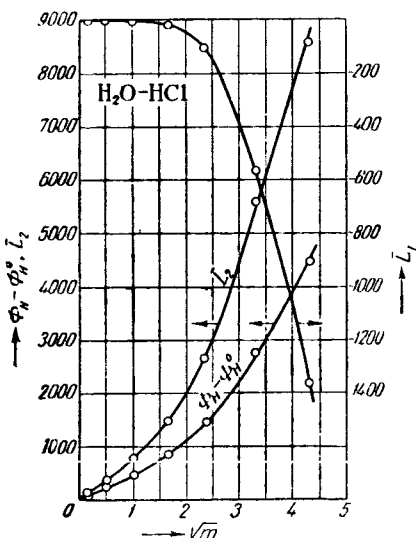
Рис. 64. Кажущиеся энтальпии HCl и теплоты растворения и разбавления в системе H_2O-HCl .

(См. пример 9.)

разведение; $\bar{L}_2$, а затем и $\bar{L}_1$ вычисляют с помощью графика $\Phi_H - \Phi_H^0 = \varphi(\sqrt{m})$ (рис. 64).

Изменение дифференциальной теплоты растворения и разбавления с температурой в связи с уравнениями (VIII, 23) и (III, 10) соответственно равно

$$\frac{\partial(\bar{H}_2 - H_2^*)}{\partial T} = (\bar{C}_P)_2 - (C_P)_2^* \quad \text{и} \quad \frac{\partial(\bar{H}_1 - \bar{H}_1^0)}{\partial T} = (\bar{C}_P)_1 - (\bar{C}_P^0)_1.$$



Пример 8. Пользуясь значениями интегральной теплоты образования H_2SO_4 из H_2O и SO_3 , приведенными на рис. 63, найти количество теплоты: 1) выделяющееся при прибавлении к 100 кг 29%-ного олеума (% свободного SO_3) такого количества воды, чтобы получить 64,4%-ный водный раствор H_2SO_4 ; 2) которое следует отвести в процессе укрепления 100 кг 40,5%-ного раствора H_2SO_4 29%-ным олеумом до содержания 96,1% H_2SO_4 .

Решение. 1. Мольная доля SO_3 в олеуме равна

$$\frac{\frac{29}{80} + \frac{71}{98}}{\frac{29}{80} + \frac{71}{98} + \frac{71}{98}} = \frac{1,088}{1,813} = 0,60,$$

а в конечном растворе

$$\frac{\frac{64,4}{98}}{\frac{64,4}{80} + \frac{35,6}{18} + \frac{64,4}{98}} = 0,20.$$

Общее число молей олеума равно 1,813, а конечного раствора $0,60/0,20 = 3$. Так как по закону Гесса искомая величина равна разности между значением теплоты растворения исходного и конечного растворов, то в соответствии с этими значениями (см. рис. 63) при смешении будет выделяться

$$3 \cdot 6600 - 1,813 \cdot 9400 = 2760 \text{ ккал теплоты.}$$

2. Число молей исходного раствора равно

$$\frac{40,5}{98} + \frac{40,5}{98} + \frac{59,5}{18} = 4,133.$$

Растворы	1	2	3
Весовая концентрация	40,5% H_2SO_4	олеум	96,1% H_2SO_4
Мольная доля SO_3	0,10	0,60	0,40
Интегральная теплота растворения (рис. 63)	—3600	—9400	—10 100

Число молей добавляемого олеума находим из уравнения материального баланса:

$$4,133 \cdot 0,10 + n \cdot 0,60 = (n + 4,133) 0,40,$$

откуда $n = 6,2$ кг-моля.

В соответствии с законом Гесса искомый тепловой эффект

$$\Delta H = \Delta H_3 - (\Delta H_1 - \Delta H_2),$$

или

$$\Delta H = 10\,000 (4,133 + 6,2) - (3600 \cdot 4,133 + 9400 \cdot 6,2) = 30\,170 \text{ ккал.}$$

Пример 9. Теплота растворения HCl в H_2O при $t = 25$ может быть представлена следующими значениями относительных кажущихся энтальпий HCl в растворах:

Состав раствора							
молей H_2O /моль HCl .	3	5	10	20	50	200	1600
$\Phi_{\text{H}} - \Phi_{\text{H}}^0$, кал/моль HCl .	4470	2760	1460	850	482	249	90

Определить: 1) относительные молярные энтальпии компонентов в указанных растворах; 2) значение теплового эффекта разведения раствора, содержащего 1 моль HCl в 15 молях воды, до бесконечного разбавления.

Решение. 1. После пересчета состава в молярности наносим приведенные данные на график в координатах $\Phi_H - \Phi_H^0 = \varphi(\sqrt{m})$ (рис. 64). Далее проводим касательные к кривой (при различных значениях $\sqrt{m}$) и в соответствии с уравнениями (VIII, 34) и (VIII, 35) вычисляем $\bar{L}_2$ и $\bar{L}_1$. Результаты расчета приведены на рис. 64.

2. Так как раствору $\text{HCl} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ соответствует $m = 3,701$ и $\sqrt{m} = 1,924$ то по рис. 64 находим $\Phi_H - \Phi_H^0 = 1050$; следовательно, процесс разбавления связан с выделением 1050 кал теплоты.

4. ИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

Растворы, образуемые веществами, сходными по химическому составу и по физическим свойствам, называются *идеальными*. Отклонения от идеальности являются следствием как химических эффектов (ассоциация, диссоциация, сольватация и т. д.), так и физических (влияние различия молекулярных объемов и сил взаимодействия молекул). Обусловленные различием химических свойств отклонения от идеальности, как правило, уменьшаются с ростом температуры, а отклонения, вызванные неодинаковыми молекулярными размерами, возрастают.

Для выяснения вопроса, подчиняется ли компонент газовой смеси законам идеального раствора, важно знать, насколько велико давление, под которым компонент находится; для жидких растворов давление, кроме случаев применения очень высоких давлений и температур, близких к критическим, практического значения не имеет, и на первый план выступают другие факторы. Поэтому жидкие растворы, в отличие от газовых смесей, не идеальны при обычных давлениях.

Введение понятия „идеальный раствор“ имеет не только теоретическое, но и практическое значение. Строго говоря, свойствами идеального раствора не обладает ни один реальный раствор, за исключением оптически активных изомеров и смесей, состоящих из компонентов, различающихся по изотопному составу, однако очень многие растворы практически ведут себя, как идеальные.

Учитывая простоту закономерностей, которым подчинены идеальные растворы, а также сложность и подчас невозможность вычисления свойств реальных растворов, часто приходится допускать заведомую неточность и считать раствор идеальным. Поэтому теория идеальных растворов дает возможность с тем или иным приближением решать многие проблемы, связанные с растворами вообще.

В дальнейшем, пользуясь известными соотношениями, характеризующими идеальные растворы, будем производить преобразование уравнений, справедливых для любого раствора.

Рассмотрение свойств идеальных растворов начнем с установления зависимости между летучестью компонента раствора и его концентрацией,

Поскольку взаимодействие между разноименными и одноименными молекулами компонентов идеального раствора одинаково, — все молекулы обладают одинаковыми силовыми полями, — то при замене части какого-либо компонента другим способностью каждого компонента раствора к переходу в газообразную фазу не изменится. Но так как переход компонента раствора в газообразную фазу, выражаемый его летучестью, тем значительнее, чем больше относительное содержание молекул данного вещества в жидкости, то летучесть компонента над раствором должна быть пропорциональна его мольной доле в растворе, т. е. $f_i^r = \text{const} \cdot N_i^r$. Коэффициент пропорциональности определяется из начального условия: если $N_i^r = 1$, то $\text{const} = f_i^0$, т. е. постоянная равна летучести чистого компонента. Этот прием нахождения коэффициента пропорциональности предполагает, что раствор является идеальным при любых концентрациях. Равенство же летучестей компонента раствора в двух сосуществующих фазах позволяет прийти к окончательной формулировке закона, подчинение которому может служить одним из критериев идеальности раствора: *летучесть компонента идеального раствора равна летучести чистого компонента, умноженной на его мольную долю*, т. е.

$$f_i = f_i^0 N_i. \quad (\text{VIII}, 36)$$

Величина f_i^0 для данных P и T постоянна. Она равна летучести чистого компонента при давлении, равном общему давлению над раствором. Если стандартное состояние компонента раствора принято таким же, что и для чистого вещества (при тех же P и T), то, в соответствии с определением активности, уравнение (VIII, 36) примет вид

$$a_i = N_i \quad \text{или} \quad \gamma_i = \frac{a_i}{N_i} = 1. \quad (\text{VIII}, 37)$$

Несовпадение коэффициента активности γ_i (см. гл. XII) с единицей может служить мерой отклонения поведения раствора от идеального подобно тому, как отношение f/P служит мерой отклонения свойств чистого газа от свойств идеального газа.

Уравнение (VIII, 36) является обобщенным законом Рауля. Оно справедливо в той области концентраций, в которой раствор остается идеальным и чистые компоненты устойчивы при давлении и температуре смеси.

Из сопоставления уравнения (VIII, 36) с уравнениями $(\partial \ln f / \partial P)_T = V/RT$ (VI, 32) и (VIII, 7) следует, что

$$\bar{V}_i = V_i^0. \quad (\text{VIII}, 38)$$

Из уравнений (VIII, 36), $(\partial \ln f / \partial T)_P = (H^0 - H)/RT^2$ (VI, 39) и (VIII, 8) получаем

$$\bar{H}_i = H_i^0, \quad (\text{VIII}, 39)$$

Следовательно и

$$(\bar{C}_P)_i = (C_P^0)_i, \quad (\text{VIII}, 40)$$

т. е. объемы, энтальпии (и теплоемкости) аддитивны и не зависят от состава. Таким образом, приходим к важному выводу: *при образовании идеального раствора не происходит изменения объема и не наблюдается теплового эффекта*. При этом обязательным условием является не только одинаковое давление (над раствором и над каждым из чистых веществ) и одинаковые температуры, но и одинаковое агрегатное состояние компонентов.

Если бы не было аддитивности указанных величин, то летучести компонентов идеального раствора были бы пропорциональны мольным долям при одной температуре и давлении, но не были бы пропорциональны им при других значениях N , P и T .

Здесь следует обратить внимание на два обстоятельства.

1. Только при одновременной справедливости уравнения (VIII, 36, 38, 39) данный раствор можно считать идеальным.

2. Уравнения (VIII, 38) и (VIII, 39) более доступны для экспериментальной проверки, чем уравнение (VIII, 40), однако соблюдение любого из этих равенств для раствора одного какого-либо состава не может служить критерием идеальности раствора, так как не исключено, что для других концентраций будут наблюдаться и изменение объема и тепловой эффект. Если раствор идеален при всех концентрациях, то график, построенный в координатах объем (энтальпия, теплоемкость) — концентрация (рис. 61, стр. 241), изобразится прямой линией, так как уравнения аддитивности парциальных мольных объемов (энтальпий, теплоемкостей) (VIII, 14) превратятся для идеального раствора в уравнения аддитивности соответствующих мольных величин. Однако известны случаи, когда линия, характеризующая, например, изменение объема, является кривой, пересекающей прямую идеального раствора, т. е. только в одной точке $\bar{G}_i = G_i^0$ (где $G = V$, H или C_P).

Для жидких растворов при низких давлениях и при температурах, далеких от критических, величину f_i^0 в уравнении (VIII, 36) можно считать равной $(f_i^0)_{P_i^0}$ — летучести чистого компонента при давлении его насыщенного пара. В противном случае это упрощение неприменимо и необходим пересчет по уравнению

$$\ln \frac{(f_i^0)_P}{(f_i^0)_{P_i^0}} = \frac{1}{RT} \int_{P_i^0}^P V_i^0 dP, \quad (\text{VIII}, 41)$$

получаемому в результате интегрирования уравнения (VIII, 7) (с учетом того, что $\bar{V}_i = V_i^0$) в пределах от P_i^0 до общего давления P над раствором,

Уравнение (VIII, 36) можно применить и для газовых растворов. Действительно, если компонент газовой смеси подчиняется уравнению (VIII, 38), т. е. парциальный мольный объем компонента смеси равен мольному объему чистого компонента (при тех же P и T), то $\alpha_i = \alpha$ и уравнение (VIII, 9) примет вид

$$RT \ln f_i = RT \ln P + RT \ln N_i - \int_0^P \alpha dP.$$

Но первый и третий члены правой части последнего уравнения в соответствии с уравнением $RT \ln f = RT \ln P - \int_0^P \alpha dP$ (VI, 42) равны $RT \ln f_i^0$, т. е. уравнение (VIII, 9) превращается в уравнение (VIII, 36).

Анализ экспериментальных данных показывает, что при давлениях порядка десяти атмосфер уравнение (VIII, 36) является точным для газовых смесей любого состава. Для многих смесей оно достаточно точно и при больших давлениях (особенно для смесей, компоненты которых обладают близкими сжимаемостями), хотя дает несколько меньшие значения f_i , чем уравнение (VIII, 9), применимое для любых газовых смесей в любых условиях. Возможность использовать уравнение (VIII, 36) имеет большое практическое значение, так как вследствие весьма малого количества данных по зависимости $\bar{V}_i = \varphi(P, T, N)$ уравнение (VIII, 9) почти не находит применения.

Следует обратить внимание на то, что в уравнении (VIII, 36), когда оно применяется к газовой фазе, летучесть чистого компонента всегда берется при общем давлении смеси. Поэтому закон Рауля применительно к газовой смеси называют иначе *правилом летучести*.

Это правило учитывает не только отклонение свойств смеси от законов идеального газа, но и влияние давления на свойства чистых компонентов. В условиях, когда смесь подчиняется законам идеальных газов, уравнение (VIII, 36) переходит в уравнение $P_i = P \cdot N_i$ (VI, 14), так как летучесть компонента можно заменить его парциальным давлением, а летучесть чистого компонента f_i^0 при давлении, равном общему давлению в смеси, просто общим давлением.

Необходимо указать, что понятия „смесь идеальных газов“ и „идеальная газовая смесь“ — различны. Первая подчиняется одновременно уравнениям (VI, 14) и $V_i = V \cdot N_i$ (VI, 16), вторая — уравнению (VIII, 36), а поэтому и правилу летучести. Иначе говоря, сжатая газовая смесь, не будучи смесью идеальных газов, может быть идеальной газовой смесью.

Если газовая смесь представляет раствор паров конденсированной фазы в сжатом газе, то величина N_i в уравнении (VIII, 36) будет соответствовать растворимости жидкого (твердого) вещества в сжатом газе. Однако для растворов, молекулы компонентов которых обладают резко различными силовыми полями, например, наряду с

неполярными содержат полярные вещества, аддитивность объемов не соблюдается, т. е. подобные растворы не являются идеальными. Поэтому расчет растворимости по уравнению (VIII, 36) приводит к расхождению с опытом: вопреки этому уравнению, растворимость, выраженная в мольной доле, зависит от природы растворителя. Следовательно, отмеченная в гл. VII (стр. 227) зависимость концентрации водяного пара от природы сжатого газа является следствием того, что образующие растворы не идеальны (см. также стр. 293 сл.).

Изменение изобарного потенциала, связанное с переходом вещества в идеальный раствор, где его мольная доля равна N_i , в соответствии с уравнением (VIII, 36), равно

$$\bar{Z}_i - Z_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} = RT \ln a_i = RT \ln \frac{f_i^0 N_i^{\pi}}{f_i^0} = RT \ln N_i^{\pi}$$

или

$$\mu_i = \mu_i^0(P, T) + RT \ln N_i^{\pi}. \quad (\text{VIII, 42})$$

Так как $N_i^{\pi} < 1$, то $\bar{Z}_i \neq Z_i^0$, т. е. в идеальном растворе изобарные потенциалы, а потому и энтропии, не аддитивны. В соответствии с уравнением (VIII, 42), изобарный потенциал раствора меньше суммарного изобарного потенциала компонентов (иначе процесс растворения не был бы самопроизвольным).

При бесконечно малом изменении состава парциальный мольный изобарный потенциал компонента раствора в соответствии с уравнением (VIII, 42) изменится на

$$d\bar{Z}_i = RT d \ln f_i = RT d \ln N_i, \quad (\text{VIII, 43})$$

откуда

$$\left(\frac{\partial \bar{Z}_i}{\partial N_i} \right)_{P, T, n_j} = \frac{RT}{N_i}. \quad (\text{VIII, 44})$$

Из уравнения (VIII, 42) следует, что свойства химического потенциала зависят от свойств данного компонента и от свойств других компонентов. В случае идеального раствора совершенно безразлично, какие вещества образуют раствор и какими свойствами они обладают; величина химического потенциала данного компонента зависит только от относительных количеств других веществ и лишь постольку, поскольку это вызывает изменение мольной доли данного вещества. Отсюда — „нечувствительность“ химического потенциала к свойствам прочих составных частей, которая, например, в частном случае смеси идеальных газов выражается в том, что „каждый газ ведет себя в смеси так, как будто бы он был один“.

Покажем теперь, что применение уравнения (VIII, 42) к общим закономерностям, справедливым для любых растворов, позволяет определить термодинамические свойства идеальных растворов независимо

от их агрегатного состояния. Действительно, с одной стороны, переход от жидкости к газу может быть осуществлен без нарушения гомогенности соответствующими изменениями P и T . Поэтому для утверждения того, что уравнение (VIII, 42) может быть положено в основу термодинамики идеальных растворов независимо от их агрегатного состояния, необходимо доказать, что изменение изобарного потенциала для идеального раствора не зависит от изменения P и T . С другой стороны, в идеальном растворе при всех значениях P и T изменение V и H в соответствии с уравнениями (VIII, 38) и (VIII, 39) равно нулю, что в связи с уравнениями $\left(\frac{\partial \Delta Z}{\partial T}\right)_P = -\Delta S$ и $\left(\frac{\partial \Delta Z}{\partial P}\right)_T = \Delta V$, вытекающими из уравнения (V, 24) и (V, 25), приводит, во-первых, к независимости изменения изобарного потенциала от давления при прибавлении чистого компонента, а во-вторых, к независимости изменения изобарного потенциала, отнесенного к температуре, — от температуры.

Если пар над жидким раствором можно рассматривать как смесь идеальных газов, то уравнение (VIII, 36) принимает следующий вид:

$$P_i = P_i^0 N_i^{\pi}, \quad (\text{VIII, 45})$$

т. е. *парциальное давление пара данного компонента над раствором равно давлению насыщенного пара над чистым компонентом (при данной температуре), умноженному на мольную долю этого компонента в жидкой фазе.*

Уравнение (VIII, 45) и является математической формулировкой закона в той форме, в которой оно было предложено Раулем (1886). Это уравнение для раствора нелетучего вещества в летучем растворителе обычно записывается следующим образом:

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \frac{n_2}{n_2 + n_1}. \quad (\text{VIII, 46})$$

Уменьшение давления пара над раствором нелетучего вещества по сравнению с чистым растворителем (при той же температуре) подсказывается принципом Ле-Шателье: при введении нелетучего вещества, например соли, в равновесную систему вода — пар часть пара переходит в жидкость, что вызывает уменьшение давления пара.

Пример 10. При $t = 100$ взято 100 кг жидкости, состоящей из бензола и толуола. Парциальные давления бензола и толуола над раствором соответственно равны 656 и 286 мм рт. ст. Найти весовое количество каждого компонента, считая жидкую фазу идеальным раствором.

Решение. Определив по графику $P = \varphi(T)$ (см. рис. 46) давления паров чистых компонентов при $t = 100$ (соответственно 1340 и 560 мм рт. ст.), вычисляем по уравнению (VIII, 45)

$$N_{\text{C}_6\text{H}_6} = \frac{656}{1340} = 0,49 \quad \text{и} \quad N_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3} = \frac{286}{560} = 0,51.$$

Сочетая уравнения

$$\frac{\frac{g_{C_6H_6}}{78,1}}{\frac{g_{C_6H_6}}{78,1} + \frac{g_{C_6H_5CH_3}}{92,1}} = 0,49 \quad \text{и} \quad g_{C_6H_6} + g_{C_6H_5CH_3} = 100 \text{ кг},$$

получаем

$$g_{C_6H_6} = 44,9 \text{ кг} \quad \text{и} \quad g_{C_6H_5CH_3} = 100 - 44,9 = 55,1 \text{ кг}.$$

5. БЕСКОНЕЧНО РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ

Как уже отмечалось в предыдущем разделе, безупречные по точности термодинамические соотношения, справедливые для любых растворов, практически оказываются неприменимыми, так как требуют данных, которыми мы в настоящее время не располагаем. К таким уравнениям, в частности, относится уравнение (VIII, 21), охватывающее всю термодинамику двухкомпонентных систем. Для идеальных растворов эти соотношения приобретают простую форму и легко могут быть использованы в практических расчетах, но растворов, которые в широком интервале концентраций близко подходили бы по своим свойствам к идеальным растворам, немного, если исключить смеси газов при низких давлениях.

В то же время существует категория растворов, для которых общие термодинамические соотношения могут быть применены для конкретных вычислений. Это — *бесконечно разбавленные растворы*, т. е. такие, в которых содержание растворенного вещества очень мало по сравнению с содержанием растворителя*.

Может показаться, что изучение свойств бесконечно разбавленных растворов представляет чисто теоретический интерес. Однако это не так. Свойства, принципиально присущие только бесконечно разбавленным растворам, большей частью сохраняются и при конечных (достаточно низких) концентрациях. Так, например, водные растворы таких газов, как H_2 , N_2 , CO , O_2 , CH_4 и др., ведут себя как бесконечно разбавленные; даже при очень высоких давлениях их растворимость ничтожно мала ($N_2 \approx 0,042 - 0,037$).

До каких именно концентраций и с какой степенью точности поведение раствора подчиняется законам бесконечно разбавленных растворов, термодинамика не может определить; это решает опыт. Анализ экспериментального материала показывает, что для растворов неэлектролитов предел концентраций может быть принят равным $N_2 = 0,01$ и достигает в некоторых случаях даже $N_2 = 1$. Для растворов электролитов, где вследствие заряда частиц отклонения от идеальности проявляются при ничтожных концентрациях, он снижается до $N_2 = 10^{-6}$.

* Общие соотношения могут быть доведены до численных результатов также и для так называемых *правильных* (регулярных) растворов; их свойства рассмотрены в [Б-7,25].

Изучение свойств бесконечно разбавленных растворов имеет практический интерес еще и по другой причине: в расчетах часто бывает необходимо производить экстраполяцию свойств, найденных опытным путем, — от конечных концентраций к бесконечно малым. На важность исследования бесконечно разбавленных растворов указывал еще Д. И. Менделеев.

Парциальные молярные величины

Уравнение (VIII, 18) в применении к бесконечно разбавленным растворам переходит в

$$\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial N_2} = 0. \quad (\text{VIII, 47})$$

Существует два решения этого уравнения [А-7]; они иллюстрируются рис. 65, А, Б. К парциальным молярным величинам, соответствующим рис. 65, А, т. е. для которых

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \frac{\partial \bar{G}_1}{\partial N_2} = 0 \quad \text{и} \quad \lim_{N_2 \rightarrow 0} \frac{\partial \bar{G}_2}{\partial N_2} \neq 0,$$

относятся парциальные молярные объемы, энтальпии и теплоемкости (*парциальные молярные величины первого типа*). Эти величины для растворителя постоянны и равны молярным величинам, т. е. $\lim_{N_2 \rightarrow 0} \bar{V}_1 = V_1^0$,

$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \bar{H}_1 = H_1^0$ и $\lim_{N_2 \rightarrow 0} (\bar{C}_P)_1 = (C_P)_1$ [см., например, на рис. 60 (стр. 238) значения $(\bar{C}_P)_{H_2O}$ при $N_{H_2SO_4} \rightarrow 0$ и $(\bar{C}_P)_{H_2O}$ при $N_{H_2SO_4} \rightarrow 0$].

Таким образом, бесконечно разбавленные растворы характеризуются тем, что прибавление к ним растворителя не сопровождается изменением объема, энтальпии и теплоемкости системы в целом, т. е. такие растворы в отношении растворителя являются идеальными. Аддитивность отмеченных свойств соблюдается для бесконечно разбавленных растворов любого агрегатного состояния и в частности для газовых смесей. Этим и объясняется, что правило летучести (стр. 253) даже при давлениях в несколько сот атмосфер является вполне удовлетворительным для компонентов, находящихся в избытке; оно становится вполне точным для того компонента, молярная доля которого почти равна единице.

Рис. 65, Б соответствует влиянию концентрации на парциальные молярные энтропии и изобарные потенциалы (*парциальные молярные величины второго типа*); для этих свойств

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \frac{\partial \bar{G}_1}{\partial N_2} \neq 0 \quad \text{и} \quad \lim_{N_2 \rightarrow 0} \frac{\partial \bar{G}_2}{\partial N_2} = \infty,$$

т. е. величины $\bar{S}_i$ и $\bar{Z}_i$ при $N_2 \rightarrow 0$ меняются с концентрацией.

Известны случаи, когда и в области конечных концентраций $\bar{V}_1 = \text{const}$; поэтому из уравнения (VIII, 17) следует, что в этих случаях и $\bar{V}_2 = \text{const}$.

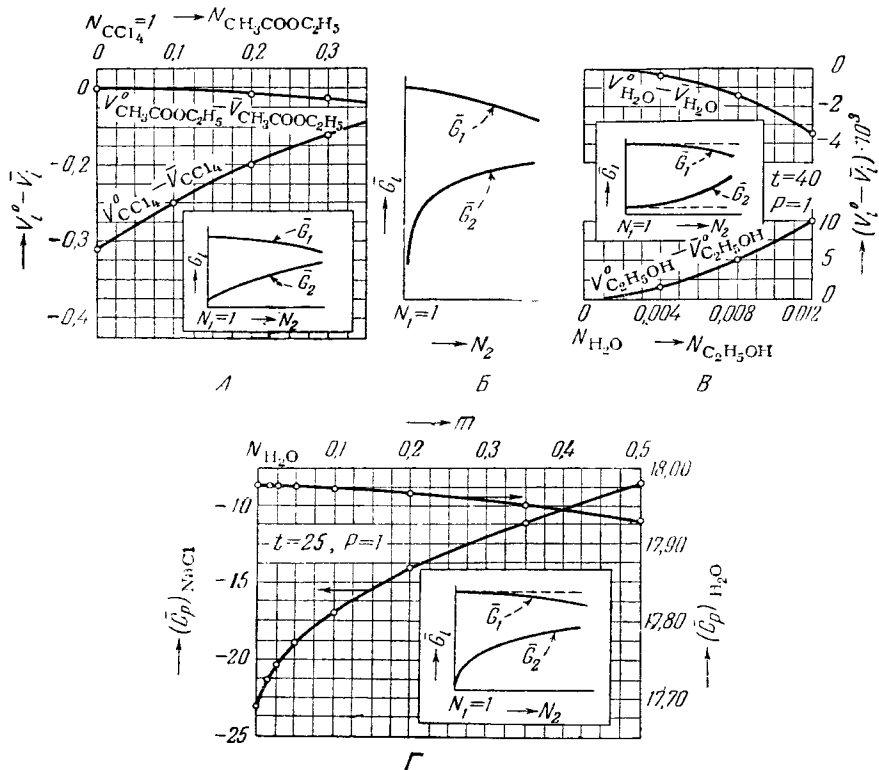


Рис. 65. Зависимость парциальных молярных величин от концентрации в бесконечно разбавленном растворе:

$$\begin{aligned}
 \text{А) } \lim_{N_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial N_2} \right)_{P, T} &= 0, & \lim_{N_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{G}_2}{\partial N_2} \right)_{P, T} &\neq 0; \\
 \text{Б) } \lim_{N_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial N_2} \right)_{P, T} &\neq 0, & \lim_{N_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{G}_2}{\partial N_2} \right)_{P, T} &= \infty; \\
 \text{В) } \lim_{N_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial N_2} \right)_{P, T} &= 0, & \lim_{N_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{G}_2}{\partial N_2} \right)_{P, T} &= 0; \\
 \text{Г) } \lim_{N_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial N_2} \right)_{P, T} &= 0, & \lim_{N_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \bar{G}_2}{\partial N_2} \right)_{P, T} &= \infty.
 \end{aligned}$$

Этот вывод, однако, не соответствует рис. 65, А. Математический анализ показывает, что получающееся несоответствие является мнимым. Оказалось, что возможны еще три случая, удовлетворяющих уравнению (VIII, 47), что и было установлено И. Р. Крнчевским и Я. С. Казарновским [Б-13].

Действительно, кроме двух рассмотренных случаев, уравнение (VIII, 47) справедливо и тогда, когда при $\partial \bar{G}_2 / \partial N_2 = 0$ величина $\partial \bar{G}_1 / \partial N_2$ при $N_2 \rightarrow 0$ стремится к нулю, как более высокая (чем первая) степень N_2 . Такой случай представлен на рис. 65, В. Этот рисунок отвечает также парциальным мольным энтальпиям и теплоемкостям. При повышении температуры, когда аномалии в свойствах растворов уменьшаются и растворы приближаются к идеальным, не исключена возможность перехода от случая, изображенного на рис. 65, В, к случаю постоянства парциальных мольных величин первого типа и при конечных концентрациях. Тогда, в соответствии с расширением области концентраций, в которой раствор будет идеальным, линии $\bar{G}_1 = \varphi(N_2)$ и $\bar{G}_2 = \varphi(N_2)$ будут идти параллельно оси абсцисс и при конечных значениях N_2 .

Четвертый случай, удовлетворяющий уравнению (VIII, 47), возможен тогда, когда числитель уравнения стремится к нулю как N_2^a , где $a < 1$; тогда при $N_2 \rightarrow 0$ знаменатель превращается в бесконечность (рис. 65, Г). Этот случай подтверждается экспериментальными данными в системе вода — сильный электролит.

Что касается случая, когда

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} (\partial \bar{G}_1 / \partial N_2) = \infty \quad \text{и} \quad \lim_{N_2 \rightarrow 0} (\partial \bar{G}_2 / \partial N_2) = \infty,$$

то он, повидимому, практического значения не имеет.

Закон Генри

Летучесть растворителя в бесконечно разбавленном растворе согласно предыдущему (см. стр. 257) не зависит от природы растворенного вещества и вычисляется по закону Рауля, т. е.

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \frac{f_1}{N_1} = f_1^0 = \varphi(P, T). \quad (\text{VIII, 48})$$

Так как летучесть жидкости или твердого вещества равна летучести насыщенного пара, то в случае, когда растворитель в паровом состоянии ведет себя как идеальный газ, уравнение (VIII, 48) переходит в уравнение

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \frac{P_1}{N_1} = P_1^0 = \varphi(T), \quad (\text{VIII, 49})$$

совпадающее с (VIII, 45).

Зная зависимость f_1 от состава, легко найти зависимость f_2 от N_2 ; пользуясь уравнениями (VIII, 48) и (VIII, 43), в соответствии с уравнением (VIII, 17) получим

$$N_1 d RT \ln(f_1^0 N_1) + N_2 d RT \ln f_2 = 0$$

или

$$d \ln f_2 = - \frac{d N_1}{N_2} = \frac{d N_2}{N_2},$$

откуда

$$\ln f_2 = \ln N_2 + \text{const.}$$

Переписывая это уравнение в виде

$$\ln f_2 = \ln N_2 + \ln K(P, T),$$

получим при $P, T = \text{const}$

$$f_2 = KN_2 \text{ или } \lim_{N_2 \rightarrow 0} \frac{f_2}{N_2} = K = \varphi(P, T). \quad (\text{VIII, 50})$$

Если в уравнении (VIII, 50) рассматривать f_2 как летучесть растворенного вещества в газовой фазе, равновесно сосуществующей с жидкой (твердой) фазой, то уравнение (VIII, 50) является точной термодинамической формой *закона Генри*. Обычная формулировка этого закона — *растворимость газа пропорциональна давлению* (1802) — отвечает уравнению

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \frac{P_2}{N_2^\pi} = K \text{ или } N_2^\pi = \frac{1}{K} P_2, \quad (\text{VIII, 51})$$

где P_2 — парциальное давление растворенного газа; она справедлива в некотором интервале концентраций для любого раствора неэлектролита, если при $N_2^\pi \rightarrow 0$ летучесть растворенного вещества совпадает с его парциальным давлением. Это происходит в случае малого (точнее, бесконечно малого) давления насыщенного пара и когда газовая фаза представляет собой смесь идеальных газов*.

Таким образом, в бесконечно разбавленном растворе летучесть растворителя вычисляется по закону Рауля, а летучесть растворенного вещества по закону Генри. Оба закона справедливы вне зависимости от агрегатного состояния раствора.

Хотя эти законы устанавливают пропорциональность между летучестью компонента бесконечно разбавленного раствора и его концентрацией, однако между ними имеется существенное различие. В первом из них константа пропорциональности является летучестью чистого растворителя, во втором же она не имеет физического смысла летучести чистого растворенного вещества, так как закон Генри является законом для бесконечно разбавленного раствора и его экстраполяция на конечные концентрации недопустима. Это иллюстрируется рис. 66 (на котором f_i вследствие небольшой величины давления принята равной P_i): в то время как в области $N_1 \rightarrow 0$ зависимость $P_2 = \varphi(N_2)$ выражается прямой, совпадающей с прямой $P_2 = P_2^0 N_2$, зависимость $P_1 = \varphi(N_1)$ также прямолинейна, но отклоняется от прямой $P_1 = P_1^0 N_1$. В области $N_2 \rightarrow 0$ наблюдается обратное соотношение. Следует отметить, что это положение будет соблюдаться вне зависимости от характера кривых давления пара, т. е. от того, расположены ли они над прямыми идеального раствора (положительные отклонения) или под ними (отрицательные отклонения). (См. главу X).

С расширением интервала концентраций идеального состояния раствора прямолинейные отрезки кривых увеличиваются. Если же раствор

* Для растворителей с большим давлением насыщенного пара даже при $N_2^\pi \rightarrow 0$ замена летучести парциальным давлением не всегда допустима (см. ниже).

будет идеальным при всех концентрациях, то уравнения (VIII, 48) и (VIII, 50), — а при низких давлениях соответственно (VIII, 49) и (VIII, 51), — становятся тождественными, т. е. константа Генри приобретает смысл летучести (давления) чистого растворенного вещества при давлении, равном общему давлению над раствором.

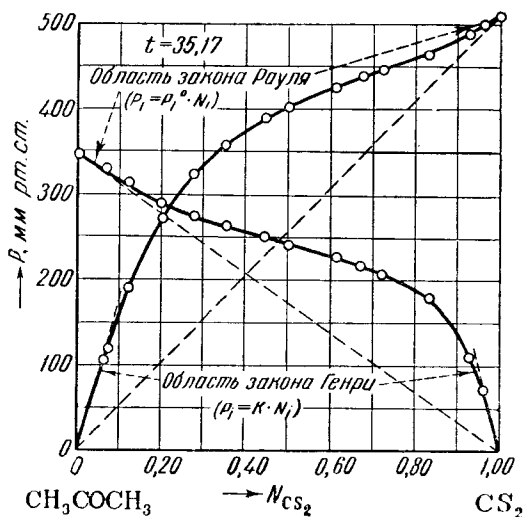


Рис. 66. Изотермы давления пара в системе ацетон — сероуглерод

Проверка уравнений (VIII, 49) и (VIII, 51).

В этом случае кривые на рисунках, подобных рис. 66, становятся на всем своем протяжении прямыми линиями (см. рис. 81, стр. 297).

Пример 11. Какова зависимость между объемом растворенного в жидкости газа и давлением при $T = \text{const}$?

Решение. Если процесс растворения подчиняется уравнению (VIII, 51), то весовое количество растворенного газа увеличивается пропорционально давлению, но объем единицы веса его, согласно уравнению $PV = \text{const}$ (VI, 5), в той же степени уменьшается; поэтому объем растворенного газа не зависит от давления. Это положение справедливо, разумеется, лишь при небольших давлениях, когда растворяющийся газ можно считать идеальным.

Пример 12. Найти уравнение для расчета осмотического давления. Какой вид примет это уравнение, если раствор будет обладать свойствами: а) идеального; б) бесконечно разбавленного раствора?

Решение. Допустим, раствор отделен от растворителя полупроницаемой перегородкой, через которую могут проходить только молекулы растворителя, но не растворенного вещества (рис. 67). Так как в растворе $N_1 < 1$, то летучесть чистого растворителя больше летучести его в растворе, т. е. $Z_1 > \bar{Z}_1$. Поэтому при одинаковом давлении на оба поршня при данной температуре будет происходить переход растворителя в раствор. Если бы

этот процесс не сопровождался созданием разности уровней, то он должен был бы продолжаться до выравнивания концентраций, т. е. до бесконечного разбавления раствора. Увеличение $\bar{Z}_1$ до Z_1 можно провести искусственно — посредством изотермического повышения давления на правый поршень от P^0 до P . Величина $P - P^0 = \pi$ и есть осмотическое давление. Иначе говоря, при увеличении давления до величины, при которой летучесть растворителя будет с обеих сторон перегородки одинаковой, равновесие, нарушенное растворением, восстановится.

В соответствии с уравнением (VIII, 7) получим

$$Z_1 - \bar{Z}_1 = \int_{P^0}^P \bar{V}_1 dP.$$

а) Для идеального раствора это уравнение в соответствии с уравнениями (VIII, 38) и (VIII, 42) примет вид

$$-RT \ln N_1 = V_1^0 (P - P^0) = V_1^0 \pi,$$

(зависимость V_1^0 от P пренебрегаем).

б) Разложив уравнение $\ln N_1 = \ln(1 - N_2)$ в ряд* и отбросив высшие члены разложения (так как в бесконечно разбавленном растворе $N_2 \rightarrow 0$), получим уравнение

$$\pi = \frac{N_2 RT}{V_1^0} = cRT,$$

совпадающее с уравнением Менделеева — Клапейрона. Поэтому *осмотическое давление равно тому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно в виде идеального газа занимало тот же объем при той же температуре*. Это положение известно под названием *закона Вант-Гоффа* (1887).

$$* \ln(1 - x) = -x - \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} - \dots$$

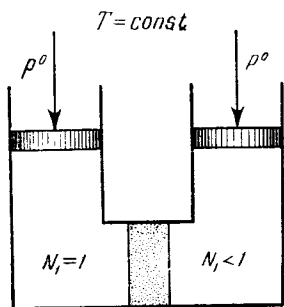


Рис. 67. Полупроницаемая перегородка и осмотическое давление.

(К примеру 12).

Глава IX

РАВНОВЕСИЕ БИНАРНЫЙ РАСТВОР — ЧИСТЫЙ КОМПОНЕНТ

При изучении равновесия бинарный раствор — чистый компонент могут встретиться системы, отличающиеся агрегатным состоянием как раствора, так и чистого компонента.

В настоящей главе рассмотрены только некоторые из этих систем. Все они обладают сходными свойствами и могут быть объединены общими уравнениями. Наибольшее практическое значение имеют системы, в которых жидкий раствор находится в равновесии с чистым твердым или газообразным веществом, и отчасти системы, состоящие из газообразного раствора и жидкости. Особое внимание обращено на взаимосвязь между температурой и концентрацией раствора и между давлением и концентрацией раствора. В каждом из указанных случаев один из параметров фиксирован (в первом случае — давление, во втором — температура), и поэтому при анализе систем правило фаз применяется, если это особо не оговорено, в виде уравнения $f_{\text{усл.}} = K - \Phi + 1$ (V, 49), т. е. определяется условная вариантность; действительная же вариантность будет на единицу больше.

В этой, как и в двух последующих главах, широко использован разработанный Н. С. Курнаковым метод *физико-химического анализа*, основанный на изучении диаграмм „свойство — состав“ для различных систем.

Во всех рассматриваемых системах одной из фаз является чистое вещество, что позволит в целях упрощения опустить верхние индексы. Так как в равновесии с раствором может находиться как первый, так и второй компонент, то при выводе общих соотношений обозначения свойств чистого компонента сопровождаются нижним индексом „ i “.

1. ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ТЕМПЕРАТУРОЙ И КОНЦЕНТРАЦИЕЙ

Введение в равновесную систему твердый компонент — жидкий компонент другого вещества нарушает равновесие и при постоянном давлении температура изменяется таким образом, чтобы восстановить нарушенное равновесие, т. е. препятствовать растворению.

В соответствии с уравнением (V, 49) при $P = \text{const}$ рассматриваемая система будет условно одновариантной, т. е. $N_i = \varphi(T)$, где N_i — концентрация раствора, насыщенного i -тым компонентом. Найдем взаимосвязь между температурой и концентрацией раствора. Если изобарно изменить температуру на dT , то за счет изменения концен-

трации раствора на dN_i вновь установится равновесие. Это означает, что $dZ_i = d\bar{Z}_i$, т. е.

$$\left(\frac{\partial Z_i}{\partial T}\right)_P dT = \left(\frac{\partial \bar{Z}_i}{\partial T}\right)_{P, N_i} dT + \left(\frac{\partial \bar{Z}_i}{\partial N_i}\right)_{P, T} dN_i$$

или в связи с уравнениями $(\partial Z/\partial T)_P = -S(V, 24)$ и $(\partial \bar{Z}_i/\partial T)_{P, N} = -\bar{S}_i$ (VIII, 5)

$$-S_i dT = -\bar{S}_i dT + \left(\frac{\partial \bar{Z}_i}{\partial N_i}\right)_{P, T} dN_i.$$

Из этого уравнения видно, что неравенство S_i и $\bar{S}_i$ компенсируется изменением концентрации.

Вследствие того что как до, так и после изменения температуры система находится в равновесии, а ее температура и концентрация в исходном состоянии отличаются от температуры и концентрации системы в конечном состоянии на бесконечно малую величину, рассматриваемый процесс является обратимым.

На основании уравнения $\Delta S = Q/T$ (IV, 8), которое в данном случае примет вид

$$\bar{S}_i - S_i = \frac{\bar{H}_i - H_i}{T},$$

окончательно получим

$$\left(\frac{\partial N_i}{\partial T}\right)_{P, \text{равн.}} = \frac{\bar{H}_i - H_i}{T \left(\frac{\partial \bar{Z}_i}{\partial N_i}\right)_{P, T}}, \quad (\text{IX}, 1)$$

где $\bar{H}_i - H_i$ — дифференциальная теплота растворения в растворе, насыщенном i -тым компонентом (определяется экстраполяцией). Эта величина может отличаться от дифференциальной теплоты в ненасыщенных растворах не только по численному значению, но и по знаку. Поэтому судить на основании экспериментальных данных о знаке $\partial N_i/\partial T$ следует осторожно*. Известно, что растворимость ряда веществ, растворяющихся в чистом растворителе с выделением теплоты (примером могут служить некоторые соли в воде), увеличивается с температурой. Противоречие принципу смещения равновесия здесь лишь кажущееся: его применение ограничено насыщенными растворами (равновесная система!), а для насыщенного раствора значения теплоты растворения положительны.

Уравнение (IX, 1), отвечающее кривой равновесия раствор — чистый компонент (в координатах температура — состав при $P = \text{const}$), является абсолютно точным, но непосредственно не используется, так как в общем случае зависимость $\bar{Z}_i$ от N_i неизвестна.

* Величина $\partial \bar{Z}_i/\partial N_i$ положительна (см., например, [A-2]).

Уравнение (IX, 1) может быть непосредственно найдено из уравнения (VIII, 21). Действительно, в данном случае ($P = \text{const}$, $N_i'' = 1$) уравнение (VIII, 21) примет вид

$$\left. \begin{aligned} (\bar{S}_1 - S_1) dT + N_2 \frac{\partial^2 Z}{\partial N_2^2} dN_2 &= 0, \\ (\bar{S}_2 - S_2) dT - N_1 \frac{\partial^2 Z}{\partial N_2^2} dN_2 &= 0. \end{aligned} \right\}$$

откуда, учитывая уравнение (VIII, 20) и обратимость процесса, получаем уравнение (IX, 1).

Равновесие раствор — твердый компонент

Так как $\partial \bar{Z}_i / \partial N_i > 0$, то знак $\partial N_i / \partial T$ определяется знаком $\bar{H}_i - H_i$. Условно расчленив эту величину на теплоту плавления чистого компонента и дифференциальную теплоту разбавления

$$\bar{H}_i - H_i = [(H_i^{\text{ж}}) - (H_i^{\text{т}})] + [\bar{H}_i - (H_i^{\text{ж}})],$$

приходим к выводу, что дифференциальная теплота растворения может иметь как положительное, так и отрицательное значение. Действительно, первое слагаемое, характеризующее переход твердого компонента в то агрегатное состояние, в котором он находится в растворе, имеет положительное значение; второе же слагаемое, характеризующее взаимодействие в растворе, отрицательно. Поэтому, если второе слагаемое велико (например, в случае растворения многих веществ, образующих кристаллосольваты), то теплота растворения будет иметь отрицательное значение и в соответствии с уравнением (IX, 1) растворимость с повышением температуры будет уменьшаться — другими словами, с увеличением концентрации температура отвердевания будет падать.

Идеальный раствор. Для идеального раствора общее уравнение (IX, 1) в связи с уравнением $\partial \bar{Z}_i / \partial N_i = RT / N_i$ (VIII, 44) переходит в уравнение Шредера (1890)

$$\left(\frac{\partial \ln N_i}{\partial T} \right)_{P, \text{ равн.}} = \frac{H_i - H_i^{\text{т}}}{RT^2}. \quad (\text{IX, 2})$$

В идеальном растворе $\bar{H}_i = H_i^0$ (VIII, 39), но это не означает независимости растворимости от температуры (температуры отвердевания от концентрации), так как чистый компонент и раствор находятся в разных агрегатных состояниях. Из этого в свою очередь следует, что числитель правой части уравнения (IX, 2) равен значению теплоты плавления (в переохлажденную жидкость). Если бы растворимое вещество было при данной температуре жидким, то растворимость его в идеальном растворе не зависела бы от температуры. Следовательно ограниченная растворимость в идеальном растворе будет только при $t < (t_{\text{пл.}})_i$, т. е. при ином агрегатном состоянии чистого компо-

нента. Так как $\Delta H_{\text{пл.}} > 0$, то растворимость всегда увеличивается с температурой.

Интегрируя уравнение (IX, 2) — левую часть в пределах от 1 до N_i , а правую — от $(T_{\text{пл.}})_i$ до T — и считая теплоту плавления в интервале температур $(T_{\text{пл.}})_i \div T$ постоянной, получим

$$\lg(N_i)_T = \frac{(\Delta H_{\text{пл.}})_i}{4,575} \left[\frac{1}{(T_{\text{пл.}})_i} - \frac{1}{T} \right] = - \frac{(\Delta H_{\text{пл.}})_i}{4,575} \cdot \frac{(T_{\text{пл.}})_i - T}{(T_{\text{пл.}})_i T}. \quad (\text{IX, 3})$$

Справедливость этого уравнения легко проверить графически (рис. 68): если раствор является идеальным, то зависимость $\lg N_i = \varphi(T^{-1})$

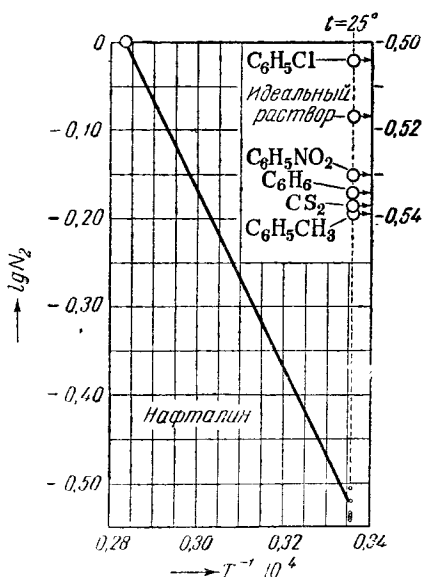


Рис. 68. Зависимость растворимости нафталина в некоторых растворителях от температуры.

Проверка уравнения (IX, 3). (См. пример 1).

температуры отвердевания) данного вещества во всех растворителях, с которыми оно образует идеальный раствор, не зависит от природы растворителя, а определяется лишь величиной температуры (концентрации) (см. рис. 68). Из этого же уравнения очевидно, что вещество с высокой температурой плавления менее растворимо, чем вещество легкоплавкое; последнее заключение тем более справедливо, чем ближе значения теплоты плавления сравниваемых веществ.

Если рассматривать раствор в интервале концентраций от $N_1 = 1$ до $N_2 = 1$, то необходимо иметь в виду, что при одних концентрациях он оказывается насыщенным первым компонентом, а при дру-

гую прямую, причем прямая при продолжении в область высоких температур оказывается в точке с координатами $\lg N_i = 0$, $T^{-1} = (T_{\text{пл.}})_i^{-1}$ и имеет наклон, отвечающий значению $(\Delta H_{\text{пл.}})_i$. В этих случаях уравнение (IX, 3) или соответствующий ему график удобны для определения путем экстраполяции растворимости (или температуры отвердевания).

Так как $\Delta H_{\text{пл.}}$ с температурой изменяется незначительно и возможный перепад температур невелик, то приняв $\Delta H_{\text{пл.}} = \text{const}$, получим достаточно удовлетворительные результаты. Для уточнения следует учесть влияние T на $(\Delta H_{\text{пл.}})$ (гл. VII, раздел 4), причем разность теплоемкостей веществ в твердом и жидком состояниях в первом приближении можно принять постоянной.

Из уравнения (IX, 3) следует, что растворимость (или изменение

гих — вторым. Для того чтобы построить кривые равновесия раствор — чистый компонент для обоих веществ (*диаграмму плавкости*) (рис. 69), следует воспользоваться уравнением (IX, 3) для каждого из веществ:

$$\left. \begin{aligned} \lg(N_1)_T &= \frac{(\Delta H_{\text{пл.}})_1}{4.575} \left[\frac{1}{(T_{\text{пл.}})_1} - \frac{1}{T} \right] \\ \lg(N_2)_T &= \frac{(\Delta H_{\text{пл.}})_2}{4.575} \left[\frac{1}{(T_{\text{пл.}})_2} - \frac{1}{T} \right] \end{aligned} \right\} \quad (\text{IX, 4})$$

Кривые кристаллизации пересекаются в *эвтектической точке*, которая соответствует одновременному насыщению обоими компонентами. Координаты эвтектической точки определяются совместным решением уравнений (IX, 4) или графической экстраполяцией.

Из рис. 69 можно видеть условность противопоставления растворителя растворенному веществу по признаку последовательности кристаллизации при охлаждении, так как из растворов любого состава левее вертикали, отвечающей точке *e*, первым при охлаждении будет кристаллизоваться *о*-ксилол, правее — *м*-ксилол.

Для неидеальных растворов кривые кристаллизации не будут строго логарифмическими, но их характер не изменится, т. е. они будут вогнуты к оси абсцисс; известны, впрочем и такие системы, в которых вопреки уравнению (IX, 2), — согласно которому $\partial^2 T / \partial N_1^2 < 0$ — кривые кристаллизации выпуклы к оси абсцисс.

Пример 1. Найти растворимость нафталина ($t_{\text{пл.}} = 80$) в нитробензоле при $t = 50$ и теплоту растворения нафталина, если его растворимость при $t = 25$ равна $N_{\text{C}_{10}\text{H}_8} = 0.295$. Считать, что раствор нафталина в нитробензоле является идеальным.

Решение. Построив по двум точкам $[N_{\text{C}_{10}\text{H}_8} = 1, T = (T_{\text{пл.}})_{\text{C}_{10}\text{H}_8} = 353,2$ и $N_{\text{C}_{10}\text{H}_8} = 0.295, T = 298,2]$ график в координатах $\lg N_{\text{C}_{10}\text{H}_8} = \varphi(T^{-1})$ (рис. 68), интерполяцией находим $N_{\text{C}_{10}\text{H}_8} = 0.54$. Теплота растворения нафталина в соответствии с уравнением (IX, 3) определяется по углу наклона прямой; она равна 4650 кал/моль , что отличается от теплоты плавления нафталина (4560; [Г-6], 7, 325) на 20/0. Этой величиной и определяется степень отклонения данного раствора от идеального, что можно видеть также из рис. 68, в правом верхнем углу которого в увеличенном масштабе указана растворимость нафталина в различных растворителях, в том числе и в нитробензоле, при $t = 25$.

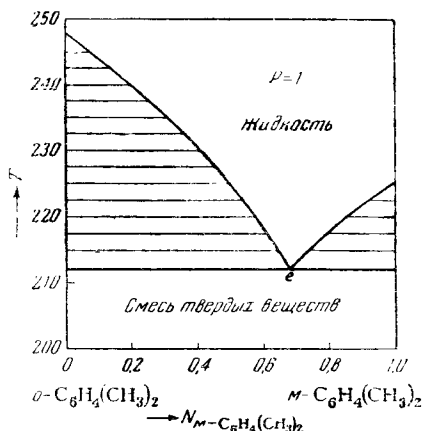


Рис. 69. Диаграмма плавкости (состояния) для неизоморфных систем с простой эвтектикой (система *о*-ксилол — *м*-ксилол)

Кривые кристаллизации построены по уравнению (IX, 4).

Бесконечно разбавленные растворы. Взаимосвязь между температурой и концентрацией мало растворимого (точнее бесконечно мало растворимого) вещества выражается уравнением (IX, 2), так как в отношении растворителя бесконечно разбавленный раствор является идеальным (стр. 257).

Запишем уравнение (IX, 2) для первого компонента (растворителя), заменив $\ln N_1$ на $\ln(1 - N_2)$.

Разложив последнее выражение в ряд и отбросив высшие члены разложения, считая, что $T \cdot (T_{пл.})_1 \approx (T_{пл.})_1^2$ при $N_2 \rightarrow 0$, получим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N_2} \right)_{P, \text{равн.}} = - \frac{R (T_{пл.})_1^2}{(\Delta H_{пл.})_1}. \quad (\text{IX}, 5)$$

Чтобы применить уравнение (IX, 5) для растворов, в которых концентрация первого компонента бесконечно мала, достаточно поменять в нем нижние индексы 1 и 2 в левой и правой частях уравнения.

Из уравнения (IX, 5) следует, что в бесконечно разбавленном растворе между концентрацией и температурой существует прямолинейная зависимость. Это означает, что на диаграмме плавкости любой системы концы кривых кристаллизации каждого компонента на некотором протяжении всегда являются прямыми; из угла наклона этих прямых легко найти по уравнению (IX, 5) теплоту плавления соответствующего компонента.

Понижение (так как правая часть уравнения имеет отрицательное значение) температуры отвердевания раствора пропорционально концентрации, и константа пропорциональности (*криоскопическая постоянная*) не зависит от природы растворенного вещества. Так, если первым компонентом будет вода, то, заменив в уравнении (IX, 5) мольную долю мольностью и величину dT величиной $d[(T_{пл.})_{H_2O} - T] = -d\vartheta$, где ϑ — понижение температуры отвердевания, найдем криоскопическую постоянную воды

$$\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial m} \right)_{P, \text{равн.}} = \frac{R \cdot (T_{пл.})_{H_2O}^2}{55,51 (\Delta H_{пл.})_{H_2O}} = \frac{1,987 \cdot 273,2^2}{55,51 \cdot 1438} = 1,858.$$

Необходимо при этом иметь в виду, что:

- 1) уравнение (IX, 5) и вытекающие из него следствия не распространяются на растворы электролитов;
- 2) криоскопические постоянные не равны наблюдаемым понижениям температуры отвердевания раствора при концентрации, равной единице, а являются экстраполяционными постоянными, т. е. равны понижению температуры отвердевания бесконечно разбавленного раствора, пересчитанному на концентрацию, равную единице (это иллюстрируется рис. 70);

3) если в твердой фазе находятся оба компонента, т. е. образуется твердый раствор, то температура отвердевания раствора может быть

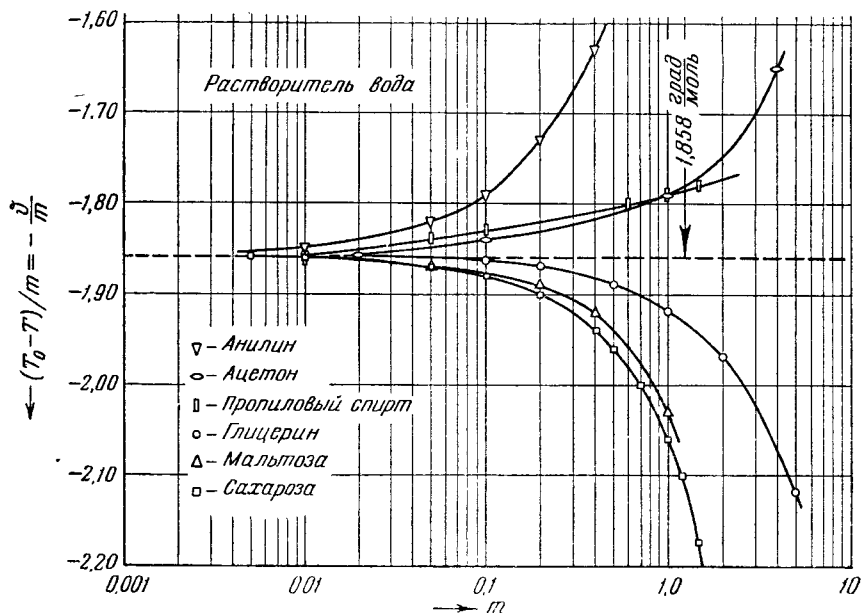


Рис. 70. Зависимость температуры отвердевания от концентрации раствора. Проверка уравнения (IX, 5).

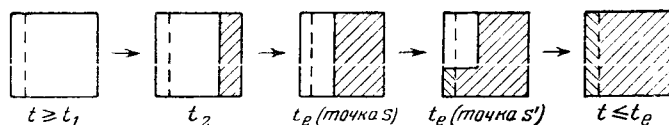
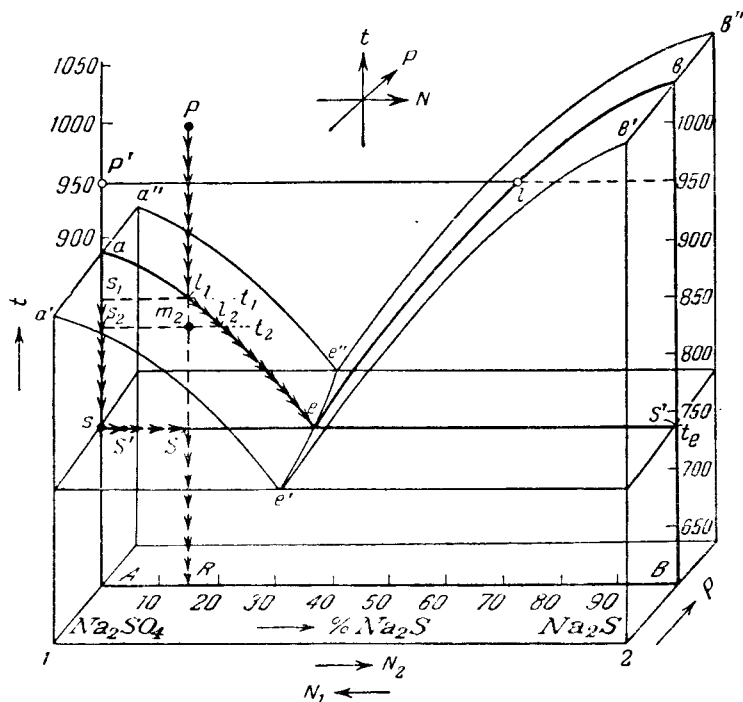
не только меньше температуры отвердевания растворителя, но равна ей и даже больше ее.

Анализ кривых растворимости

Неизоморфные смеси, не образующие химических соединений. В рассматриваемой системе переменными могут быть в общем случае: концентрация раствора, температура и давление пара над жидкой фазой. Поэтому необходимо пространственное изображение. Подобная диаграмма представлена на рис. 71. Плоскости $a'aa''e'ee'$ и $e'ee''b''bb'$ являются полями кристаллизации первого и второго веществ. Так как $\Delta H_{пл.}$ и $T_{пл.}$ заметно меняются только при очень большом изменении давления, то в соответствии с уравнением Шредера зависимость растворимости от температуры при различных давлениях примерно одинакова (влияние давления на рис. 71 показано условно). Поэтому кривые $a'aa''$ и $b'bb''$, выражающие зависимость температуры плавления чистых веществ от давления, почти горизонтальны. Если в качестве одного из веществ была бы взята вода, то

кривая кристаллизации для нее имела бы отрицательный наклон (так как при плавлении льда $\Delta V < 0$; см. стр. 190).

Рассмотрим изобарный разрез диаграммы (плоскость $Aae\delta B$). Допустим, происходит охлаждение насыщенного раствора (расплава),



--- Условная граница, показывающая соотнош. между веществами

— Граница фаз

Жидкая фаза

Твердая фаза

Рис. 71. Зависимость $N-t-P$ для двухкомпонентных смесей (система $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{S}$).

(См. пример 2).

состав которого характеризуется точкой P . При охлаждении до температуры t_1 система будет жидкой. В точке L_1 раствор окажется насыщенным веществом A и появится элементарный кристаллик этого

вещества (точка s_1). По мере выпадения А концентрация раствора увеличивается и температура кристаллизации падает, т. е. фигуративная точка скользит вниз по кривой ae . Кристаллизуется только вещество А, поэтому фигуративная точка твердой фазы перемещается вдоль прямой as . При достижении температуры t_e раствор станет насыщенным вторым веществом; начиная с этого момента оставшаяся жидкость будет кристаллизоваться полностью без изменения состава. Кристаллизация обоих веществ (эвтектической смеси, а в случае раствора соли в воде — кристаллогидрата) приведет к изменению состава отвердевшей части системы, так как в ней увеличится содержание вещества В (и уменьшится содержание А). Указанное изменение передается прямой sS .

Если зафиксировать состав системы в момент, отвечающий точке системы S' , то можно было бы обнаружить, что отвердело примерно 35% жидкого расплава состава e (или около 80% от общей массы). После того, как последняя капля жидкости закристаллизуется, состав отвердевшей массы будет отвечать точке S , лежащей на одной вертикали с точкой P ; температура вновь начнет понижаться (линия SR).

Если вместо рассмотренного раствора взять раствор любого другого состава, то отвердевание внеэвтектических расплавов (внекриогидратных рассолов) начнется с того вещества, которое содержится в избытке по сравнению с эвтектикой (криогидратом). При отвердевании первоначально выделившиеся кристаллы растут, а начинающая выпадать при t_e эвтектическая смесь заполняет пространство между ними в виде мелких кристалликов. Последнее объясняется тем, что кристаллы разных веществ вследствие примерно одинаковой скорости кристаллизации препятствуют друг другу вырасти до значительных размеров. Исключение составляет эвтектический расплав, для которого наблюдается полная кристаллизация в точке e с образованием эвтектической смеси.

Применим к рассмотренному процессу правило фаз. От температуры, которой отвечает точка P , до температуры, которой отвечает точка t_1 , система будет условно* двухвариантной. Это означает, что одновременное и несогласованное друг с другом изменение температуры и концентрации в известных пределах не приводит к исчезновению раствора или пара над ним или, что то же, состояние системы определяется двумя параметрами. Этот вывод относится к любой точке над кривыми кристаллизации.

В температурном интервале $t_1 — t_e$ система будет одновариантной, т. е. произвольным изменениям можно подвергнуть либо температуру, либо концентрацию. Если, например, при заданном давлении фиксируют температуру, то тем самым определяют и концентрацию насыщенного раствора (которую, в частности, для идеального раствора можно рассчитать по уравнению Шредера). Этот вывод справедлив

* В дальнейшем слово „условно“ опущено.

по отношению к любым системам, фигуративные точки которых лежат на кривых ae и be . Двухвариантность же в контурах aes и $eb's'$ (например, в точке m_2) является кажущейся, так как любая точка, отвечающая гетерогенным системам, не имеет физического смысла (одна точка не может характеризовать две фазы, отличающиеся по составу), т. е. является не фазовой точкой, а точкой системы. Система, характеризуемая точкой e , безвариантна: при заданном давлении ни температура, ни концентрация не могут быть изменены (давление пара над раствором является функцией t и c).

Если бы эвтектика (криогидрат) представляла химическое соединение, то тогда в точке e было бы пять фаз (пар, жидкость, твердые чистые вещества и твердое химическое соединение) и $f = 2 - 5 + 2 = -1$. Эвтектическая смесь не является соединением, что может быть подтверждено, например, и следующим соображением: под влиянием давления изменится не только температура плавления, но и состав эвтектической смеси, в то время как состав химического соединения не может изменяться с давлением. Характер изменения температуры плавления эвтектики с давлением определяется знаком $\Delta V_{пл.}$. Поэтому температура плавления криогидрата с ростом давления уменьшается. Изменение состава эвтектической смеси определяется соотношением между величинами $(\partial T_{пл.}/\partial P)_1$ и $(\partial T_{пл.}/\partial P)_2$: эвтектическая смесь обогащается тем компонентом, для которого эта производная меньше. Так как $\Delta V_{пл.}$ очень мало, то изменение состава с давлением велико лишь при большом изменении давления; например, эвтектическая смесь, состоящая при $P = 1$ из 88% Al и 12% Si, при $P = 18\,000$ содержит 18% Si.

При температурах ниже t_e (линия SR) система вновь становится одновариантной, так как исчезает жидкая фаза. Одновариантными являются все системы, характеризуемые точками, находящимися в области $Ass'B$ диаграммы. Эти системы состоят из чистых твердых веществ и пара.

Применение к рассматриваемому процессу правила рычага на отмеченных стадиях охлаждения показано в нижней части рис. 71.

Практически раствор может оказаться и переохлажденным; тогда говорят, что растворы, характеризуемые точками, расположенными ниже кривых ae и be , например, точкой m_2 , являются пересыщенными. Но в результате встряхивания или введения затравки происходит частичная кристаллизация и фигуративная точка „всплывает“ на поверхность кристаллизации. При этом кристаллизация происходит при температуре ниже начала кристаллизации: пока температура будет повышаться, выделится некоторое количество кристаллов первого вещества, вследствие чего состав жидкой фазы изменится по сравнению с первоначальным, т. е. фигуративная точка окажется правее и ниже точки I_1 . Чем сильнее будет переохлаждение, тем больше изменится состав жидкой фазы и тем значительно сместится фигуративная точка. При кристаллизации из смеси, более богатой вторым веществом, чем эвтектическая смесь, точка в рассматриваемом про-

цессе окажется левее первоначальной. Поэтому в обоих случаях для правильного определения температуры кристаллизации необходимо медленно нагревать переохлажденную смесь, в которой произошла кристаллизация, и наблюдать температуру в момент исчезновения последнего кристаллика.

При нагревании твердого расплава рассматриваемые явления происходили бы в обратной последовательности. Разберем этот процесс на примере системы, изображенной на рис. 72. Если нагревать смесь льда и

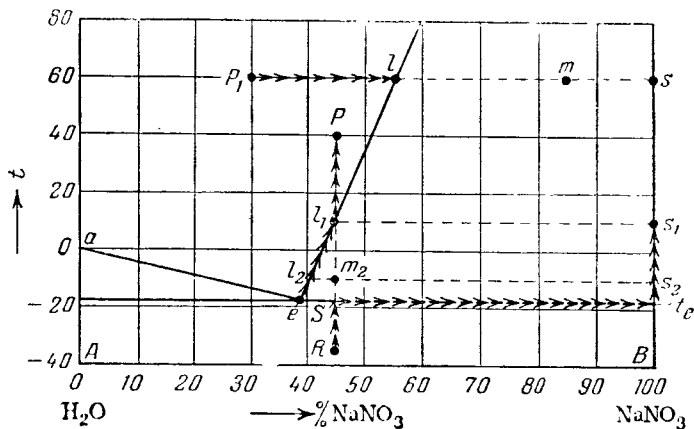


Рис. 72. Диаграмма состояния с простой эвтектикой (система $\text{H}_2\text{O}-\text{NaNO}_3$).

соли, состав которой характеризуется точкой R , то при t_e (точка S) появится первая капля жидкой фазы состава e и система станет безвариантной. Повышение температуры прекратится, и подводимая теплота будет расходоваться на плавление*. Точка e лежит левее точки S ; поэтому из смеси выплавляется больше льда, чем соли, и твердая смесь относительно обогащается солью. После исчезновения последнего кристаллика льда система станет одновариантной, температура начнет повышаться, а состав раствора изменится, так как в него переходит только оставшаяся соль. Соотношение между составом жидкой фазы и температурой отвечает кривой el_1 . Если процесс нагревания приостановить при температуре, отвечающей точке m_2 , то доля твердой соли окажется равной l_2m_2/l_2s_2 . При температуре, отвечающей линии l_1s_1 , исчезает последний кристаллик соли (точка s_1) и вся система становится гомогенной, превращаясь в насыщенный раствор состава l_1 (плечо твердой фазы становится равным

* Эвтектическая смесь является наиболее легкоплавкой (от греческого — хорошо плавящийся), и состав первой капли не зависит от состава исходной смеси.

нулю). С исчезновением твердой фазы система становится двух-вариантной.

Для солевых растворов практический интерес представляет также процесс *изотермического испарения*. Будем изотермически испарять рассол (точка P_1 , рис. 72). При концентрации рассола, отвечающей точке l , он станет насыщенным и появится первый кристаллик соли (точка s). Так как концентрация насыщенного раствора при данном давлении согласно правилу фаз определяется только температурой, то дальнейшее испарение не вызовет изменения состава раствора, т. е. положения точки l . На протяжении $P_1 - l$ точки системы совпадают с фазовыми точками; начиная с точки l , они будут перемещаться вдоль прямой ls , в то время как фазовые точки (l и s) останутся на месте. Соотношения между количествами фаз в любой точке системы определяются по правилу рычага. Так, например, в системе, суммарный состав которой выражается точкой m , твердой фазы будет примерно вдвое больше, чем жидкой, а количество испарившейся воды определится из соотношения

$$\frac{\text{количество испарившейся воды}}{\text{количество раствора и твердой соли}} = \frac{P_1 m}{l P_1}$$

Для других систем также ограничимся разбором ортогональной проекции пространственной диаграммы на координатную плоскость температура — состав, так как наиболее важной является зависимость между растворимостью и температурой (температурой кристаллизации и составом раствора).

Пример 2. Пользуясь диаграммой плавкости системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{S}$ (рис. 71, стр. 270) найти расход угля при восстановлении 100 кг сульфата натрия по реакции



если она проводится при $t = 950$ до начала отвердевания расплава.

Решение. Условием, при которых реакция начнется, отвечает точка P' , и условием, при которых она закончится — точка i ; в последней система будет состоять из 28% Na_2SO_4 и 72% Na_2S .

Количество прореагировавшего сульфата m находим из соотношения

$$\frac{78}{142} m : (100 - m) = \frac{72}{28}, \text{ откуда } m \approx 82,5 \text{ кг.}$$

Обозначив через x расход угля, получим

$$\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{2\text{C}} = \frac{142}{24} = \frac{82,5}{x},$$

откуда $x \approx 14$ кг.

Неизоморфные смеси, образующие устойчивые химические соединения. Если два вещества в известном соотношении образуют устойчивое химическое соединение, то диаграмма имеет вид, представленный схематически в левом верхнем углу рис. 73. Такой характер

диаграмма будет иметь, в частности, и тогда, когда А — H_2O , В — безводная соль и D — кристаллогидрат; в этом случае эвтектическая точка e_1 будет криогидратной, точка D будет отвечать кристаллогидрату, а точка P'_2 — его температуре плавления. Если соединение устойчиво, то максимум в точке P'_2 будет острым, если же оно частично диссоциирует, то максимум будет плоским, так как в последнем случае температура кристаллизации вещества D оказывается пониженной вследствие наличия в системе продуктов диссоциации (т. е. А и В).

Если на оси абсцисс отложена молярная доля (или молярный процент), то по положению точки D можно непосредственно судить о составе раствора. Так в данном случае соединение имеет формулу A_nB_n .

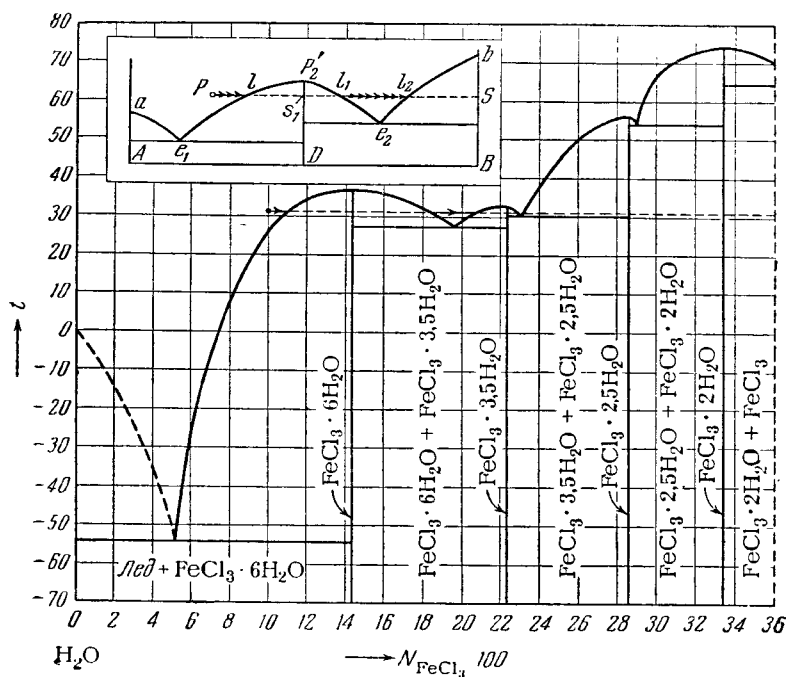


Рис. 73. Диаграмма состояния для неизоморфных систем, образующих устойчивое химическое соединение (система $\text{H}_2\text{O}-\text{FeCl}_3$).

Диаграмму с одним устойчивым химическим соединением можно рассматривать, как состоящую из двух диаграмм простейшего типа (рис. 69). Вдоль кривых ae_1 и be_2 кристаллизуются соответствующие вещества; вдоль кривых P'_2e_1 и P'_2e_2 — химическое соединение. Если А и В образуют несколько химических соединений, то диаграмма усложнится — появится несколько максимумов, число которых будет равно числу соединений; такой вид, например, имеет диаграмма системы $\text{H}_2\text{O}-\text{FeCl}_3$ (см. рис. 73).

Допустим, что компонентом А является вода, а компонентом В — соль, и рассмотрим процесс изотермического испарения воды из рассола, состав которого характеризуется точкой P . Процесс будет протекать следующим образом. В точке l начнется осаждение кристаллогидрата (состав и температура твердой фазы определяется точкой s_1). При дальнейшем испарении (перемещение точки системы от l к s_1) состав равновесных фаз остается неизменным (так как $P, T = \text{const}$), а изменится лишь соотношение между ними. Когда состав системы совпадет с составом химического соединения (точка s_1), исчезнет последняя капля насыщенного рассола состава l . Дальнейшее обезвоживание приведет к постепенному испарению кристаллизационной воды с образованием насыщенного раствора кристаллогидрата состава l_1 . При этом доля жидкой фазы будет увеличиваться, и в тот момент, когда состав системы будет соответствовать точке l_1 , вся твердая фаза расплавится. Гомогенной система будет оставаться до тех пор, пока ее состав не примет значения, отвечающего точке l_2 . При этом составе раствор станет насыщенным и начнется кристаллизация безводной соли (при неизменном составе раствора). Количество ее по мере испарения будет увеличиваться и, наконец, вода будет полностью удалена (точка S).

Аналогичный, но несколько усложненный процесс будет протекать при выпаривании слабого (например, 10%-ного) раствора FeCl_3 при $t = 31$. Этот процесс на рис. 73 показан пунктирной прямой. После изложенного легко проследить обратный процесс изотермического оводнения соли (переход от точки S к точке P).

Химическое соединение может быть в равновесии с двумя различными расплавами (а кристаллогидрат — с двумя различными рассолами). Если же температура ниже t_{e_1} , то процесс изотермического испарения рассола, протекая вплоть до выпадения кристаллогидрата как рассмотренный выше процесс, далее изменится: после образования кристаллогидрата испарение воды приведет к обезвоживанию кристаллов без появления жидкой фазы.

В данном случае соединение в точке плавления устойчиво, состав твердой и жидкой фаз тождествен и поэтому соединение называют *конгруэнтным* (от латинского congruēntis — совпадающий).

Неизоморфные смеси, образующие неустойчивое химическое соединение. Если компоненты дают химическое соединение (например, кристаллогидрат), которое разлагается ниже точки плавления, то кривые растворимости образуют скрытый максимум (см. схематическое изображение в правом верхнем углу рис. 74). Этот тип диаграммы можно рассматривать как промежуточный между двумя разобранными выше. Неустойчивое выше температуры t химическое соединение разлагается до достижения точки плавления (ей отвечает максимум c' на пунктирной кривой). Поэтому на подобных диаграммах кривая db кристаллизации компонента В как бы надвинута на кривую ec' кристаллизации химического соединения. Остановимся на

некоторых особенностях этой диаграммы. На ней имеются две безвариантные точки — e и d , отвечающие сосуществованию четырех фаз (расплав, пар и две твердые фазы — соответственно А и D и D и В). Рассмотрим процесс охлаждения системы, точки которой на диаграмме расположены правее и выше точки d . Допустим, что первоначальной смеси отвечает точка P ; тогда охлаждение смеси происходит следующим образом. При температуре, отвечающей точке l' ,

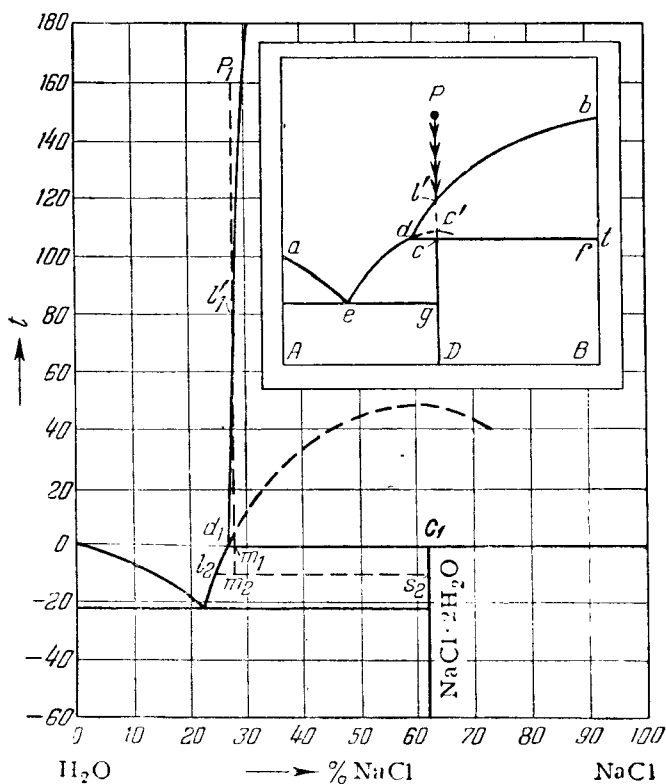


Рис. 74. Диаграмма состояний для неизоморфных систем, образующих неустойчивое химическое соединение (система $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$).
(См. пример 3).

появляется первый кристаллик вещества В; при достижении температуры t (точка c) соотношение между твердой (f) и жидкой (d) фазами будет равно cd/cf . В этот момент появляется первый кристаллик новой фазы — химического соединения, так как оно при этой температуре является устойчивым. Система становится безвариантной, что характеризуется температурной остановкой. Новая фаза (точка c) фор-

мируется из фаз, которым отвечают точки d и f , и процесс отвода теплоты компенсируется теплотой взаимодействия

расплав $d + B$ (тв.) = соединение D (тв.)

Так как соотношение между количествами фаз, характеризующимых точками d и f , отвечает составу соединения (точке c), то исчезновение этих фаз происходит одновременно. Это приводит к уменьшению количества фаз на единицу, т. е. к появлению степени свободы, — соединение начинает охлаждаться.

Если взять ненасыщенный раствор, состав которого лежит между

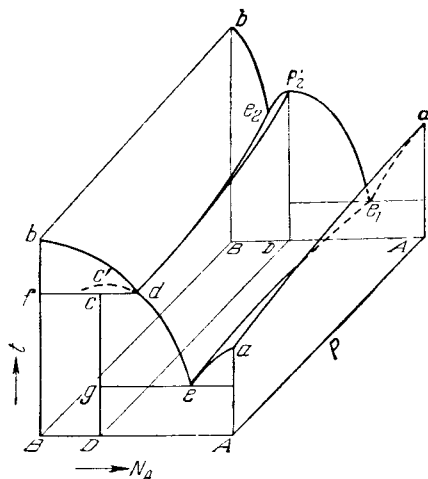


Рис. 75. Схема, иллюстрирующая переход от системы со скрытым максимумом (см. рис. 74) к системе с явным максимумом. (см. рис. 73).

остается в избытке; поэтому при дальнейшем охлаждении сосуществуют твердое химическое соединение (линия cgD) и твердое вещество B (линия fB); соотношение между ними определяется по правилу рычага — в соответствии с положением исходной точки.

Во всех рассмотренных случаях процесс формирования химического соединения происходит при неизменном составе раствора d , так как в соответствии с правилом фаз система безвариантна, т. е. неизменны не только P и t , но и концентрация раствора.

Системы, в которых в равновесии с химическим соединением находится жидкая фаза другого состава, в отличие от предыдущих систем, называются *инконгруэнтными*.

При наличии нескольких соединений диаграмма соответственно усложняется.

Переход рассмотренной системы в систему с устойчивым соединением схематически показан на рис. 75.

состав которого лежит между точками d и c , то его охлаждение будет отличаться от рассмотренного тем, что в момент достижения температуры t соотношение между количеством раствора d и количеством твердого вещества B будет больше предыдущего. Поэтому при образовании соединения D будет расходоваться вещество B и останется избыток раствора d ; при дальнейшем охлаждении состав фаз будет меняться по кривым de и cg и т. д. Этот процесс показан на рис. 74 для системы $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ (см. пример 3).

Наоборот, если смесь богаче веществом B , чем химическое соединение, то после образования последнего твердая фаза B

На рис. 76 изображена диаграмма растворимости в системе $\text{LiClO}_3\text{—H}_2\text{O}$, образующих как конгруэнтное, так и инконгруэнтное соединения.

Пример 3. 1 кг 28%-ного раствора NaCl охлаждается от 160° до -10°C . Найти количество выпавших солей (NaCl и $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и количество и состав конечного раствора. Для расчета воспользоваться данными, приведенными на рис. 74 (в точке d_1 26,5% NaCl , в точке l_2 — 24,8% NaCl).

Решение. Процесс охлаждения изображается на диаграмме прямой P_1m_2 . При $t = 80$ (точка l'_1) начнется кристаллизация NaCl . Это будет происходить вплоть до $t = 0$ (точка d_1). Количество соли, которое при этом образуется, обозначим через x ; очевидно

$$\frac{\text{NaCl}}{\text{H}_2\text{O}} = \frac{26,5}{73,5} = \frac{x}{720},$$

откуда $x = 260$ г, т. е. выпадет $280 - 260 = 20$ г NaCl .

При дальнейшем отводе теплоты начнется образование $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (точка c_1), и постепенно

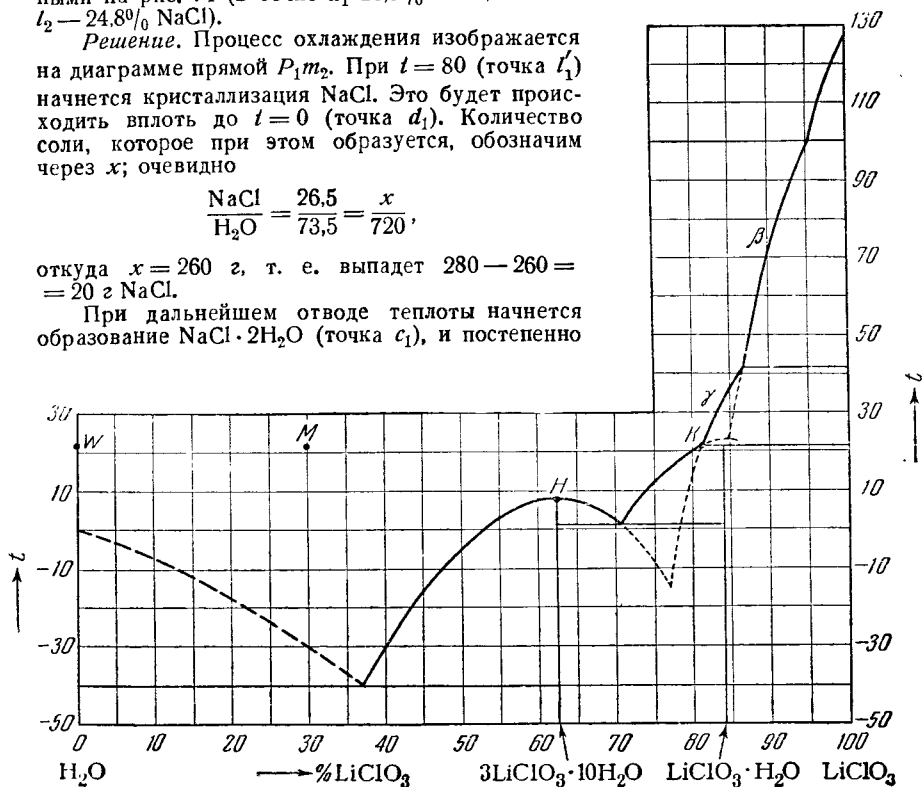


Рис. 76. Диаграмма растворимости в системе $\text{LiClO}_3\text{—H}_2\text{O}$.

(См. пример 4).

весь выпавший NaCl превращается в кристаллогидрат. Распределение компонентов раствора между жидкой и твердой фазами в момент полного превращения NaCl в $\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ будет следующим:

$$280 \text{ г NaCl} = k \cdot 26,5 \text{ г NaCl} + y \text{ г NaCl},$$

$$720 \text{ г H}_2\text{O} = k \cdot 73,5 \text{ г H}_2\text{O} + z \text{ г H}_2\text{O};$$

соотношение же между компонентами в химическом соединении выразится уравнением

$$\frac{\text{NaCl}}{2\text{H}_2\text{O}} = \frac{y}{z} = \frac{58,5}{36,0}.$$

Из этих уравнений находим

$$280 = 26,5 \cdot k + y$$

и

$$720 = 73,5 \cdot k + 0,615y,$$

откуда

$$k = 9,58.$$

Следовательно, жидкая фаза (точка d_1) будет весить $9,58 \cdot 100 = 958$ г и состоять из $9,58 \cdot 26,5 + 9,58 \cdot 73,5 = 254$ г NaCl + 704 г H_2O .

Твердая фаза (точка c_1) будет весить $y + z = 26 + 16 = 42$ г.

(Если бы рис. 74 был большего размера, то количество раствора и кристаллогидрата можно было бы найти непосредственно из диаграммы. Обозначив через u вес кристаллогидрата, в соответствии с правилом рычага найдем $\frac{1000-u}{u} = \frac{m_1 c_1}{c_1 d_1}$.)

После того как весь ранее выпавший NaCl перейдет в $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, последний начнет выпадать из раствора. Жидкая фаза в момент достижения $t = -10$ будет содержать $24,5\%$ NaCl , а распределение веществ между жидкой и твердой фазами выразится уравнениями

$$280 \text{ г } \text{NaCl} = k' \cdot 24,5 \text{ г } \text{NaCl} + y' \text{ г } \text{NaCl},$$

$$720 \text{ г } \text{H}_2\text{O} = k' \cdot 75,5 \text{ г } \text{H}_2\text{O} + z' \text{ г } \text{H}_2\text{O},$$

а соотношение между компонентами в химическом соединении уравнением

$$\frac{\text{NaCl}}{2\text{H}_2\text{O}} = \frac{y'}{z'} = \frac{58,5}{36,0}.$$

Из этих уравнений находим

$$k' = 9,07, \quad y' = 58 \text{ г} \quad \text{и} \quad z' = 75 \text{ г}.$$

Следовательно, при $t = -10$ останется 907 г рассола (222 г NaCl и 685 г H_2O), а количество выпавшего кристаллогидрата составит 93 г.

Очевидно

$$\frac{907}{93} = \frac{s_2 m_2}{m_2 l_2}.$$

Пример 4. Какое количество воды надо прибавить к смеси, состоящей из 100 г насыщенного при $t = 21$ раствора и 500 г твердого кристаллогидрата $\text{LiClO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, для того чтобы получить разбавленный 30% -ный раствор?

Решение. В твердой фазе находится

$$500 \cdot \frac{M_{\text{LiClO}_3}}{M_{\text{LiClO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}} = 500 \cdot \frac{90,4}{108,4} = 417 \text{ г } \text{LiClO}_3$$

и

$$500 - 417 = 83 \text{ г } \text{H}_2\text{O}.$$

Жидкая фаза состоит (см. рис. 76, точка K) из 81 г LiClO_3 и 19 г H_2O .

Следовательно, смесь содержит $417 + 81 = 498$ г LiClO_3 (83%) и $83 + 19 = 102$ г H_2O (17%).

По правилу рычага

$$\frac{100 + 500}{x} = \frac{30}{83 - 30},$$

откуда

$$x = \frac{53 \cdot 600}{30} = 1060 \text{ г} = 1,06 \text{ кг } \text{H}_2\text{O}.$$

Равновесие раствор — газ

Если растворенное вещество нелетуче, т. е. в равновесии с раствором находятся пары чистого растворителя, то в уравнении (IX, 1) индекс i относится к первому компоненту, а числитель правой части уравнения будет равен теплоте конденсации пара в раствор. Расчленив эту величину на теплоту конденсации пара в чистый растворитель и теплоту взаимодействия в растворе и принимая во внимание, что второе слагаемое по абсолютной величине меньше первого, приходим к выводу, что $(\bar{H}_1 - H_1) < 0$, т. е. $(\partial N_1 / \partial T) < 0$, а поэтому $(\partial T / \partial N_2) > 0$. Следовательно, температура кипения раствора нелетучего вещества больше температуры кипения чистого растворителя. Этот вывод непосредственно следует из принципа смещения равновесия: введение в равновесную однокомпонентную систему жидкость — пар нелетучего вещества приводит к уменьшению концентрации растворителя в жидкой фазе, что вызывает стремление паров к конденсации (так как это увеличивает концентрацию растворителя, уменьшенную введением второго компонента); для восстановления нарушенного равновесия необходимо повышение температуры. Следует иметь в виду, что энтальпия растворителя, находящегося в равновесии с раствором (H_1), в общем случае отличается от энтальпии паров над чистым растворителем, так как разностью давлений этих паров и изменением энтальпии при изотермическом сжатии можно пренебречь лишь тогда, когда пар по своим свойствам близок к идеальному газу.

В случае, когда растворитель нелетуч, т. е. в равновесии с раствором находится газ, растворенный в жидкости (или в твердом теле), в уравнении (IX, 1) $i = 2$ и числитель правой части будет равен теплоте конденсации газа. Последняя величина отрицательна, что показывает на уменьшение растворимости газа с температурой. Это справедливо не для любого температурного интервала: изобара $N_2 = \varphi(T)$ может иметь минимум, что связано с переменной знака $(\Delta H_{\text{конд}})_2$ (положение температурного минимума зависит от давления, влияние которого невелико). Наличие минимума на изобаре растворимости обусловлено тем, что выше критической температуры растворителя оба компонента могут смешиваться в любых отношениях, т. е. по мере приближения к критической точке должен наблюдаться рост растворимости. Поэтому в тех случаях, когда растворимость уменьшается с температурой, минимум растворимости следует искать при более высокой температуре. Следовательно, существование минимума на изобарах $N_2 - T$ есть общее явление и не связано со специфическими свойствами растворителя и растворенного вещества.

Взаимосвязь между температурой и составом идеального раствора определяется по уравнению (IX, 2). Для $i = 1$ числитель правой части уравнения равен теплоте конденсации растворителя, для $i = 2$ — теплоте конденсации растворенного вещества.

Для расчета в бесконечно разбавленном растворе служит уравнение

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N_2}\right)_P = -\frac{R(T_{\text{кип.}})_1^2}{(\Delta H_{\text{испл.}})_1}, \quad (\text{IX}, 6)$$

аналогичное уравнению (IX, 5). Различие заключается в том, что правая часть уравнения (XI, 6) положительна ($\Delta H_{\text{испл.}} < 0$), т. е. температура кипения раствора нелетучего вещества больше температуры кипения растворителя. Константа пропорциональности называется *эбуллиоскопической постоянной*.

2. ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ДАВЛЕНИЕМ И КОНЦЕНТРАЦИЕЙ

Допустим, что при равновесии между раствором и чистым компонентом давление изотермически изменяется на dP ; тогда за счет изменения концентрации раствора вновь устанавливается равновесие. Это значит, что

$$\left(\frac{\partial Z_i}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial \bar{Z}_i}{\partial P}\right)_{T, N_i} dP + \left(\frac{\partial \bar{Z}_i}{\partial N_i}\right)_{P, T} dN_i$$

или в соответствии с уравнениями $(\partial Z/\partial P)_T = V$ (V, 25) и $(\partial \bar{Z}_i/\partial P)_{T, N} = \bar{V}_i$ (VIII, 6)

$$V_i dP = \bar{V}_i dP + \left(\frac{\partial \bar{Z}_i}{\partial N_i}\right)_{P, T} dN_i.$$

После преобразования получим

$$\left(\frac{\partial N_i}{\partial P}\right)_{T, \text{равн.}} = \frac{V_i - \bar{V}_i}{(\partial \bar{Z}_i/\partial N_i)_{P, T}}. \quad (\text{IX}, 7)$$

Уравнение (IX, 7) можно непосредственно найти из уравнения (VIII, 21)* которое в данном случае ($T = \text{const}$, $N'_i = 1$) примет вид

$$\left. \begin{aligned} (V_1 - \bar{V}_1) dP + N_2 \frac{\partial^2 Z}{\partial N_2^2} dN_2 &= 0, \\ (V_2 - \bar{V}_2) dP - N_2 \frac{\partial^2 Z}{\partial N_2^2} dN_2 &= 0, \end{aligned} \right\}$$

откуда, в соответствии с уравнением (VIII, 20), вытекает уравнение (IX, 7). Последнее, как и уравнение (IX, 1), не находит практического применения, так как в общем случае зависимость $\bar{Z}_i$ от N_i неизвестна.

В соответствии с принципом смещения равновесия характер зависимости N_i от P определяется знаком величины $V_i - \bar{V}_i$, которая в свою очередь зависит от свойств чистого компонента, сжимаемости растворителя, природы и концентрации раствора.

Равновесие раствор — твердый компонент

Если представить величину $V_i - \bar{V}_i$ в виде

$$(V_i^{(ж)} - \bar{V}_i) - (V_i^{(ж)} - V_i^r),$$

где $V_i^{(ж)}$ — объем переохлажденного чистого компонента, то становится очевидным, что знак $\partial N_i / \partial P$ определяется знаком $V_i^{(ж)} - \bar{V}_i$, так как величина $V_i^{(ж)} - \bar{V}_i$, как правило, незначительна. Большинство веществ при плавлении расширяется; поэтому обычно $V_i^{(ж)} > V_i^r$, т. е. растворимость с давлением возрастает; при этом несмотря на большую сжимаемость жидкости по сравнению с твердым телом, изменение знака $V_i^{(ж)} - V_i^r$ не наступает даже при высоких давлениях. Но если процесс растворения сопровождается незначительным увеличением объема, то на кривой $N_i = \varphi(P)$ может появиться максимум.

Вообще растворимость твердых тел в жидкостях мало зависит от давления, и числитель уравнения (IX, 7) для них не велик. Для того чтобы добиться значительного увеличения растворимости, надо растворение производить под очень большим давлением. Так, например, при изменении давления на 1000 атм наблюдается повышение растворимости в воде: CaCO_3 — на 75%, Ca(OH)_2 — на 44%, CaSO_4 — на 77% и т. д.

Для идеального раствора общее уравнение (IX, 7) в соответствии с уравнением $(\partial \bar{Z}_i / \partial N_i)_{P, T} = RT / N_i$ (VIII, 44) переходит в

$$\left(\frac{\partial \ln N_i}{\partial P} \right)_T = \frac{V_i^r - V_i^{(ж)}}{RT}. \quad (\text{IX}, 8)$$

Хотя в идеальном растворе $\bar{V}_i = V_i$ (VIII, 38), т. е. процесс образования раствора не сопровождается изменением объема, это не означает, что растворимость не зависит от давления, так как парциальный мольный объем растворенного вещества равен его мольному объему не в твердом, а в переохлажденном состоянии.

Для расчетов по уравнению (IX, 8) в сравнительно широком интервале давлений считают $\Delta V \approx \text{const}$ и в качестве нижнего предела интегрирования принимают растворимость при $P = 1$.

Равновесие раствор — газ

При записи разности $V_2^r - \bar{V}_2$ в виде

$$(V_2^{(ж)} - \bar{V}_2) - (V_2^{(ж)} - V_2^r)$$

становится очевидным, что знак левой части уравнения (IX, 7) определяется знаком $V_2^{(ж)} - \bar{V}_2$. При обычных давлениях эта разность отрицательна и по абсолютной величине очень велика; поэтому повышение

давления сопровождается значительным увеличением растворимости газа. С ростом давления величина ΔV будет уменьшаться и относительное увеличение растворимости будет понижаться. При высоких давлениях, когда объемы V_2^r и $\bar{V}_2$ становятся соизмеримыми, на изотерме $N_2 = \varphi(P)$ может появиться максимум (см. ниже), положение которого в соответствии с уравнением (IX, 7) будет определяться условием

$$\bar{V}_2 = V_2^r$$

(при больших давлениях необходимо учитывать влияние давления и на $\bar{V}_2$).

Растворимость газов в жидкостях под давлением. Если раствор является идеальным при всех концентрациях и если температура, при которой происходит растворение газа, лежит выше его критической температуры, то величина давления насыщенного пара P_i^0 в уравнении $P_i = P_i^0 N_i$ (VIII, 45) утрачивает свой смысл и для вычисления растворимости приходится экстраполировать значения $P_i^0 = \varphi(T)$ в область температуры выше критической. Такая экстраполяция осуществляется по графику $\lg P = \varphi(T^{-1})$, и хотя она имеет условный характер, однако приводит к надежным результатам. На это указывает совпадение рассчитанных данных с экспериментально найденными в растворителях с более высокими критическими параметрами (следует, впрочем, отметить недостаточность опытного материала).

Уравнение $P_2 = KN_2$ (VIII, 51) даже при $P < 1$ для ряда газов (и газовых смесей) дает ошибку в 1—3%, а при давлениях порядка нескольких десятков атмосфер приводит к весьма неточным результатам. Отклонения от уравнения (VIII, 51) обычно уменьшаются с нагреванием вследствие уменьшения способности газа вступать во взаимодействие с растворителем. Но для применения закона Генри в области высоких давлений одной замены давления летучестью еще недостаточно. Более того, при высоких давлениях уравнение (VIII, 51) дает лучшие результаты, чем уравнение $f_2 = KN_2$ (VIII, 50). Этот факт иллюстрируется рис. 77.

Проблема растворимости мало растворимого газа в жидкости под высоким давлением впервые была количественно решена в работах И. Р. Кричевского с сотрудниками [Б-13]. Было показано, что при истолковании экспериментальных данных обычно допускаются две ошибки. Первая заключается в том, что забывают о применимости закона Генри только к бесконечно разбавленным растворам.

В случае газовых смесей можно изменить концентрацию компонента, не изменяя давления, но для жидких и твердых растворов изменение N_2 непременно влечет за собой изменение P . До последнего времени считалось, что коэффициент Генри зависит только от температуры, поэтому и возникало естественное расхождение

между опытными данными и величинами, найденными из уравнения $P_2^r = \varphi(T) \cdot N_2^{\pi}$ или $f_2^r = \varphi(T) \cdot N_2^{\pi}$. Таким образом, второй ошибкой следует считать предположение о независимости коэффициента Генри от давления, так как это допущение при высоких давлениях несо-
стоятельно.

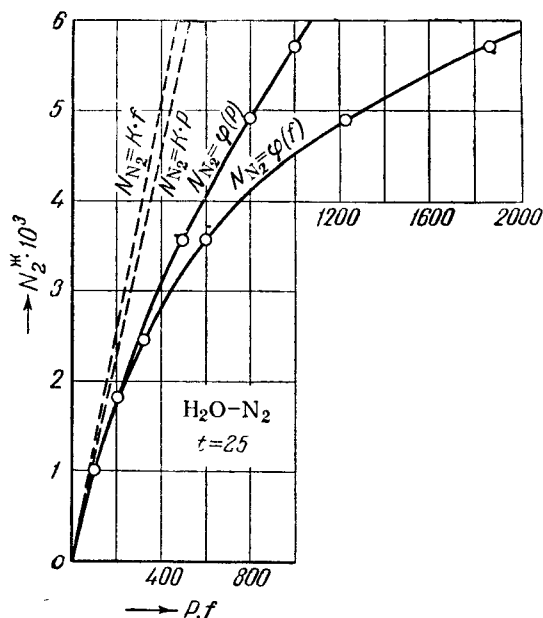


Рис. 77. Растворимость азота в воде под давлением.
Проверка уравнений (VIII, 50) и (VIII, 51).

Уравнение (VIII, 50) точно только при изобарном изменении концентрации. Если же давление меняется в значительных пределах, то это уравнение нужно применять в другой форме (см. ниже).

Пример 5. Найти растворимость метана при $P=1$ и $t=25$ в растворителе, с которым он образует идеальный раствор.

Решение. Так как $t=25$ соответствует температуре выше $(t_{кр.})_{CH_4}$ (см. табл. 10, стр. 208), то для вычисления экстраполируем экспериментальные данные по температурной зависимости давления насыщенного пара до

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{273.2 + 25} = 0,00335;$$

тогда получим фиктивное значение $P \approx 370$. Отсюда растворимость CH_4 в любом растворителе, когда парциальное давление метана над раствором равно 1 атм, будет, согласно уравнению (VIII, 51), $N_{CH_4}^{\pi} = \frac{1}{370} = 0,00276$, что соответствует экспериментальным данным (в ксилоле, например, $N_{CH_4}^{\pi} = 0,0026$, в гексане $N_{CH_4}^{\pi} = 0,0031$ и т. д.).

Растворимость чистого газа. Приняв при выводе уравнения (IX, 7) $\bar{V}_2 dP = RT d \ln f_2$ и воспользовавшись уравнением $\partial \bar{Z}_2 / \partial N_2 = RT / N_2$ (VIII, 44), получим

$$RT d \ln f_2 = \bar{V}_2 dP + RT d \ln N_2.$$

Полагая, что величина $\bar{V}_2$, которую назовем кажущимся парциальным мольным объемом при $N_2 = 0$ (смысл этого термина станет ясным из дальнейшего), не зависит от состава раствора и, считая $\bar{V}_2 \neq \varphi(P)$, интегрируем это уравнение в пределах от P_1^0 до общего давления P (и соответственно от 0 до N_2). Тогда, приняв во внимание уравнение (VIII, 50), получаем уравнение Кричевского — Казарновского (1935)

$$\ln \frac{f_2^r}{N_2^{\infty}} = \ln K' + \frac{\bar{V}_2 (P - P_1^0)}{RT}, \quad (\text{IX, 9})$$

где f_2^r и N_2^{∞} взяты при условии равновесия, т. е. при давлении P и температуре T , и K' является константой Генри при P_1^0 .

Растворитель обладает незначительным давлением пара. В этом случае f_2^r можно отождествить с летучестью чистого газа при давлении P и пренебречь величиной P_1^0 . Тогда уравнение (IX, 9) принимает вид

$$\ln \frac{(f_2^0)^r}{N_2^{\infty}} = \ln K' + \frac{\bar{V}_2 P}{RT}. \quad (\text{IX, 10})$$

Из уравнений (IX, 9) и (IX, 10) следует, что по значениям кажущегося парциального мольного объема газа в растворе, коэффициента Генри и летучести газа при данном давлении можно вычислить его растворимость. Наоборот, если известна зависимость $N_2^{\infty} = \varphi(P)$, то ве-

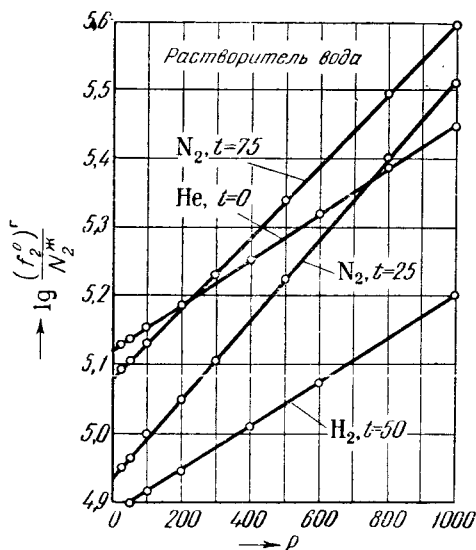


Рис. 78. Растворимость газов в воде под давлением. Проверка уравнений (IX, 10).

(См. пример 7).

личины K' и $\bar{V}_2$ могут быть найдены из графика $\ln \frac{(f_2^0)^r}{N_2^{\infty}} = \varphi(P)$ (рис. 78).

Рассмотрим случай растворимости газа в металле под давлением, если при растворении происходит диссоциация газов. Ввиду того что растворимость газа в металле незначительна, образующийся раствор можно считать

бесконечно разбавленным. Так как газовая фаза практически представляет чистый газ, то при равновесии $Z_{X_2} = 2\bar{Z}_X$. Тогда в соответствии с уравнением (IX, 10)

$$\ln \frac{V f_{X_2}^r}{N_{X_2}^r} = \ln K' + \frac{\bar{V}_X^r P}{RT}.$$

При сравнительно небольших давлениях и высоких температурах $f_{X_2}^r \approx P_{X_2}$, кроме того $\bar{V}_X^r \approx 0$; поэтому

$$N_{X_2}^r = K'' \sqrt{P},$$

т. е. растворимость газа в металле пропорциональна $\sqrt{P}$.

Учитывая при выводе уравнения (IX, 9) зависимость $\bar{Z}_2$ от P , мы тем самым учли зависимость коэффициента Генри от давления. Следовательно, основной ошибкой, препятствовавшей обоснованию растворимости газов под давлением, являлось предположение, что давление влияет на $\bar{Z}_2$ только через концентрацию газа. Пренебрежение непосредственным действием P на $\bar{Z}_2$ приводит к уравнению (VIII, 50), которое противоречит опытным данным и справедливо только в том случае, когда изменение концентрации происходит при $P = \text{const}$.

При низких давлениях, когда f_2^r является очень малой величиной и $PV/RT \approx 0$, выведенные уравнения переходят непосредственно в уравнение (VIII, 51). [Поэтому K' в уравнении (IX, 10) совпадает с K в уравнении (VIII, 51)]. Однако утверждать на основании этого, что закон Генри в форме уравнения (VIII, 51) справедлив до такого давления, не совсем правильно, ибо этим не вскрывается его сущность как закона, справедливого только для бесконечно разбавленных растворов. Поэтому исследование пределов применимости закона Генри должно состоять в определении соответствующей предельной концентрации раствора; установление же соответствующего этому пределу давления является уже задачей производной, преследующей исключительно цели практического удобства.

Так как растворение газа в жидкости при небольших давлениях пара является наиболее распространенным в практике случаем, то преимущественно следует пользоваться уравнением (IX, 10). Расчет растворимости по уравнению (IX, 10) дает хорошее совпадение с опытом, несмотря на то, что при его выводе из-за отсутствия достаточных экспериментальных данных не была учтена зависимость $\bar{V}_2$ от P .

Если давление очень велико, то зависимостью $\bar{V}_2$ от P пренебречь нельзя. Предсказать характер этой зависимости невозможно, однако самое ее существование обуславливает возможность появления максимума на кривой $N_2 - P$, что не следует из уравнений (VIII, 50) и (VIII, 51).

Отсюда и ошибочное мнение об обязательном непрерывном увеличении растворимости газа с ростом давления даже при высоких давлениях (при $T = \text{const}$).

При очень высоких давлениях изменения объемов газа и жидкости становятся соизмеримыми, и поэтому пренебрежение изменением объема жидкости недопустимо.

Так, например, если растворить 1 моль азота при $P = 1$ ($t = 25$) в очень большом количестве воды, то ее объем увеличится на $\bar{V}_2 = 40$, а объем газовой фазы уменьшится на $V_2 = 24\,400$; при $P = 1000$ $\bar{V}_2 \approx 40$ и $V_2 = 48,8$; если же $P = 6000$, то $\bar{V}_2 \approx 40$ и $V_2 = 28,8$. Таким образом, при $P = 1$ и $P = 1000$ растворимость растет с давлением, в случае же $P = 6000$, вопреки распространенной точке зрения, но в соответствии с принципом смещения равновесия (растворение сопровождается увеличением объема) она уменьшается. Максимум растворимости, приходящийся на то давление, при котором растворение не сопровождается изменением объема, не всегда находится в области сверхвысоких давлений. Например, растворимость азота в этиловом эфире при $t = 25$ достигает максимума при $P = 500\text{—}550$. Чем больше $\bar{V}_2$, тем при более низком давлении наблюдается этот максимум.

Пример 6. Как объяснить, что при высоких давлениях уравнение (VIII, 51) дает лучшее совпадение с опытом, чем уравнение (VIII, 50), если в изученных случаях $\bar{V}_2^* > 0$ и $f > P$.

Решение. При $\bar{V}_2^* > 0$ в связи с уравнением (IX, 10) растворимость газа оказывается меньшей, чем следовало бы ожидать, исходя из уравнения (VIII, 50). С другой стороны, так как летучесть больше давления, то растворимость газа с давлением должна возрастать быстрее, чем следует из уравнения (VIII, 51).

Пример 7. Проверить справедливость уравнения (IX, 10) на основании следующих экспериментальных данных по растворимости азота в воде при 25°C :

P	25	50	100	200	300	500	800	1000
$N_{N_2}^* \cdot 10^3$. .	0,280	0,542	1,015	1,812	2,455	3,558	4,909	5,720

Показать, что уравнение (VIII, 50) не удовлетворяет приведенным данным.

Решение. Летучесть азота при указанных давлениях определяем по рис. 31 (стр. 174).

Далее строим график $\lg \frac{f_{N_2}^F}{N_{N_2}^*} = \varphi(P)$ (рис. 78), по которому, в соответ-

ствии с уравнением (IX, 10), находим кажущийся парциальный мольный объем $\bar{V}_2^* = 2,303 RT \lg a = 32,8$ (парциальный мольный объем по экспериментальным данным оказался равным 40 мл). Коэффициент уравнения (IX, 10) $K' = 8,576 \cdot 10^4$ вместо значений $8,467 \cdot 10^4$ и $8,773 \cdot 10^4$, найденных по опытным данным при низких давлениях [Г-6, 5, 413]. Следовательно, расчетное уравнение для данного случая имеет вид

$$\lg \frac{f_{N_2}^F}{N_{N_2}^*} = 4,933 + 0,05813 P.$$

Если же обработать приведенные данные с помощью уравнения (VIII, 50), то получается график, изображенный на рис. 77 (стр. 285). На этот же чертеж нанесены данные, соответствующие уравнению (VIII, 51), которые дают относительно лучшее совпадение; однако оба уравнения при высоких давлениях совершенно не удовлетворяют экспериментальным данным.

Растворитель обладает большим давлением пара. Если газ растворяется в жидкости, обладающей большим давлением пара (сюда относятся растворы газов в жидком аммиаке, жидком воздухе и др., но многих органических растворителях, а также в воде при высокой температуре), то расчет следует производить по уравнению (IX, 9).

Следовательно, когда давление насыщенного пара растворителя становится значительным, пренебречь наличием его в газовой фазе нельзя, поэтому и f_2 нельзя отождествлять с летучестью чистого газа при данном давлении, т. е. нужно пользоваться значением летучести компонента газовой смеси. Все же, прежде чем переходить от уравнения менее точного к более точному, нужно выяснить, что в данных конкретных условиях больше — ошибка, связанная с применением уравнения (IX, 10), или же погрешность в определении растворимости газа.

Полагая, что газовая смесь является бесконечно разбавленным раствором, — допущение, достаточно точное при преобладающем содержании газа в смеси, — можно для вычисления летучести газа в паровой фазе f_2 воспользоваться правилом летучести (стр. 253). Тогда уравнение (IX, 9) примет вид

$$\ln \frac{f_2^0 N_2^r}{N_2^s} = \ln K' + \frac{\bar{V}_2^s (P_1 - P_1^0)}{RT}, \quad (\text{IX, 11})$$

где f_2^0 — летучесть чистого газа при давлении, равном общему давлению над раствором;

N_2^r — мольная доля газа в паровой фазе.

Уравнение (IX, 11) дает хорошее совпадение с опытом, о чем можно судить по данным, приведенным на рис. 79 (изотерма $t = 140$).

Оба уравнения, как (IX, 9), так и (IX, 11), переходят в уравнение (VIII, 50) и тогда, когда $\bar{V}_2^s = 0$, а не только при $P = P_1^0$,

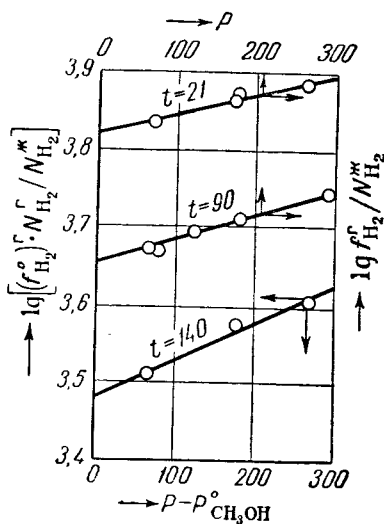


Рис. 79. Растворимость водорода в метаноле под давлением. Проверка уравнений (IX, 10) и (IX, 11).

(См. пример 8.)

однако второй член правой части надо учитывать даже в тех случаях, когда разность давлений $P - P_1^0$ относительно невелика (порядка десятка атмосфер).

Уравнение (IX, 11) в отличие от (IX, 9) перестает быть справедливым в том случае, когда общее давление приближается к давлению насыщенного пара растворителя, так как если нет значительного преобладания газа над паром растворителя, то уравнение (VIII, 50) приводит к большим ошибкам. Для этого случая И. Р. Кричевским было предложено уравнение (вывод его опускаем)

$$\frac{K'}{K''} = \frac{(V_1^r)^0 - (V_1^g)^0}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial N_2^g} \right)_{\text{равн., } T} + 1, \quad (\text{IX, 12})$$

где K' и K'' — коэффициенты Геири для газа в жидкой и газовой фазах; $(V_1^r)^0$ и $(V_1^g)^0$ — молярные объемы растворителя в газообразном и жидком состояниях при давлении его насыщенного пара; $(\partial P / \partial N_2^g)_{\text{равн., } T}$ — производная от давления по молярной доле растворенного в жидкости газа при $N_2^g = 0$.

В заключение необходимо указать, что между опытными значениями $\bar{V}_2^g$ и значениями, вычисленными по уравнению (IX, 9), обнаружались большие расхождения: во всех исследованных случаях, кроме одного (раствор CH_4 в H_2O), истинные парциальные молярные объемы оказались больше вычисленных. Поэтому пришлось учесть зависимость $\bar{V}_2^g$ от N_2^g , которой при выводе уравнения (IX, 9) пренебрегали. Хотя найденное таким образом уравнение [И. Р. Кричевский и А. А. Ильинская (1945)] оказалось точным во всех отношениях, однако при определении растворимости газа под давлением вполне можно удовлетвориться уравнением (IX, 9) или (IX, 10), так как расчет растворимости по этим уравнениям дает хорошее совпадение с экспериментальными данными (см. рис. 78, стр. 286).

Теоретическому расчету растворимости и истинного значения парциального молярного объема посвящены работы М. Г. Гоникберга.

Пример 8. При исследовании растворимости водорода в метаноле были получены следующие результаты:

$$\begin{aligned} t = 21 & \begin{cases} P \dots\dots\dots 76 & 178 & 179 & 272 \\ \frac{\text{мл } \text{H}_2}{\text{г } \text{CH}_3\text{OH}} \dots\dots\dots 8,11 & 19,5 & 19,7 & 29,7 \end{cases} \\ t = 90 & \begin{cases} P \dots\dots\dots 71 & 74 & 134 & 186 & 300 \\ \frac{\text{мл } \text{H}_2}{\text{г } \text{CH}_3\text{OH}} \dots\dots\dots 11,1 & 11,7 & 20,6 & 29,2 & 46,5 \end{cases} \\ t = 140 & \begin{cases} P \dots\dots\dots 78 & 196 & 281 \\ \frac{\text{мл } \text{H}_2}{\text{г } \text{CH}_3\text{OH}} \dots\dots\dots 16,0 & 36,9 & 57,7 \end{cases} \end{aligned}$$

Ошибка измерений оценивается авторами работы в 1—3%. Вычислить на основании этих данных значения коэффициентов Генри и кажущиеся парциальные молярные объемы водорода в метанольном растворе.

Решение. Давления насыщенного пара CH_3OH при указанных температурах соответственно равны 0,157; 2,494 и 10,63 атм ([Г-6], 5, 370, 395). Если при 21 и 90° С применение уравнения (IX,10) вносит погрешность, не превышающую ошибок опыта, то при 140° С давление насыщенного пара метанола велико, и пренебречь наличием метанола в газовой фазе было бы ошибочным. Поэтому при температуре 140° С для расчета следует пользоваться уравнением (IX,11).

Вычислив при указанных условиях f_{H_2} и нанося на график против P значения $\lg \frac{f_{\text{H}_2}^\Gamma}{N_{\text{H}_2}^\pi}$ для 21 и 90° С и против $P - P^0$ значения $\lg \frac{(f_{\text{H}_2}^0)^\Gamma \cdot N_{\text{H}_2}^\Gamma}{N_{\text{H}_2}^\pi}$ для 140° С, получим прямые линии (рис. 79), из положения которых определяем величины K и $\bar{V}_{\text{H}_2}^\pi$:

t	21	90	140
K	6760	4410	2970
$\bar{V}_{\text{H}_2}^\pi$	12,1	26,0	40,5

Растворимость компонента газовой смеси. Принимая, как и раньше, что исследуемый раствор сохраняет свойства бесконечно разбавленных растворов, запишем условие равновесия для i -того компонента газовой смеси: $Z_i = \bar{Z}_i$.

Если допустить, что газы в растворе не взаимодействуют друг с другом, то парциальный молярный изобарный потенциал каждого компонента будет зависеть только от его концентрации и от общего давления над раствором. Поэтому остаются справедливыми уравнение (IX,9) и все последующие относящиеся к нему рассуждения. По этой же причине и в случае растворителя с небольшим давлением насыщенного пара, принимая $\bar{V}_i^\pi \neq \varphi(P)$, получим полуэмпирическое уравнение, аналогичное уравнению (IX,10):

$$\ln \frac{f_i^\Gamma}{N_i^\pi} = \ln K_i + \frac{\bar{V}_i^\pi P}{RT}, \quad (\text{IX, 13})$$

где f_i^Γ — летучесть компонента в газовой фазе;

N_i^π — молярная доля его в растворе;

P — общее давление.

Хотя можно принять, что $\bar{V}_i^\pi$ и K_i имеют те же значения, как и для чистого газа, но в общем случае (И. Р. Кричевский, А. А. Ильинская) кажущийся парциальный молярный объем при одновременной растворимости газов не совпадает с этой величиной для чистого газа.

Из уравнения (IX, 13) следует, что растворимость компонента газовой смеси (при $\bar{V}_i^\pi > 0$) меньше растворимости того же компонента, взятого в чистом виде, так как при одних и тех же летучестях чистого газа и газа в смеси давление последнего больше давления чистого газа.

Если летучесть газа в смеси может быть вычислена по правилу летучести, то в соответствии с уравнением (IX, 9) растворимость газа из смеси равна

$$N_i = (N_i^{\pi})^0 \cdot N_i^r, \quad (\text{IX}, 14)$$

где $(N_i^{\pi})^0$ — растворимость чистого газа;

N_i^r — его мольная доля в газовой смеси.

Если общее давление газовой смеси равно давлению чистого газа, то в соответствии с уравнениями (IX, 10) и (IX, 13)

$$\frac{(N_i^{\pi})^0}{N_i^{\pi}} = \frac{(f_i^r)^0}{f_i^r}, \quad (\text{IX}, 15)$$

где $(N_i^{\pi})^0$ и N_i^{π} — растворимость чистого газа и газа из смеси;

$(f_i^r)^0$ и f_i^r — соответствующие им летучести.

Если газовая смесь растворяется в жидкости с большим давлением насыщенного пара (сюда могут быть отнесены, в частности, растворы воды и окиси углерода в метаноле, азота и водорода в жидком аммиаке и т. д.), то расчет следует вести по уравнению, аналогичному уравнению (IX, 15).

При растворении смеси газов, как и в случае чистого газа, имеет место максимум растворимости. Он наблюдается при том давлении, при котором парциальный мольный объем данного компонента в газовой фазе становится равным его парциальному мольному объему в жидкой фазе.

Если растворенные вещества взаимодействуют друг с другом, то это означает, что

$$d\bar{Z}_i = \left(\frac{\partial \bar{Z}_i}{\partial P} \right)_{T, N} dP + \sum \left(\frac{\partial \bar{Z}_i}{\partial N_j^{\pi}} \right)_{P, T} dN_j,$$

т. е. парциальный мольный изобарный потенциал при постоянной температуре зависит не только от общего давления и концентрации данного газа, но и от концентрации других газов в жидкой фазе.

После интегрирования этого уравнения получим аналогичное (IX, 10) полуэмпирическое уравнение

$$\ln \frac{f_i^r}{N_i^{\pi}} = \ln K_i + \frac{\bar{V}_i^{\pi} P}{RT} + \frac{1}{RT} \left[\int_0^{N_2^{\pi}} \frac{\partial \bar{Z}_i}{\partial N_2^{\pi}} dN_2^{\pi} + \int_0^{N_3^{\pi}} \frac{\partial \bar{Z}_i}{\partial N_3^{\pi}} dN_3^{\pi} + \dots \right], \quad (\text{IX}, 16)$$

которое при отсутствии взаимодействия между газами в растворе переходит в уравнение (IX, 13).

Таким образом, различие между растворимостью газа из смеси и растворимостью чистого газа в общем случае обусловлено тремя факторами: 1) влиянием давления, 2) взаимным влиянием компонентов газовой смеси в газовой фазе и 3) взаимным влиянием растворенных компонентов в жидкой фазе. Два первых эффекта учитываются в уравнении (IX, 13), последний — уравнением (IX, 16). До последнего времени третьим эффектом всегда пренебрегали, что приводило в ряде случаев к ошибочным результатам.

К еще большим ошибкам может привести расчет растворимости при допущении, что растворимость газа из смеси равняется растворимости чистого газа при его парциальном давлении. Этот метод расчета дает неудовлетворительные результаты и может быть применен лишь при низких давлениях и в тех случаях, когда мольная доля данного компонента в газовой фазе близка к единице.

В общем, если растворение сопровождается увеличением объема жидкости, то при одинаковом парциальном давлении растворимость тем меньше, чем больше общее давление.

Пример 9. Газ, состоящий из 80% H_2 и 20% CO_2 , очищают от CO_2 с помощью воды при $t = 25$ и $P = 100$. Найти расход воды на 1000 m^3 водорода, если растворимость CO_2 и H_2 в H_2O из смеси при указанных условиях соответственно равна 10,8 и 1,20 m^3/m^3 воды. Принять, что вода насыщается углекислотой на 800%. Для сравнения сделать расчет, пользуясь законом Дальтона.

Экспериментальные данные по растворимости CO_2 и H_2 в H_2O при 25° С могут быть выражены с помощью уравнений:

$$V_{CO_2}^* = 0,755P - 0,0042P^2 \text{ нм}^3/m^3 \text{ } H_2O;$$

$$V_{H_2}^* = 0,0244 + 0,01712P - 0,05196P^2 \text{ нм}^3/m^3 \text{ воды.}$$

Решение. На 1000 m^3 необходимо поглотить

$$\frac{1000 \cdot 20}{80} = 250 \text{ } m^3 \text{ } CO_2$$

что соответствует расходу воды

$$\frac{250}{10,8 \cdot 0,8} = 28,9 \text{ } m^3.$$

С этим количеством воды теряется водорода максимум

$$28,9 \cdot 1,20 = 34,7 \text{ } m^3, \text{ или } \frac{34,7 \cdot 100}{1000} = 3,47\%.$$

Сделаем тот же расчет в предположении, что растворимость газа из смеси равна растворимости чистого газа при его парциальном давлении. Из приведенного в условии расчета уравнения получаем, что при $P_{CO_2} = 0,20 \times 100 = 20$ объем растворенной углекислоты равен 13,42 m^3/m^3 H_2O , что соответствует расходу воды в $\frac{250}{13,42 \cdot 0,8} = 23,3 \text{ } m^3$. Аналогично для водорода находим растворимость, равную 1,38 m^3/m^3 H_2O , что соответствует потере H_2 в $23,3 \cdot 1,38 = 32,2 \text{ } m^3$, или $\frac{32,2 \cdot 100}{1000} = 3,22\%$. Как видно из результатов, этот метод расчета дает ошибку в расходе воды более 19%. При этом следует учесть, что погрешность несколько преуменьшена, так как ошибки в значениях расхода воды и растворимости противоположны по знаку и частично компенсируют одна другую.

Пример 10. Какой важный для производственных целей вывод можно сделать на основании результатов предыдущего расчета?

Решение. Из результатов видно, что при проведении промывки под высоким давлением расход воды сокращается в меньшей степени, чем следовало бы предположить. Это связано с тем, что вычисление растворимости газов из газовых смесей по парциальным давлениям всегда дает преувеличенную растворимость (см. рис. 77 на стр. 285).

3. РАВНОВЕСИЕ ГАЗОВАЯ СМЕСЬ — ЧИСТЫЙ КОМПОНЕНТ

При рассмотрении влияния внешнего давления на давление насыщенного пара (стр. 227) упоминалось, что на практике приходится считаться с дополнительным эффектом — растворением паров конденсированной фазы в сжатом газе.

Рассмотрим закономерности, которым подчиняется равновесие между чистым веществом и паро-газовой смесью. Для упрощения анализа примем, что конденсированная фаза является чистым компонентом, а газовая фаза — бесконечно разбавленным раствором. Это допущение не только позволяет производить вычисления, но и в первом приближении отвечает действительности, так как инертный газ можно считать нерастворимым, а концентрация паров в сжатом газе сравнительно невелика. В этом случае в соответствии с уравнением (IX, 7) зависимость растворимости вещества в газе от давления выразится уравнением

$$\left(\frac{\partial \ln N_1^r}{\partial P}\right)_T = \frac{V_1 - \bar{V}_1^r}{RT}. \quad (\text{IX, 17})$$

Анализ этого уравнения приводит к следующим результатам. Изотерма $N_1^r = \varphi(P)$ начинается при $P = P_1^0$, когда $N_1^r = 1$. Далее она будет падать и при этом резко, так как при небольших давлениях $\bar{V}_1^r \gg V_1$. Последующее

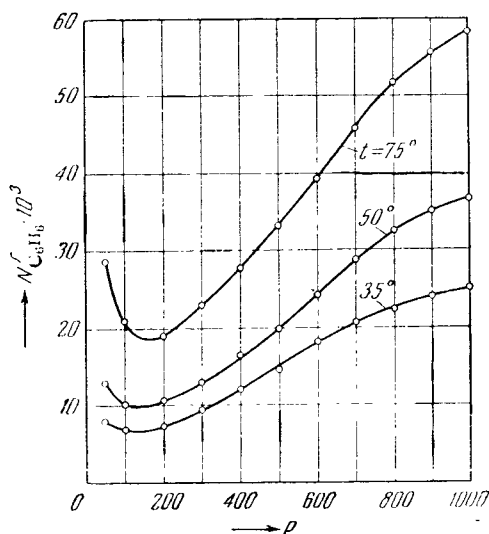


Рис. 80. Растворимость паров бензола в сжатом азоте.

увеличение давления вызовет замедление темпа падения растворимости, так как при практической неизменности V_1 величина $\bar{V}_1^r$ будет быстро уменьшаться. При том давлении, при котором $\bar{V}_1^r$ совпадает с V_1 , кривая пройдет через минимум. Минимум будет отвечать тем большее давление, чем меньше будет величина V_1 . Поэтому, например, для растворов паров воды в сжатом азоте или сжатом водороде минимум наступает при давлениях, намного превышающих $P = 1000$, в то время как для растворов органических жидкостей в сжатых газах это наблюдается при значительно меньших давлениях (например, для растворов CCl_4 (ж) в N_2 (г) минимум отвечает $P \approx 100$). Если же при малом значении V_1 минимум растворимости наступает при сравнительно небольших давлениях, то это означает, что переход вещества в газовую фазу

сопровождается сильным сжатием, когда величины $\bar{V}_1^r$ малы (например, для растворов H_2O (ж) в CO_2 (г) вследствие сильной электрострикции, вызываемой растворением). Дальнейшее повышение давления после прохождения минимума в конце концов приведет к увеличению $\bar{V}_1^r$, так как при больших давлениях начнут сказываться силы отталкивания. Поэтому кривая $N_2 = \varphi(P)$ постепенно будет приближаться к горизонтали.

Общий ход кривой растворимости представлен на рис. 80 на примере раствора паров бензола в сжатом азоте.

Интересные работы, посвященные теории растворимости веществ в сжатых газах, принадлежат И. Р. Кричевскому и его сотрудникам [Б-13]. Для

случая растворимости полярного вещества в неполярном газе И. Р. Кричевскому и Н. Е. Хазановой удалось установить приближенную полуэмпирическую закономерность. Наличие перегиба на восходящей ветви изотермы растворимости подтверждено в работе И. Р. Кричевского и Д. Ю. Гамбурга

4. ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ДИСПЕРСНОСТИ НА РАСТВОРИМОСТЬ

Подобно тому как уменьшение размера капель вызывает увеличение давления пара, так и уменьшение размеров кристаллов приводит к увеличению их растворимости. Если уподобить стремление молекул жидкости перейти в парообразную фазу стремлению молекул твердой фазы перейти в раствор, то можно воспользоваться уравнением (VII, 39), заменив в нем давления мольными долями. Тогда получим уравнение

$$\ln \frac{N'_2}{N_2} = \frac{2\sigma}{RTrd}, \quad (\text{IX, 18})$$

где N'_2 — растворимость мелких кристаллов;

N_2 — растворимость крупных кристаллов;

σ — поверхностное натяжение на границе раздела кристалл — раствор;

r — радиус мелких кристаллов;

d — плотность кристаллов.

Уравнение (IX, 18) дает лишь приближенную зависимость растворимости от степени дисперсности, так как оно не учитывает неоднородность разных участков поверхности и отвечает независимости σ от r ; кроме того, значения σ для твердых веществ недостаточно надежны.

Глава X

РАВНОВЕСИЕ РАСТВОР — РАСТВОР В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ

1. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР ДЛЯ ПОЛНОСТЬЮ СМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Идеальный раствор в жидкой фазе — смесь идеальных газов в паровой фазе

Паровую фазу можно считать смесью идеальных газов, если раствор находится под небольшим давлением, и в соответствии с законом Дальтона

$$P = P_1 + P_2$$

или

$$P_i = PN_i^r, \quad (X, 1)$$

где P — общее давление смеси, а P_i — парциальное давление соответствующего вещества.

Согласно уравнению (VIII, 45) парциальное давление компонента идеального раствора пропорционально его концентрации. Поэтому для каждой температуры зависимость парциального и общего давлений от состава раствора выражается прямыми линиями [см. рис. 81 (линии парциального давления нанесены только при $t = 36,1$)].

Сочетая уравнения (VIII, 45) и (X, 1), получим уравнение

$$P_i = P_i^0 N_i^{\text{ж}} = PN_i^r, \quad (X, 2)$$

с помощью которого, задавшись составом жидкой фазы, можно найти состав паровой фазы, если известны величины P_1^0 и P_2^0 (это показано на рис. 82, где воспроизведена одна из изотерм рис. 81 *).

Отношение

$$K_i = \frac{N_i^r}{N_i^{\text{ж}}} = \frac{P_i^0}{P}, \quad (X, 3)$$

характеризующее распределение данного вещества между паровой и жидкой фазами, называется *константой фазового равновесия* (константой распределения или равновесным отношением).

* Условимся, что кривые, выражающие состав пара, будут изображаться пунктиром.

Выразив различие в составе сосуществующих фаз при данных P и T с помощью уравнения

$$\frac{N_1^r}{N_2^r} = \frac{N_1^x}{N_2^x} \cdot \frac{P_1^0}{P_2^0}, \quad (\text{X}, 4)$$

убеждаемся в том, что если $P_1^0 > P_2^0$, то и $N_1^r > N_2^r$. Следовательно, пар относительно богаче тем веществом, прибавление которого к смеси повышает общее давление пара или при данном давлении снижает температуру кипения (первый закон Д. П. Коновалова).

Если известны зависимость давления пара от состава раствора при нескольких температурах и температуры кипения чистых жидкостей, то можно построить диаграмму, выражающую зависимость температуры кипения от состава раствора при постоянном давлении.

Такая диаграмма изображена на рис. 83. Она построена на основании данных рис. 81.

Кривая $a_1 a'_1 a'_2 \dots a_0$ является *кривой кипения*; под ней расположена область жидкости. Кривая $a_1 a''_1 a''_2 \dots a_0$ является *кривой конденсации*; над ней расположена область перегретого пара. Между обеими кривыми — область сосуществования жидкости и пара (мокрый пар). Состав равновесных фаз определяется пересечением данной изотермы с кривыми кипения и конденсации, а соотношение между этими фазами — по правилу рычага. Так, при нагревании жидкости состава l или при охлаждении пара состава φ до температуры t первоначально гомогенная

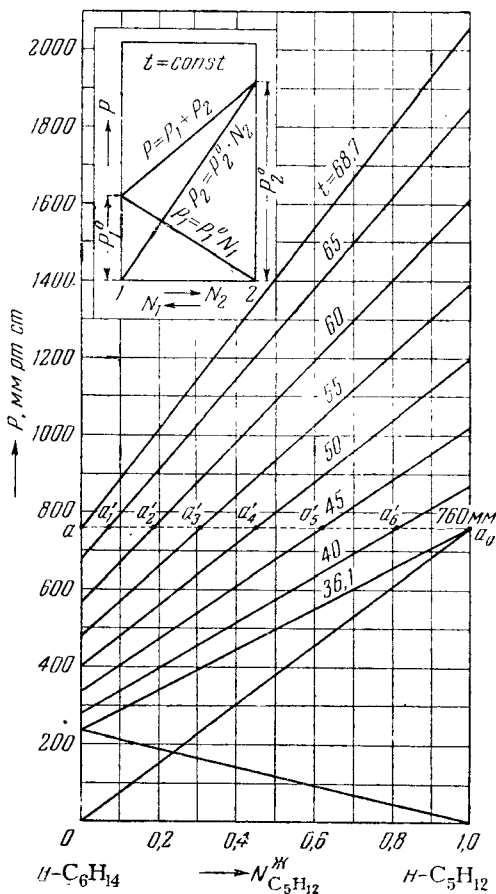


Рис. 81. Зависимость парциальных и общего давлений пара от состава идеального раствора (система гексан — пентан).

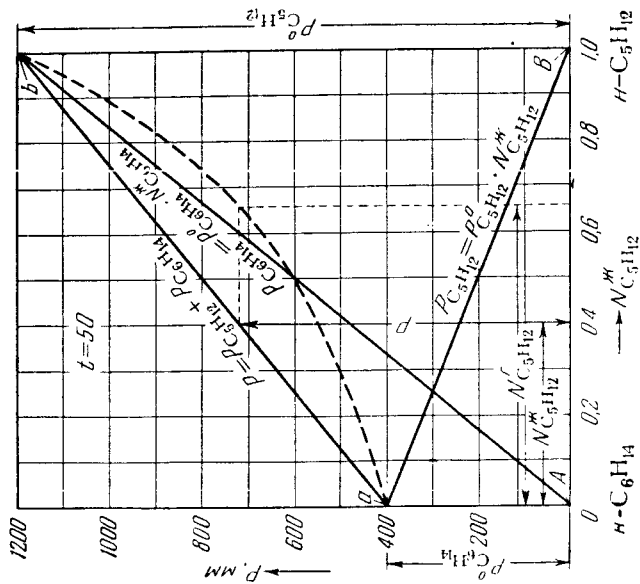


Рис. 82. Диаграмма давления — состав для идеального раствора и смеси идеальных газов:
Изотерма в системе гексан — пентан.

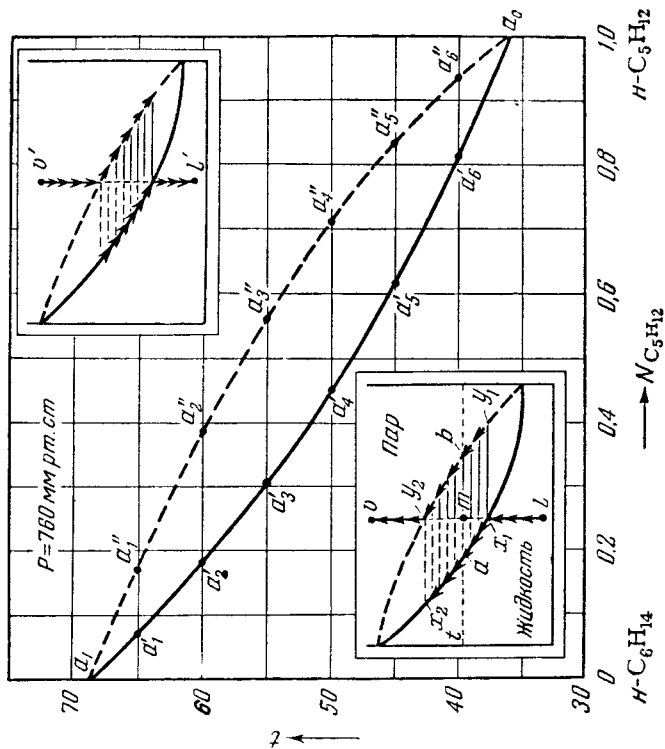


Рис. 83. Диаграмма температура — состав.
Изобара равновесия жидкость — пар в системе гексан — пентан.

система окажется гетерогенной (точка системы m); она распадается на жидкость (фазовая точка a) и пар (фазовая точка b) в отношении *

$$\frac{\text{количество жидкости}}{\text{количество пара}} = \frac{mb}{at}.$$

Результаты расчета представляют также в виде диаграммы состав пара — состав жидкости, причем обычно на осях откладывают содержание легколетучего компонента. Тогда получается кривая, соединяющая углы квадрата и отклоняющаяся вверх от диагонали **. Это отклонение тем меньше, чем меньше различие в летучести жидкостей; совпадение с диагональю является редким исключением (некоторые стереоизомеры, смесь этиленхлоргидрина с пропиленхлоргидрином).

Неидеальный раствор в жидкой фазе — смесь идеальных газов в паровой фазе

Системы, в которых зависимость парциального и общего давлений от состава выражается прямыми линиями, представляют тот предел, к которому в той или иной степени приближаются реальные растворы. Поэтому реальные растворы и соответствующие им графики удобно классифицировать по характеру отклонений от прямолинейной зависимости.

Если эти отклонения наблюдаются в сторону меньших значений, то говорят об *отрицательном* отклонении (рис. 84, стр. 300); если же экспериментальные данные оказываются выше вычисленных по уравнению (VIII, 45), то говорят о *положительном* отклонении давления пара (рис. 85, стр. 301).

К системам первого типа относятся растворы, состоящие из веществ, способных к взаимодействию. Такие растворы образуются с выделением теплоты (как правило, для них $\Delta V < 0$); вследствие

* Доказательство правила рычага: пусть 1 кг жидкости состава N_2 при нагревании распадается на $g^{\text{ж}}$ кг жидкости состава $N_2^{\text{ж}}$ (точка a) и $g^{\text{г}}$ кг пара состава $N_2^{\text{г}}$ (точка b). Тогда, очевидно

$$1 \cdot N_2 = g^{\text{ж}} N_2^{\text{ж}} + g^{\text{г}} N_2^{\text{г}} = g^{\text{ж}} N_2^{\text{ж}} + (1 - g^{\text{ж}}) N_2^{\text{г}},$$

откуда
$$g^{\text{ж}} = \frac{N_2 - N_2^{\text{г}}}{N_2^{\text{ж}} - N_2^{\text{г}}} \quad \text{и} \quad 1 - g^{\text{ж}} = g^{\text{г}} = \frac{N_2^{\text{ж}} - N_2}{N_2^{\text{ж}} - N_2^{\text{г}}}$$

или
$$\frac{g^{\text{ж}}}{g^{\text{г}}} = \frac{N_2 - N_2^{\text{г}}}{N_2^{\text{ж}} - N_2}.$$

Если представить прямую $N_2^{\text{ж}} - N_2^{\text{г}}$ (ab) в виде рычага первого рода с точкой опоры m , то равновесие будет существовать при условии, что массы $g^{\text{ж}}$ и $g^{\text{г}}$, укрепленные на концах рычага, удовлетворяют этому соотношению.

** Исключение составляют системы с азеотропными смесями (см. ниже), дающие пересечение с диагональю.

этого теплота парообразования вещества из раствора больше теплоты парообразования чистого вещества. Понижение давления пара данного вещества, вызываемое растворением другого вещества, оказывается больше происходящего при этом увеличения давления. В результате общее давление пара над раствором снижается.

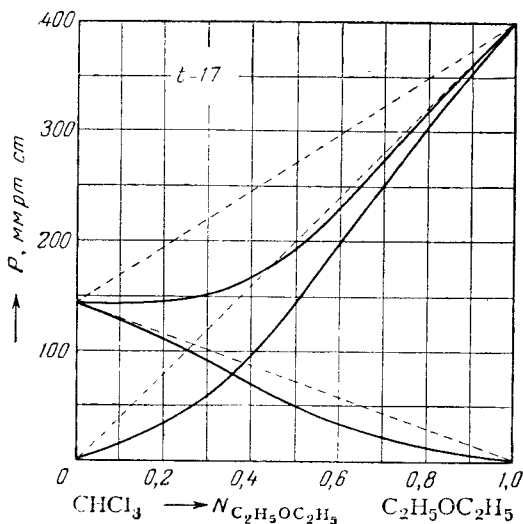


Рис. 84. Зависимость парциальных и общего давлений пара от состава. Неидеальный раствор (отрицательные отклонения от закона Рауля).

К системам второго типа относятся растворы образующиеся с поглощением теплоты (как правило, для них $\Delta V > 0$). Поэтому теплота парообразования веществ из раствора оказывается меньше теплоты парообразования чистого вещества. Следовательно, процесс парообразования облегчается, т. е. давление пара возрастает (увеличение давления преобладает над депрессией, вызванной растворением).

Азеотропные смеси. С увеличением отклонения от линейности прямолинейные отрезки на изотермах давление — состав сокращаются. При отрицательных отклонениях может появиться минимум (рис. 86), при положительных отклонениях — максимум (рис. 87). Чем больше разность значений P_1^0 и P_2^0 (или t_1^0 и t_2^0), тем большими должны быть отклонения для образования максимума или минимума. Минимум характерен для веществ, способных к диссоциации, максимум — для веществ, способных к ассоциации. В этих случаях давление пара целого ряда смесей различных составов выходит за пределы интервала от P_1^0 до P_2^0 .

Очевидно, минимуму на диаграмме давление — состав будет отвечать максимум на диаграмме температура — состав и, наоборот, максимуму на диаграмме давление — состав будет отвечать минимум на диаграмме температура — состав.

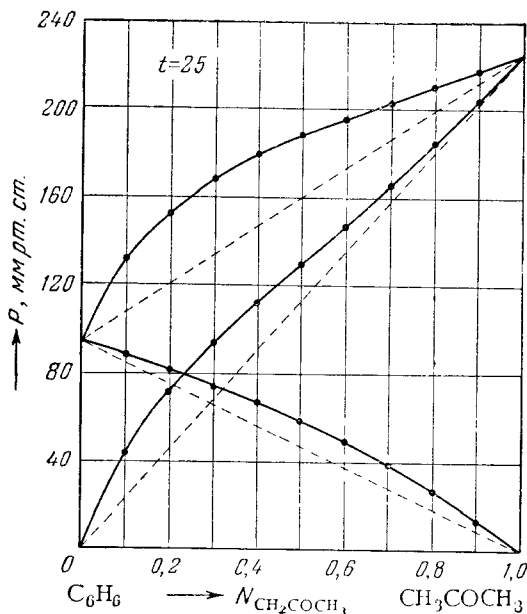


Рис. 85. Зависимость парциальных и общего давлений пара от состава. Неидеальный раствор (положительные отклонения от закона Рауля).

В точках экстремума давления пара (или температур кипения) составы жидкости и пара совпадают (второй закон Д. П. Коновалова (1881)).

Справедливость закона Коновалова можно доказать рассуждениями от обратного или же следующим путем.

Исключим из уравнений (VIII, 21) члены, содержащие dN_2'' ; для этого первое уравнение умножим на N_1'' , а второе на N_2'' . Сложив эти уравнения и учтя, что

$$N_1''N_2' - N_1'N_2'' = N_1''(1 - N_1') - N_1'(1 - N_1'') = N_1'' - N_1',$$

получим

$$[(\bar{S}_1' - \bar{S}_1'')N_1'' + (\bar{S}_2' - \bar{S}_2'')N_2'']dT + [(\bar{V}_1'' - \bar{V}_1')N_1'' + (\bar{V}_2'' - \bar{V}_2')N_2'']dP + (N_2'' - N_1')\frac{\partial^2 Z'}{\partial N_2'^2}dN_2'' = 0. \quad (\text{X}, 5)$$

Так как в точках экстремума

$$(\partial T / \partial N_2')_P = 0 \quad (\text{на изобаре температура кипения — состав})$$

$$(\partial P / \partial N_2')_T = 0 \quad (\text{на изотерме давление — состав})$$

и множители, стоящие перед dT и dP , не обращаются в бесконечность, а $\partial^2 Z' / \partial N_2'^2 = 0$, то, разделив обе части уравнения (X, 5) на dN_2' , найдем,

что экстремумы на кривых $P = \varphi(N_2')$ и $T = \varphi(N_2')$ отвечают условию

$$N_1'' = N_1' \quad \text{и} \quad N_2'' = N_2'.$$

Определив значения $\partial^2 P / \partial N_2'^2$ и $\partial^2 T / \partial N_2'^2$, легко убедиться в том, что вторые производные имеют противоположные знаки, т. е. максимуму на кривой $P = \varphi(N_2')$ отвечает минимум на кривой $T = \varphi(N_2')$, и наоборот.

Таким образом, наличие экстремумов свидетельствует о тождестве состава фаз.

Смеси, у которых пар, находящийся в равновесии с жидкостью, обладает в данных условиях тем же составом, что и жидкая смесь, называются **азеотропными**. Эти смеси называют также **постоянно** (или **нераздельно**) **кипящими**, так как при перегонке образуется конденсат того же состава, что в данных условиях исключает разделение

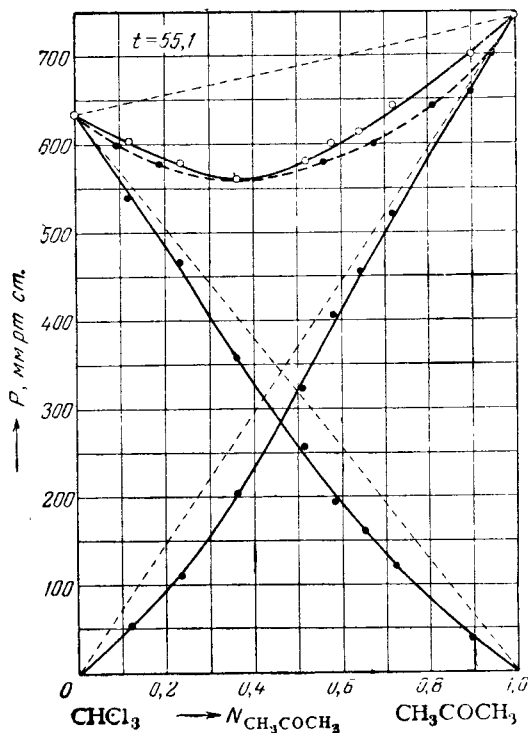


Рис. 86. Зависимость парциальных и общего давлений пара от состава. Неидеальный раствор (отрицательные отклонения от закона Рауля с минимумом давления пара).

смеси перегонкой. В точках экстремума по уравнению (V, 47) $f = 2 - 1 - 2 + 2 = 1$, а при $P = \text{const}$ (или $T = \text{const}$) $f_{\text{пол.}} = 0$.

Азеотропные смеси являются смесями с предельным отклонением от идеальности, еще обладающими полной взаимной растворимостью; небольшое дополнительное отклонение от идеальности приводит к появлению области взаимной нерастворимости (см. раздел 4).

На рис. 88 схематически изображены диаграммы всех рассмотренных типов растворов в координатах давление — состав, температура —

состав и состав жидкости — состав пара. Следует обратить внимание на то, что вторые и третьи диаграммы для первых трех типов растворов одинаковы.

В случае неидеальных растворов попрежнему соблюдается первый закон Д. П. Коновалова, хотя при наличии азеотропов прибавление более летучего компонента не всегда увеличивает давление пара над раствором.

Появление экстремума возможно не только в системах, компоненты которых обладают значительно отличающимися свойствами, но и в случае веществ, обладающих почти одинаковыми давлениями пара (точками кипения), когда небольшое отклонение от линейной зависимости приводит к появлению экстремума *. В подобных случаях экстремальная точка лежит в средней части диаграммы, в то время как при большой разности значений P_1^0 и P_2^0 (или t_1^0 и t_2^0) она сдвинута к краю диаграммы — в случае минимального давления пара в область избытка менее летучего компонента, а в случае максимального давления — в сторону более летучего компонента; этот сдвиг тем значительнее, чем больше разность P_1^0 и P_2^0 (или t_1^0 и t_2^0).

Координаты точек экстремума можно найти по уравнению В. А. Киреева

$$\frac{1}{N_2^{\text{эк}}} = \sqrt{\frac{\lg P_2^0 - \lg P_2}{\lg P_1^0 - \lg P_2}} - 1, \quad (\text{X}, 6)$$

которое, как правило, дает хорошее совпадение с опытом, если отклонения от линейной зависимости $P = \varphi(N_2^{\text{эк}})$ симметричны и максимум не плоский, т. е. система не расслаивается.

* Для смесей оптических антиподов, для которых $P_1^0 = P_2^0$, давление пара не зависит от состава и равно давлению пара над чистыми компонентами, т. е. линия $P-N$ является горизонталью.

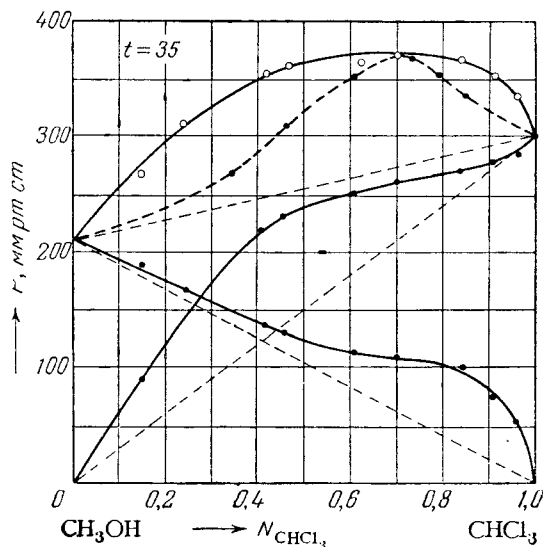


Рис. 87. Зависимость парциальных и общего давлений пара от состава. Неидеальный раствор (положительные отклонения от закона Рауля с максимумом давления пара).

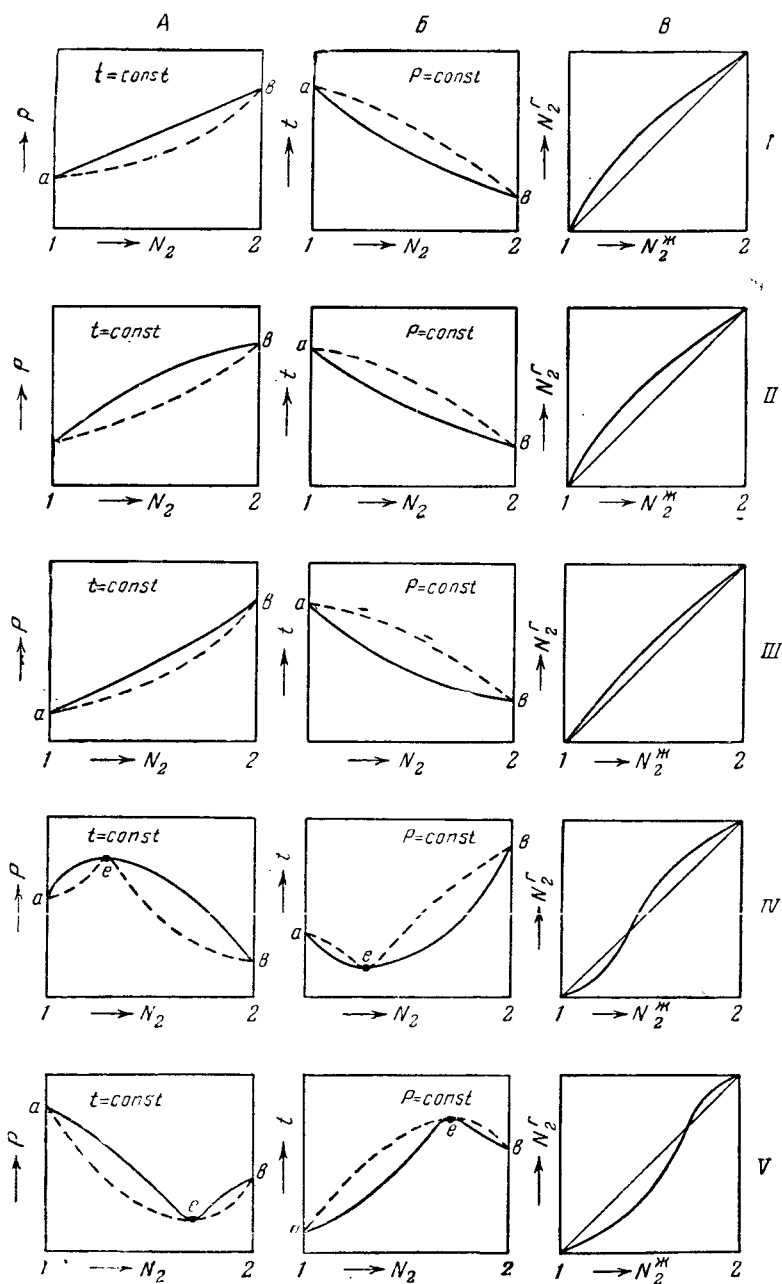


Рис. 88. Схематическое изображение разных типов диаграмм равновесия жидкость — пар.

Исследование азеотропных смесей представляет значительный практический интерес. В настоящее время только бинарных азеотропных смесей известно более 3,5 тысяч; к ним относятся смеси H_2O с HNO_3 , H_2O с HCl , H_2O с $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и другие, имеющие большое промышленное значение.

Давление пара. Для расчета давления пара над неидеальным раствором следует обратиться к уравнению $N_1 d\bar{G}_1 + N_2 d\bar{G}_2 + \dots + N_k d\bar{G}_k = 0$ (VIII, 17). Записав его для $\bar{G} = \bar{Z}$ и приняв во внимание, что при малых давлениях $f_i = P_i$, после сокращения на RT получим для бинарного раствора

$$N_1^{\pi} d \ln P_1 + N_2^{\pi} d \ln P_2 = 0 \quad \text{или} \quad \left(\frac{\partial \ln P_2}{\partial \ln P_1} \right)_T = - \frac{N_1^{\pi}}{N_2^{\pi}} = \frac{\partial \ln N_2^{\pi}}{\partial \ln N_1^{\pi}}. \quad (\text{X}, 7)$$

Уравнение (X, 7) позволяет по кривой зависимости парциального давления одного из компонентов от состава раствора построить кривую для второго компонента, если для него известна хотя бы одна точка на кривой. Расчеты по уравнению (X, 7) могут привести к неправильным выводам либо вследствие неточности отдельных данных (например, отсутствия соответствия между P_1 и P_2), либо вследствие отклонения от закона Дальтона (например, при ассоциации в парах), которое легко учитывается путем замены парциальных давлений летучестями компонентов.

При $N_1^{\pi} \rightarrow 1$ давление пара компонентов раствора определяется по уравнениям $P_1 = P_1^0 N_1^{\pi}$ (VIII, 45) и $P_2 = K_2 N_2^{\pi}$ (VIII, 51); при $N_2^{\pi} \rightarrow 1$ по уравнениям $P_2 = P_2^0 N_2^{\pi}$ (VIII, 45) и $P_1 = K_1 N_1^{\pi}$ (VIII, 51).

Для расчетов во всем интервале концентраций обычно пользуются следующим эмпирически найденным интегралом уравнения (X, 7)

$$\left. \begin{aligned} P_1 &= P_1^0 N_1^{\pi} e^{\frac{\alpha_2}{2} (1-N_1^{\pi})^2 + \frac{\alpha_3}{3} (1-N_1^{\pi})^3} \\ P_2 &= P_2^0 N_2^{\pi} e^{\frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2} (1-N_2^{\pi})^2 - \frac{\alpha_3}{3} (1-N_2^{\pi})^3} \end{aligned} \right\} \quad (\text{X}, 8)$$

который можно считать достаточно точным.

Если известны значения давления паров чистых компонентов P_1^0 и P_2^0 , то постоянные α_2 и α_3 могут быть вычислены либо на основании значений парциальных давлений P_1 и P_2 для одного состава (решением двух уравнений с двумя неизвестными), либо по уравнениям

$$\left. \begin{aligned} \frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} &= \ln \left[\left(\frac{\partial P}{\partial N_1^{\pi}} \right)_{N_1=0} + P_2^0 \right] - \ln P_1^0 \\ \frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{6} &= \ln \left[P_1^0 - \left(\frac{\partial P}{\partial N_1^{\pi}} \right)_{N_1=1} \right] - \ln P_2^0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{X}, 9)$$

на основании значений тангенсов наклонов касательных к кривой $P = \varphi(N)$ в точках $N_1 = 0$ и $N_2 = 1$.

Оба метода не свободны от недостатков, так как первый предполагает определение давления насыщенного пара, для чего необходим сложный по аппаратурному оформлению и по выполнению анализ паровой фазы, а второй требует графического дифференцирования, которое не всегда достаточно надежно в точке обрыва кривой.

Н. Д. Литвинов* предложил следующий способ. Расчет производится на основании двух значений P (при $N_1^{\text{ж}} = 0,95$ и $N_1^{\text{ж}} = 0,05^{**}$), причем если свойства смеси не очень сильно отклоняются от свойств идеальных растворов, то константы уравнения (X, 8) можно приближенно найти по уравнениям

$$\left. \begin{aligned} \frac{\alpha_3}{3} &= -\frac{4,606}{4(N_1^{\text{ж}})^3 - 3(N_1^{\text{ж}})^2} \lg \frac{(P_{N_1^{\text{ж}}} - N_1^{\text{ж}} P_1^0) P_1^0}{(P_{N_1^{\text{ж}}} - N_1^{\text{ж}} P_2^0) P_2^0} \\ \frac{\alpha_2}{2} &= \frac{2,303}{(N_1^{\text{ж}})^2} \lg \frac{P_{N_1^{\text{ж}}} - N_1^{\text{ж}} P_2^0}{N_1^{\text{ж}} P_1^0} N_1 \frac{\alpha_3}{3}, \end{aligned} \right\} \quad (\text{X}, 10)$$

в которых рекомендуется принять $N_1^{\text{ж}} = 0,95$ и $N_1^{\text{ж}} = 0,05$ (для более точных результатов — соответственно 0,99 и 0,01). Если же смесь значительно отличается от идеальной, то для расчета служит уравнение

$$\begin{aligned} P &= \frac{0,9P_1^0 - 0,9P_2^0 - P_{N_1^{\text{ж}}=0,95} - P_{N_1^{\text{ж}}=0,05}}{0,04275} (N_1^{\text{ж}})^3 + \\ &+ \frac{1,8P_2^0 - 0,9P_1^0 + 1,05P_{N_1^{\text{ж}}=0,95} - 1,95P_{N_1^{\text{ж}}=0,05}}{0,04275} (N_1^{\text{ж}})^2 + \\ &+ \frac{0,04275P_1^0 - 0,04275P_2^0 - 0,05P_{N_1^{\text{ж}}=0,95} + 0,95P_{N_1^{\text{ж}}=0,05}}{0,04275} N_1^{\text{ж}} + P_2^0, \quad (\text{X}, 11) \end{aligned}$$

из которого определяются производные $(\partial P / \partial N_1^{\text{ж}})_{N_1^{\text{ж}}=0}$ и $(\partial P / \partial N_1^{\text{ж}})_{N_1^{\text{ж}}=1}$, а затем по уравнению (X, 9) вычисляются константы α_2 и α_3 .

* Журн. физ. хим., 13, 119 (1939); 14, 562, 782 (1940).

** Если на кривой давления пара имеется экстремум, лежащий за пределами $N_1^{\text{ж}} = 0,05$ —0,95, то приводимые ниже уравнения (X, 10) и (X, 11) должны быть заменены другими.

Определив α_2 и α_3 , по уравнению (X, 8) вычисляют P_1 и P_2 , а затем $P_1 + P_2 = P$.

Независимо от того, каким образом найдено соотношение между давлением и составом раствора, состав пара определяется с помощью закона Дальтона.

Для расчета равновесия жидкость — пар можно воспользоваться также уравнением

$$\frac{N_1^r}{N_2^r} = \alpha \frac{N_1^x}{N_2^x}, \quad (\text{X, 12})$$

где α — эмпирическая константа, равная для идеальных растворов в соответствии с уравнением (X, 3) величине P_1^0/P_2^0 . При незначительных отклонениях от идеальности $\alpha \approx \text{const}$ (как для изобар, так и для изотерм). Уравнение (X, 12) удобно для обработки экспериментальных данных, если выразить $\alpha = \varphi(P)$.

2. РАЗДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ РАСТВОРА

Однократное испарение

Если жидкую смесь (точка l на рис. 83, стр. 298) подвергнуть изобарному нагреванию, то при достижении температуры кипения (точка x_1) появится первый пузырек пара (состава y_1), более богатый легколетучим компонентом, чем первоначально взятая жидкость. Вследствие этого жидкость обогатится высококипящим компонентом, что вызовет увеличение содержания высококипящего компонента в последующих порциях пара и повышение температуры кипения жидкости (исходная точка переместится вверх по кривой кипения). Рассматриваемый процесс происходит без отвода пара, т. е. при постоянном общем составе. Поэтому отношение количества пара к количеству жидкости будет непрерывно увеличиваться. Пар, образующийся из последней капельки жидкости, имеет состав, совпадающий с составом первоначально взятой жидкости (точка y_2); микроскопический остаток жидкости, переходящий в паровую фазу, имеет состав x_2 . Процесс однократного испарения, а также однократной конденсации, схематически показан на рис. 83 (соответственно $l - v$ и $v' - l'$). Плечи рычагов, соответствующие жидким фазам, изображены сплошными линиями, а паровым фазам — пунктирными. Из рис. 83 видно, каким образом меняется с температурой состав фаз и соотношение между ними (правило рычага). Рассмотренный процесс называется *однократным испарением (перегонкой в равновесии)*; он отличается простотой и особенно удобен в тех случаях, когда температуры кипения чистых веществ резко отличаются друг от друга или же когда требуется грубое разделение, т. е. лишь обогащение смеси одним из

компонентов. На практике обычно ограничиваются испарением части жидкости; так, если по достижении температуры t сконденсировать образовавшийся пар, то получится примерно 40% (от первоначального количества) смеси состава b .

Простая перегонка

Дифференциальной или *простой перегонкой* (постепенным испарением) называется перегонка в равновесии с жидкостью с оставлением только элементарных порций пара, т. е. процесс, при котором образующийся пар отводится и конденсируется.

Соотношение между весом и составом дистиллата и остатка при однократном и при постепенном испарении будет различным.

Ректификация

Дифференциальная перегонка и тем более перегонка в равновесии не могут дать полного разделения смеси. Правда, в первом случае можно получить почти чистый компонент, однако количество его будет

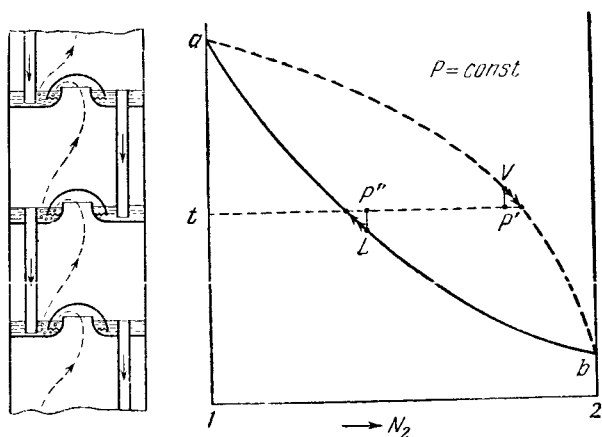


Рис. 89. Схема ректификационной колонны и принцип ее действия.

ничтожным. Тонкое разделение осуществляется путем *ректификации*, представляющей сочетание последовательных испарений и конденсаций (рис. 89). Этот процесс производится в ректификационных колоннах, схема действия которых показана на том же чертеже. Принцип процесса ректификации сводится к следующему. Если жидкость и пар состава L и V , поступающие на данную тарелку, не находятся

в равновесии, то между ними происходит тепло- и массообмен. Результатом этих процессов будет: 1) смещение состава пара и состава жидкости — в направлениях, указанных на рис. 89 стрелками; 2) охлаждение пара, приводящее к частичной его конденсации (точка P'), и нагревание жидкости, вызывающее частичное ее испарение (точка P''). Таким образом, восходящий поток пара, теряя в результате контакта с жидкостью высококипящий компонент и приобретая легкокипящий компонент, обогащается им; жидкость же, стекающая, по мере накопления ее на тарелках, по переливным трубкам вниз, постепенно обогащается высококипящим компонентом. При достаточном количестве тарелок, число которых рассчитывается на определенную полноту разделения, можно получить пар с минимальным содержанием труднолетучего компонента. При необходимости получения смеси определенного состава пар (жидкость) отбирается на определенной высоте колонны.

В насадочных колоннах составы жидкости и пара меняются непрерывно.

По мере перемещения кверху и к низу колонны (точки a и b) различие в свойствах жидкости и пара становится все более незначительным и осуществить идеально полное разделение подвергаемой ректификации жидкости не представляется возможным; для этого, очевидно, понадобилось бы бесконечно большое число тарелок или соответственно бесконечно большая высота насадки.

Если на кривой $t-N$ или $P-N$ имеется максимум или минимум, то независимо от исходного состава жидкости последняя нацело не разгоняется; могут быть получены лишь чистый компонент и постоянно кипящая (azeотропная) смесь. Прекращение процесса ректификации (или простой перегонки) в точках экстремума объясняется совпадением состава жидкости с составом пара при указанном соотношении компонентов, вследствие чего движущая сила разгонки — различие в составе фаз — становится равной нулю. Поэтому при равновесии азеотропная смесь испаряется как чистое вещество. В этом смысле можно представить рис. 88, IV и V как бы состоящим из двух диаграмм, подобных рис. 88, I—III: „компонент 1 — азеотропная смесь“ и „azeотропная смесь — компонент 2“.

Согласно первому закону М. С. Вревского при повышении температуры раствора заданного состава его пар обогащается тем компонентом, теплота испарения которого больше.

Если же компоненты образуют азеотропную смесь, то следует различать два случая: при наличии максимума на кривой давления пара с повышением температуры азеотропной смеси в ней возрастает концентрация компонента, обладающего большей теплотой испарения; при наличии минимума на кривой давления пара возрастает концентрация того компонента, у которого теплота испарения меньше. Это составляет содержание второго закона М. С. Вревского*.

* Везде речь идет о дифференциальных теплотах испарения,

Третий закон М. С. Вревского заключается в том, что с изменением температуры (или давления) состав пара и азеотропной смеси изменяются в одном и том же направлении в случае максимума давления пара, и в противоположных направлениях в случае минимума давления пара.

О степени влияния давления или температуры на состав азеотропной смеси можно судить по форме экстремума. Чем больше его острота, тем меньше изменение состава с изменением давления или температуры. Наоборот, при плоском экстремуме даже сравнительно небольшое изменение давления или температуры приводит к значительному изменению состава азеотропной смеси. То же относится и к системам, один из компонентов которых сильно ассоциирован, а другой неполярен, так как в этом случае стремление к расслоению становится значительным.

В количественной форме эти соображения были развиты М. С. Вревским, В. А. Киреевым, А. В. Сторонкиным и др.

Для разделения азеотропных смесей, кроме изменения давления и температуры, применяют введение в смесь третьего вещества. Здесь существенное значение приобретает химическая природа компонентов, так как добавление третьего вещества приводит к различному понижению давления пара компонентов смеси.

Несмотря на эффективность процесса ректификации (полное разделение, большие выходы, благоприятный тепловой баланс), практически она сопровождается многочисленными необратимыми явлениями. При расчете обычно прибегают к ряду упрощающих допущений (равновесие между жидкостью и паром на каждом уровне, однородность жидкости по составу на каждой тарелке, для разделения требуется минимальная работа, жидкость представляет идеальный раствор и т. д.).

Для определения действительного числа тарелок необходимо учитывать свойства компонентов, длительность соприкосновения жидкости с паром, высоту слоя жидкости на тарелке, расстояние между тарелками и их конструкцию, падение давления по высоте колонны, обусловленное потоком жидкости, потери теплоты через стенку колонны и т. д. Отклонения от идеального режима нетрудно предвидеть, но строгий количественный учет их невозможен, поэтому величины к. п. д. ректификационных колонн могут быть верными лишь приблизительно.

За последние 10—15 лет в связи с широким развитием промышленности моторного топлива внимание исследователей обращено к усовершенствованию методов лабораторной ректификации. Из многочисленных работ, посвященных влиянию различных факторов на эффективность и производительность лабораторных колонн, представляют интерес работы Б. А. Казанского и его сотрудников. Основные сведения по теории ректификации и описание современных высокоэффективных лабораторных колонок изложены в обзоре М. И. Розенгарта (Б-16).

3. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР ДЛЯ ПОЛНОСТЬЮ СМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

При высоком давлении компоненты раствора не подчиняются уравнению $P_i = P_i^0 N_i^{\pi}$ (VIII, 45); в то же время паровую фазу нельзя рассматривать как смесь идеальных газов, т. е. нельзя пользоваться уравнением $P_i = P \cdot N_i^r$ (VI, 14). Поэтому расчет равновесия по уравнению (X, 2) приводит к большим ошибкам. Однако результаты вычисления становятся удовлетворительными при замене давления летучестью.

Тогда вместо уравнения (X, 2) получаем уравнение

$$f_i = (f_i^{\pi})_P N_i^{\pi} = (f_i^r)_P N_i^r \quad \text{или} \quad \frac{N_i^r}{N_i^{\pi}} = \frac{(f_i^{\pi})_P^0}{(f_i^r)_P^0} = K_i = \varphi(P, T), \quad (X, 13)$$

откуда

$$N_1^{\pi} = \frac{1 - K_2}{K_1 - K_2} \quad \text{и} \quad N_2^{\pi} = \frac{1 - K_1}{K_2 - K_1}. \quad (X, 14)$$

В уравнении (X, 13) летучести чистого компонента в жидкой и паровой фазах взяты при температуре и давлении раствора (рис. 90). При не очень большом давлении летучесть чистого жидкого компонента под общим давлением можно заменить его летучестью при давлении насыщенного пара (при данной температуре). При значительной разности между P и P_i^0 необходим пересчет по уравнению (VIII, 41).

$$\ln \frac{(f_i^0)_P}{(f_i^0)_P^0} = \frac{1}{RT} \int_0^P V_i^0 dP.$$

Естественно, что уравнение (X, 13), так же как и уравнение (X, 2), применимо только к идеальным растворам; иными словами, уравнение (X, 13) не позволяет с большой точностью найти состав пара (жидкости) в случае значительного отклонения от аддитивности объемов. Для неидеальных растворов K_i будет зависеть не только от температуры и давления, но и от концентрации.

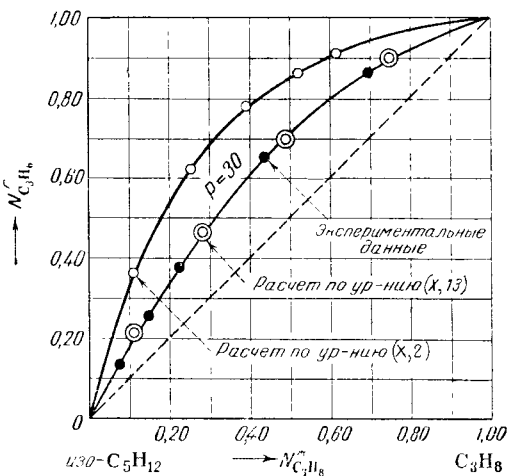


Рис. 90. Равновесные составы жидкости и пара при высоких давлениях в системе пропан — изопентан.

Проверка уравнений (X, 2) и (X, 13).
(См. пример 4.)

Расчет равновесия жидкость — пар чаще всего производят по коэффициентам распределения, которыми при многократных вычислениях для каких-либо конкретных систем обычно пользуются в виде графиков $K = \varphi(P, T)$. Номограмма на рис. 91 объединяет данные для ряда углеводородов.

Для определения состава одной из фаз (например, пара) по известному составу другой фазы вычисляют π и τ и определяют летучести чистых веществ в жидком состоянии при давлении, какое имел бы их насыщенный пар при температуре системы. Если давление в системе значительно отличается от давления насыщенного пара при данной температуре, то расчет уточняют по уравнению (VIII, 41). Затем вычисляют летучесть чистых компонентов в паровой фазе при температуре и общем давлении системы; наконец, по уравнению (X, 13) определяют состав пара. Если принятое давление достаточно близко к действительной величине, то сумма мольных долей компонентов в паровой фазе должна равняться единице. Если же $\sum N_i^T \neq 1$, то, задаваясь другим давлением пара, повторяют расчеты до тех пор, пока расхождение не будет укладываться в ошибки эксперимента. Практически эти вычисления приходится производить не более 3—4 раз.

Довольно часто приходится рассчитывать фазовое равновесие углеводородов и притом в очень широком интервале температур и давлений. Для таких расчетов были построены специальные графики, охватывающие и те области, в которых давления больше, а температуры меньше критических, т. е. устойчивой фазой является жидкость. В этой области летучесть можно найти лишь с помощью экспериментальных данных о распределении компонентов в жидкой и паровой фазах.

Подобный график изображен на рис. 92. Линии $\tau = \text{const}$ в указанной области отделены от области устойчивости газообразной фазы кривой ABC . Ниже этой кривой график построен по экспериментальным значениям констант распределения, причем отношение $(f_i^{\pi})_P^0 / T / (f_i^r)_P^0$, T заменено отношением $(f_i^{\pi})_P^0 / (f_i^r)_{\text{усл.}}^0$, где $(f_i^r)_{\text{усл.}}^0$ подбирается таким образом, чтобы при замене летучести жидкости под общим давлением ее летучестью при давлении насыщенного пара соотношение (X, 13) не изменилось.

Следовательно, рис. 92 особенно удобен, когда нужно определить летучесть жидкости при столь значительных давлениях, при которых уже надо учитывать изменение $(f_i^{\pi})_P^0$ с давлением, так как необходимость пользоваться уравнением (VIII, 41) отпадает.

На рис. 93 представлен график для непосредственного определения летучести жидких углеводородов при условии равновесия их с паром [В-6]. Этот график еще более упрощает вычисления, так как отпадает необходимость в определении значения давления пара и его экстраполяции выше критической температуры (если $T > T_{\text{кр.}}$).

Пример 1. Найти коэффициент распределения пропана при $t=75$ и общем давлении $P=10$.

Решение. С помощью данных, приведенных в табл. 10 (стр. 208), вычисляем $\tau = 0,94$ и $\pi = 0,24$. Далее по рис. 31 (стр. 174) находим $\gamma = 0,9$, откуда летучесть чистого парового пропана при $t = 75$ и $P = 10$ равна $(f_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{г}})^0 = 9$. Давление насыщенного пара пропана при $t = 75$ $P_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 = 28$ (рис. 47), что отвечает $\pi = 0,67$ ($\tau = 0,94$). Из рис. 31 $\gamma = 0,71$, что соответствует летучести

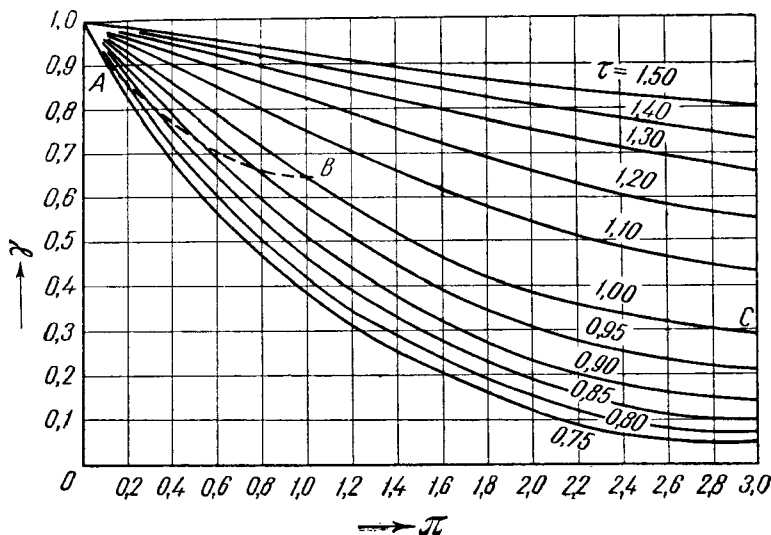


Рис. 92. Зависимость коэффициентов активности газообразных углеводородов от приведенных температуры и давления.

чистого пара и тем самым равновесного с ним жидкого пропана $(f_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{ж}})^0_{P_{\text{C}_3\text{H}_8}^0} = 28 \cdot 0,71 = 19,9$. Считая $V^{\text{ж}} = \text{const}$, производим пересчет последней величины на летучесть C_3H_8 (ж) при фактических условиях. Для этого воспользуемся уравнением (VIII, 41), которое в данном случае примет вид

$$\lg \frac{f_P}{19,9} = \frac{112,5(10 - 28)}{2,303 \cdot 82,06 \cdot 348,2} = -0,0308,$$

где $V_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{ж}} = 112,5$ ($\rho = 0,391$ г/мл) определен по рис. 52 (стр. 207). Расчет дает $f_{P_{\text{общ.}}} = 18,6$. Несмотря почти на трехкратную разницу между давлением пара пропана и общим давлением над раствором, $(f_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{ж}})^0_{P_{\text{C}_3\text{H}_8}^0}$ отличается от

$(f_{\text{C}_3\text{H}_8}^{\text{ж}})^0$ всего на 7%.

В соответствии с уравнением (X, 13) получаем

$$K = \frac{18,6}{9} \approx 2,1,$$

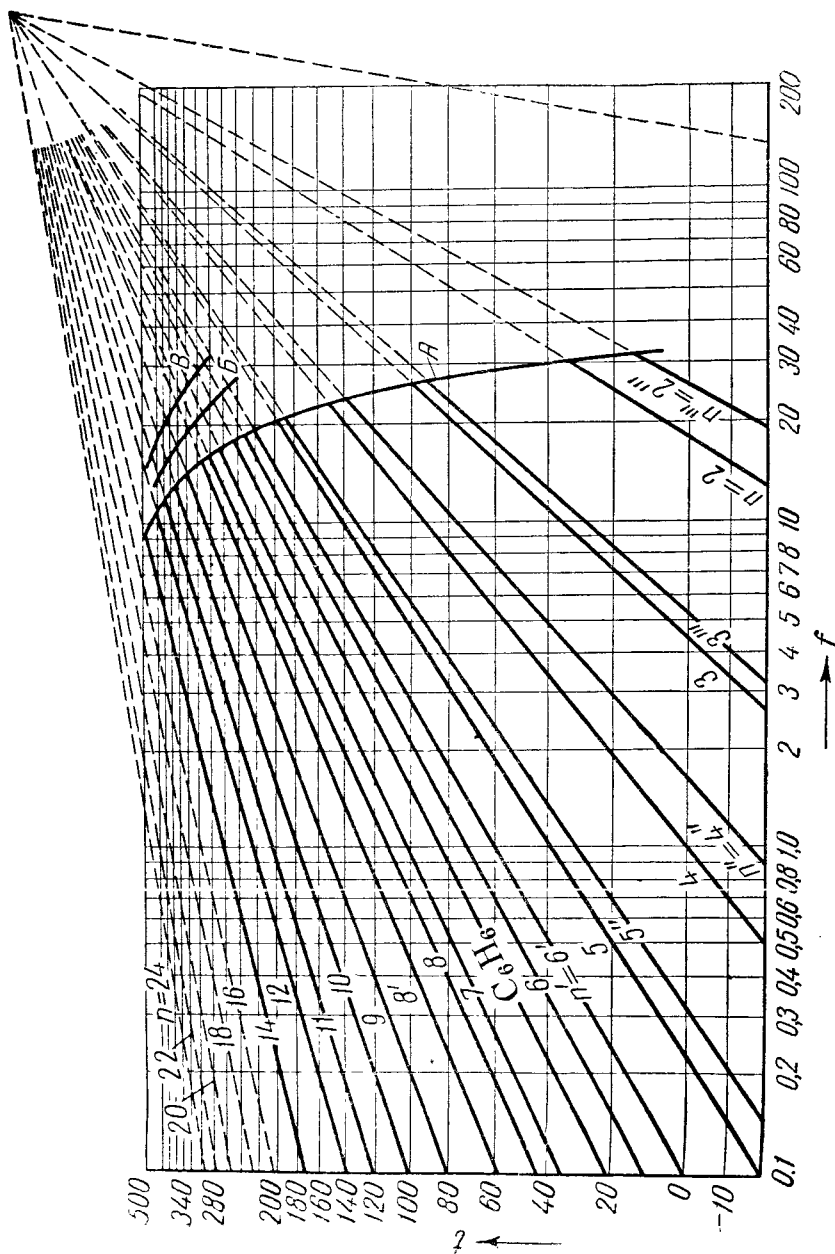


Рис. 93. Летучести жидких углеводородов: n — парaffины; n' — диэнопарафины; n'' — изопарафины; n''' — олефины. Цифры на прямых отмечено число атомов углерода. Кривые А, В, С объединяют критические точки — соответственно алканов, нафенов и ароматических соединений.

Этот результат означает, что для любого идеального раствора концентрация пропана в паровой фазе будет в два раза больше, чем в жидкости. Для раствора C_3H_8 — *изо*- C_5H_{12} опыт дает $K \approx 2,3$ [см. рис. 91 и 99 (стр. 322)].

Пример 2. На основании данных, приведенных на рис. 92, вычислить летучесть пропана при $t = 30$ и $P = 20$.

Решение. По значениям $\tau = 0,82$ и $\pi = 0,48$ находим по рис. 92 $\gamma = 0,68$ и $f = 13,6$.

Давление пара пропана по рис. 47 при $t = 30$ равно 11 атм, т. е. $\pi = 0,26$, и по рис. 31 (стр. 174) $\gamma = 0,85$ и $(f_{C_3H_8}^r)_{P_{C_3H_8}}^0 = 0,85 \cdot 11 = 9,3$. Следовательно,

$$0,68 = \frac{9,3}{f} \text{ и } f = 13,7.$$

Пример 3. С помощью данных, приведенных на рис. 92 и 93, вычислить константы распределения пропана и изопентана и состав равновесных фаз при $P = 30$ и $t = 125$.

Решение. По значениям критических параметров (табл. 10, стр. 208) вычисляем $\pi_{C_3H_8} = 0,71$; $\tau_{C_3H_8} = 1,08$; $\pi_{\text{изо-}C_5H_{12}} = 0,91$ и $\tau_{\text{изо-}C_5H_{12}} = 0,86$. По рис. 92 $(f^r/P)_{C_3H_8} = 0,81$ и $f_{C_3H_8}^r = 24,3$; $(f^r/P)_{\text{изо-}C_5H_{12}} = 0,51$ и $f_{\text{изо-}C_5H_{12}}^r = 15,3$. По рис. 93 $f_{C_3H_8}^{\text{ж}} = 36,5$ и $f_{\text{изо-}C_5H_{12}}^{\text{ж}} = 9,2$; следовательно

$$K_{C_3H_8} = \frac{36,5}{24,3} = 1,5 \text{ и } K_{\text{изо-}C_5H_{12}} = \frac{9,2}{15,3} = 0,6.$$

Затем по уравнению (X, 14) вычисляем

$$N_{C_3H_8}^{\text{ж}} = \frac{1 - 0,6}{1,5 - 0,6} = 0,445 \text{ и } N_{C_3H_8}^r = 1,5 \cdot 0,445 = 0,667.$$

Следовательно, жидкость состоит из 44,5% C_3H_8 и 55,5% *изо*- C_5H_{12} , а пар — из 66,7% C_3H_8 и 33,3% *изо*- C_5H_{12} .

Результаты расчета находятся в хорошем согласии с опытными данными, приведенными на рис. 90 (стр. 311), 94 (стр. 317), 98 (стр. 321) и 99 (стр. 322).

Пример 4. На основании приведенных на рис. 94 данных для $P = 30$: 1) построить диаграмму $N_{C_3H_8}^r = \varphi(N_{C_3H_8}^{\text{ж}})$ и 2) произвести расчет фазового равновесия по уравнениям (X, 13) и (X, 2) при $t = 100, 120, 140$ и 160 ; результаты расчета сопоставить с экспериментальными данными.

Решение. После построения графика $N_{C_3H_8}^r = \varphi(N_{C_3H_8}^{\text{ж}})$ (см. рис. 90, стр. 311) последовательно вычисляем константы распределения и по уравнению (X, 13) — состав (см. пример 1). Затем находим $P_{C_3H_8}^0$ (экстраполяцией) и $P_{\text{изо-}C_5H_{12}}^0$ и производим расчет по уравнению (X, 2). Расчет сведен в таблицу.

t	Эксперимент		$K_{C_3H_8}$	$K_{\text{изо-}C_5H_{12}}$	По уравнению (X, 13)		$P_{C_3H_8}^0$	$P_{\text{изо-}C_5H_{12}}^0$	По уравнению (X, 2)	
	$N_{C_3H_8}^{\text{ж}}$	$N_{C_3H_8}^r$			$N_{C_3H_8}^{\text{ж}}$	$N_{C_3H_8}^r$			$N_{C_3H_8}^{\text{ж}}$	$N_{C_3H_8}^r$
100	0,69	0,87	1,20	0,40	0,75	0,90	44	7,05	0,62	0,91
120	0,48	0,70	1,46	0,58	0,48	0,70	60	10,5	0,39	0,78
140	0,31	0,49	1,66	0,74	0,28	0,47	75	15,0	0,25	0,63
160	0,14	0,25	1,88	0,89	0,11	0,21	100	21,5	0,11	0,37

Результаты вычисления (см. также рис. 90) показывают, что в данных условиях уравнение (X, 13) дает хорошее совпадение с опытом, а уравнение (X, 2), даже если учесть ненадежность экстраполяции температурной зависимости давления пара пропана, приводит к мало удовлетворительным результатам.

Пример 5. Смесь, состоящую из 47% C_3H_8 , 8% *изо*- C_4H_{10} , 32% *н*- C_4H_{10} , 4% *изо*- C_5H_{12} и 9% *н*- C_5H_{12} , сжижают. Вычислить состав жидкой фазы и необходимое для конденсации давление, если $t = 93$.

Решение. Задавая общим давлением, по номограмме (см. рис. 91) вычисляем K_i , а затем по уравнению (X, 13) — состав жидкой фазы. Расчет повторяем до тех пор, пока принятое значение $P_{общ.}$ не будет удовлетворять условию $\sum N_i^{\pi} = 1$. Результаты расчета сведены в таблицу. Они указывают на то, что конденсация начнется при давлении, несколько большем 17 атм.

Компоненты	N_i^r	$P_{общ.} = 15$		$P_{общ.} = 17,5$		$P_{общ.} = 17$	
		K_i	N_i^{π}	K_i	N_i^{π}	K_i	N_i^{π}
Пропан . .	0,47	2,10	0,235	1,90	0,247	1,95	0,241
Изобутан . .	0,08	1,15	0,070	1,04	0,077	1,06	0,075
Бутан . . .	0,32	0,94	0,341	0,85	0,377	0,87	0,368
Изопентан . .	0,04	0,50	0,080	0,46	0,087	0,47	0,085
Пентан . .	0,09	0,43	0,209	0,388	0,232	0,395	0,228
			0,925		1,020		0,997

Критические явления

Равновесие жидкость — пар чаще всего изображают в виде изобар, так как процессы в рассматриваемых двухфазных системах протекают, как правило, при $P = \text{const}$. Каждому давлению, в соответствии с правилом фаз, отвечает определенная изобара. Вследствие сближения температур кипения компонентов раствора с повышением давления (см. например, рис. 46) различие в составе фаз по мере роста давления уменьшается; поэтому суживается и „линза“ (см. рис. 94).

Если давление превышает критическое давление компонента, обладающего меньшим значением $P_{кр.}$, то достигнуть равновесия между двумя фазами при любых концентрациях невозможно. В этом случае между „линзой“, отвечающей данному давлению (например, изобарой $P = 40$ на рис. 94), и соответствующей осью образуется промежуток.

При дальнейшем повышении давления (выше критического давления второго компонента) то же произойдет и в отношении второй оси ординат (изобара $P = 43$ на рис. 94).

Поведение системы в критической области для бинарных смесей значительно сложнее, чем для однокомпонентной системы, и заслуживает более детального рассмотрения,

Для бинарной системы данного состава существует определенная область P и T , в которой при изотермическом сжатии пара вслед за частичной конденсацией происходит превращение жидкости в пар.

Это превращение получило название *обратной (ретроградной) конденсации*. Подобное явление в известных условиях происходит и при изобарном процессе: жидкость, взятая в начале опыта, при

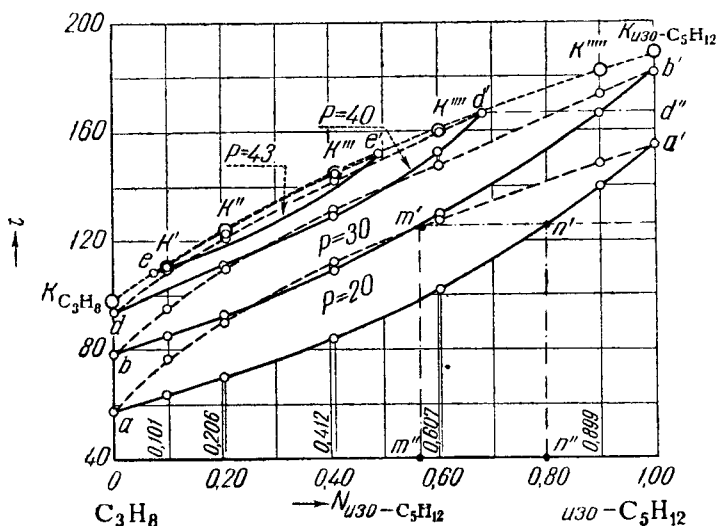


Рис. 94. Влияние давления на равновесие жидкость — пар.

Изобары температура—состав в системе пропан—изопентан.

нагревании частично испаряется, но, начиная с определенной температуры (различной для разных давлений), дальнейшее нагревание приводит к уменьшению количества пара; затем система вновь становится гомогенной, переходя целиком в жидкость.

Описанные процессы можно иллюстрировать графически. Кривая xKu на рис. 95, отвечающая смеси из 60,7% изопентана и 39,3% пропана, включает в себе область, содержащую две фазы; справа — вниз от ветви uK — пар, слева — вверх от ветви xK — жидкость. Кривая конденсации uK и кривая кипения xK смыкаются в *критической точке* K , в которой исчезает различие в свойствах обеих фаз.

Обратная конденсация и обратное испарение происходят лишь при пересечении гетерогенной области на участке, отмеченном на рис. 95 штриховкой (заштрихованный участок выше уровня критической точки K для удобства увеличен). Следовательно, если попадание в область, ограниченную кривой xKu , и выход из нее связаны с пересечением одной и той же кривой — либо Ku , либо Kx (про-

цессы ab и de), то происходит обратная конденсация (испарение). Если же процесс протекает при давлении и температуре ниже критических, т. е. отвечающих точке K (процессы fg и hl), то происходит обычная конденсация или обычное испарение.

Для чистых веществ в критической точке равновесие существует при $P_{\text{макс.}}$ и $T_{\text{макс.}}$ и свойства фаз при этом тождественны. В отношении

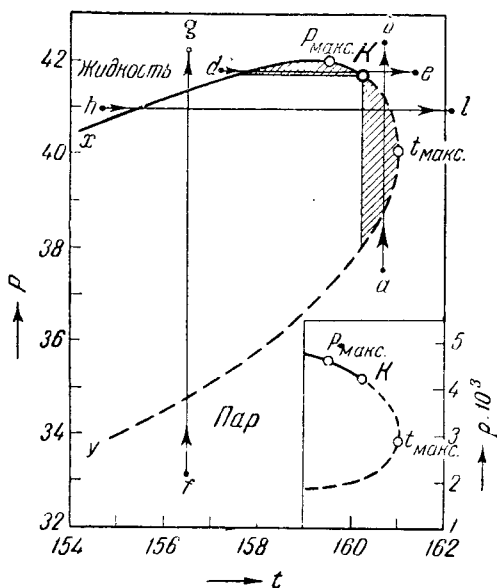


Рис. 95. Фазовая диаграмма давление — температура при постоянном составе в критической области.

Система пропан — нзопентан ($N_{C_3H_8}=0,393$).

бинарных систем, как видно из рис. 95, это не наблюдается (сравни также рис. 52, стр. 207, с чертежом в правом нижнем углу рис. 95). Поэтому жидкая фаза в бинарных системах может существовать и при $t > t_{\text{кр.}}$ и при $P > P_{\text{кр.}}$, а давление насыщенного пара может уменьшаться с температурой (участок $P_{\text{макс.}}$ K на рис. 95). В критической области первый закон Д. П. Коновалова и законы М. С. Вревского неприменимы.

Для каждого состава имеется своя „петля“ xKu , однако ширина ее меняется при переходе от одного состава к другому. Меняется также и положение критической точки: для смесей, богатых одним из компонентов, эта точка расположена вправо от $P_{\text{макс.}}$ или же ниже $t_{\text{макс.}}$; для других смесей она может переместиться

влево, пройдя для какого-либо состава через максимум. По мере перехода к системам, в которых один из компонентов преобладает, эта „петля“, перемещаясь в системе координат $P—T$, в соответствии с уменьшением различия в составе жидкой и парообразной фаз, сужается. Поэтому точки $P_{\text{макс.}}$ и $T_{\text{макс.}}$ сближаются, и в пределе, когда состав отвечает чистому веществу, все три точки ($P_{\text{макс.}}$, $T_{\text{макс.}}$ и K) сольются в одну, и петля превратится в кривую $P=\varphi(T)$ для чистого вещества.

Рис. 96, построенный на основании изучения фазовых равновесий в системе C_3H_8 — $изо-C_5H_{12}$, иллюстрирует сказанное.

Критическая кривая $K_{C_3H_8}—K'—K''—\dots—K_{изо-C_5H_{12}}$ (кривая точек складки) объединяет критические точки для смесей всех воз-

можных составов, начиная от чистого пропана (точка $K_{C_3H_8}$) и кончая чистым изопентаном (точка $K_{изо-C_5H_{12}}$). Петли отвечают пяти различным составам смесей (приведенная на рис. 95 кривая xKu является увеличенным изображением верхней части кривой равновесия для смеси $N_{изо-C_5H_{12}}^{\text{ж}} = 0,607$).

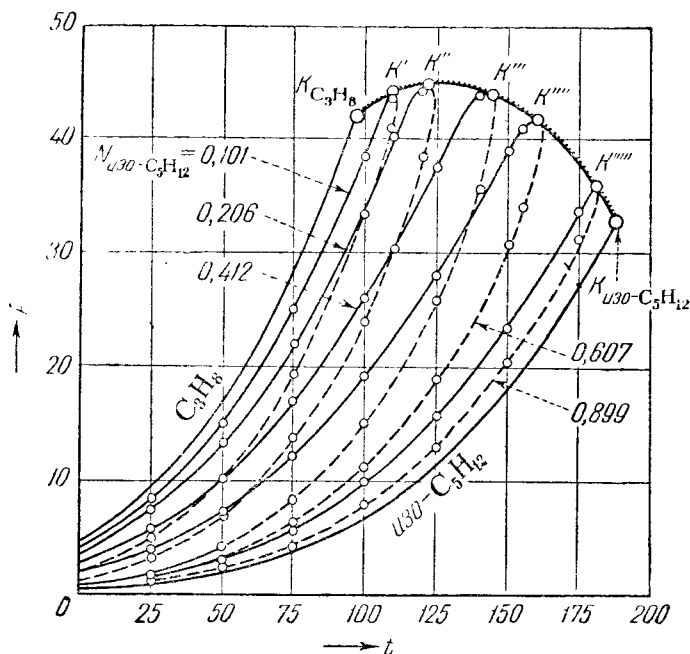


Рис. 96. Равновесие жидкость — пар в системе пропан — изопентан для смесей различного состава.

Если на основании данных рис. 96 построить пространственную диаграмму температура—давление—состав, дающую общую картину фазового равновесия, то получим чертеж, изображенный на рис. 97. На оси абсцисс отложена температура (кипения), на оси ординат давление (пара) и в направлении, перпендикулярном к плоскости $P-T$, — мольная доля $изо-C_5H_{12}$ (N_2). На передней плоскости координатного параллелепипеда (плоскость чистого пропана) изображена кривая $P_{C_3H_8}^0 = \varphi(t)$, обрывающаяся в критической точке C_3H_8 (точка K_1), а на задней (плоскость чистого $изо-C_5H_{12}$) — кривая зависимости давления насыщенного пара $изо-C_5H_{12}$ от температуры, оканчивающаяся в критической точке $изо-C_5H_{12}$ (точка K_2).

Обе критические точки связаны кривой точек складки, идущей от передней плоскости к задней, т. е. в глубину чертежа. Эта кривая объединяет критические точки для бинарных систем всех составов,

в том числе и тех смесей, для которых изучалось равновесие в данной системе (см. рис. 96).

Этим составам отвечает пять сечений, отмеченных на рис. 97 горизонтальной штриховкой. Проекция кривой $P_{C_3H_8}^0 = \varphi(t)$ и пяти сечений плоскостями постоянного состава на плоскость чистого *изо*- C_5H_{12} показаны на рис. 96.

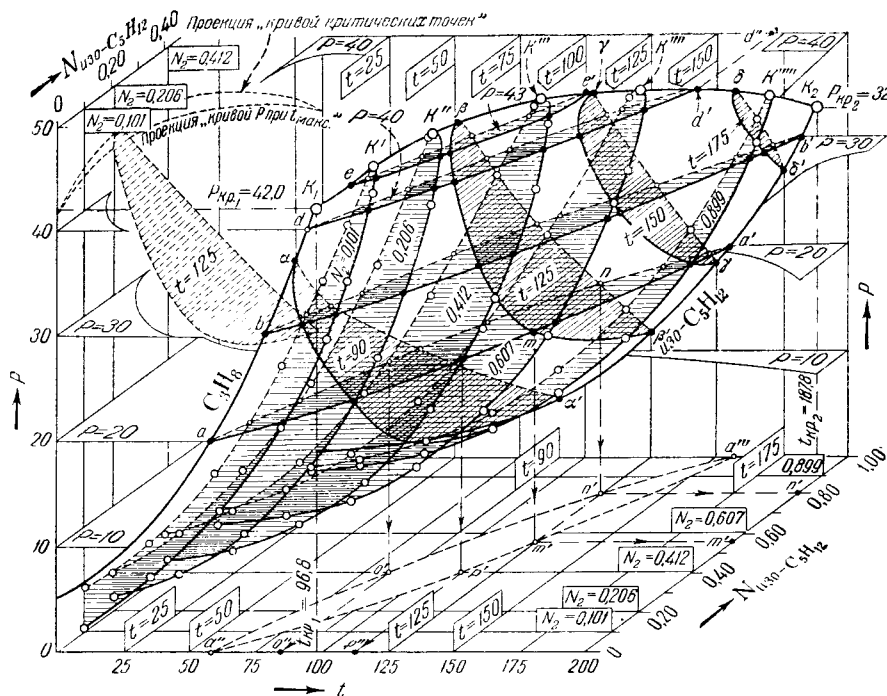


Рис. 97. Пространственная диаграмма равновесия жидкость — пар в системе пропан — изопентан (индекс „1“ относится к C_3H_8 , индекс „2“ к C_5H_{12}).

Указаны разрезы $P=\text{const}$ (см. рис. 94), $t=\text{const}$ (см. рис. 98) и $N=\text{const}$ (см. рис. 96).

На рис. 97 показаны также разрезы плоскостями $P=\text{const}$ ($P=20, 30, 40$ и 43), причем одна из изобар ($P=20$, плоскость aa') спроектирована на основании фигуры, т. е. на плоскость температура — состав.

Проекция изобар на горизонтальную плоскость была приведена ранее, на рис. 94, на котором показана также проекция кривой точек складки на плоскость $P=\text{const}$. При давлениях $P < (P_{\text{кр}}^0)_{C_3H_8}$ сечения дают линзы, подобные линзе $am'a'n'$ на рис. 94, т. е. упирающиеся в плоскости чистых C_3H_8 и *изо*- C_5H_{12} , ограничи-

вающие параллелепипед рис. 97. При давлениях между $(P_{кр.}^0)_{C_3H_8}$ и $(P_{кр.}^0)_{изо-C_5H_{12}}$ в сечениях получают плоскости, не достигающие до поверхности $изо-C_5H_{12}$ (для $P=40$, например, на расстояние $d'd''$; рис. 94 и 97). Это расстояние тем больше, чем выше давление. Наконец, при давлениях, превышающих $(P_{кр.}^0)_{изо-C_5H_{12}}$, изобарные плоскости не доходят до обеих ограничивающих плоскостей.

Изотермические разрезы ($t=90, 125, 150$ и 175 ; на рис. 97 они отмечены наклонной штриховкой) образуют сечения, перпендикулярные изобарам. Разрез $t=\text{const}$ при $t=90$ [$t < (t_{кр.}^0)_{C_3H_8}$] дает „линзу“,

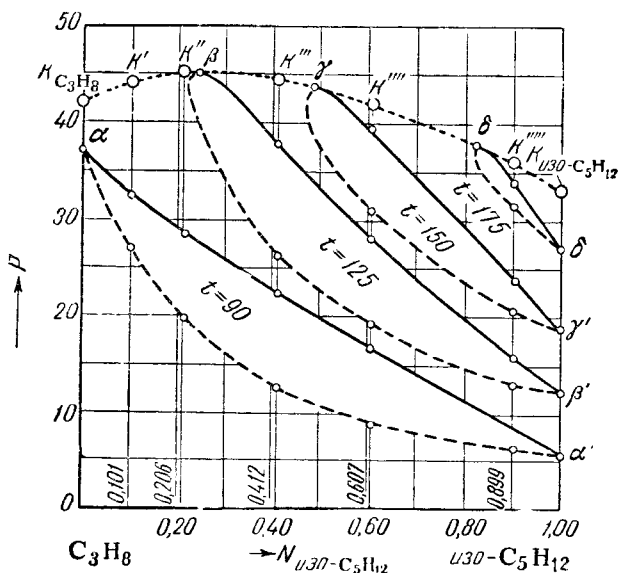


Рис. 98. Изотермы давление — состав для системы пропан — изопентан в критической области.

упирающуюся в обе плоскости (сечение $\alpha\alpha'$). Сечение $t=125$ уже не доходит до плоскости $N_{C_3H_8}=1$, ибо эта температура выше $(t_{кр.}^0)_{C_3H_8}$. Наконец, при $t=175$ интервал составов, отвечающий сосуществованию двух фаз, становится еще менее значительным. Проекция изотерм на плоскость $P-N$ представлена на рис. 98, на котором показана также проекция кривой точек максимального давления на плоскость $t=\text{const}$.

Любая вертикаль, отвечающая заданному общему составу, проведенная на графике $P-N$ через гетерогенную область, в соответствии с правилом рычага, будет делить изобару — изотерму на отрезки, пропорциональные количеству соответствующих фаз. Отсюда легко

найти давление, при котором, в случае обратной конденсации, процент жидкости будет максимальным.

Если бы мы изобразили изотермы для рассматриваемой системы в координатах $N_{C_3H_8}^r = \varphi(N_{C_3H_8}^x)$, то для температуры ниже $t_{кр.}$ обоих компонентов получилась бы обычная кривая, соединяющая углы диаграммы, но кривые, отвечающие изотермам $t > t_{кр.}$, в соответствии с рис. 97, не доходили бы до угла $N_{C_3H_8} = 1$.

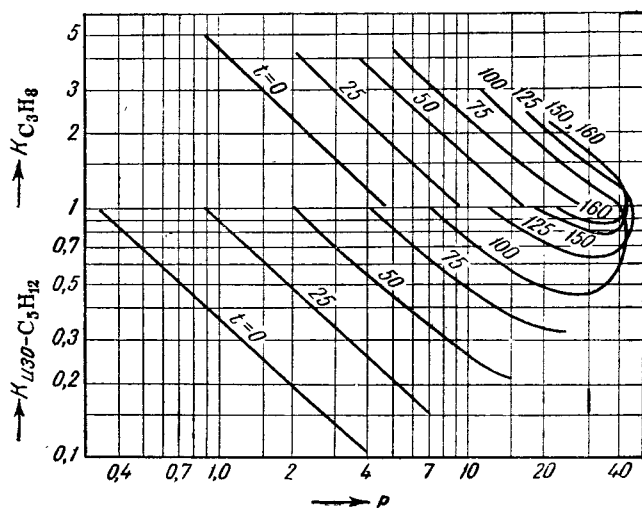


Рис. 99. Зависимость константы распределения от температуры и давления в системе пропан — изопентан.

Вид сечений $N = \text{const}$, $P = \text{const}$ и $T = \text{const}$ указывает на характер фигуры $P-T-N$ равновесия жидкость — пар в бинарной системе. Эта фигура (рис. 97) включает гетерогенную область, ограниченную двумя криволинейными плоскостями, одна из которых (ближайшая к нам и более округлая) характеризует изменение состава парообразной фазы с температурой и давлением, а другая, изображенная пунктиром, состав жидкой фазы. Эти поверхности смыкаются наверху фигуры, но не в самой верхней части ее, т. е. не по кривой $P_{\text{макс.}}$ и не по линии максимальных температур (см., например, рис. 95), а по критическим точкам. В масштабе приведенных чертежей температуры и особенно давления на критической кривой и на кривой точек максимального давления совпадают. Что касается кривой точек максимальных температур, то в рассматриваемом примере температуры на ней лишь немногим больше температур на кривой точек максимального давления (не более 3°C), а давления значительно меньше максимальных (до 2 атм.). Поэтому на соответствующих рисунках изображена только критическая кривая.

Фигура $P-T-N$ расширяется в средней своей части и суживается вверх; ребрами служат кривые $P=\varphi(t)$ для компонентов смеси.

На рис. 99 показана зависимость константы распределения C_3H_8 и *изо*- C_5H_{12} от P и T . Точки пересечения изотермических петель при высоких температурах горизонталями $K=1$ отвечают критическим давлениям смеси, а при низких температурах — давлению насыщенного пара данного компонента. Рост K с P объясняется обратной конденсацией.

Рассмотренный случай не является единственным. Так, если максимальное давление смеси совпадает с критическим давлением одного из компонентов (например, смесь N_2-O_2), то прерывность в равновесии жидкость — пар (а это и является характерным признаком, отличающим бинарную систему от чистого вещества) наблюдается только на одном конце фигуры $P-T-N$, т. е. для смесей, богатых одним из компонентов. В случае же наличия экстремума прерывность будет в средней части диаграммы. Известны также системы, характеризующиеся наличием температурного максимума и минимума на критической кривой.

Следует указать, что когда в системе осуществимо равновесие газ — газ (см. раздел 5), разделение смеси становится возможным, так как при достижении очень высоких давлений (выше $P_{кр.}$) не исключено попадание в область „петли“, подобной изображенным на рис. 104 (стр. 329).

Пример 6. С помощью рис. 97 найти коэффициенты распределения пропана и *изо*-пентана при $t=125$ и $P=20$.

Решение. Проектируя линию пересечения изотермической плоскости ($t=125$) изобарной плоскостью $P=20$ (линия mn) на плоскость $t-N$ (см. также рис. 94, линия $m'n'$), получаем $N_{\text{изо-}C_3H_8}^{\pi}=0,80$ и $N_{\text{изо-}C_5H_{12}}^{\pi}=0,56$, откуда

$$K_{\text{изо-}C_3H_8} = \frac{0,56}{0,8} = 0,7 \quad \text{и} \quad K_{C_3H_8} = \frac{0,44}{0,2} = 2,2.$$

Критические температуры и давления

Критические температуры смеси различных углеводородов могут быть подсчитаны по правилу аддитивности Страуса (1880) — Павлевского (1882)

$$T_{кр.} = \frac{g_1 (T_{кр.})_1 + g_2 (T_{кр.})_2}{100}, \quad (X, 15)$$

где g_1 и g_2 — весовые проценты компонентов смеси. Определение состава в процентах дает лучшее совпадение с опытом, чем в моль-

ных долей, хотя результаты, как правило, несколько превышают экспериментальные)*.

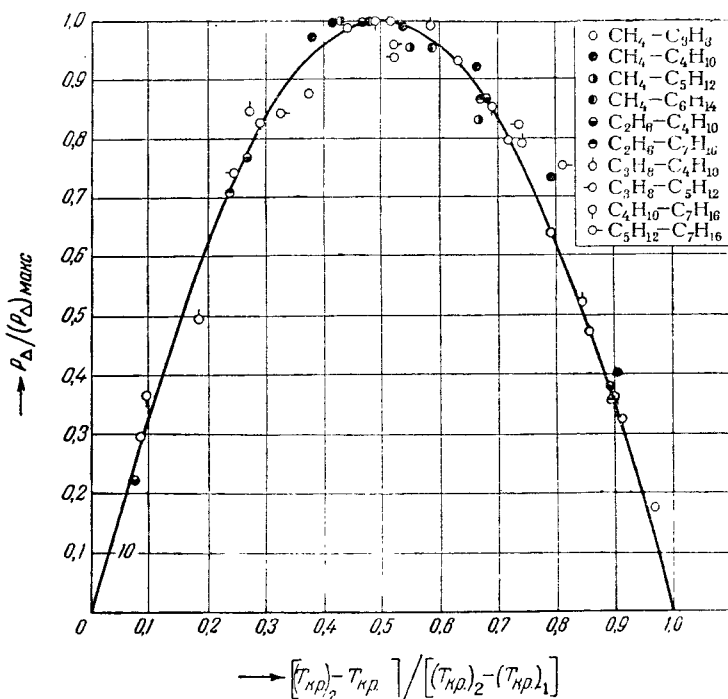


Рис. 100. Критические температуры и давления в бинарных смесях углеводородов.

Для априорного определения $P_{кр.}$ любых веществ еще не найдено удовлетворительного метода.

Очевидно

$$P_{кр.} = (P_{кр.})_2 + \frac{g_1}{100} [(P_{кр.})_1 - (P_2)_{кр.}] + P_{\Delta} \quad (\text{X}, 16)$$

или

$$P_{кр.} = (P_{кр.})_2 + \frac{(T_{кр.})_2 - T_{кр.}}{(T_{кр.})_2 - (T_{кр.})_1} [(P_{кр.})_1 - (P_{кр.})_2] + P_{\Delta}, \quad (\text{X}, 17)$$

где P_{Δ} — отклонение в значении критического давления смеси от правила аддитивности, а индекс 1 относится к более летучему компоненту (первое из этих уравнений следует из рис. 98, второе — из рис. 96).

* Критическую температуру смеси двух жидкостей впервые определил О. Э. Страус. С помощью уравнения (X, 15) он рассчитал (1881) критическую температуру воды по критическим температурам спирта и смеси спирта с водой.

Проверка экспериментальных данных показывает, что величина P_{Δ} достигает максимального значения для состава, близкого к 50% по весу, причем для смесей углеводородов ряда метана получается общая кривая (рис. 100).

4. РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМАХ С ОГРАНИЧЕННО РАСТВОРИМЫМИ ЖИДКОСТЯМИ

Равновесие жидкость — пар

Для жидкостей, смешивающихся лишь в определенном соотношении, получаются различные виды диаграмм равновесия жидкость — пар. Некоторые из них схематически изображены на рис. 101 и 102.

Рис. 101 относится к системам, в которых давление пара над смесями любого состава больше давления пара чистых жидкостей.

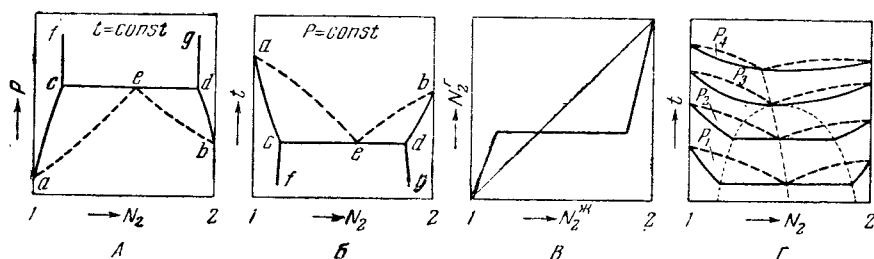


Рис. 101. Фазовые равновесия для систем, состоящих из ограниченно растворимых жидкостей. (Случай I.)

Кривые ac и db на рис. 101, А выражают зависимость давления пара от состава над ненасыщенными растворами, а кривые ae и be — соответствуют составу насыщенного пара над ними. Линия cd , соединяющая фигуративные точки насыщенных растворов c и d , охватывает интервал расслоения; точка e характеризует состав пара, находящегося в равновесии с сопряженными насыщенными растворами c и d . Наконец, линии cf и dg характеризуют взаимную растворимость жидкостей; в координатах $P-N$ они приближаются к вертикалям, так как вследствие незначительного изменения объема при растворении влияние давления на взаимную растворимость жидкостей очень мало.

Та же диаграмма и с теми же обозначениями в координатах $t-N$ изображена на рис. 101, Б. На рис. 101, В показана взаимосвязь между составом кипящей жидкости и сухого насыщенного пара. Рассматриваемые системы являются как бы продолжением систем с минимумом температуры кипения, что наглядно показано на рис. 101, Г.

На рис. 102 представлена диаграмма для систем, в которых давление пара над смесями лежит между P_1^0 и P_2^0 . Известны системы, для которых на участке db изотермы кипящей жидкости имеется максимум; в этой точке кривая $N_2^r = \varphi(N_2^{\pi})$ пересечет диагональ. Примером такой системы может служить смесь фенола с водой. В случае, отвечающем рис. 101, точка состава пара находится между точками состава растворов (см. рис. 101, Γ), а в рассматриваемом случае — за их пределами (см. рис. 102, B).

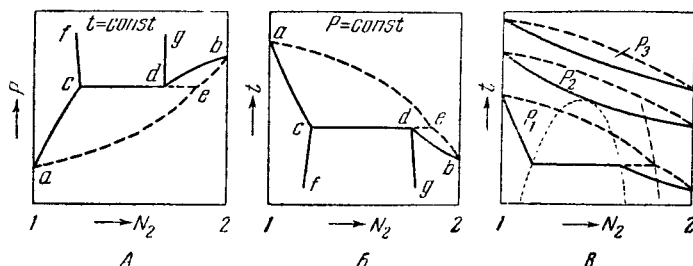


Рис. 102. Фазовые равновесия для систем, состоящих из ограничено растворимых жидкостей. (Случай II.)

Во всех случаях точки c , d и e лежат на одной горизонтали, так как давления пара (общее и парциальные) над сопряженными растворами одинаковы (правило Д. П. Коновалова).

Для ориентировочного расчета равновесия жидкость — пар можно воспользоваться законами Рауля и Генри, первым — для вещества, находящегося в избытке, вторым — для вещества, находящегося в меньшем количестве. Результаты расчета будут тем точнее, чем меньше взаимная растворимость жидкостей.

В согласии с правилом Коновалова для раствора, богатого первым (I) и вторым (II) компонентами

$$P_1 = K_1(N_1^{\pi})_{II} = P_1^0(N_1^{\pi})_I \quad \text{и} \quad P_2 = K_2(N_2^{\pi})_I = P_2^0(N_2^{\pi})_{II}. \quad (X, 18)$$

Очевидно также, что

$$P = P_1 + P_2 = P_1^0(N_1^{\pi})_I + K_2(N_2^{\pi})_I$$

и

$$P = P_1 + P_2 = P_2^0(N_2^{\pi})_{II} + K_1(N_1^{\pi})_{II}.$$

Сочетая эти уравнения с законом Дальтона, получим

$$N_1^r = \frac{P - P_2}{P_1^0 - P_2} \quad \text{и} \quad N_2^r = \frac{K_1}{P} \cdot \frac{P - P_2^0}{K_1 - P_2^0}. \quad (X, 19)$$

Вычислив с помощью уравнения (X, 18) величины K_1 и K_2 , можно найти парциальные и общее давления пара над смесями любого состава, т. е. построить линию $acdb$ на рис. 101, А; кривую же сухого насыщенного пара (aeb) строят с помощью уравнения (X, 19).

Равновесие жидкость — жидкость

Взаимная растворимость жидкостей при $P = \text{const}$ зависит только от температуры ($f_{\text{усл.}} = 2 - 2 + 1 = 1$). Рассмотрим наиболее распространенный случай — повышение растворимости с температурой (рис. 103), что обусловлено

положительными величинами дифференциальной теплоты растворения жидкостей. Кривая aK выражает растворимость второй жидкости в первой; кривая bK — растворимость первой жидкости во второй. Точка K , в которой состав обоих насыщенных растворов становится тождественным, называется *критической точкой растворения* *. В этой точке в соответствии с уравнением (V, 47) $f = 2 - 1 - 2 + 2 = 1$, а $f_{\text{усл.}} = 0$. При $t > t_{\text{кр.}}$ обе жидкости смешиваются в любых соотношениях. Таким образом, кривая aKb делит всю диаграмму на две части: область, расположенная под этой кривой, отвечает расслоению, область над ней — гомогенным системам. При нагревании смеси состава c содержание фазы, представляющей раствор второй жидкости в первой, будет постепенно уменьшаться и при температуре, отвечающей точке t , станет равным нулю, т. е. система превратится в гомогенную.

Изменения состава фаз и соотношения между их количеством показаны на рис. 103 на примере смеси c .

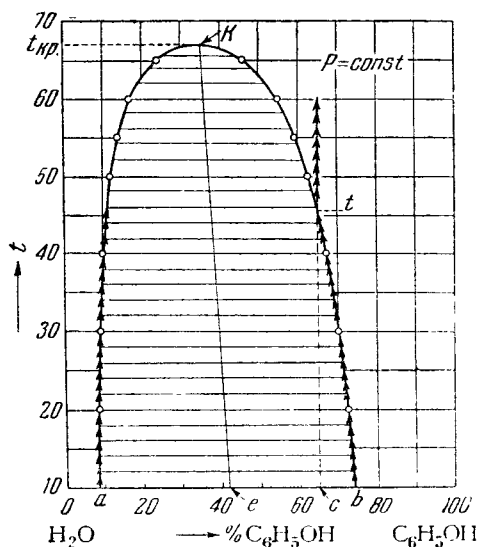


Рис. 103. Диаграмма температура — состав для ограниченно смешивающихся жидкостей с верхней критической точкой.

* Первым изучил взаимную растворимость двух жидкостей и ее зависимость от температуры Д. Н. Абашев (1857); он же предсказал существование критической точки и впоследствии изучил зависимость теплоты растворения от природы жидкостей. В. Ф. Алексеевым описаны рассмотренные системы, выработана экспериментальная методика их изучения и открыто существование критических точек растворения (1875—1886).

Согласно правилу В. Ф. Алексеева (1886) при разделении соединительных линий пополам точки деления ложатся на общую прямую, которая заканчивается в критической точке растворения (прямая eK на рис. 103). Это правило позволяет восполнить экспериментальные данные по взаимной растворимости жидкостей, а также найти состав в критической точке по известным значениям $t_{кр.}$. Правило Алексеева приближенно; точнее оно соблюдается при выражении состава в весовых процентах.

Кроме рассмотренных систем существуют также такие, в которых на кривой растворимости имеется нижняя критическая точка, и такие, в которых есть как верхняя, так и нижняя критические точки.

Согласно теории В. К. Семенченко существует подобие между критическими точками растворения и точками фазового превращения второго рода (см. стр. 206).

5. РАВНОВЕСИЕ ГАЗ — ГАЗ

Принято считать, что газы смешиваются друг с другом во всех отношениях. Однако это не всегда справедливо.

На возможность гетерогенного равновесия газ — газ указывал еще Вандер-Ваальс и другие. Однако экспериментальное подтверждение эти предположения получили совсем недавно в работах И. Р. Кричевского, П. Е. Большакова и Д. С. Циклиса [Б-13]. В системе азот — аммиак, а затем в других газовых смесях (двойных и тройных) наблюдалась ограниченная взаимная растворимость газов при очень высоких давлениях, когда действие межмолекулярных сил становится столь значительным, что уже нельзя говорить об энергетической независимости газов в смеси*, а поэтому и положение о неограниченной взаимной растворимости газов может быть поставлено под сомнение. Эти работы привели к ряду интересных заключений и позволили не только дать общую картину фазовых равновесий в бинарных системах, но и предположить возможность практически использовать в будущем рассматриваемый эффект для разделения газов.

Результаты некоторых опытов представлены рядом изотерм на рис. 104. Из этого рисунка видно, что при данной температуре существует некоторое давление, ниже которого газы смешиваются безгранично (критические точки растворения K). При более высоких давлениях наступает расслоение первоначально однородной смеси на две фазы; с ростом давления расслоение охватывает все больший интервал концентраций, в соответствии с чем области взаимной растворимости суживаются и состав равновесных фаз становится все более различным. Так, если при $t = 100$ сжимать смесь, состоящую из 57% NH_3 и 43% N_2 , то до $P = 2600$ (точка K) она будет однородной; при дальнейшем повышении давления наступит расслоение и, например, при $P = 5000$ смесь будет состоять из двух фаз, в одной из которых будет содержаться 18% (точка a) и в другой — 84,5% NH_3 (точка b). Если состав подвергаемой изоэнтальпическому сжатию смеси сильно отличается от критического, то в начале расслоения обе фазы сразу будут значительно отличаться по составу. С ростом температуры область расслоения суживается и перемещается к высоким давлениям, т. е. давление начала расслоения повышается; при этом состав критических фаз остается почти неизменным.

* Косвенным подтверждением этого могут служить большие плотности сильно сжатых газов. Так, при $t = 65$ и при $P = 15\,000$ плотность газообразного водорода почти вдвое превышает нормальную плотность жидкого водорода.

Все эти выводы, типичные для рассматриваемого явления, указывают на аналогию между поведением газовых смесей при высоких давлениях и поведением жидкого раствора с ограниченной взаимной растворимостью при низких температурах, т. е. раствора, обладающего верхней критической точкой. Изотерму рис. 104 можно рассматривать как „опрокинутую“ изобару рис. 103.

Это сходство не является чисто формальным вследствие очевидной аналогии в действии повышения давления и понижения температуры.

Сходство изотерм равновесия газ — газ и изобар равновесия жидкость — жидкость приводит к возможности использовать для построения кривой равновесия газ — газ правило прямой средней линии В. Ф. Алексеева, найденное им для равновесия жидкость — жидкость.

Можно ли предсказать возможность расслоения? Термодинамический анализ показывает, что для решения вопроса, существует ли давление, выше которого наступает расслоение, необходимо выяснить, может ли у смеси при высоких давлениях на кривой летучесть — мольная доля появиться точка перегиба, имеющая горизонтальную касательную*.

Дифференцируя уравнение

$$RT \ln f_i = RT \ln P + RT \ln N_i + \int_0^P (\bar{V}_i - V_{ид.}) dP \quad (\text{VIII, 9})$$

по мольной доле компонента

при $P, T = \text{const}$ и приравнявая производную нулю, получаем

$$RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial N_i} \right)_{P, T} = \frac{RT}{N_i} + \int_0^P \left(\frac{\partial \bar{V}_i}{\partial N_i} \right)_{P, T} dP = 0. \quad (\text{X, 20})$$

Из этого уравнения следует, что $(\partial \ln f_i / \partial N_i)_{P, T} = 0$, лишь когда

$$\left(\frac{\partial \bar{V}_i}{\partial N_i} \right)_{P, T} < 0. \quad (\text{X, 21})$$

* Спуская строгое обоснование этого критерия, можно указать на аналогию в условиях расслоения двухкомпонентных и однокомпонентных систем: расслоение чистого газа на жидкость и насыщенный пар соответствует появлению на изотерме давление — объем точки перегиба, имеющей горизонтальную касательную [см. рис. 51 (стр. 204) и уравнения (VII, 10) и (VII, 11)].

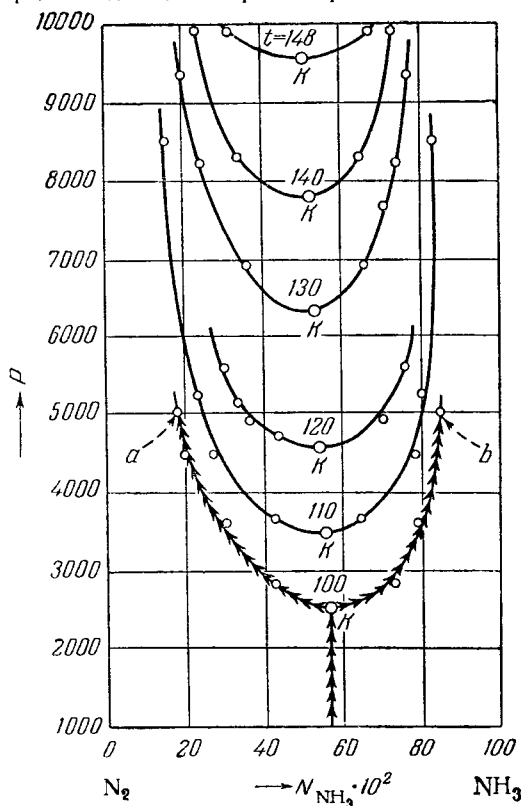


Рис. 104. Ограниченная взаимная растворимость газов.

Изотермы равновесия газ — газ в системе азот — аммиак.

Уравнение (X, 21) является необходимым и достаточным условием расщепления смеси. Таким образом, в соответствии с принципом Ле-Шателье, распад на две газовые фазы возможен только у тех смесей, которые образуются из чистых веществ с увеличением объема.

Из уравнения (X, 20) следует, что расщепление не может наступить ни при $N_i \rightarrow 0$, ни при $N_i \rightarrow 1$, так как в первом случае член RT/N_i стремится к бесконечности, в то время как производная $(\partial \bar{V}_i / \partial N_i)_{P, T}$ сохраняет постоянное значение (рис. 65, А, стр. 258); во втором случае, хотя RT/N_i приобретает минимальное значение, однако и $(\partial \bar{V}_i / \partial N_i)_{P, T}$ стремится к нулю. Поэтому расщепление вероятнее всего в „средних“ областях концентраций.

К сожалению, произвести расчет по уравнению (X, 20) с целью определить давление, при котором наступит расщепление, в настоящее время невозможно из-за отсутствия данных о численных значениях производных $(\partial \bar{V}_i / \partial N_i)_{P, T}$ при очень высоких давлениях. Можно лишь весьма грубо оценить порядок величины этого давления, приняв, что вплоть до нескольких тысяч атмосфер $(\partial \bar{V}_i / \partial N_i)_{P, T} = \text{const}$.

Пример 7. Определить давление, при котором смесь азота с аммиаком, содержащая 53% NH_3 (по объему) и имеющая температуру 130°C , начнет распадаться на две фазы. Принять, что во всем интервале давлений от $P=0$ до $P_{\text{кр}}$ величина $(\partial \bar{V}_2 / \partial N_2)_{P, T} = -10$. Проверить правдоподобность этого допущения на основании экспериментальных данных, приведенных на рис. 104.

Решение. На основании уравнения (X, 20) получаем

$$\frac{82,06 \cdot 403,2}{0,53} + \int_0^P (-10) dP = 0$$

или $62\,430 - 10P = 0$, откуда $P = 6243$. По рис. 104 $P = 6300$.

6. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР ДЛЯ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ

Рассматриваемая система является одновариантной. Поэтому при наличии обеих жидкостей состав и давление пара определяются только температурой и не зависят от соотношения между компонентами. Давление пара равно сумме давлений паров чистых компонентов, т. е. на изотерме (рис. 105) давление будет изображаться горизонталью $a'b'$, проведенной на высоте

$$P = P_1^0 + P_2^0. \quad (\text{X, 22})$$

Разумеется, совершенно несмешивающихся жидкостей не существует, так как любые жидкости в какой-то степени растворимы, т. е. взаимно понижают давление пара. Поэтому линия $a'b'$ должна быть, во-первых, несколько ниже, чем это показано на рис. 105, и во-вторых, не должна доходить до осей чистых компонентов (см. рис. 101, А). Если же взаимная растворимость ничтожно мала, то эти поправки практического значения не имеют.

Будем считать паровую фазу смесью идеальных газов; тогда ее состав в соответствии с законом Дальтона определится уравнением

$$N_1^r = \frac{P_1^0}{P_1^0 + P_2^0} \quad \text{и} \quad N_2^r = \frac{P_2^0}{P_1^0 + P_2^0}. \quad (\text{X}, 23)$$

Так, для системы $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_6$ при $t = 100$

$$N_{\text{C}_6\text{H}_6}^r = \frac{1350}{760 + 1350} = 0,64,$$

т. е. состав пара, находящегося при $t = 100$ в равновесии с водой (точка a') и бензолом (точка b'), изобразится точкой L . Это означает, что если над смесью воды и бензола любого состава при $t = 100$ снижать давление, то при достижении $P = 760 + 1350 = 2110$ мм начнется кипение.

Если исходная смесь имеет тот же состав, что и образующийся пар (например, точка L), то после изобарного испарения всей смеси ($f_{\text{исл.}} = 2 - 3 + 1 = 0$) давление начнет понижаться ($f_{\text{исл.}} = 2 - 1 + 1 = 2$), т. е. пар будет перегреваться. При изотермическом сжатии пара рассмотренные явления будут происходить в обратной последовательности. В тех же случаях, когда состав исходной смеси отличается от состава пара, процессы испарения (и конденсации) будут протекать иначе: после испарения обоих компонентов (в рассматриваемом примере в соотношении 0,64/0,36) в жидкой фазе останется один из них; его испарение приведет к изменению состава пара и вместе с этим к понижению давления ($f_{\text{исл.}} = 2 - 2 + 1 = 1$). Это будет происходить до тех пор, пока не исчезнет жидкая фаза, после чего пар при неизменном составе будет перегреваться. Таким образом, испарение и конденсация подобных смесей характеризуются наличием некоторого интервала давлений, в котором сосуществуют чистая жидкость и паровая смесь.

Взаимосвязь между давлением и составом пара выражается уравнениями (X, 23), которым отвечают две кривые. Так, при $N_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0,2$ и 0,4 избыточным компонентом будет вода; поэтому давление в

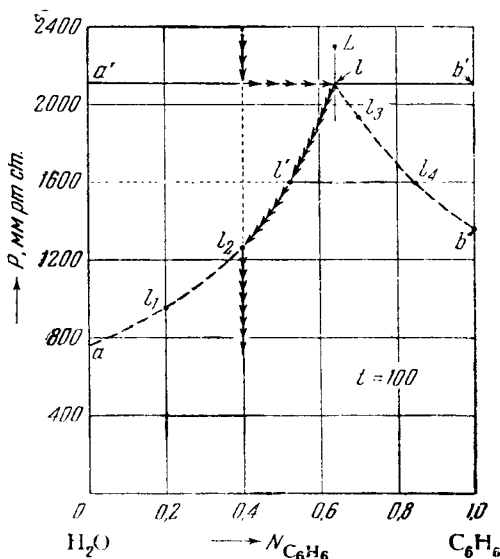


Рис. 105. Диаграмма давление — состав для двух несмешивающихся жидкостей.

системе будет равно соответственно $760/0,8 = 950$ мм (точка l_1) и $760/0,6 = 1265$ мм (точка l_2); при $N_{C_6H_6} = 0,7$ и $0,85$ давление в системе будет равно соответственно $1350/0,7 = 1930$ мм (точка l_3) и $1350/0,85 = 1590$ мм (точка l_4). Следовательно, кривые al и bl являются геометрическим местом точек росы, а линия $a'l'b'$ — линией начала конденсации.

Таким образом, выше линии $a'l'b'$ лежит область жидкой фазы, ниже alb — область перегретого пара; $a'la$ — область смеси воды с паровой фазой, состав которой определяется пересечением изобары с кривой al ; $b'lb$ — область сосуществования жидкого бензола с паровой смесью, состав которой определяется аналогичным путем.

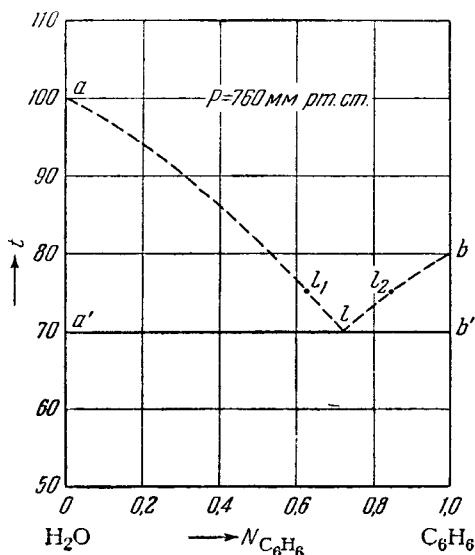


Рис. 106. Диаграмма температура — состав для двух несмешивающихся жидкостей.

Следует указать, что если сжатая смесь, содержащая 40% C_6H_6 , окажется под давлением 2110 мм, то после испарения из нее всего бензола (вместе с водой в отношении 0,64/0,36) начнет испаряться вода. Разбавление паровой фазы водяными парами приведет к изменению ее состава (вдоль кривой la). При давлении 1265 мм жидкая фаза исчезнет; поэтому при $P < 1265$ мм точки системы совпадают с фазовыми точками. Если бы давление было снижено, например, только до $P = 1600$ мм, то в смеси оказалось бы примерно 77% пара, содержащего 52% C_6H_6 (точка l').

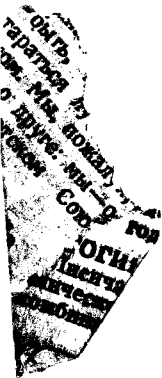
Если взять пары, содержащие 90% C_6H_6 , и подвергнуть их изотермическому сжатию, то при $P = 1500$ мм началась бы конденсация бензола, т. е. паровая фаза обогащалась бы парами воды (перемещение вдоль кривой bl); при достижении точки l оставшиеся пары конденсируются при неизменном составе жидкостей.

С повышением температуры фигура $albb'a'$ сместится вверх, причем смещение точки l , характеризующей состав нераздельно кипящей смеси, может быть найдено по первому закону М. С. Вревского (см. стр. 309). Если при этом учесть влияние температуры на теплоту парообразования компонентов, то расчет дает хорошее совпадение с опытом, так как вследствие взаимной нерастворимости жидкостей теплота парообразования их из смесей будет равна теплоте парообразования чистых жидкостей.

Для построения диаграммы температура — состав (рис. 106) нанесем температуры кипения чистых жидкостей t_1^0 и t_2^0 при заданном общем давлении P (точки a и b); после этого подберем температуру, при которой $P_1^0 + P_2^0 = P$.

Температура кипения смеси будет меньше t_1^0 и t_2^0 , так как общее давление больше давления пара над каждой из чистых жидкостей. Так, при $P = 760$ $t \approx 70$, т. е. линией кипения является прямая $a'b'$. Содержание бензола в парах при $t = 70$ будет равно $550/760 = 0,725$ (точка l).

Кривую al строят следующим путем. Выбирают ряд температур между t_1^0 и t_2^0 и находят P_1^0 и $P_2^0 = P - P_1^0$; после этого вычисляют $N_2^r = P_2^0/P$. Аналогичным путем строят и кривую bl точек росы второго компонента. Так, при $t = 75$ $P_{H_2O}^0 = 289$ мм и $P_{C_6H_6}^0 = 760 - 289 = 471$ мм, т. е. $N_{C_6H_6}^r = 471/760 = 0,62$ (точка l_1); аналогично $P_{C_6H_6}^0 = 648$ и $P_{H_2O}^0 = 760 - 648 = 112$ мм, т. е. $N_{C_6H_6}^r = 648/760 = 0,85$ (точка l_2). Полученная диаграмма является как бы перевернутым изображением рис. 105. Следует также обратить внимание на очевидное сходство этой диаграммы с диаграммой плавкости бинарных не-изоморфных систем (рис. 69, стр. 267).



Глава XI

РАВНОВЕСИЕ В ТРОЙНЫХ И ЧЕТВЕРНЫХ СИСТЕМАХ

1. ИЗОБРАЖЕНИЕ СОСТАВА ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Трехкомпонентные системы

Треугольник состава. Состав трехкомпонентных систем изображается с помощью точек, расположенных на плоскости равностороннего треугольника; вершины этого треугольника отвечают индивидуальным веществам, точки, находящиеся на сторонах, — соответствующим двухкомпонентным системам, а точки внутри треугольника — тройным смесям (рис. 107). Так как состав обычно выражается в до-

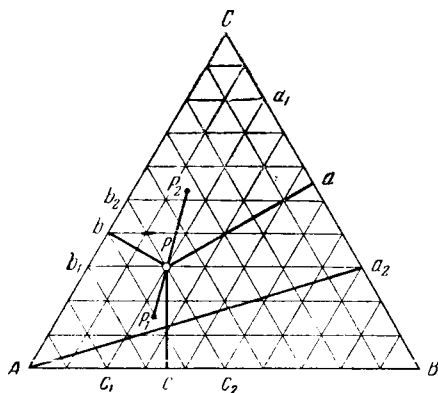


Рис. 107. Изображение состава трехкомпонентных систем. (Треугольник состава).

любой точки внутри равностороннего треугольника параллельно его сторонам, равна стороне треугольника, которая принимается за единицу или за 100 (*метод Розебума*).

Так, по первому методу содержание компонентов А, В и С в системе, которой отвечает точка Р, выразится соответственно отрезками Pa , Pb и Pc . По второму методу содержание компонентов А, В и С в той же смеси выразится соответственно отрезками $Pa_1 = Pa_2 = Bc_2$, $Pb_1 = Pb_2 = Ac_1$ и $Pc_1 = Pc_2 = c_1c_2$. Следовательно, система, представленная точкой Р, содержит 50% А, 20% В и 30% С.

Оба метода приводят, разумеется, к одинаковому результату, так как стороны и высоты равностороннего треугольника пропорциональны друг

лях или процентах (весовых или мольных), то стороны треугольника делятся на 100 (или на 10) частей и через точки деления проводятся прямые линии, параллельные соответствующим сторонам.

Соотношения между компонентами определяются либо на основании того, что сумма перпендикуляров, опущенных из любой точки на стороны равностороннего треугольника, равна его высоте, которая принимается за единицу или за 100 (*метод Гиббса*), либо из того, что сумма отрезков, проведенных

другу. При расчетах обычно принимают температуру неизменной.

Метод треугольных диаграмм имеет ряд особенностей:

1) С уменьшением концентрации данного компонента точка, характеризующая состав смеси, перемещается в сторону, противоположную отвечающей ему вершине (так, сдвиг вдоль прямой Aa_2 по направлению к точке a_2 означает уменьшение содержания компонента А).

2) Прямая, параллельная стороне, противоположащей данной вершине, является линией постоянного содержания компонента, которому эта вершина отвечает (например, в любой точке на линии b_2Pc_2 содержится 50% А).

3) Прямая, проходящая через вершину треугольника, отвечающую одному из компонентов системы, является линией, соответствующей постоянному соотношению между двумя остальными компонентами системы* (например, в любой точке на прямой Aa_2 соотношение между В и С равно 7 к 3).

4) Если данная система получается (распадается) из двух других (на две другие), то так же, как было для одно- и двухкомпонентных смесей, фигуративные точки всех систем лежат на одной прямой (*правило соединительных прямых*) и располагаются таким образом, что соотношение между количествами двух составляющих систем определяется правилом рычага. Так, например, если система Р может быть разложена на системы P_1 и P_2 или же получена из них, то

$$\frac{\text{количество } P_1}{\text{количество } P_2} = \frac{PP_2}{PP_1}.$$

Если система составлена из трех других, то фигуративная точка ее должна лежать в центре тяжести (*правило центра тяжести*, частным случаем которого является правило рычага).

Прямоугольные координаты. Начало координат отвечает компоненту А. На осях координат откладывают концентрации В в А и С в А (обычно в граммах или в молях веществ В и С на 100 (1000) граммов или молей вещества А, или же в %). Линия постоянного соотношения между компонентами В и С будет прямой, проходящей под соответствующим углом через начало координат.

Этот метод изображения, называемый иногда *методом Шрейнемаккера*, широко применяется при изучении водных растворов солей с общим ионом ($A = H_2O$, В, С = соли) и является единственно возможным, когда концентрация солей отнесена к постоянному количеству воды. Его практическое преимущество заключается в возможности применения обычной миллиметровой бумаги.

Здесь также оказывается справедливым правило соединительных прямых, но правило рычага неприменимо, так как точки, соответствующие чистым компонентам В и С, лежат по горизонтали и вертикали

* Это положение следует из пропорциональности перпендикуляров, опущенных из любой точки прямой на соответственные стороны.

в бесконечности. Поэтому приводимые ниже пропорции, иллюстрирующие применение правила рычага, относятся только к тем чертежам, на которых изображен треугольник состава.

Четырехкомпонентные системы

1. Для выражения состава систем, состоящих из трех одноионных солей (например, NaCl , KCl , и MgCl_2) и воды, применяют правильный тетраэдр (рис. 108), длина ребра которого принята за 100%, а вершины

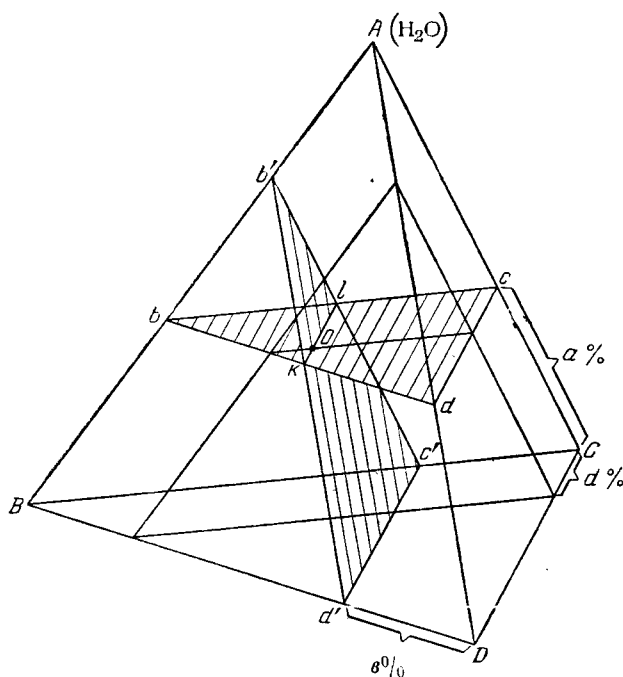


Рис. 108. Изображение состава четырехкомпонентных систем (три одноионные соли и вода).

отвечают чистым веществам (вершина A — воде). Ребра тетраэдра изображают соответствующие двойные системы, грани — тройные. Плоскости, параллельные граням, отвечают системам, содержащим постоянный процент того вещества, которое противостоит этой грани. Так, плоскость bcd отвечает примерно 40% A , плоскость $b'c'd'$ — 30% B . Линии пересечений двух подобных плоскостей отвечают системам с постоянным содержанием двух веществ. Так, линия kl соответствует 40% A и 30% B . Для отыскания точки, отвечающей системе заданного состава, достаточно по ребру AB по направлению от A к B отложить содержа-

ние B (в %), затем из полученной точки вниз в плоскости ABD параллельно AD отложить отрезок, равный содержанию C , а из конца последнего отрезка внутрь тетраэдра по направлению к точке C и параллельно BDC — отрезок, равный содержанию D (порядок откладывания отрезков может быть любым).

2. Если в воде растворены разноионные соли ($BM + CN \rightleftharpoons BN + CM$ — *взаимные пары*), то для выражения состава строят четырехгранную пирамиду, основанием которой является квадрат, а гранями —

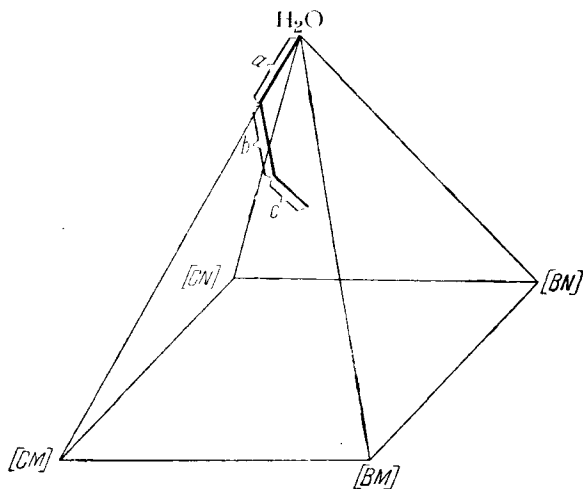


Рис. 109. Изображение состава четырехкомпонентных систем (взаимные пары солей).

равносторонние треугольники (рис. 109). Углы основания соответствуют чистым солям (взаимные пары расположены по диагонали), вершина пирамиды — воде. Ребра изображают бинарные системы, боковые грани — растворы соответствующих солей в воде, основание — смеси солей, точки внутри пирамиды — четырехкомпонентные системы.

Так как в силу взаимодействия ($q = 1$) состав солевой массы в таких системах может быть выражен тремя солями и так как вещества вступают во взаимодействие не в весовых единицах, то количества солей выражают в эквивалентах, относя их к постоянному количеству воды. Для отыскания точки, отвечающей системе заданного состава, поступают так же, как и в предыдущем случае (на рис. 109 отрезки a , b и c выражают соответственно число граммэквивалентов солей CM , BM и BN на постоянное количество воды).

Как и в случае бинарных и тройных систем, здесь так же применимы и правило рычага и правило соединительных прямых.

2. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ТВЕРДАЯ ФАЗА В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Вещества не образуют соединений

Диаграмма плавкости (*политерма растворимости*) в этом простейшем случае изображается в виде прямой трехгранной призмы, основанием которой служит треугольник состава, а по высоте отложена температура (рис. 110). Точки a , b и c представляют соответственно температуры плавления чистых веществ*. На боковых гранях призмы нанесены кривые aE_1b , cE_2b и cE_3a кристаллизации трех двойных систем. Так как прибавление третьего компонента понижает температуру плавления смеси двух других, то введение в эвтектическую смесь $A + B$ (точка E_1) вещества C вызовет понижение температуры кристаллизации — получится идущая книзу и внутрь кривая E_1E равновесия „тройной раствор — твердые $A + B$ “. Подобным образом получают кривые E_2E и E_3E . Все они сходятся в точке E (*тройная эвтектика*), в которой раствор насыщен всеми компонентами; это — наиболее легкоплавкая смесь.

Кривые кристаллизации бинарных систем делят поверхность насыщения на поля кристаллизации компонентов A , B и C (соответственно aE_1EE_3 , bE_1EE_2 и cE_2EE_3), над которыми находится жидкая фаза. Так как точки E_1 , E_2 и E_3 расположены на различной высоте, то объемы, отвечающие гетерогенным системам, отделяются от объемов, отвечающих твердым системам, сложной поверхностью (на рисунке эта поверхность не показана). Ниже точки E система при любом соотношении между A , B и C будет твердой.

На основании призмы, изображенной на рис. 110, спроектированы „лепестки“ кристаллизации и стрелками указан путь охлаждения. Кроме этого, чтобы можно было наблюдать не только изменение состава, но и изменение температуры, на основании спроектированы также проведенные на различных высотах линии пересечения изотермических плоскостей с полями кристаллизации. Изотермические разрезы на рис. 110 показаны только для двух температур: $t_1 [(t_{пл.})_A < < t_1 > t_{E_2}]$ и $t_2 [(t_{пл.})_A > t_2 < t_{E_2}]$.

В сечении t_2 вся область треугольника будет состоять из пяти полей: поля $s_2a_2l_2b_2$ — равновесия твердого вещества C (точка s_2) с растворами, насыщенными C (кривая $b_2l_2a_2$ и ее проекция $b_0l_0a_0$), поля $a_2s_2'c_2$ — равновесия твердого вещества B (точка s_2') с растворами, насыщенными компонентом B (кривая a_2c_2 и ее проекция a_0c_0), поля $b_2'c_2's_2''$ — равновесия твердого вещества A (точка s_2'') с растворами, насыщенными A (кривая $b_2'c_2'$ и ее проекция $b_0'c_0'$), поля $s_2s_2'a_2$ — равно-

* Попреежнему предполагается, что давление, под которым находится система, больше давления пара над жидкой фазой. Поэтому равновесие между парами и кристаллами не может установиться, т. е. газовая фаза отсутствует. Давление же считается фиксированным.

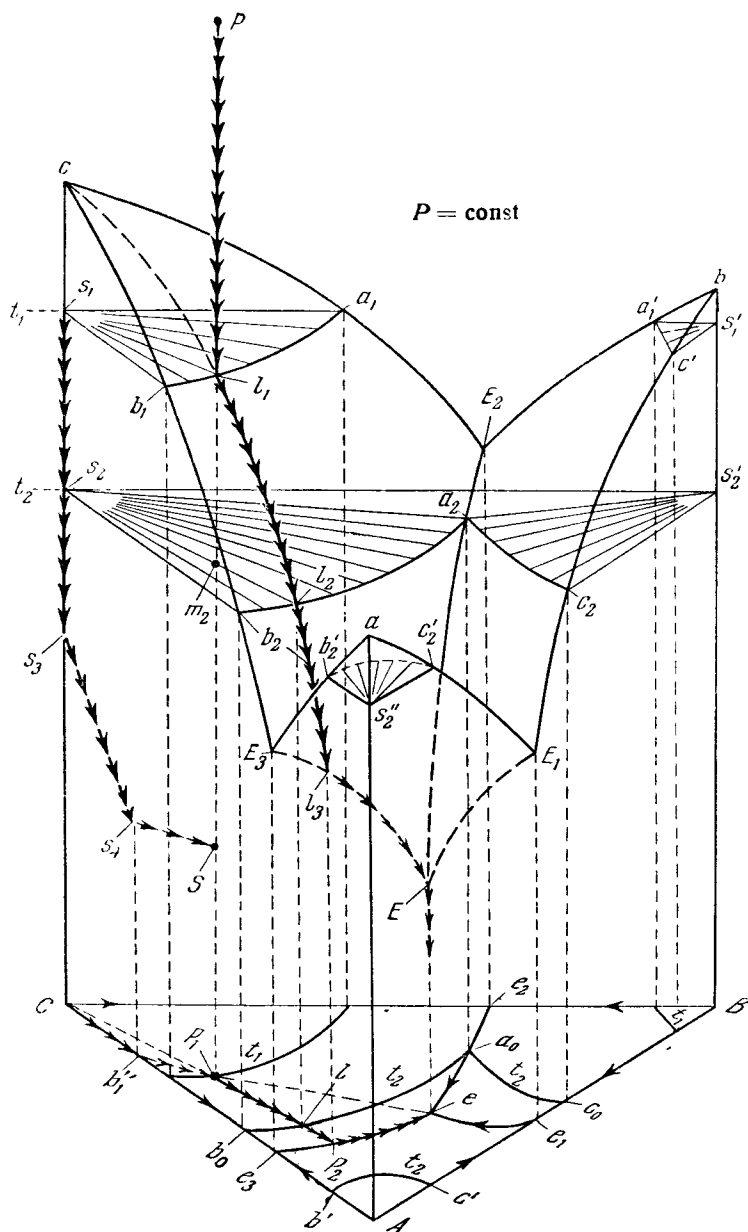


Рис. 110. Политерма растворимости смеси трех веществ, не образующих соединений.

веса смеси кристаллов С и В (линия $s_2s'_2$) с насыщенными В и С растворами состава a_2 (в проекции a_0) и поля ненасыщенных растворов (между линиями $b'_2c'_2$ и $b_2a_2c_2$; в проекции — в контуре $b'b_0a_0c_0c'$).

Рассмотрим процесс охлаждения какого-либо ненасыщенного раствора, например состава P . Система, которой отвечает эта точка, трехвариантна ($f_{\text{всл.}} = 3 - 1 + 1 = 3$), в соответствии с чем фигуративная точка лежит в объеме (можно менять температуру и концентрацию двух веществ *). В условиях, которым отвечает точка $I_1(P_1)$ **, начнется кристаллизация компонента С и система станет двухвариантной. В связи с осаждением вещества С концентрация А и В в жидкой фазе будет увеличиваться, а температура кристаллизации понижаться; следовательно, фигуративная точка начнет двигаться от I_1 по плоскости sE_2EE_3 вниз. Траектория ее перемещения в соответствии с неизменным отношением А к В в жидкой фазе будет лежать на продолжении прямой $sI_1(CP_1)$, т. е. кристаллизация вещества С будет происходить в условиях, которым отвечает *путь кристаллизации* $I_1I_2I_3(P_1IP_2)$. В процессе кристаллизации изменение состояния твердой фазы будет характеризоваться точками, расположенными на вертикали $s_1s_2s_3$. Соотношение между фазами при каждой температуре определяется по правилу рычага. Так, при I_2 , когда состояние системы будет характеризоваться точкой системы m_2 ,

$$\frac{\text{количество закристаллизовавшегося компонента С}}{\text{количество оставшегося раствора } I_2} = \frac{m_2I_2}{m_2s_2} = \frac{P_1I_1}{CP_1}.$$

В условиях, которым отвечает точка $I_3(P_2)$ ***, раствор станет насыщенным и в отношении А, т. е. при продолжающейся кристаллизации С начнется осаждение А. В этот момент вышеприведенное соотношение станет равным P_1P_2/CP_1 . В процессе совместной кристаллизации С и А изменение состава твердой фазы будет описываться линией $s_3s_4(cb''_1)$, а состав жидкой фазы — линией $I_3E(P_2e)$. На этой стадии охлаждения система будет одновариантной, — каждой температуре отвечает единственный состав жидкой фазы, — в соответствии с чем фигуративная точка и окажется на кривой. Когда состоянию системы будет отвечать точка E , раствор станет насыщенным всеми компонентами и оставшаяся жидкая масса отвердеет полностью; система становится безвариантной, т. е. характеризуется единственными значениями температуры и концентрации компонентов. На последней стадии отвердевания фигуративная точка твердой фазы будет перемещаться из точки s_4 , лежащей на грани призмы, в точку $S(P_1)$, расположенную внутри

* Концентрация третьего вещества в тройной системе не является независимой переменной.

** Здесь и в дальнейшем в скобках указаны соответствующие обозначения в проекции на основание призмы или пирамиды.

*** Очевидно, $CS_3 = P_2I_3$.

призмы*. В условиях, описываемых точкой S , система окажется полностью отвердевшей, т. е. вновь трехвариантной, и фигуративная точка начнет перемещаться по вертикали вниз.

Температуры отвердевания последовательно кристаллизующихся компонентов и соотношения между количествами фаз определяются составом первоначально взятой смеси. Если бы состав исходной системы был таким, что проекция отвечающей ему точки лежала на изотерме t_1 за точкой пересечения этой изотермы с прямой Se , то вслед за кристаллизацией S наступало бы выделение B . Если бы проекция точки, характеризующей исходную систему, находилась на линии, соединяющей точки A (или B , или C) с точкой e , то после кристаллизации соответствующего компонента оставшаяся жидкость отвердевала бы полностью, т. е. без изменения состава, и т. д.

Рассматриваемые диаграммы строят по экспериментальным данным. Для идеальных растворов (например, для смесей углеводородов) они могут быть построены на основании значений температуры плавления и теплоты плавления компонентов с помощью уравнения Шредера (IX, 3)

$$\left. \begin{aligned} \lg(N_1)_T &= \frac{(\Delta H_{\text{пл.}})_1}{4,575} \left[\frac{1}{(T_{\text{пл.}})_1} - \frac{1}{T} \right] \\ \lg(N_2)_T &= \frac{(\Delta H_{\text{пл.}})_2}{4,575} \left[\frac{1}{(T_{\text{пл.}})_2} - \frac{1}{T} \right] \\ \lg(N_3)_T &= \frac{(\Delta H_{\text{пл.}})_3}{4,575} \left[\frac{1}{(T_{\text{пл.}})_3} - \frac{1}{T} \right] \end{aligned} \right\} \quad (\text{XI}, 1)$$

Величину T (в частности, $T_{\text{эвт.}}$) можно определить методом последовательных приближений: задавшись температурой, меньшей чем температура плавления наиболее легкоплавкого вещества, и подставляя ее в эти уравнения, определяют мольные доли компонентов. Получив при различных температурах значения $\sum N_i$, графической интерполяцией находят то значение T , при котором $\sum N_i = 1$. Это и будет искомой величиной.

Для практических целей удобнее рассматривать не проекцию полиграмм, а изотермические сечения (см. стр. 343 и сл.).

Вещества образуют соединения

Если вещества образуют соединения (в случае водных растворов — гидраты, двойные соли и т. д.), то на пространственной диаграмме и на ее горизонтальной проекции появятся новые поля кристаллизации, число которых будет равно числу новых твердых фаз,

* Очевидно, $b_1''s_1 = P_1S \Rightarrow eF_1$,

Так, если два из трех компонентов образуют одно соединение (например, когда соли В и С образуют в воде — компоненте А — двойную

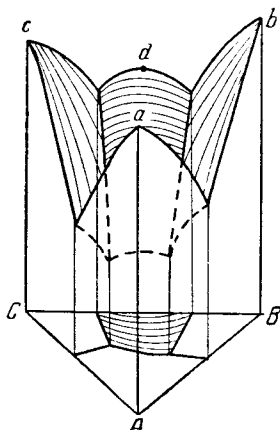


Рис. 111. Политерма растворимости смеси трех компонентов, образующих двойную соль. (I случай.)

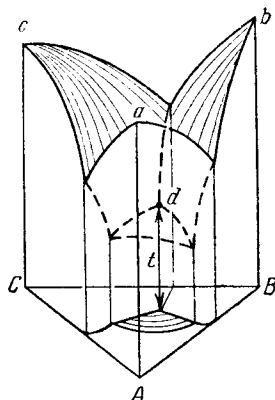


Рис. 112. Политерма-растворимости смеси трех компонентов, образующих двойную соль. (II случай.)

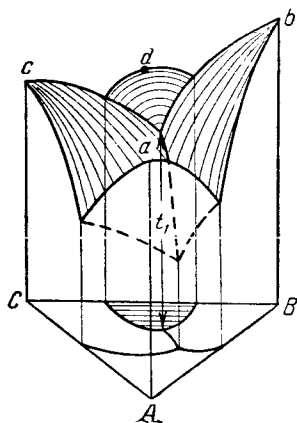


Рис. 113. Политерма растворимости смеси трех компонентов, образующих двойную соль. (III случай.)

соль D), то диаграмма будет иметь вид, изображенный на рис. 111, или 112, или 113.

Первый рисунок отвечает случаю, когда двойная соль устойчива в широком интервале температур — от криогидратной до температур совместного плавления с безводными солями; на втором рисунке изображена система, в которой двойная соль устойчива до некоторой температуры t ; на третьем рисунке показана двойная соль, устойчивая от некоторой температуры t_1 до температур совместного плавления с безводными солями.

Поэтому в первом случае при испарении раствора двойной соли точка на вертикали, отвечающей составу этой соли, при всех условиях попадает в поле кристаллизации двойной соли, во втором и третьем случаях — это происходит соответственно при низких и высоких температурах; за пределами этих температурных интервалов, т. е. во втором случае выше t и в третьем — ниже t_1 , изотермическое испарение вызовет кристаллизацию чистого компонента (см. ниже),

Изотермы водных растворов двух одноионных солей

Вещества не взаимодействуют. На рис. 114, А и Б на примере системы $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl} - \text{KCl}$ изображены изотермические диаграммы растворимости солей с общим катионом (или анионом) для систем, в которых соли не вступают в соединение ни друг с другом, ни с водой.

Этот рисунок совпадает с чертежом, полученным при проведении через призму, изображенную на рис. 110, изотермического сечения при условии, что С и В — соли, А — вода и изотерма лежит ниже температуры эвтектики соль — соль, но выше температуры замедзания воды. Если последнее условие не соблюдается и $t < 0$, то в треугольнике у вершины А (H_2O) появится поле льда и получится изотерма, совпадающая с изображенной на рис. 110 (t_0).

Точки *b* и *c* выражают растворимость чистых солей в воде. Кривые растворимости *be* и *ce* показывают изменения концентрации растворов, насыщенных соответственно солями В и С, в присутствии другой соли при возрастающем ее содержании. По направлению кривых видно, что прибавление одной соли к насыщенному раствору другой приводит к частичной кристаллизации последней. Случай увеличения растворимости встречается сравнительно редко и обусловлен образованием соединения (например, комплекса). Точка *e* [$a_2(a_0)$ — на рис. 110] характеризует состав раствора, насыщенного при данной температуре обеими солями. По предложению Н. С. Курнакова и С. Ф. Жемчужнова она названа *эвтонической точкой*. Происхождение этого термина (эвтоника — „легко напряженный“) объясняется тем, что в этой точке давление пара над системой минимально, так как суммарная концентрация растворенных веществ в ней наибольшая. Любая точка в контуре *Aceb* отвечает ненасыщенным растворам; поля *beB* и *cCe* на рис. 114, А и соответственно поля, расположенные правее кривой *eb* и выше кривой *ce* и ограниченные соответствующими параллельными прямыми линиями *bB* и *eB'*, *cC* и *eC'* на рис. 114, Б, — смеси соответствующей твердой соли и насыщенного ею раствора; наконец, область *CeB* (рис. 114, А) и соответственно *C'eB'* (рис. 114, Б) отвечает смеси растворов, насыщенных обеими солями с различным избытком их в твердой фазе.

Тонкими прямыми на этих и последующих чертежах изображены соединительные линии. Последние проведены во всех гетерогенных областях и позволяют судить об изменении состава фаз и соотношения между их количеством в любой точке системы, а тем самым в каждый момент процесса изотермического испарения. Их направление в областях равновесия между твердой и жидкой фазами на рис. 114, Б обусловлено тем, что точки, отвечающие чистым солям, расположены на осях координат в бесконечности; таким образом, точки смеси твердой соли и насыщенного раствора в соответствии с правилом соединительных линий оказываются на одной прямой.

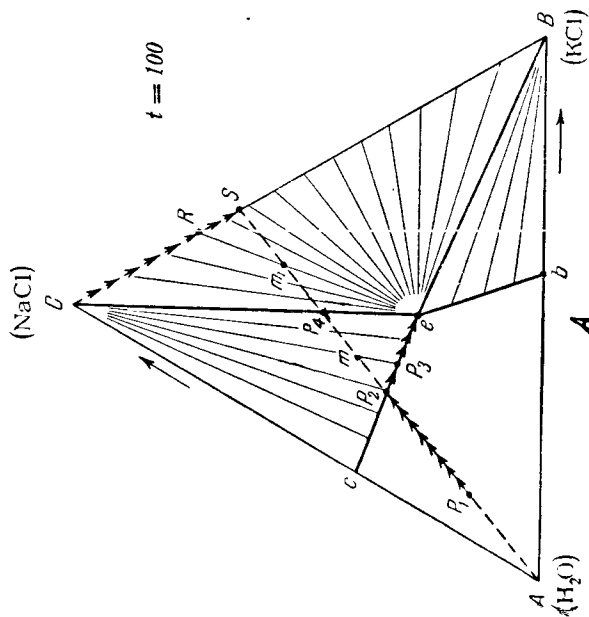
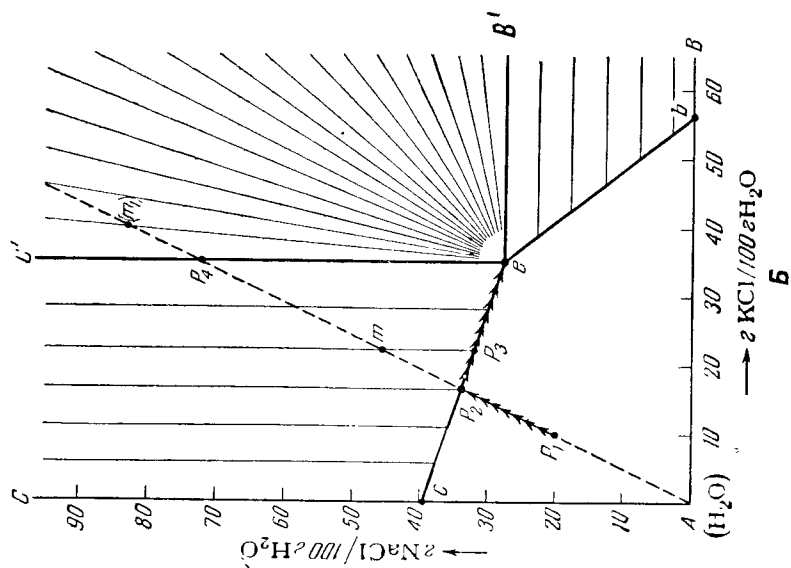


Рис. 114. Изотерма растворимости двух одноионных солей в воде. Вещества не взаимодействуют.
Система $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}$.
(См. пример 1.)

Рассмотрим изотермическое испарение ненасыщенного раствора (например, смеси состава P_1).

Так как до насыщения раствора кристаллизация не наступает, то соотношение между солями в жидкой фазе не меняется. Поэтому начальная стадия процесса изобразится прямой, являющейся продолжением линии AP_1 . Когда раствор будет иметь состав, характеризующийся точкой P_2 , ненасыщенный раствор превратится в насыщенный и из него начнет выпадать соль С. В этот момент соотношение между количествами испарившейся воды и оставшегося раствора будет равно P_1P_2/AP_1 .

При дальнейшем выпаривании раствора состав системы будет характеризоваться точками, лежащими на продолжении луча испарения AP_2 . Эти точки уже будут отвечать гетерогенным системам — смесям твердой соли С и насыщенного ею раствора. В соответствии с тем, что кристаллизация соли С вызовет обогащение раствора солью В, фазовая точка раствора будет перемещаться из P_2 в e , а точки системы по прямой из P_2 в P_4 . Теперь состав системы изображается точкой пересечения прямой испарения с соответствующей соединительной линией, на перемещающемся конце которой лежит фазовая точка насыщенного раствора. Так, в тот момент, когда последняя достигнет P_3 , состав системы изобразится точкой m , причем соотношение между количествами раствора и выпавшей соли будет равно Cm/mP_3 , а соотношение между количествами испарившейся воды и оставшейся смеси — mP_1/P_1A .

Как только раствор станет насыщенным в отношении соли В, точка системы достигнет P_4 , а фазовая точка — эвтонической точки e ; после этого начнется одновременное осаждение обеих солей, кристаллизующихся в том же соотношении, в котором они находятся в оставшемся растворе. (В этот момент количество раствора по отношению к количеству закристаллизовавшейся соли С будет равно CP_4/P_4e .) Количество раствора e при неизменном его составе будет уменьшаться. Состав твердой массы будет изображаться точками, лежащими на прямой CB . Если прекратить дальнейшее обезвоживание, когда соотношение между количеством выпавших солей станет равным RB/CR (т. е. состав солевой смеси будет характеризоваться точкой R), точка системы окажется в m_1 , а доля твердой фазы выразится соотношением m_1e/Re .

В точке S смесь полностью высохнет; это видно по двум совпадающим признакам:

- 1) на стороне BC отсутствует компонент А (H_2O) и
- 2) плечо жидкой фазы на соединительной линии при достижении пункта S обращается в нуль.

Легко проследить также испарение раствора, богатого солью В.

Если бы исходная точка лежала на линии, соединяющей точки A и e , то при испарении ненасыщенного раствора наступила бы одновременная кристаллизация обеих солей, причем соотношение выпадающих солей все время было бы постоянным и равным их соотношению в первоначальном растворе.

Независимо от исходного состава конечным пунктом кристаллизации будет точка e . Ее сходство с эвтектической точкой заключается также в том, что в ней $f = 3 - 4 + 2 = 1$ и при $t = \text{const}$ $f_{\text{пол.}} = 0$.

Пример 1. Растворимость NaCl и KCl в воде при $t = 100$ соответственно равна 39,4 и 56,2 г, а совместная растворимость равна 27,39 г $\text{NaCl} + 35,16$ г KCl (на 100 г воды). Построить фазовую диаграмму (считая линии растворимости прямыми) и найти для раствора, содержащего 10 кг KCl , 20 кг NaCl и 100 кг H_2O , подвергающегося выпарке при $t = 100$:

1) количество испарившейся воды и состав конечного раствора а) до появления твердой фазы и б) до начала кристаллизации обеих солей;

2) количество выпавших солей и состав раствора, оставшегося после удаления 95% воды, содержащейся в исходном растворе;

3) количество KCl , которое необходимо прибавить к исходному рассолу для того, чтобы испарение воды вызвало одновременную кристаллизацию обеих солей.

Решение. На основании приведенных данных строим диаграмму растворимости (см. рис. 114).

Исходный раствор содержит

$$\frac{10}{10 + 20 + 100} \cdot 100 = 7,7\% \text{ KCl, } 15,4\% \text{ NaCl и } 76,9\% \text{ H}_2\text{O.}$$

т. е. его состояние изобразится точкой P_1 .

1. а) Для того чтобы найти количество испарившейся воды (до начала кристаллизации), соединим точку P_1 с A и продолжим эту линию до пересечения с линией se . По рис. 114 находим, что раствор в точке P_2 будет иметь состав: 34% NaCl , 17% KCl и 49% H_2O . Так как в процессе испарения соли не выпадали, то

$$\frac{\% \text{NaCl в } P_2}{\% \text{H}_2\text{O в } P_2} = \frac{34}{49} = \frac{20}{x} \quad \text{или} \quad \frac{\% \text{KCl в } P_2}{\% \text{H}_2\text{O в } P_2} = \frac{17}{49} = \frac{10}{x},$$

откуда в растворе будет $x = 28,8$ кг H_2O , т. е. насыщенный раствор будет содержать 10 кг KCl , 20 кг NaCl и 28,8 кг H_2O , а испарится (до начала кристаллизации)

$$100 - 28,8 = 71,2 \text{ кг H}_2\text{O.}$$

б) По рис. 114 находим, что раствор в эвтонической точке будет состоять из 27% NaCl , 35% KCl и 38% H_2O . Так как при испарении до состава, отвечающего эвтонической точке, хлористый калий не выпадал, то

$$\frac{\% \text{KCl в } e}{\% \text{H}_2\text{O в } e} = \frac{35}{38} = \frac{10}{x},$$

откуда количество воды в эвтонической точке $x = 10,8$, т. е. в процессе кристаллизации NaCl испарится

$$28,8 - 10,8 = 18,0 \text{ кг H}_2\text{O.}$$

Количество невыпавшего NaCl определится из пропорции

$$\frac{\% \text{KCl в } e}{\% \text{NaCl в } e} = \frac{35}{27} = \frac{10}{x},$$

т. е. $x = 7,7$ кг NaCl; в осадок перейдет

$$20 - 7,7 = 12,3 \text{ кг NaCl},$$

т. е. 61,5% от первоначального количества NaCl.

Таким образом, раствор к началу кристаллизации KCl (точка e) будет состоять из 10,8 кг H_2O , 10 кг KCl и 7,7 кг NaCl.

2. Воды должно остаться $100 - 95 = 5$ кг.

В данном случае в отличие от ранее рассмотренных меняется содержание всех компонентов, но так как состав эвтонического раствора остается неизменным, то

$$\frac{\%NaCl \text{ в } e}{\%H_2O \text{ в } e} = \frac{27}{38} = \frac{x}{5},$$

т. е. в жидкой фазе останется $x = 3,5$ кг NaCl и выпадет при испарении эвтонического раствора

$$7,7 - 3,5 = 4,2 \text{ кг NaCl}.$$

Аналогично

$$\frac{\%KCl \text{ в } e}{\%H_2O \text{ в } e} = \frac{35}{38} = \frac{x}{5},$$

т. е. в растворе останется $x = 4,6$ кг KCl и выпадет при испарении эвтонического раствора

$$10 - 4,6 = 5,4 \text{ кг KCl}.$$

Следовательно, в конце испарения твердая фаза (точка R) будет состоять из $12,3 + 4,2 = 16,5$ кг NaCl и 5,4 кг KCl, т. е. из 75% NaCl и 25% KCl, жидкая фаза (точка e) — из 5 кг H_2O , 3,5 кг NaCl и 4,6 кг KCl (проверка: 38% H_2O , 27% NaCl, 35% KCl), а соотношение между ними в соответствии с правилом рычага будет равно

$$\frac{\tau}{ж} = \frac{16,5 + 5,4}{5 + 3,5 + 4,6} = \frac{1,67}{1} = \frac{em_1}{m_1R},$$

т. е. состав смеси изобразится точкой m_1 .

3. Для решения поставленной задачи необходимо, чтобы состав раствора изображался точкой, лежащей на прямой, соединяющей вершину A (H_2O) с эвтонической точкой. Так как к исходному раствору добавляется только KCl, то искомая точка должна в то же время лежать на прямой, соединяющей точку P_1 с вершиной B . Следовательно, положение искомой точки определится пересечением прямых Ae и P_1B . Ее координаты таковы: 13,5% NaCl, 19% KCl и 67,5% H_2O .

Так как

$$\frac{\%NaCl}{\%KCl} = \frac{13,5}{19} = \frac{20}{x},$$

то количество KCl в конечном растворе (x) будет равно 28 кг, т. е. надо прибавить к исходному раствору

$$28 - 10 = 18 \text{ кг KCl}.$$

Одна из солей образует кристаллогидрат. 1. Если одна из солей образует устойчивый кристаллогидрат (обозначим его буквой H), то изотерма растворимости примет вид, изображенный на рис. 115, A и B ,

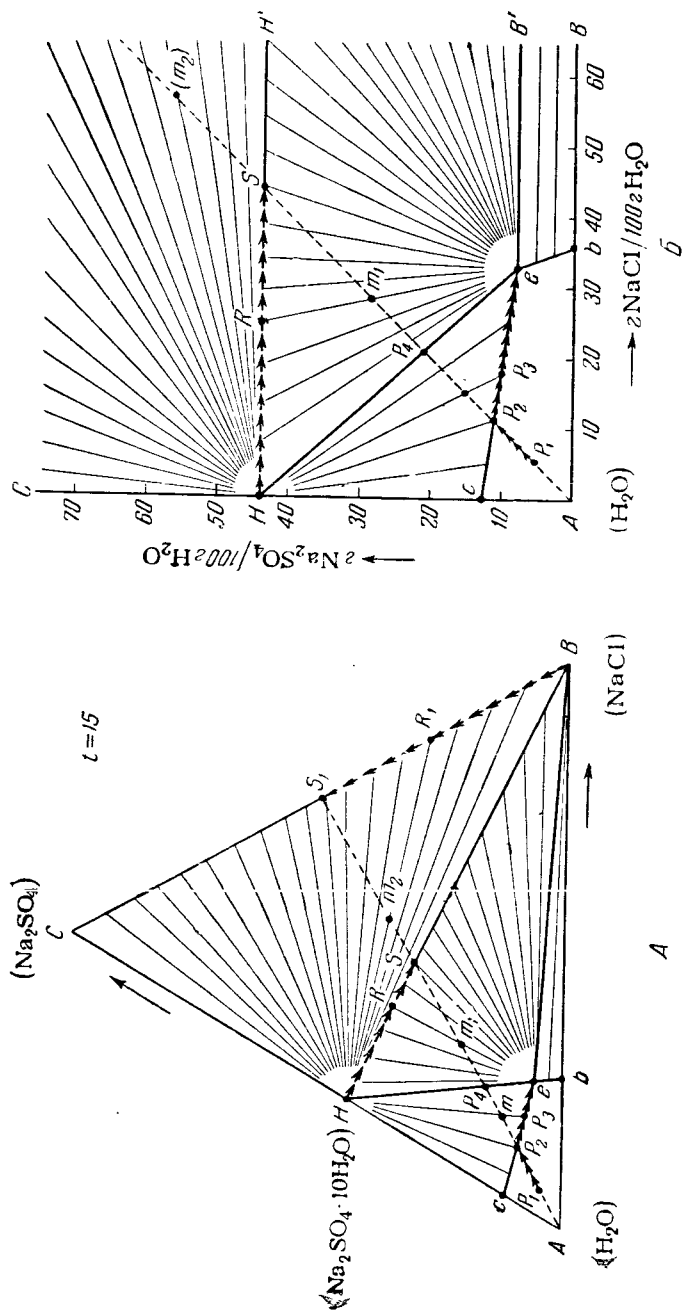


Рис. 115. Изотерма растворимости двух одноионных солей в воде. Одна из солей образует устойчивый кристаллогидрат.
Система $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaCl}$.
(См. пример 2.)

Эту диаграмму можно рассматривать как диаграмму простейшего типа (рис. 114, А), в которой треугольник ACB заменен треугольником AHB и дополнен полем HCB равновесия твердых безводных солей и кристаллогидрата.

Диаграмма в прямоугольных координатах (рис. 115, Б) отличается от рис. 114, Б тем, что точка H будет находиться не в бесконечности, а в точке, отвечающей концентрации соли C в кристаллогидрате. Поэтому область кристаллизации кристаллогидрата ограничена сверху линией He , образующей не прямой, а тупой угол (HeB'), а области кристаллизации B и C разделены полем совместной кристаллизации B и H ($H'HeB'$).

Изотермическое испарение раствора P_1 вплоть до точки S будет протекать аналогично испарению раствора солей, не вступающих во взаимодействие с водой (рис. 114), с той лишь разницей, что будет выпадать не безводная соль C , а гидрат H , сначала в чистом виде (в интервале P_2P_4), а затем в смеси с солью B (в интервале P_4S).

При дальнейшем выпаривании раствора начинается обезвоживание кристаллогидрата, и, например, в момент достижения точки m_2 (рис. 115, А) твердая фаза будет состоять из B и C (в соотношении CR_1/R_1B) и гидрата H , причем доля последнего в общей массе составит m_2R_1/HR_1 .

В момент полного обезвоживания системы ее состав изобразится точкой S_1 и сухой остаток будет состоять из солей B и C в том же соотношении, в котором они содержались в исходном растворе (CS_1/S_1B).

2. Если растворы по достижении некоторой концентрации разрушают кристаллогидрат, то диаграмма примет вид, изображенный на рис. 116, А и Б.

Здесь d — точка перехода, отвечающая равновесию раствора с солью C и гидратом H , а область Hcd — смеси кристаллов H и C с раствором d , насыщенным этими солями.

При изотермическом выпаривании раствора, для которого прямая испарения лежит в секторе $Ad — Ab$, процесс будет совпадать с испарением раствора нереагирующих веществ (см. рис. 114). Если же состав исходного раствора выражается точкой, находящейся в секторе $Ac — Ad$ (например, точкой P_1), то, когда раствор станет насыщенным (точка P_2), начнется кристаллизация гидрата H . Кристаллизация закончится в точке P_3 , когда соотношение между количеством выпавшего гидрата и количеством оставшегося раствора будет равно P_3d/HP_3 . Далее начнется кристаллизация C и обезвоживание ранее выпавшего кристаллогидрата. В момент прохождения прямой испарения через точку системы m состав солевой массы изобразится точкой R (в ней будет примерно одинаковое количество солей H и C). После полного обезвоживания гидрата (точка P_4) система из безвариантной превратится в одновариантную; при непрекращающемся осаждении соли C (на пути $P_4 — P_5$) изменение состава раствора будет описываться кривой de .

Дальнейшее течение процесса не будет отличаться от рассмотренного ранее (см., например, стр. 345); из оставшегося раствора, составу которого отвечает точка e , будут выделяться одновременно соли C и B .

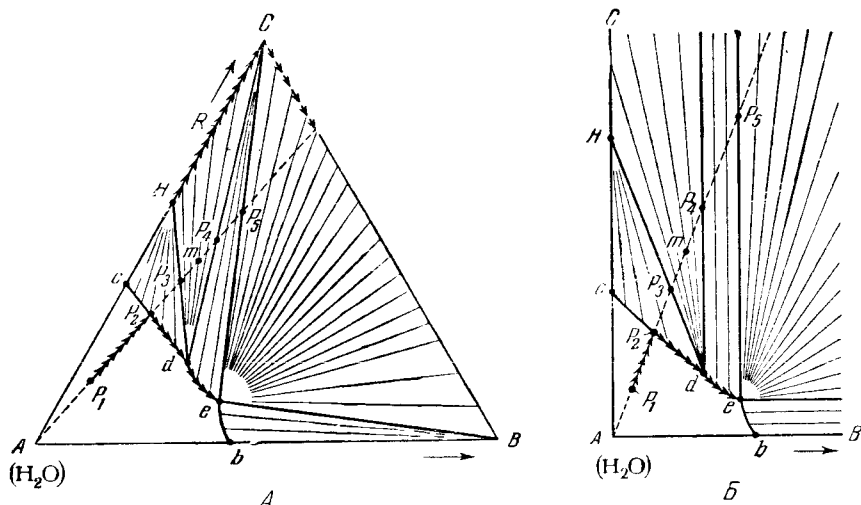


Рис. 116. Изотерма растворимости двух одноионных солей в воде. Одна из солей образует неустойчивый кристаллогидрат.

Пример 2. Растворимость NaCl и Na_2SO_4 в H_2O при $t = 15$ выражается данными, представленными на рис. 115.

Определить выход Na_2SO_4 при изотермическом испарении раствора, содержащего 5 кг NaCl , 5 кг Na_2SO_4 и 90 кг H_2O , до начала выделения NaCl и составить материальный баланс системы.

Решение. В исходном растворе (точка P_1) содержится 5% NaCl , 5% Na_2SO_4 и 90% H_2O . В конечном растворе (эвтоническая точка e) будет 6% Na_2SO_4 , 23% NaCl и 71% H_2O .

Обозначив через x количество Na_2SO_4 , оставшегося в растворе, получим

$$\frac{23}{6} = \frac{5}{x},$$

откуда $x = 1,3$ кг, т. е. на участке $P_2 - e$ выпадет $5 - 1,3 = 3,7$ кг Na_2SO_4 , или 74% от первоначального количества.

Обозначив через y количество оставшейся в растворе воды, получим

$$\frac{23}{71} = \frac{5}{y},$$

откуда $y = 15,5$ кг, т. е. на участке $P_1 - P_2 - e$ будет удалено $90 - 15,5 = 74,5$ кг H_2O ; часть воды испарится, а часть будет выведена в составе глауберовой соли.

Обозначив последнюю величину через z , получим

$$\frac{M_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{10M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{142}{180} = \frac{3,7}{z},$$

откуда $z = 4,7$ кг, т. е. испарится $74,5 - 4,7 = 69,8$ кг H_2O .

Таким образом, в твердой фазе будет $3,7 + 4,7 = 8,4$ кг $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в жидкой фазе — 15,5 кг H_2O , 5 кг NaCl и 1,3 кг Na_2SO_4 .

Очевидно

$$\frac{8,4}{15,5 + 5 + 1,3} = \frac{eP_4}{HP_4}.$$

Двойные соли. Если в известном температурном интервале растворенные в воде соли образуют двойную соль (D), то вид диаграммы будет зависеть от характера взаимодействия в растворе, т. е. от того, образуется ли одна или несколько двойных солей, безводные они или гидратированные, растворяются ли они с разложением или без разложения.

Ограничимся рассмотрением лишь нескольких простейших видов диаграмм для случаев образования безводных двойных солей.

1. Диаграмма системы, в которой при данной температуре существует одна двойная безводная соль, образованная из двух безводных солей, отличается от диаграммы простейшего типа (рис. 114, стр. 344) наличием дополнительного поля кристаллизации двойной соли.

Если двойная соль является конгруентно растворимой (рис. 117), т. е. будет растворяться в воде без разложения, то линия, соединяющая точку D с вершиной A (H_2O), пересекает кривую e_1e_2 кристаллизации двойной соли. При испарении раствора, приготовленного из двойной соли или соответствующих количеств ее составных частей, будет кристаллизоваться двойная соль (в точке P'_2).

Если же двойная соль является инконгруентно растворимой (рис. 118), т. е. при растворении будет разлагаться с выделением соответствующей простой соли, то линия, соединяющая указанные точки, пересекает лишь продолжение линии кристаллизации двойной соли, т. е. кривую кристаллизации одной из простых солей. В этом случае при испарении раствора, отвечающего составу D, из него будет осаждаться не двойная соль, а соответствующая простая соль (в точке P'_2).

Из рис. 117 и 118 видно, что о характере растворимости двойной соли можно судить по следующим признакам: если точка соприкосновения поля кристаллизации двойной соли с полем кристаллизации простой соли лежит в треугольнике составов, отвечающих двойной соли, то соль будет устойчивой, точка — эвтонической, а растворимость — конгруентной (точка e_1 в треугольнике ACD на рис. 117, A). Если же указанная точка не попадает в этот треугольник, то соль будет неустойчивой, точка — точкой перехода, а растворимость —

инконгруэнтной (точка d в треугольнике ACD на рис. 118, А). Это правило может быть названо „правилом треугольника“.

В первом случае диаграмму можно представить состоящей как бы из двух диаграмм простейшего вида — ACD и ADB (см. рис. 114), аналогично тому, как рис. 73 (стр. 275) является как бы сочетанием диаграмм, представленных на рис. 69 (стр. 267). Поэтому изотермическое испарение раствора совпадает с процессом, рассмотренным на стр. 344—345, с той только разницей, что при изотермическом испарении исходного

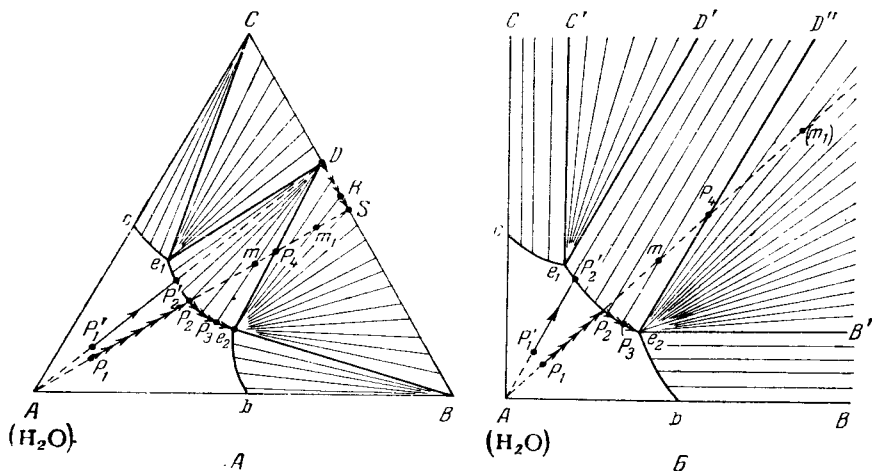


Рис. 117. Изотерма растворимости двух одноионных солей в воде. Соли образуют устойчивую двойную соль.

раствора состава P_1' или P_1 вместо простой соли (в данном случае C) в осадок будет выпадать двойная соль. Если же растворить двойную соль в воде, — чему отвечает перемещение вдоль линии DP_2' , — и образовавшийся насыщенный раствор (точка P_2') разбавить (фигуративная точка при этом будет перемещаться в том же направлении, т. е. к вершине A), а затем подвергнуть его изотермическому испарению, то кристаллизация двойной соли вновь начнется при составе, отвечающем точке P_2' , и раствор полностью высохнет без изменения состава (хотя в этой точке система не безвариантна). Тот же результат получится, если раствор, соответствующий составу двойной соли, будет приготавливаться из простых солей. Таким образом, в рассматриваемом случае составы твердой (точка D) и жидкой фаз соответствуют друг другу.

Во втором случае (рис. 118) испарение исходного раствора состава P_1 приводит после частичной кристаллизации соли C (вдоль

кривой P_2d) к осаждению в точке перехода d двойной соли. Но так как ее состав не соответствует составу жидкой фазы, — двойная соль богаче компонентом C , чем раствор d , — на ее формирование пойдет не только раствор, но и ранее выпавшая соль C (см. также стр. 276 сл. и рис. 74). Последняя будет растворяться так, что в каждый момент суммарный состав жидкой фазы, т. е. раствора d и частично растворившейся соли C , совпадает с составом двойной соли. Тождество составов обусловлено правилом фаз, так как система будет безвариантной. Как только запас ранее выпавшей соли C иссякнет, —

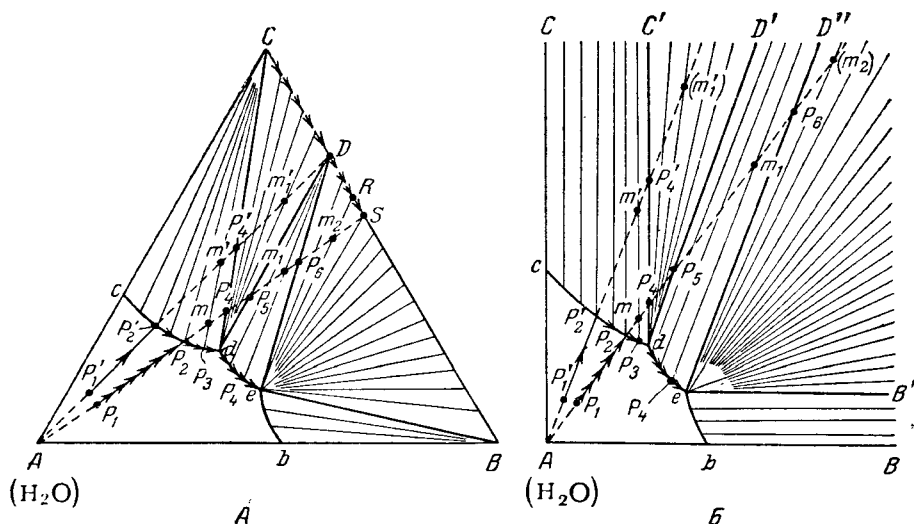


Рис. 118. Изотерма растворимости двух одноионных солей в воде. Соли образуют неустойчивую двойную соль.

это произойдет в точке d , — система станет одновариантной и дальнейшая кристаллизация двойной соли приведет к изменению состава раствора (d), что вызовет перемещение фигуративной точки в эвтоническую точку e , которая является конгруэнтной. Следует иметь в виду, что если до того, как образуется раствор состава d , соли C выпадет достаточно много (прямая испарения расположена левее AD и плечо твердой фазы больше $P_4'd$), то раствор d высохнет прежде, чем его состав начнет меняться, т. е. прежде, чем вся ранее выпавшая соль C израсходуется на пополнение состава жидкой фазы. Таким образом, этот случай аналогичен рассмотренному на стр. 278 (см. рис. 74).

Во всех случаях наклон линий, ограничивающих поле кристаллизации безводной двойной соли в прямоугольных координатах ($D'e_1$ и

$D''e_2$ на рис. 117, B и $D'd$ и $D''e$ на рис. 118, B), а также соответствующих соединительных линий определяется весовым соотношением солей, образующих двойную соль.

Это соотношение проще всего найти из треугольной диаграммы по положению точки D .

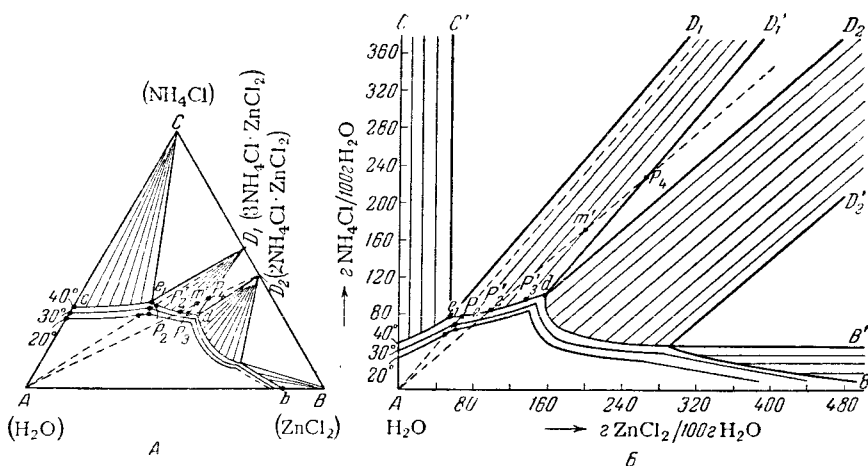


Рис. 119. Изотерма растворимости двух одноионных солей в воде. Соли образуют две двойные соли. Инконгруэнтная ($t = 20^\circ$) и смешанная ($t = 30, 40$) растворимости.

Система $H_2O-NH_4Cl-ZnCl_2$.

На рис. 119, A и B приведен пример системы, в которой одна из двойных солей (D_1) является конгруэнтно растворимой, а другая (D_2) инконгруэнтна ($t = 40$); при $t = 20$ обе соли становятся инконгруэнтно растворимыми.

2. Диаграмма системы, в которой при данной температуре существует двойная безводная соль, а одна из простых солей образует кристаллогидрат, представлена на рис. 120, A и B (случай конгруэнтной растворимости). Анализ с помощью диаграммы процессов, происходящих в указанной системе, предоставляется читателю. Следует обратить внимание на то, что эту диаграмму, если мысленно разбить ее на треугольники ADB и ACD , можно рассматривать как сочетание диаграмм, изображенных на рис. 114 (стр. 344) и 115 (стр. 348).

Легко изобразить и диаграмму инконгруэнтной растворимости, отвечающей данному случаю.

Когда образуются водные двойные соли, т. е. точка D оказывается внутри треугольника, то в прямоугольных координатах поле их кристаллизации также будет иметь вид треугольника; так как состав двойной соли в этом случае изображается точкой, лежащей не в бесконечности, то и соединительные линии будут изображаться пучком сходящихся прямых.

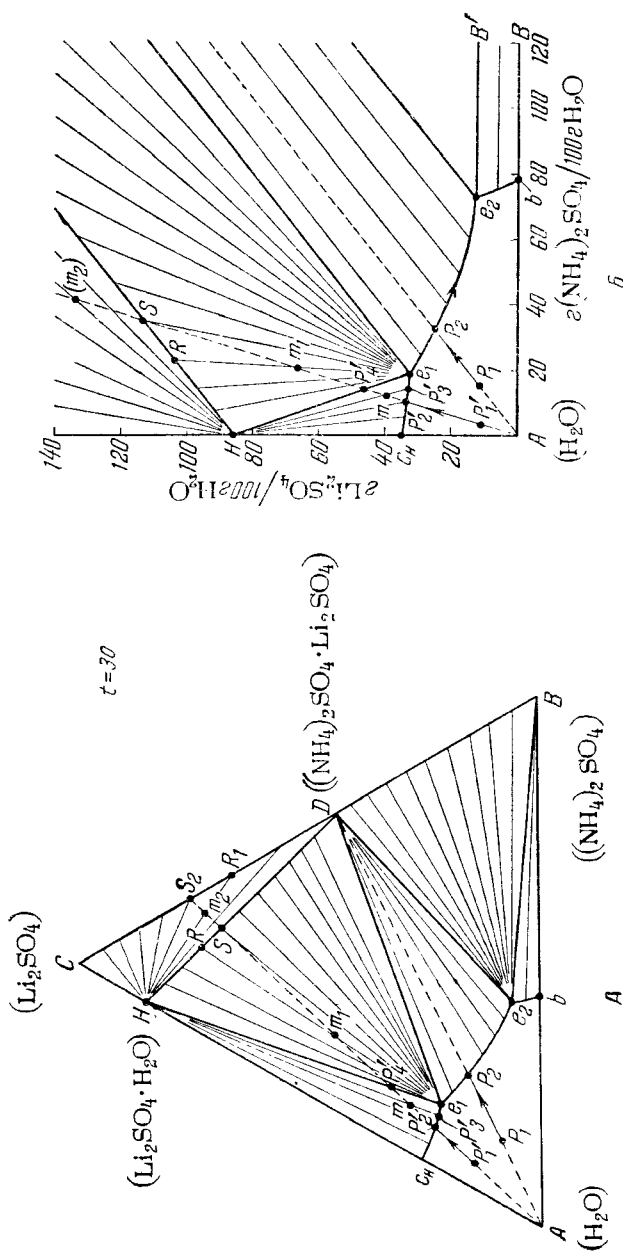


Рис. 120. Изотерма растворимости двух одноионных солей в воде. Соли образуют двойную соль и кристаллогидрат.
Система $\text{H}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{SO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Влияние температуры на характер растворимости двойной соли. Ввиду большей или меньшей растворимости двойной соли по сравнению с растворимостью составляющих ее простых солей при различных температурах характер диаграммы растворимости зависит от температуры. Пусть кривые be' и ce' (рис. 121 и 122) выражают

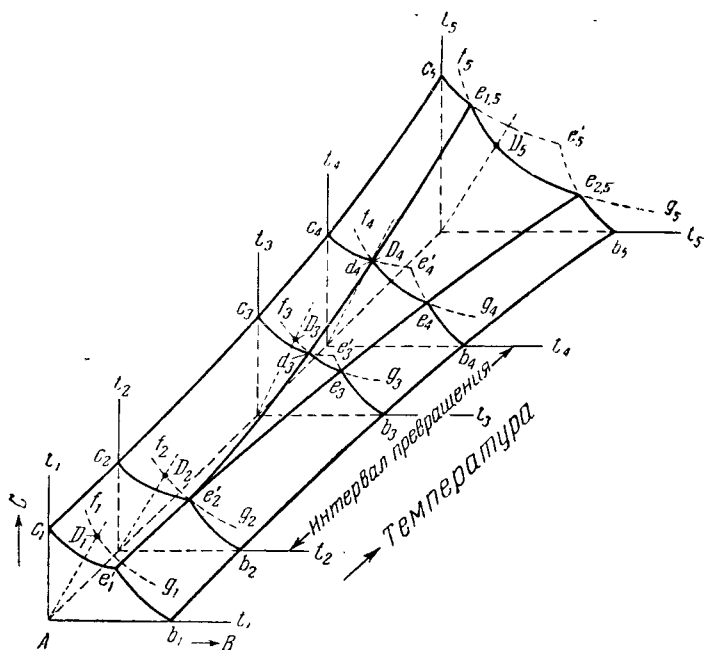


Рис. 121. Влияние температуры на характер растворимости двойной соли.

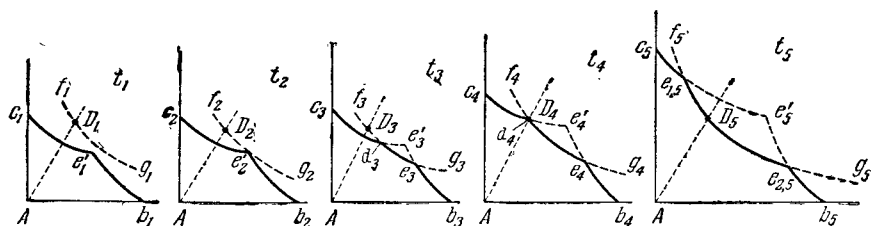


Рис. 122. Характер растворимости двойной соли при разных температурах. Проекция изотерм политермы, изображенной на рис. 121, на плоскость состава.

растворимость простых солей, а кривая fdg — растворимость двойной соли (нижними индексами будем обозначать температуру). Наклон прямой AD выражает пропорцию (весовую или мольную), с которой простые соли входят в двойную соль.

При t_1 кривая растворимости $f_1 D_1 g_1$ двойной соли лежит в области пересыщенных растворов чистых солей. Это означает, что раствор двойной соли будет неустойчив по отношению к простым солям; при соприкосновении двойной соли с последними произойдет их кристаллизация и образуется устойчивый раствор состава e'_1 . Поэтому, если проводить процесс выпаривания ненасыщенного раствора, то произойдет кристаллизация только простых солей.

С изменением температуры все три кривые начнут перемещаться.

Пусть t_2 — та температура, при которой кривая растворимости двойной соли придет в соприкосновение с кривыми растворимости простых солей. Этой температуре отвечает точка превращения e'_2 , в которой растворимость двойной соли и смеси простых солей будет одинаковой, т. е. раствор будет насыщен одновременно тремя солями и процесс образования двойной соли из простых солей будет обратимым. Так как при t_2 раствор, насыщенный относительно двойной соли, будет пересыщен солью С (точка D_2 лежит над кривой $c_2 e'_2$, вследствие чего точки D_2 и e'_2 не совпадают), то при соприкосновении двойной соли с водой избыток С будет осаждаться, а раствор — обогащаться компонентом В (перемещение из D_2 в e'_2). В момент, когда раствор достигнет состава e'_2 , осаждение соли С заканчивается и раствор окажется насыщенным относительно всех солей.

При t_3 двойная соль в интервале концентраций $D_3 - d_3$ растворяется хуже смеси простых солей (так как точка D_3 ближе к вершине водного угла А, чем точка e'_3). Поэтому в указанном интервале составов она устойчива, однако растворяется инконгруентно (ср. с рис. 118, стр. 353 и изотермой $t = 20$ для соли D_1 на рис. 119, стр. 354).

При t_4 соль начнет растворяться конгруентно (ср. с изотермой $t = 30$ на рис. 119 для соли D_1), а двойная соль будет выделяться из раствора e'_4 , приведенного в соприкосновение с нею.

При t_5 двойная соль может существовать в твердом виде в соприкосновении с растворами, содержащими больше В и С, чем их содержится в ней самой (ср. с изотермой $t = 40$ на рис. 119 для соли D_1).

Температурный интервал конгруентной растворимости двойной соли (в данном случае $t_2 - t_4$) называется *интервалом превращения*. Только вне этого интервала двойная соль растворяется без разложения. Следовательно, интервал превращения является интервалом между той температурой, при которой двойная соль может начать образовываться, и той, выше которой ее растворение прекращается. Он тем значительнее, чем больше различие в растворимости простых солей, и исчезает, если обе соли в точке превращения одинаково растворимы.

Если на график нанести ряд изотерм, охватывающий определенный температурный интервал, то можно производить расчеты процессов охлаждения, растворения, испарения и кристаллизации рас-

творов, т. е. решать задачи, возникающие в связи с очисткой, добычей и переработкой солей. [Пользоваться пространственными графиками [см., например, рис. 110 (стр. 339) и 121 (стр. 356)] неудобно; поэтому изотермические разрезы проектируются на плоскость состава, причем большей частью пользуются прямоугольными координатами.

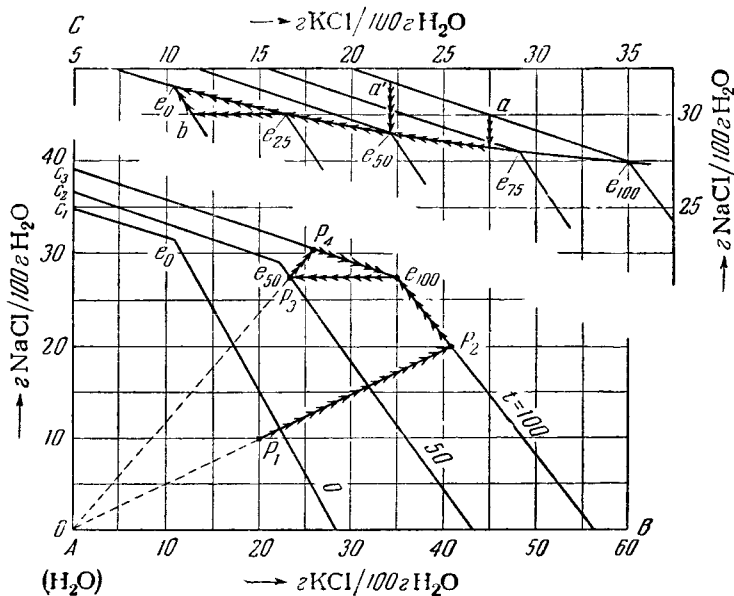


Рис. 123. Изотермы растворимости в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}$.
(См. пример 3.)

На рис. 123 приведена такая диаграмма для случая водных растворов KCl и NaCl в интервале $0-100^\circ\text{C}$, причем в верхней части рисунка изображена в увеличенном масштабе и более детально часть диаграммы, охватывающая область двояконасыщенных растворов.

Из этого графика видно, что:

1) Так как растворимость KCl меняется с температурой значительно, чем растворимость NaCl , то эвтоническая линия e_0-e_{100} (нижними индексами отмечены значения температуры в $^\circ\text{C}$) наклонена к оси KCl . Поэтому охлаждение двояконасыщенного раствора, изображающееся в начальной стадии горизонтально (например, процесс $e_{100}-p_3$), будет сопровождаться кристаллизацией KCl (процесс $e_{100}-e_{50}$). Содержание же NaCl в растворе изменяться не будет, так как его растворимость в эвтоническом растворе с понижением температуры увеличивается. Это положение справедливо, разумеется, только в отсутствие твердого NaCl , в противном случае увеличение ненасыщенности раствора будет компенсироваться растворимостью NaCl .

2) Нагревание двояконасыщенного раствора приведет к растворению KCl , так как горячие двояконасыщенные растворы содержат больше KCl , чем холодные.

3) Охлаждение раствора, насыщенного NaCl , вначале изобразится вертикальной прямой. Дальнейшее течение процесса будет зависеть от того, меньше или больше растворимость NaCl при начальной температуре по сравнению с его растворимостью в двояконасыщенном растворе, имеющем конечную температуру. Покажем это для охлаждения от 100 до 0°C .

а) Первый случай рассмотрим на примере рассола состава a . На вертикальном участке будет выпадать NaCl . Затем состав раствора начнет изменяться вдоль эвтонической кривой, так как в твердую фазу будет переходить KCl . Но в силу большей растворимости NaCl в холодных растворах ранее выпавший NaCl начнет растворяться. Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока температура не достигнет того значения, при котором растворимость NaCl в двояконасыщенном растворе совпадет с первоначальной концентрацией, т. е. пока эвтоническая точка не окажется на одной горизонтали с точкой a . Это произойдет в эвтонической точке e_{25} , когда последние кристаллы NaCl окажутся растворенными и раствор в отношении NaCl станет ненасыщенным.

Дальнейшее изменение состава раствора будет происходить по горизонтали $e_{25}—b$ при продолжающемся выпадении KCl . При изотермическом выпаривании раствора b в точке e_0 он вновь станет насыщенным обеими солями.

б) Второй случай рассмотрим на примере рассола a' . Вдоль линии $a'—e_{50}$ будет выпадать NaCl . Дальнейшее же изменение состава раствора будет происходить по эвтонической кривой вплоть до точки e_0 , так как содержание NaCl в e_0 меньше, чем в a' , и поэтому выпавшего на пути $a'—e_{50}$ хлористого натрия окажется больше того количества его, которое может раствориться при перемещении вдоль эвтонической кривой. Следовательно, в точке e_0 в равновесии с раствором будет находиться не только KCl , но и избыток NaCl .

Анализ охлаждения раствора, насыщенного KCl , предоставляется читателю.

4) Теперь проследим процесс изотермического выпаривания при $t=100$ ненасыщенного рассола (P_1). На участке $P_1—P_2$ будет испаряться вода. В точке P_2 начнется кристаллизация KCl . Продолжим изотермический подвод теплоты до начала выпадения NaCl (точка e_{100}). Затем охладим раствор до 50° (точка P_3), после чего отделим выпавший KCl , а раствор вновь нагреем до $100^\circ*$. В точке P_4 начнется кристаллизация NaCl , которая будет продолжаться до точки e_{100} . Оставшийся рассол можно присоединить к исходному рассолу и цикл $P_3—P_4—e_{100}$ повторить.

* Если не отделить KCl , то он при нагревании начал бы растворяться.

Как видно из изложенного, чем больше различие температурной зависимости растворимости солей, тем легче осуществляется их разделение. Если концентрация солей в эвтонической точке почти не изменяется, то их разделение практически невозможно.

Пример 3. Растворимость KCl и NaCl в воде при 0—100°С выражается данными, представленными на рис. 123.

Рассчитать описанный в тексте процесс $P_1 - P_2 - e_{100} - P_3 - P_4$ испарения 10 кг рассола состава P_1 .

Решение. Исходный рассол состоит из $\frac{10 \cdot 10}{100 + 10 + 20} = 0,77$ кг NaCl; $\frac{10 \cdot 20}{130} = 1,54$ кг KCl и 7,69 кг H₂O. В точке P_2 на 41 г KCl (20,5 г NaCl) приходится 100 г воды. Следовательно, на 0,77 кг NaCl (1,54 кг KCl) будет $\frac{100 \cdot 0,77}{20,5} = \frac{100 \cdot 1,54}{41} = 3,76$ кг H₂O, т. е. на пути $P_1 - P_2$ выпарится 7,69—3,76 = 3,93 кг воды. Система в точке P_2 будет состоять из 0,77 кг NaCl, 1,54 кг KCl, 3,76 кг H₂O (общий вес 6,07 кг).

В точке e_{100} на 27,5 кг NaCl приходится 100 г H₂O и 35 г KCl, а на 0,77 кг NaCl приходится $\frac{100 \cdot 0,77}{27,5} = 2,80$ кг H₂O и $\frac{2,8 \cdot 35}{100} = 0,98$ кг KCl, т. е. на пути $P_2 - e_{100}$ выпарится 3,76—2,80 = 0,96 кг H₂O и осядет 1,54—0,98 = 0,56 кг KCl, а на пути $P_1 - P_2 - e_{100}$ испарится 3,93 + 0,96 = 4,89 кг H₂O и выпадет 0,56 кг KCl; эвтонического раствора останется 0,77 + 0,98 + 2,80 = 4,55 кг.

При охлаждении до $t = 50$ (процесс $e_{100} - P_3$) выделяется KCl. Координаты конечной точки таковы: NaCl—27,5 г; KCl—23,5 г и H₂O—100 г. Поэтому на 2,80 кг H₂O (количество воды остается прежним) приходится $\frac{2,80 \cdot 23,5}{100} = 0,66$ кг KCl, т. е. выпадет 0,98—0,66 = 0,32 кг KCl и останется 2,80 + 0,77 + 0,66 = 4,23 кг раствора состава P_3 .

После этого отделяем весь выпавший KCl, а оставшуюся жидкость нагреваем до $t = 100$ (точка P_4 ; 30,5 г NaCl, 26 г KCl и 100 г H₂O). В этой точке будет $\frac{0,77 \cdot 100}{30,5} = 2,53$ кг H₂O, т. е. на пути $P_3 - P_4$ испарится 2,80—2,53 = 0,27 кг H₂O и останется 2,53 + 0,77 + 0,66 = 3,96 кг раствора состава P_4 .

Так как в точке e_{100} на 27,5 г NaCl приходится 35 г KCl и 100 г H₂O, то останется $\frac{0,66 \cdot 100}{36} = 1,83$ кг H₂O и $\frac{0,66 \cdot 21,5}{35} = 0,52$ кг NaCl, т. е. испарится 2,53—1,83 = 0,70 кг H₂O и выделится 0,77—0,52 = 0,25 кг NaCl.

Следовательно, в результате процесса $P_1 - P_2 - e_{100} - P_3 - P_4 - e_{100}$ останется 3,01 кг рассола (0,52 кг NaCl + 0,66 кг KCl + 1,83 кг H₂O) и 0,88 кг KCl и 0,25 кг NaCl, т. е. степень извлечения солей будет равна $\frac{0,88}{1,54} \cdot 100 \approx 57\%$ KCl и $\frac{0,25}{0,77} \cdot 100 = 32,5\%$ NaCl.

3. ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ТРЕХ ЖИДКОСТЕЙ

Рассмотрим систему, состоящую из трех жидкостей, в которой одна пара жидкостей ограниченно растворима, а две другие — неограниченно растворимы друг в друге (рис. 124). В этом случае изотермическое прибавление к первой паре жидкостей, образующих гетерогенную систему, третьей жидкости приводит к увеличению взаимной

растворимости первых двух. При известном содержании прибавляемой жидкости (зависящем от соотношения количеств ограниченно смешивающихся жидкостей) система становится гомогенной. Таким образом, изотермическая диаграмма растворимости оказывается разделенной *бинодальной кривой* aKb на гетерогенную область, лежащую под этой кривой, и гомогенную область, расположенную над ней. Точки a и b соответствуют насыщенным растворам В в А и А в В.

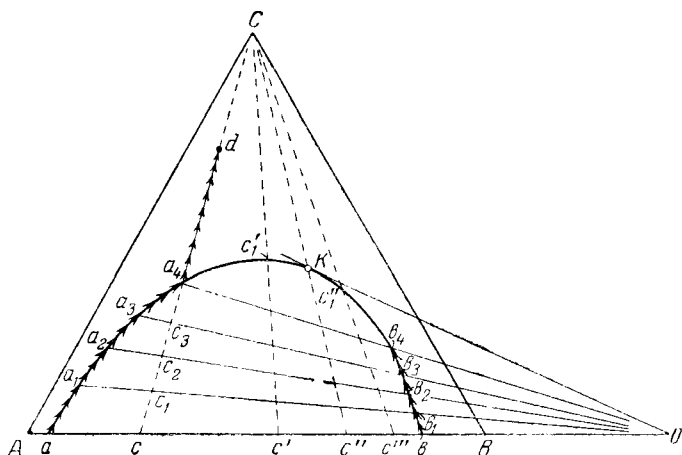


Рис. 124. Изотерма растворимости трех жидкостей. Одна пара жидкостей растворима ограниченно.

Рассмотрим процесс перехода от гомогенной системы к гетерогенной. Смешаем, например, 300 г А с 100 г В; тогда получим точку системы c . Система будет состоять из растворов, характеризующихся фазовыми точками a и b ; соотношение между количествами обоих растворов в соответствии с правилом рычага будет равно cb/ac . Следовательно, раствора, богатого веществом А, будет 298 г и раствора, богатого веществом В, будет 102 г. Начнем приливать к полученной смеси жидкость С; тогда точки системы будут перемещаться вдоль линии cC . Допустим, что к двухкомпонентной смеси прибавлено 50 г С; тогда точка системы окажется в c_1 ; в ней будет $\frac{50}{450} \cdot 100 = 11\%$ прибавленной жидкости. При этом соотношении между компонентами система по-прежнему будет состоять из двух слоев. Так как жидкость С по-разному растворяется в двух сопряженных растворах, то фигуративные точки тройных насыщенных растворов окажутся не на горизонтальной прямой, а на наклонной. Наклон соединительной линии будет определяться относительной растворимостью С в растворах, богатых А и В. Допустим, в первом растворе растворимость вещества С больше, чем во втором. Если составы этих тройных

растворов будут характеризоваться точками a_1 и b_1 , то соотношение между ними определится равенством

$$\frac{\text{количество раствора } a_1}{\text{количество раствора } b_1} = \frac{c_1 b_1}{a_1 c_1}.$$

Следовательно, раствора a_1 будет примерно в 3,5 раза больше, чем раствора b_1 , т. е. первого будет 350 г (82% А, 5% В и 13% С) и второго 100 г (13% А, 82% В и 5% С); таким образом, из 50 г прибавленного С примерно 45 г окажется в растворе a_1 и 5 г в растворе b_1 .

Дальнейшее прибавление С приведет к сближению составов обоих слоев; вместе с этим возрастет доля первого раствора. Так, когда будет прибавлено еще 50 г С, то точка системы окажется в c_2 , а фазовые точки соответственно в a_2 и b_2 . На рис. 124 отмечены также точки, отвечающие составам системы и сопряженных растворов, в тот момент, когда количество жидкости С в системе станет равным 150 г.

Когда содержание С в системе окажется равным 380 г (точка a_4), т. е. этой жидкости будет прибавлено 245 г, система станет гомогенной; в этот момент плечо второго раствора обратится в нуль. При дальнейшем прибавлении С система будет оставаться гомогенной. Если прекратить приливание С в тот момент, когда система будет содержать 1000 г этой жидкости, то фигуративная точка системы окажется в d .

Изменение составов фаз в рассмотренном процессе изображено линиями со стрелками.

Если бы первоначальная система имела состав c' , то система стала бы гомогенной в точке c'_1 ; если бы смесь А и В отвечала точке c'' , то гомогенизация наступила бы в точке K , а для состава c''' — в точке c''_1 .

Точка K является *критической точкой изотермического растворения*; в ней ветви кривых сопряженных растворов смыкаются. Следовательно, в точке K обе фазы становятся тождественными; поэтому при изменении состава системы от c'' к C , когда точка системы перемещается вдоль линии $c''C$, гомогенизация наступает не вследствие исчезновения одного из слоев, а в результате выравнивания их состава. По этой причине, если во всех точках на бинальной кривой система условно одновариантна ($f = \text{const}$), то в точке K она будет условно безвариантной: в соответствии с уравнением $(V, 49) f_{\text{пол.}} = 3 - 1 - 3 + 1 = 0$ (в отсутствие пара $f_{\text{пол.}}$ при $P, T = \text{const}$ также равняется нулю).

Если фигуративная точка исходной смеси расположена правее точки c'' (например, c'''), то, в отличие от рассмотренного случая, по мере прибавления С уменьшается доля раствора, богатого компонентом А, т. е. превращение системы из гетерогенной в гомогенную

означает исчезновение первого раствора и при тем меньшем количестве вводимой жидкости C , чем ближе исходная точка к точке b .

Согласно правилу, установленному Д. Н. Тарасенковым, продолжения соединительных прямых пересекаются в одной точке, лежащей на продолжении той стороны треугольной диаграммы, на которой отложена концентрация ограниченно растворимых жидкостей (точка o на рис. 124).

Этому правилу отвечает уравнение

$$\frac{a_2 c_1 - a_1 c_2}{a_2 - a_1} = 0 \quad \text{или} \quad \frac{a_1}{a_2} = \frac{c_1 - o}{c_2 - o}, \quad (\text{XI}, 2)$$

где a_1 и a_2 — концентрации сорастворимой жидкости в двух фазах;
 c_1 и c_2 — концентрации одной из частично смешивающихся жидкостей;

o — абсцисса точки пересечения продолженных коннод.

С помощью правила Тарасенкова легко найти составы сопряженных растворов и положение критической точки растворения (линия OK является касательной к бинодальной кривой). Следует отметить, что рассмотренное правило является приближенным и в ряде случаев не соблюдается.

Рассмотрим обратный процесс.

Допустим, что к смеси A и C , содержащей 50% A (рис. 125, точка d_1), прибавлена жидкость B . В точке a' система станет гетерогенной, так как

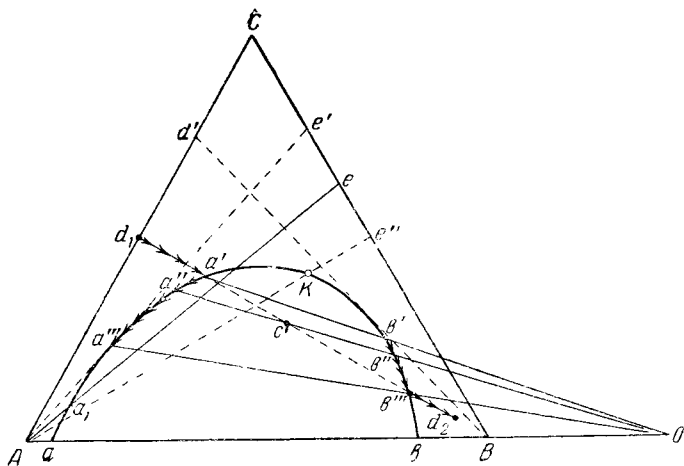


Рис. 125. Изотерма растворимости трех жидкостей. Одна пара жидкостей растворима ограниченно.

появится первая капелька сопряженного раствора состава b' . Дальнейшее прибавление B приведет к постепенному увеличению количества второй фазы и уменьшению количества первой фазы при непрерывном изменении их состава. Так, когда точка системы окажется в c' , в равновесии будут рас-

творы a'' и b'' в соотношении $c'b''/a''c'$, т. е. примерно в равном количестве. При дальнейшем прибавлении В точка системы будет приближаться к точке b''' , в соответствии с чем правое плечо рычага, т. е. плечо левой фазы, будет уменьшаться, а фигуративная точка этой фазы — перемещаться вдоль бинодальной кривой по направлению к точке a''' . В тот момент, когда точкой системы окажется точка b''' , это плечо обратится в нуль, т. е. последняя капелька исчезающей фазы будет иметь состав a''' . Дальнейшее прибавление В будет отвечать перемещению от b''' к В. Так, если процесс разбавления будет закончен, когда содержание В станет равным 90%, то фазовая точка окажется в d_2 .

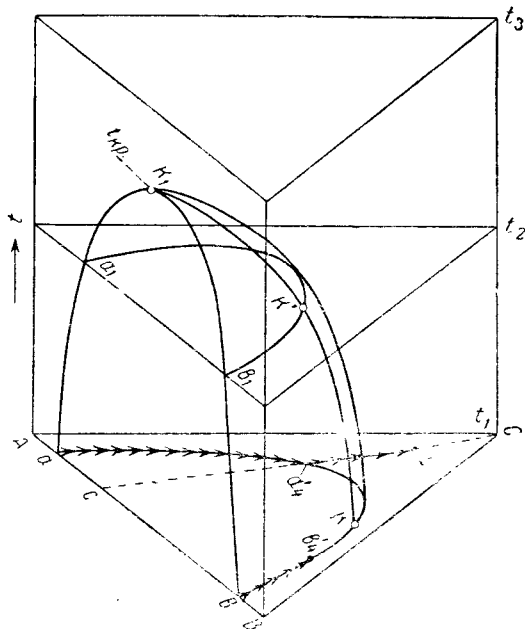


Рис. 126. Политерма растворимости трех жидкостей. Одна пара жидкостей растворима ограниченно.

Чем ближе точки d_1 и А, тем меньше концентрационный интервал сосуществования двух слоев; наоборот, по мере перемещения точки d_1 к точке С этот интервал расширяется, но затем начинает уменьшаться и в точке d' исчезает, т. е. тогда при любом содержании В система является гомогенной.

Аналогичные явления наблюдаются при прибавлении к смеси жидкостей С и В жидкости А. Если исходной смеси отвечает точка, расположенная над прямой Ae' , то система является гомогенной. Перемещение в гетерогенной области (по направлению к вершине А) под прямой Ae'' сопровождается уменьшением доли раствора, содержащего много жидкости В. Перемещение же между прямыми Ac' и Ae'' (например, вдоль прямой eA) сопровождается следующими явлениями: в точке пересечения с бинодальной кривой система начнет расслаиваться; при дальнейшем перемещении точки системы плечо правой фазы сначала растет, а затем начинает сокращаться и в точке a_1 делается равным нулю. Это означает, что образовавшийся вначале второй слой после некоторого увеличения начинает растворяться в первом слое и затем исчезает.

Происходит процесс обратной растворимости, аналогичный описанному на стр. 317 процессу обратной конденсации. Как и в упомянутом, так и в данном случае рассмотренный процесс наблюдается тогда, когда вход в гетерогенную область и выход из нее связан с пересечением одной и той же ветви бинодальной кривой.

Кроме рассмотренных вопросов, на практике может потребоваться определить состав смеси, полученной в результате смешения двух тройных растворов. Такая задача решается с помощью правил соединительной прямой и рычага: фигуративная точка конечной смеси лежит между фигуративными точками исходных смесей на одной прямой с ними и на расстояниях, отвечающих правилу рычага. Если при смешении происходит расслоение, то прямая, на которой будут лежать указанные три точки, пересечет гетерогенную область. Если смешиваются

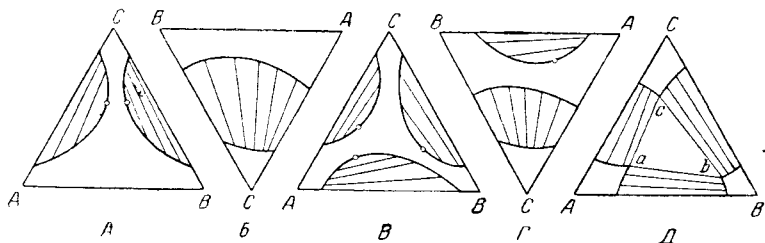


Рис. 127. Некоторые случаи растворимости трех жидкостей.

три раствора, то состав получающейся смеси определяется по правилу центра тяжести.

Влияние температуры на растворимость схематически показано на пространственной политемперической диаграмме, изображенной на рис. 126. Этот случай отвечает положительным значениям дифференциальной теплоты растворения, т. е. росту растворимости с температурой. Поэтому кривая aK_1b , лежащая на передней грани призмы, совпадает с кривой, изображенной на рис. 103 (стр. 327). В основании призмы лежит изотерма растворимости aKb , приведенная на рис. 124 и 125 (на рис. 126 показан также процесс, рассмотренный на рис. 124). Линия $K_1K'K$ является геометрическим местом критических точек. По линии критических точек смыкаются поверхности сопряженных растворов $aa_1K_1K'K$ и $bb_1K_1K'K$, образующие в совокупности поверхность расслаивания. На этом рисунке показана также изотерма растворимости $a_1K'b_1$ при t_2 .

При отрицательных значениях дифференциальной теплоты растворения в рассмотренной системе была бы нижняя критическая точка, и поверхность, ограничивающая объем растворения, оказалась бы выпуклой книзу.

Другие типы систем, характерных для ограниченно растворимых жидкостей, показаны на рис. 127. На чертеже D поле acb отвечает

трехфазным системам: смесь, отвечающая точке, расположенной в этом поле, распадается на слои a , c и b , количество которых определяется правилом центра тяжести.

4. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ

Изотерма

Рассмотрим простейший случай, когда жидкость является идеальным раствором, а паровая фаза — смесью идеальных газов. Тогда

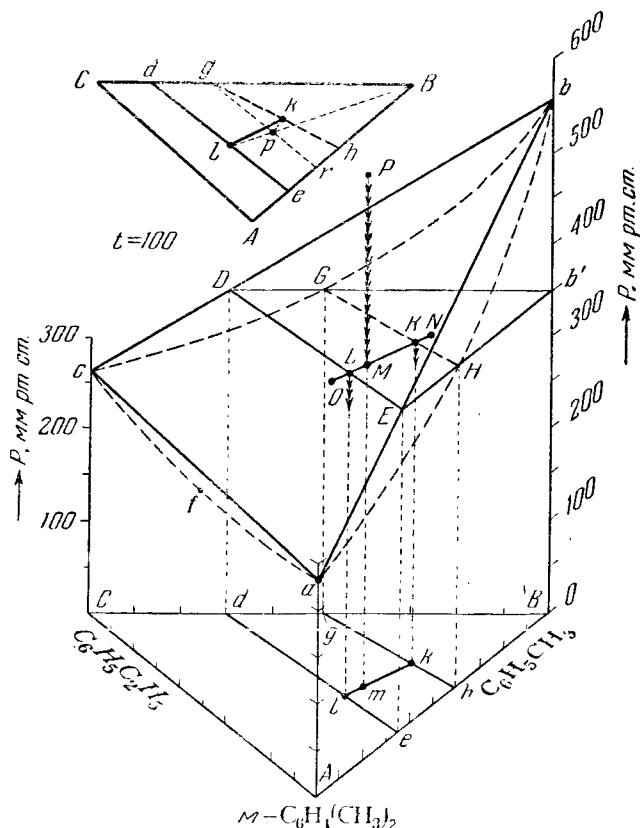


Рис. 128. Диаграмма давление — состав для идеального раствора и смеси идеальных газов.

Изотерма давления пара в системе $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5\text{—C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$.

изотермическая диаграмма равновесия жидкость — пар будет иметь вид, изображенный на рис. 128. По оси ординат отложены давления пара; линии Aa , Bb и Cc представляют давления пара чистых компо-

нентов. На гранях призмы построены кривые равновесия жидкость — пар соответствующих бинарных систем. Плоскость кипящей жидкости $acDbE$ выражает зависимость давления пара от состава раствора, поверхность сухого насыщенного пара $afcGbH$ характеризует состав пара. Проведя изобразное сечение $DGb'HE$, получим соединительные линии $DG(dg)$ и $EH(eh)$ для соответствующих двойных систем. На плоскости $DGHE$ между прямыми $DE(de)$ и $GH(gh)$ находятся фигуративные точки, характеризующие при данных P и T равновесие жидкость — пар в тройных системах.

Допустим, на изобаре жидкости DE дана фигуративная точка L ; спроектировав эту точку на основание призмы (точка l), определим состав раствора, после чего путем сочетания уравнений $P_i = P_i^0 N_i^*$ (VIII, 45) и $P_i = P N_i$ (VI, 14) найдем состав сухого насыщенного пара, отвечающий заданному составу жидкости; тогда получим на изобаре пара GH фигуративную точку $K(k)$. Положение точки k можно найти и графическим путем (см. схему на том же рисунке): соединяем точки l и B ; проводим прямую gr , параллельную de ; из точки p пересечения этих прямых проводим линию, параллельную AB , и получаем точку k , которая и будет искомой точкой. Действительно, так как $gk/kh = gp/pr = dl/le$, то точка k делит изобару пара в том же соотношении, что и точка l изобару жидкости, т. е. концентрации компонентов в парах пропорциональны их концентрациям в жидкой фазе.

Таким образом, прямая lk является соединительной линией для данной тройной системы. По мере приближения состава тройной системы к бинарной смеси соединительная линия приближается к соответствующей стороне треугольника (в данном случае к AB или CB) и становится почти параллельной ей.

Система состава P (давление ~ 550 мм) представляет жидкую смесь; при изотермическом снижении давления над ней до 350 мм (точка M) она становится гетерогенной вследствие частичного испарения (в соответствии с правилом рычага в ней оказывается примерно 30% пара). Если система задана точками, лежащими на продолжении соединительной линии (например, точками O и N), то эти точки характеризуют соответственно некипящую жидкость и перегретый пар.

В случае неидеального раствора плоскость $acDbE$ превратится в криволинейную поверхность, а изобары жидкости и пара — в кривые. Если одна из двойных систем образует азеотропную смесь, то экстремум будет наблюдаться и для тройных смесей (подробнее см., например, [Б-1]).

Изобара

Диаграмма равновесия жидкость — пар для той же системы в координатах температура — состав при $P = \text{const}$ изображена на рис. 129 (концентрации в бинарной смеси AB отложены в направлении, про-

типоволожном направлении на рис. 128). Поверхности $CGbfaH$ и $CDbhaE$ характеризуют соответственно сухой насыщенный пар и кипящую жидкость.

Проведем изотермическое сечение $b'a'E HGD$; тогда получим соединительные линии $DG(dg)$ и $EH(eh)$ для изотермы — изобары соответствующих двойных смесей. На плоскости $DEHG$ между прямыми DG и EH лежат фигуративные точки, характеризующие при данных P и T равновесие жидкость — пар в тройных системах.

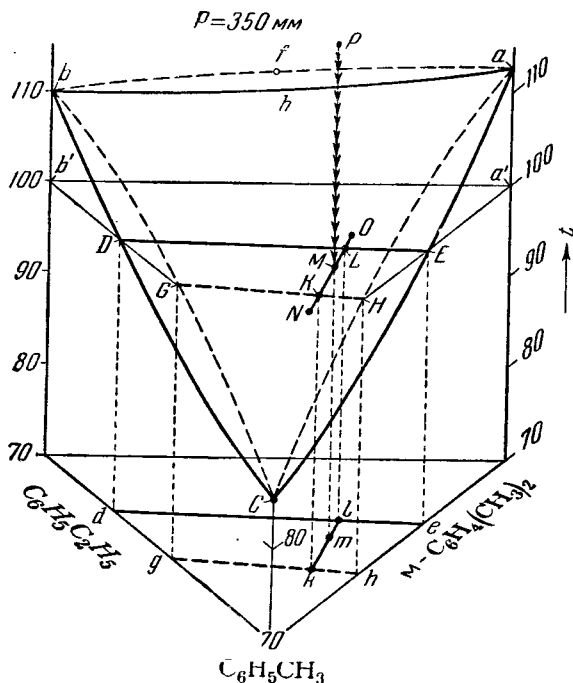


Рис. 129. Диаграмма температура — состав.

Изобара равновесия жидкость — пар в системе $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$.

Допустим, на изотерме жидкости дана фигуративная точка $L(l)$; ей будет отвечать состав насыщенного пара, характеризующийся точкой $K(k)$, положение которой определяется с помощью построения, указанного на рис. 128. В первом приближении соединительные линии, подобные линии $KL(kl)$, можно считать прямыми.

Точка M , расположенная на соединительной прямой LK , соответствует влажному пару, в котором содержится примерно 30% жидкости; точки O и N , лежащие на продолжении этой соединительной прямой, характеризуют соответственно перегретый пар и некипящую жидкость.

На рис. 130 изображена развертка призмы, на основании которой спроектированы изотермы жидкости и пара (на сторонах призмы

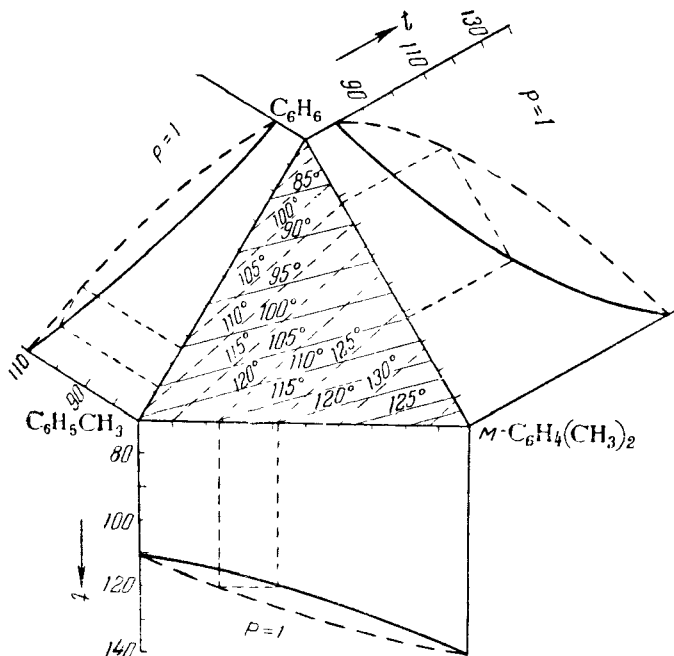


Рис. 130. Развертка диаграммы температура — состав.

Изобара равновесия в системе $C_6H_6-C_6H_5CH_3-m-C_6H_4(CH_3)_2$.

показана только одна изотерма). Изотермы кипения показаны сплошными линиями, изотермы конденсации — пунктирными.

5. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ ДВУМЯ НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ ЖИДКОСТЯМИ

Предельным случаем для систем, рассмотренных в разделе 4, являются системы, состоящие из трех веществ, из которых одно растворено в двух несмешивающихся жидкостях. Условием термодинамического равновесия в такой системе является равенство парциальных мольных изобарных потенциалов растворенного вещества в обеих фазах.

В соответствии с правилом фаз для трехкомпонентной системы при двух фазах будет три степени свободы; поэтому

$$N_2'' = \varphi(P, T, N_2').$$

Если $P, T = \text{const}$, то $N_2'' = \varphi(N_2')$, и тогда при изменениях концентрации растворенного вещества на dN_2 устанавливается новое равновесие. Отсюда

$$\left(\frac{\partial \bar{Z}_2'}{\partial N_2'}\right)_{P, T} dN_2' = \left(\frac{\partial \bar{Z}_2''}{\partial N_2''}\right)_{P, T} dN_2''.$$

Для идеального раствора, в соответствии с уравнением $\partial Z_i / \partial N_i = RT / N_i$ (VIII, 44), это уравнение принимает вид

$$\left(\frac{N_2'}{N_2''}\right)_{P, T} = \text{const} \quad \text{или} \quad \left(\frac{c_2'}{c_2''}\right)_{P, T} = K, \quad (\text{XI, 3})$$

где c_2' и c_2'' — концентрации вещества, распределенного между двумя фазами;

K — константа распределения.

Следовательно, при $P, T = \text{const}$ отношение равновесных концентраций вещества, распределенного между двумя фазами, не зависит от общего количества его.

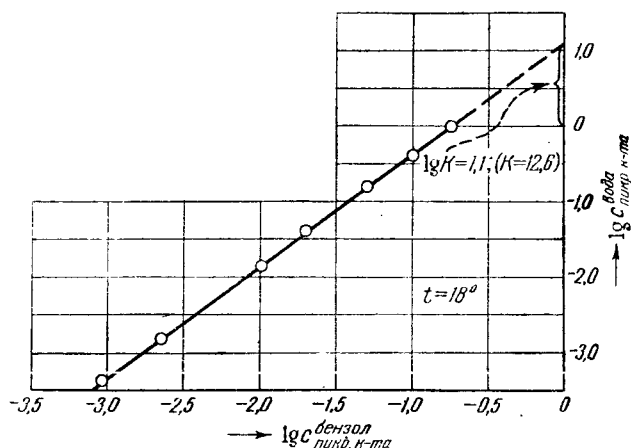


Рис. 131. Распределение вещества между двумя несмешивающимися растворителями (концентрация в молях на литр).

Проверка уравнения (XI, 4).
(См. пример 4.)

Так как в идеальных растворах не может быть ни диссоциации, ни ассоциации растворенных молекул, то постоянная уравнения (XI, 3) для этих растворов не зависит от концентрации.

Если же в одном из растворителей растворенное вещество находится в ассоциированном или диссоциированном состоянии, то это осложняющее обстоятельство учитывают, либо заменяя концентрации активностями (см. гл. XII, стр. 388) либо вводя в уравнение (XI, 3)

коэффициент, который определяется на основании экспериментальных данных из графика $\lg c'_2 = \varphi(\lg c''_2)$ (рис. 131). В последнем случае расчетное уравнение примет следующий вид:

$$\frac{(c'_2)^n}{c''_2} = \text{const.} \quad (\text{XI, 4})$$

Уравнения (XI, 3) и (XI, 4) являются количественным выражением закона распределения Нернста-Шилова.

Пример 4. Распределение пикриновой кислоты между бензолом и водой при $t = 18$ характеризуется следующими данными (в *моль/л*):

$c_{\text{пикр. к-та}}^{\text{C}_6\text{H}_6}$	0,0,932	0,00225	0,01	0,02	0,05	0,10	0,18
$c_{\text{пикр. к-та}}^{\text{H}_2\text{O}}$	0,0,417	0,00155	0,0142	0,0396	0,156	0,416	0,963

1. Найти уравнение закона распределения.

2. Какой вывод можно сделать из найденного уравнения, если известно, что в бензольном растворе пикриновая кислота имеет нормальный молекулярный вес?

3. Определить расход бензола (в литрах на 1 л водного раствора) на экстракцию пикриновой кислоты из водного раствора и степень экстракции, если водный раствор содержит 50 г/л пикриновой кислоты, а бензольный раствор должен иметь концентрацию кислоты 5 г/л.

Решение. 1. Построив график в координатах $\lg c_{\text{пикр. к-та}}^{\text{H}_2\text{O}} = \varphi(\lg c_{\text{пикр. к-та}}^{\text{C}_6\text{H}_6})$ (рис. 131) и продолжив прямую до пересечения с осью ординат, в соответствии с уравнением (XI, 4), получаем $\lg K = 1,1$ и $K = 12,6$; из наклона прямой находим $n = 1,46$. Следовательно

$$\frac{c_{\text{пикр. к-та}}^{\text{H}_2\text{O}}}{(c_{\text{пикр. к-та}}^{\text{C}_6\text{H}_6})^{1,46}} = 12,6 \quad \text{или} \quad \frac{(c_{\text{пикр. к-та}}^{\text{C}_6\text{H}_6})^{1,46}}{c_{\text{пикр. к-та}}^{\text{H}_2\text{O}}} = 0,0794.$$

2. Для решения второго вопроса удобнее написать последнее уравнение в форме

$$\frac{c_{\text{пикр. к-та}}^{\text{C}_6\text{H}_6}}{(c_{\text{пикр. к-та}}^{\text{H}_2\text{O}})^{0,6-6}} = 0,176.$$

Отсюда следует, что пикриновая кислота в воде частично диссоциирует.

3. По найденному уравнению (или по рис. 131) вычислим равновесную концентрацию кислоты в водном растворе при $c_{\text{пикр. к-та}}^{\text{C}_6\text{H}_6} = \frac{5}{229,1} = 0,0218$ *моль/л*:

$$c_{\text{пикр. к-та}}^{\text{H}_2\text{O}} = 0,0474.$$

В бензольный раствор должно перейти $(50/229,1) - 0,0474 = 0,1708$ моля кислоты, на что потребуется $0,1708/0,0218 = 7,84$ л бензола. Степень полноты экстракции равна $0,1708 \cdot 100/0,2182 = 78,30\%$.

Пример 5. 1. Найти соотношение, связывающее величину не извлеченного после каждой экстракции количества вещества x_i с исходным количеством a , подлежащим экстракции, объемом раствора V_0 , объемом каждой порции экстрагента V_e и числом экстракций n .

2. На основании найденного соотношения показать эффективность экстракции не всем объемом жидкости сразу, а по частям, последовательными порциями. Для расчета принять $K=0,2$ (в граммах на 1 г), $a=100$ г, $V_0=1$ л и общий объем экстрагента равным 1 л. Рассмотреть два случая: экстракцию двумя и четырьмя равными порциями.

Решение. 1. Уравнение (XI, 3) при приведенных в условии обозначениях примет вид

$$\frac{\frac{x_1}{V_0}}{\frac{a-x_1}{V_e}} = K, \quad \frac{\frac{x_2}{V_0}}{\frac{x_1-x_2}{V_e}} = K \text{ и т. д.}$$

или

$$x_1 = a \frac{KV_0}{KV_0 + V_e}, \quad x_2 = \frac{x_1 KV_0}{KV_0 + V_e} = a \left(\frac{KV_0}{KV_0 + V_e} \right)^2 \text{ и т. д.}$$

или после n экстрагирований

$$x_n = a \left(\frac{KV_0}{KV_0 + V_e} \right)^n.$$

2. При экстрагировании двумя равными порциями в исходном растворе осталось бы

$$x_2 = 100 \left(\frac{0,2 \cdot 1}{0,2 \cdot 1 + 0,5} \right)^2 = 8,16 \text{ г};$$

после экстрагирования четырьмя порциями

$$x_4 = 100 \left(\frac{0,2 \cdot 1}{0,2 \cdot 1 + 0,25} \right)^4 = 3,90 \text{ г},$$

что отвечает извлечению в 91,84 и 96,10%. Если же на обработку пустить сразу 1 л экстрагента, то степень извлечения составит всего 83,40%.

Настоящий расчет основан на предположении постоянства коэффициента уравнения (XI, 3) что, как правило, не соблюдается (см., например, условие предыдущего примера). Однако увеличение K с уменьшением концентрации приводит к заключению, что на практике достаточно ограничиться двумя-тремя операциями.

6. ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

Раствор трех солей с общим ионом

Компоненты не взаимодействуют. На каждой грани тетраэдра строится диаграмма, подобная изображенной на рис. 132. Если прибавить к эвтоническому раствору E_1 солей В и С соль D, то совместная растворимость солей В и С в воде уменьшится и ее изменение изобразится кривой E_1E . В четверной эвтонической точке E раствор будет насыщен всеми тремя солями. Аналогичные кривые E_2E и E_3E характеризуют растворимость соответствующих пар солей в присутствии третьей соли. Следовательно, поверхности bE_2EE_1 , E_3dE_2E и E_2EE_1c являются полями кристаллизации солей В, D и С.

Для практического применения удобнее всего пользоваться не ортогональной проекцией, применяемой в тройных системах, а клинографической, которая получается с помощью прямых, проводимых

через вершину $A(H_2O)$ и через проектируемые точки (см. рис. 132)*. Удобство клинографической проекции по сравнению с ортогональной состоит в том, что пути кристаллизации изображаются на ней прямыми линиями и легко могут быть построены; например, испарение растворителя из ненасыщенного раствора изображается неподвижной точкой. В обоих случаях дается состав только солевой массы.

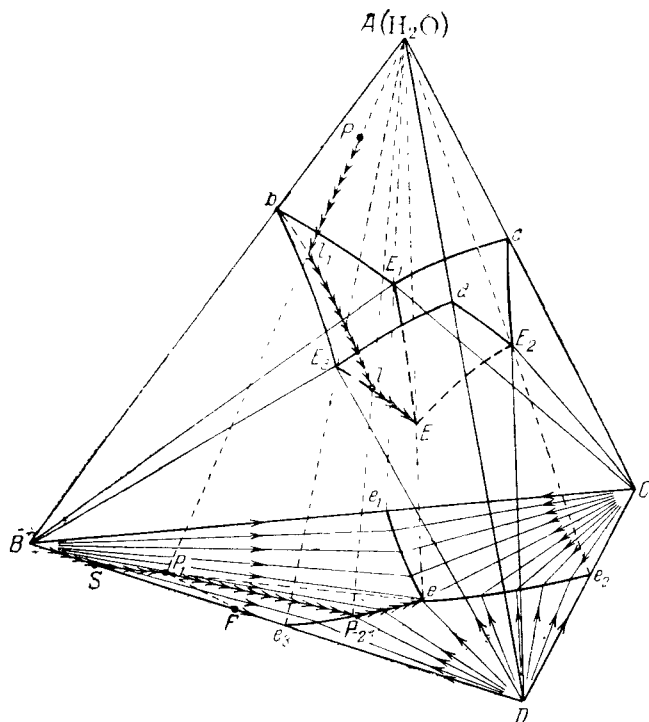


Рис. 132. Изотерма растворимости трех одноионных солей в воде. Компоненты не взаимодействуют.

Рассмотрим процесс изотермического испарения ненасыщенного раствора P (рис. 132). До насыщения раствора проекция точки P остается неподвижной (точка P_1). В точке I_1 из раствора начнет кристаллизироваться соль B , что приводит к изменению солевого состава раствора и смещению проекции точки. Так как соли C и D остаются в растворе, т. е. соотношение между ними не изменяется, то путь кристаллизации будет лежать на продолжении прямой bI_1 (BP_1). Осаждению соли B отвечает кривая $I_1I_2(P_1P_2)$. В точке I_2 вместе с солью B начнет кристаллизироваться соль D . В этот момент отношение количества выпавшей соли к количеству оставшихся солей будет

* На последующих рисунках эти прямые проведены не полностью.

равно P_1P_2/P_1B ; процент же выхода соли В (по отношению к сумме солей раствора) будет выражаться отрезком DF , так как из условия параллельности прямых P_1F и P_2D следует, что

$$\frac{P_1P_2}{BP_2} = \frac{DF}{BD} = \frac{DF}{100\%}.$$

Обе соли будут выпадать совместно до точки E . В этот момент твердая фаза обогатится компонентом D до состава S , так как в соответствии с правилом соединительной линии проекции точек, характеризующих состав жидкой фазы (e), твердой фазы (S) и смеси в целом (P_1), должны лежать на одной прямой. Таким образом, в процессе кристаллизации D состав твердой фазы будет изменяться вдоль BD . В точке $E(e)$ будут осаждаться все три соли и фигуративная точка твердой смеси переместится от S к P_1 , когда система окажется полностью обезвоженной.

Рассмотренная диаграмма подобна диаграмме, изображенной на рис. 110 (стр. 339), так как и процесс изотермического испарения в данной системе аналогичен процессу охлаждения в трехкомпонентной системе.

Одна из солей образует кристаллогидрат. Если одна из солей образует кристаллогидрат (обозначим его буквой H), то диаграмма примет вид, схематически изображенный на рис. 133 (грань ABC совпадает с рис. 116, A , стр. 350). Плоскость $Be_3d_1''d_1$ является клинографической проекцией поля кристаллизации гидрата, плоскость $d_1''ee_1d_1$ — проекцией поля кристаллизации безводной соли, плоскости e_1Ce_2e и $e_3d_1''ee_2D$ — проекции полей кристаллизации солей C и D .

Так как проекции точек состава кристаллогидрата и безводной соли B совпадают, то путь кристаллизации в поле соли B является продолжением пути кристаллизации в поле соли H .

При испарении раствора P в точке $I_1(P_1)$ начнется осаждение кристаллогидрата; в точке $I_2(P_2)$ вместе с H начнется выпадение соли D . Обе соли кристаллизуются совместно до точки $d_1'(d_1'')$, в которой начнется обезвоживание ранее выпавшего кристаллогидрата. С этого момента система станет безвариантной ($f = 4 - 1 - 5 + 2 = 0$). После растворения (обезвоживания) всего кристаллогидрата система станет одновариантной, совместное осаждение B и D будет происходить из раствора. Фигуративная точка начнет перемещаться из $d_1'(d_1'')$ в $E(e)$. В точке $E(e)$ будут кристаллизоваться соли B и C и в конце концов раствор полностью высохнет. Рассматриваемый процесс заканчивается не в точке d_1'' , а в точке e , вследствие того, что первая точка в отличие от второй является инконгруентной. Воспользуемся правилом треугольника (см. стр. 352): в точке d_1'' в равновесии находятся соль B , кристаллогидрат H и соль D ; так как для первых двух точки совпадают, то треугольник, образованный фигуративными точками трех твердых фаз, превращается в прямую (BD). Точка d_1''

лежит вне этой прямой; поэтому она является точкой перехода и в ней не происходит осаждения соли D. Наоборот, в точке e в равновесии будут находиться твердые соли B, C и D; следовательно, точка e является эвтонической.

Рассмотрим случай, когда фигуративная точка исходного раствора лежит в той же области, но на прямой, расположенной между линиями Bd''_1 и BC . При изотермическом испарении будет происходить

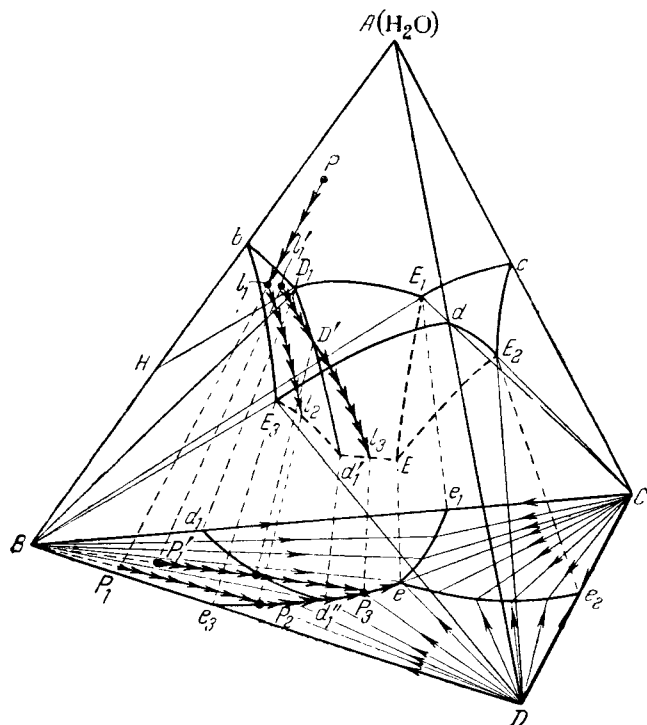


Рис. 133. Изотерма растворимости трех одноионных солей в воде. Одна из солей образует кристаллогидрат.

следующее: в точке l'_1 (P'_1) начнется кристаллизация гидрата, в точке D' он начнет обезвоживаться. После того как весь ранее выпавший гидрат будет обезвожен, начнется осаждение безводной соли (чему будет соответствовать перемещение точки в прежнем направлении). В точке l_3 (P_3) вместе с солью B начнет выпадать соль D (кривая P_3e), после чего (точка e) будут кристаллизоваться три соли. Если же исходная точка будет расположена в секторе Cbe , то прямая испарения после пересечения кривой $d_1d''_1$, закончится в точке встречи с кривой e_1e ; в этой точке начнется совместное выпадение безводной соли C и фигуративная точка свернет в сторону эвтонической точки e .

Двойные соли. Если в известном температурном интервале растворенные в воде соли образуют двойную соль, то получается диаграмма, схематически изображенная на рис. 134 и 135. Первый рисунок от-

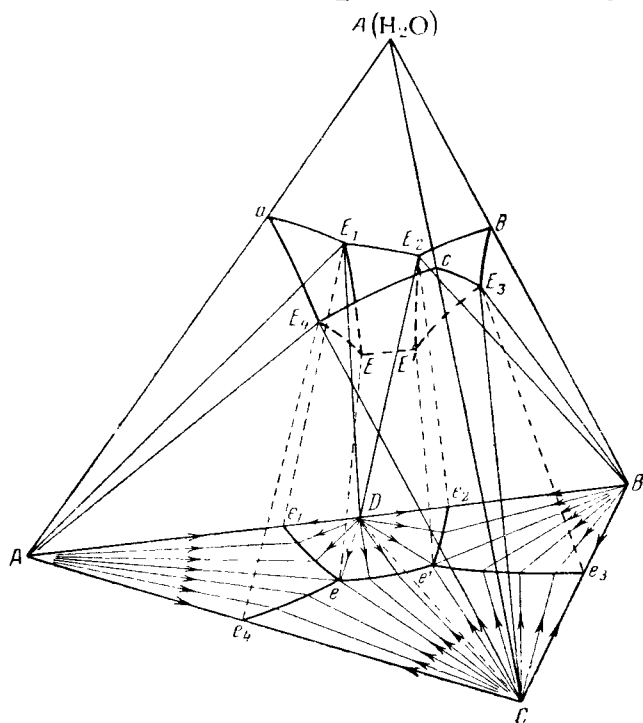


Рис. 134. Изотерма растворимости трех одноионных солей в воде. Соли образуют конгруентно растворимую двойную соль.

вечает случаю конгруентной растворимости (эвтонические точки e и e' конгруентны), второй — инконгруентной растворимости (эвтоническая точка e' — конгруентна, точка перехода d' — инконгруентна) (ср. рис. 135 с рис. 118, стр. 353). На этих диаграммах плоскость aE_1EE_4 (Ae_1ee_4) и соответственно $adEE_3$ ($Ad_1d'e_3$) — поля кристаллизации соли А (или, при наличии кристаллогидрата, — поля кристаллизации гидрата); плоскость $E_1E_2E'E$ ($e_1De_2e'e$) и соответственно $dE_1E'E$ ($d_1e_1e'd'$) являются полями осаждения двойной соли; остальные два участка проекции представляют поля кристаллизации чистых веществ.

Рассмотрим систему, отвечающую рис. 134. Здесь, так же как и для соответствующих тройных систем, следует различать два случая в зависимости от того, где лежит исходная точка — левее или правее линии CD — испарение закончится в эвтонике e или e' . Если же точка лежит на этой прямой, то процесс закончится в точке пересече-

чения линий DC и ee' , хотя последняя точка и не является безвариантной. Действительно, в этом случае сдвиг прямой испарения вдоль линии $e—e'$ означал бы изменение соотношения A и B в растворе, что невозможно.

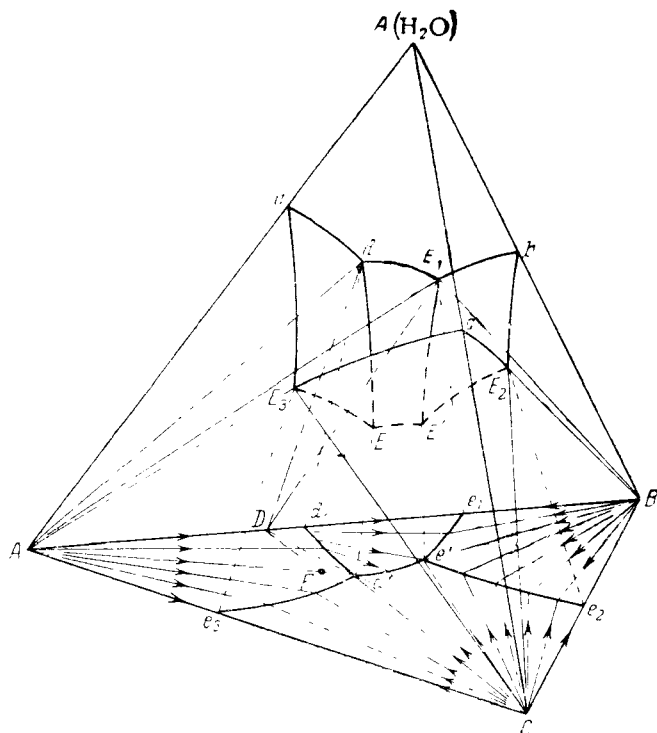


Рис. 135. Изотерма растворимости трех одноионных солей в воде. Соли образуют неконгруентно растворимую двойную соль.

Теперь рассмотрим систему, отвечающую рис. 135. Особенность этой системы обусловлена тем, что точка d' лежит вне треугольника ADC . В зависимости от расположения начальной точки здесь различают пять случаев:

1) Точка в треугольнике CFA . После кристаллизации соли A (или C) происходит совместная кристаллизация солей, а по достижении точки d' начнется осаждение двойной соли с одновременным растворением соли A . Последнее объясняется тем, что соль D относительно богаче солью A , чем раствор, отвечающий точке d' . Состав жидкой фазы вплоть до ее высыхания остается неизменным, причем в конце процесса останется часть ранее выпавшей соли A .

2) Точка в треугольнике $Cd'F$. Этот случай будет отличаться от предыдущего следующим: так как рассол беднее компонентом A ,

чем двойная соль, то указанный выше процесс закончится раньше полного обезвоживания раствора. Поэтому после полного превращения осевшей соли А в двойную соль будет продолжаться кристаллизация D и С, т. е. точка начнет перемещаться из d' в e' , а когда будет достигнут состав, отвечающий точке e' , эти соли будут выпадать совместно с солью В, после чего раствор обезводится, не меняя своего состава.

3) Точка в треугольнике AFD . После кристаллизации, процесс которой характеризуется кривой d_1d' , соль А вновь растворяется и выпадает двойная соль. При составе, отвечающем точке d' , при продолжающемся растворении соли А вместе с солью D начнет оседать и соль С. При содержании солей, отвечающем точке d' , раствор полностью обезводится (прежде, чем вся соль А растворится).

4) Точка в треугольнике $Dd'F$. Этот случай отличается от предыдущего тем, что при составе, отвечающем точке d' , раствор не обезводится до полного растворения соли А; поэтому процесс кристаллизации продолжится по кривой $d'e'$ и закончится в точке e' (см. 2).

5) Точка в треугольнике d_1Dd' . Вначале процесс совпадает с рассмотренными в пп. 3 и 4. Когда положение точки на кривой d_1d' совпадет с точкой пересечения прямой охлаждения, проведенной через исходную точку в точку D, протеканию процесса будет отвечать перемещение фигуративной точки по продолжению этой прямой. Это означает, что растворение соли А закончится и будет продолжаться только кристаллизация соли D. Затем (попадание на кривую $d'e'$) начнется совместная кристаллизация солей D и С, после чего (точка e') будут выпадать соли D, С и В.

Водная диаграмма. Для расчетов, связанных с изменением температуры, можно пользоваться политермической диаграммой. Однако удобнее применять так называемые *водные диаграммы*.

Восстановим к плоскости проекции изотермической диаграммы перпендикуляры, на которых вверх отложим содержание воды в растворе (в молях на 1 или 100 эквивалентов суммы солей раствора, солевой состав которого изображается точкой основания перпендикуляра). Если соединить концы перпендикуляров, отвечающих составу насыщенных растворов, то получится пространственная диаграмма (рис. 136), поверхность которой состоит из полей кристаллизации соответствующих веществ. Таким образом, водная диаграмма является видоизменением диаграммы, представленной на рис. 132 (стр. 373). Процессы изотермического испарения (или разбавления) в обеих диаграммах тождественны, отличаясь лишь тем, что в первой они изображены наклонными прямыми, а во второй — вертикалями. Так как в водной диаграмме точки чистой воды удалены в бесконечность, то правило рычага в вертикальном измерении здесь неприменимо.

Кроме того, водная диаграмма характеризуется следующей особенностью: если твердым фазам для простых и двойных солей отвечают точки А, В и С и точки на соответственных сторонах основания, то точки кристаллогидратов простых и двойных солей располагаются выше указанных точек (на высоте, отвечающей содержанию воды в кристаллогидрате).

Следует обратить внимание на известную внешнюю аналогию между рассматриваемой диаграммой и диаграммой, представленной на рис. 110 (стр. 339); аналогия, в частности, выражается в том, что проекция на осно-

ние воды уменьшится настолько, что эти точки окажутся ниже точки f , то совместно с солью В (или Н) начнет кристаллизоваться соль А и состав насыщенного раствора изобразится точкой, лежащей в „водоразделе“ E_1E ниже точки f . Поэтому точка твердой смеси начнет смещаться от В к А или — в случае осаждения кристаллогидрата — от Н к А. В тот момент, когда состав насыщенного раствора будет характеризоваться точкой $E(e)$, твердая смесь будет иметь состав s (в случае осаждения кристаллогидрата — h). Поэтому для того, чтобы осаждение двух солей сменилось осаждением всех трех, необходимо, чтобы начальный состав системы в случае кристаллизации безводной соли отвечал точке m_1 , а в случае кристаллизации гидрата — точке m_2 (линиями со стрелками изображен процесс изменения состава жидкой и твердой фаз для случая осаждения безводной соли).

Раствор разноионных солей (взаимные пары)

Изотерма растворимости в воде четырех солей, образующих взаимные пары (см. стр. 337), изображена на рис. 137. Поверхности $aE_2E'E_1$, $E_2bE_3E''E'$, E_3cE_4E'' и $dE_4E''E'E_1$ являются соответственно полями кристаллизации солей CM, CN, BN и BM. Линии E_2E' , E_3E'' , E_4E'' и E_1E' — линии совместной кристаллизации соответствующих солей; E_1 , E_2 , E_3 и E_4 — двойные эвтоники; E' и E'' — тройные эвтоники. Строчными буквами отмечены также точки в клинографической проекции (на горизонтальной проекции содержание воды не выражено).

Линии $CN—BN$ и $CM—BM$ характеризуют растворы, содержащие соответственно 100% аниона N и 100% аниона M. Линии $CM—CN$ и $BM—BN$ соответствуют 100% катиона C и 100% катиона B. Поэтому, если задан состав солевой массы $mM + nN + bB + cC$, то он изобразится точкой $P(P_1)$. Если в систему входят ионы различной валентности, то для иона с меньшей валентностью применяются соответственные кратные величины (например, Na_2Cl_2 — с двухвалентными, Na_3Cl_3 — с трехвалентными и т. д.).

Для того чтобы судить о количестве воды в системе, строят водную диаграмму, откладывая по вертикали содержание воды, т. е. записывая пирамиду призмой. Проводя на различной высоте изогидры и проектируя сечения их полем кристаллизации на основание призмы, получают график, изображенный на рис. 138.

Процесс изотермического испарения раствора P' после рассмотрения аналогичного процесса для раствора трех солей с общим ионом (рис. 132 и 133) не нуждается в дополнительном освещении (до момента кристаллизации трех солей). Необходимо только обратить внимание на следующее.

1. Если тройная эвтоника расположена в „треугольнике состава“, вершинами которого являются входящие в раствор соли, то процесс кристаллизации заканчивается в этой эвтонике, т. е. раствор в этой точке будет конгруентно насыщенным (для раствора P_1 точка e'' на рис. 137). Действительно, в соответствии с правилом фаз $f = 4 - 5 + 2 = 1$ при $t = \text{const}$ получим $f_{\text{жл}} = 0$, т. е. все фиксировано (в том числе и концентрация раствора).

2. Если тройная эвтоника расположена вне треугольника состава, вершинами которого являются соли, входящие в раствор, то неизменность состава жидкой фазы в процессе кристаллизации (система

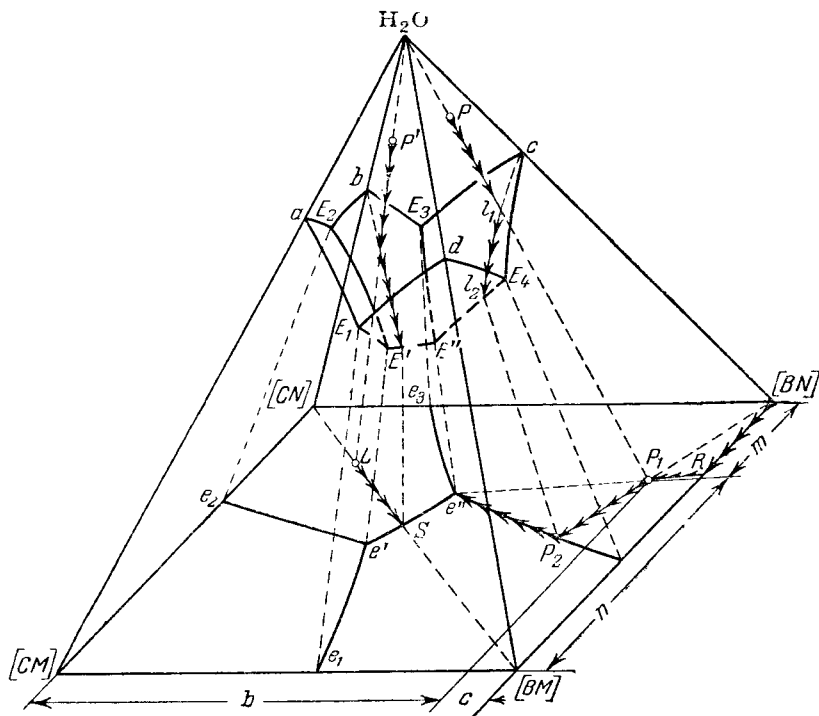


Рис. 137. Изотерма растворимости в воде четырех солей, образующих взаимные пары.

при $t = \text{const}$ безвариантна) обуславливается растворением одной из солей (в данном случае BM), т. е. течением процесса

$$BM (\text{из осадка}) + CN (\text{из раствора}) = BN (т) + CM (т).$$

Следовательно, эвтоническая точка e_1 (рис. 138) будет неконгруентной. Здесь может быть три случая:

а) Исходная точка расположена дальше от вершины BM , чем диагональ $CM - BN$ (точка P_1 рис. 138). В этом случае солевой состав рассола по мере испарения воды меняется вдоль линии $P_1 - P_2 - e_1$. В момент достижения точки e_1 твердая масса будет иметь состав R . После этого начинается указанный выше процесс, что приведет к появлению в твердой фазе соли CM ; поэтому точка R будет перемещаться по направлению к точке e_1 . В момент достижения точки e_1 ранее выпавшая соль BM окажется полностью израсходованной и так

как из оставшегося раствора будут продолжать выпадать соли CM и BN , то состав жидкости начнет меняться по кривой $e_1—e_2$, а состав твердой массы — вдоль линии $o—o_1$ (так как в ней будут находиться только две соли — CM и BN). При достижении конгруэнтной эвтоники e_2 начнется осаждение трех солей (CN , BN и CM),

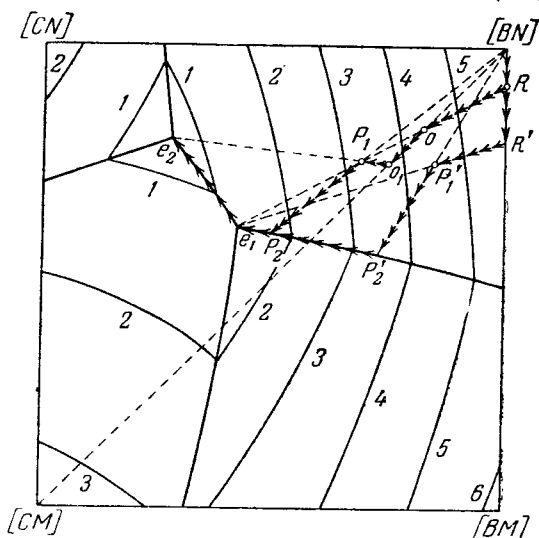


Рис. 138. Проекция изотермы растворимости в воде четырех солей, образующих взаимные пары.

система станет вновь безвариантной и, когда по составу солевой массы точка o_1 достигнет исходного пункта P_1 , вся смесь окажется высохшей.

б) Исходная точка расположена ближе к вершине BM , чем диагональ $CM—BN$ (точка P'_1). В этом случае состав рассола по мере испарения будет меняться по кривой $P'_1—P'_2—e_1$, а состав солевой массы — по линии $[BN]—R'—P'_1$. Так как точки P'_1 и e_1 лежат по разные стороны диагонали $CM—BN$, то соли BM до начала ее растворения выпадет так много, что раствор исчезнет ранее этой соли, т. е. процесс закончится в точке e_1 .

в) Если бы исходная точка лежала на диагонали $CM—BN$ (например, в точке o_1), то процесс закончился бы в точке e_1 при одновременном исчезновении BM и CN , т. е. солевая масса представляла бы смесь CM и BN .

3. Если линия тройных эвтоник пересекает диагонали квадрата, тогда обе эвтоники конгруэнтны. При охлаждении любого раствора, фигуративная точка которого лежит на этой диагонали [например, $P'(L)$ на рис. 137], вслед за кристаллизацией того компонента, в поле которого лежит исходная точка, происходит осаждение „соседней“

соли. Так как обе соли кристаллизуются в той же пропорции, в которой находятся в растворе, то процесс в этой точке заканчивается (точка S). Таким образом, в точке S раствор полностью обезвоживается, хотя система и не является безвариантной ($f = 4 - 4 + 2 = 2$ и при $t = \text{const } f_{\text{уд}} = 1$).

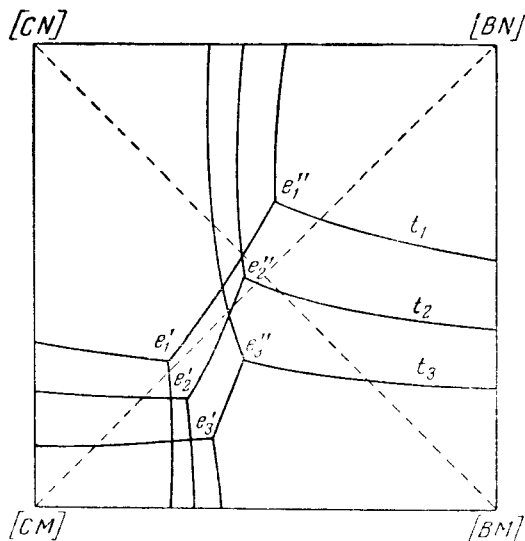


Рис. 139. Проекция изотерм растворимости в воде четырех солей, образующих взаимные пары.

4. При изменении температуры концентрация насыщенного раствора меняется; поэтому меняется и положение кривых на горизонтальной проекции (рис. 139) и величина полей кристаллизации. В связи с этим насыщенный раствор может оказаться в поле, насыщенном другой солью, и тройная эвтоника может из конгруентной стать инконгруентной и наоборот (точка e'' на рис. 139). Все это позволяет указать конкретный путь изменения температуры для осаждения соответствующей соли.

Глава XII

АКТИВНОСТИ

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Концентрации вещества в идеальном растворе, как и парциальное давление в случае смеси идеальных газов, выражает свойство компонента раствора, независимо от природы вещества и от внешних условий. В реальных же растворах концентрация перестает быть величиной, полностью характеризующей раствор. Различные поправки, вводимые с целью количественного учета факторов, отличающих реальный раствор от идеального, далеко не всегда могут дать удовлетворительные результаты, да и то лишь ценой значительных усложнений. Это создает большие неудобства для практического использования обнаруженных закономерностей. Как уже указывалось, в случае реальных систем давление следует заменить летучестью, а концентрацию — активностью. Активность, а не стехиометрическая концентрация, является мерой реального действия веществ как в газовых системах, так и в растворах при любом установившемся равновесии, включая химические и электрохимические процессы, распределение между фазами и т. д. Весьма важно, что концентрацию можно заменить активностью, так же как и давление летучестью, только в уравнениях, характеризующих равновесие. Поэтому, например, закон распределения для любых систем примет вид

$$\frac{a_2'}{a_2''} = \text{const},$$

так как надобность в показателях степеней, учитывающих неидеальность растворов [уравнение (XI, 4)], отпадает. Поэтому и летучесть, являясь изотермической функцией, не может заменить давление в уравнении Менделеева — Клапейрона.

По аналогии с летучестью активность можно назвать эффективной концентрацией, при которой идеальный раствор приобретает термодинамические свойства данного реального раствора. Введением активности чисто формально учитывается взаимодействие между молекулами растворителя, эффект гидратации, электростатическое притяжение между ионами (в случае раствора электролитов), — словом все то, что отличает реальный раствор от идеального и что, строго говоря, не поддается в настоящее время количественному учету.

Необходимость замены концентрации активностью для электролитов, естественно, возникает при меньших концентрациях, чем для неэлектролитов. Известно также, что все закономерности, в которые согласно теории электролитической диссоциации входит концентрация, показывают для сильных электролитов аномалии (аномалии в осмотическом давлении, электропроводности, э. д. с.). При замене концентраций активностями эти аномалии можно в расчет не принимать.

Активности и коэффициенты активности

Отношение активности компонента раствора к его концентрации носит название *коэффициента активности*. В соответствии с различными выражениями концентрации раствора рассматривают

$$\gamma_i = \frac{a_i}{m_i}, \quad \gamma'_i = \frac{a_i}{c_i}, \quad \gamma''_i = \frac{a_i}{N_i}. \quad (\text{XII, 1})$$

Связь между этими коэффициентами можно найти из соотношения между m_i , c_i и N_i . В разбавленных растворах эти коэффициенты равны или почти равны друг другу. Так, например, для одновалентного электролита различие между γ'_i и γ''_i до $c_i = 0,1$ М не превышает 0,30%, до $c_i = 1$ М составляет 1,70%. [Поэтому в дальнейшем везде употребляется величина γ_i , хотя, строго говоря, в уравнение (XII, 25) входит γ'_i , а в уравнения (XII, 27–32) γ''_i .]

Активность электролита определяется произведением активности его ионов. Так как при бесконечном разбавлении активность каждого из ионов становится тождественной его стехиометрической концентрации, то, предполагая полную диссоциацию и тем самым объясняя аномалии растворов электролита лишь действующими в них силами, мы можем распространить это положение на любой раствор.

В качестве стандартного удобно принять состояние, при котором (в случае бинарного электролита)

$$a_+ a_- = 1.$$

Тогда для электролита, молекула которого распадается на ν ионов (ν_+ положительных и ν_- отрицательных), активность определится уравнением

$$a = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}. \quad (\text{XII, 2})$$

Так как получение ионов одного знака в изолированном виде исключается, а в концентрированных растворах $a_+ \neq a_-$, то непосредственное определение активностей отдельных ионов невозможно. Поэтому целесообразно ввести понятие о среднегеометрической активности ионов

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} = \sqrt[\nu]{a}, \quad (\text{XII, 3})$$

где $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

Коэффициент активности электролита определяется отношением $a_{\pm}$ к мольности, т. е. величиной

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m}, \quad (\text{XII, 4})$$

которая в предельном случае бесконечно разбавленного раствора совпадает с кажущейся степенью диссоциации α (рис. 140).

Комбинируя уравнение (XII, 3) с (XII, 4), получаем

$$a = (m_{\pm} \gamma_{\pm})^{\nu}. \quad (\text{XII, 5})$$

Точно так же, как и $\left(\frac{f}{P}\right)_{P \rightarrow 0} \rightarrow 1$, отношение активности к концентрации при уменьшении ее до нуля стремится к единице; в бесконечно разбавленном растворе активности совпадают с концентрациями.

В соответствии с определением активности

$$\mu_i = RT \ln a_i + \mu_i^0(P, T)$$

или

$$\bar{Z}_i = RT \ln a_i + \text{const} = RT \ln \gamma_i + RT \ln m_i + \text{const}. \quad (\text{XII, 6})$$

Коэффициент активности, частный случай которого для идеального раствора уже приводился ранее [уравнение (VIII, 42)] в соответствии с уравнением (XII, 6), отвечает той

дополнительной работе, которую следовало бы затратить при $P, T = \text{const}$ для преодоления силы взаимодействия при переносе одного моля компонента идеального раствора в реальный раствор той же концентрации. Чем больше разведение раствора, тем меньше эта работа; в случае идеального раствора она, в соответствии с уравнением $d\bar{Z}_i = RT d \ln N_i$ (VIII, 43), обращается в нуль. Наоборот, в концентрированных растворах работа, затрачиваемая при разбавлении на преодоление притяжения между отдельными частицами, особенно если эти частицы несут заряд, становится столь

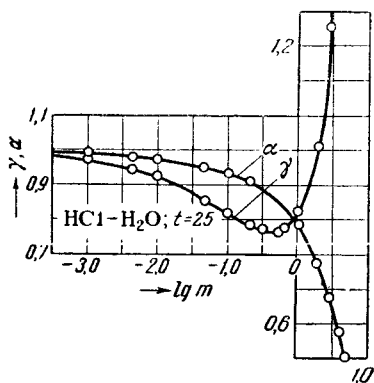


Рис. 140. Зависимость кажущейся степени диссоциации и коэффициента активности от концентрации раствора HCl.

значительной, что коэффициент активности превышает единицу (см. рис. 140), и активность (эффективная концентрация) становится больше фактической концентрации.

Согласно уравнению (XII, 6) активность является относительной величиной. Ее значение может быть вычислено с точностью до неза-

висимой от концентрации постоянной, которая равна парциальному мольному изобарному потенциалу компонента раствора в стандартном его состоянии.

Следовательно, разность между парциальным мольным изобарным потенциалом в состоянии, которому отвечает активность a_i , и этой же величиной в стандартном состоянии, когда $a_i = 1$, выражается уравнением

$$\bar{Z}_i - Z_i^0 = RT \ln a_i. \quad (\text{XII}, 7)$$

Как для отыскания свойств реальных газов следует обратиться к вычислению летучести, так в случае растворов центр тяжести переносится на вычисление активности. Нахождение связи между активностью, с одной стороны, и температурой, давлением и концентрацией, с другой, делает возможным применение термодинамических закономерностей к реальным растворам.

Очевидно, активность данного компонента в каждом случае должна относиться к одному и тому же заранее определенному стандартному состоянию, выбор которого определяется соображениями удобства.

Для растворителя в качестве стандартного состояния обычно принимают состояние чистого растворителя, т. е. полагают, что

$$a_1^0 = N_1^0 = 1.$$

В качестве стандартного состояния растворенного вещества (для последнего понятие об активности особенно важно) целесообразно выбрать состояние в бесконечно разбавленном растворе, когда активность вещества становится равной концентрации:

$$a_2^0 = a_2^* = m_2^*$$

(здесь, как и везде в дальнейшем, индекс $*$ относится к бесконечно малой концентрации).

Таким образом стандартным состоянием растворителя и растворенного вещества будет их состояние в бесконечно разбавленном растворе, в котором активности совпадают.

Если известна активность одного из компонентов раствора, вернее зависимость активности от концентрации, то активность второго компонента (в случае бинарного раствора) определяется из уравнения (VIII, 17), которое, в соответствии с уравнением (XII, 7), примет вид

$$N_1 d \ln a_1 + N_2 d \ln a_2 = 0$$

или

$$d \ln a_2 = - \frac{N_1}{N_2} d \ln a_1 = - \frac{55,51}{m} d \ln a_1 \quad (\text{XII}, 8)$$

или же, в соответствии с уравнением (XII, 1),

$$N_1 d \ln \gamma_1 + N_2 d \ln \gamma_2 = 0. \quad (\text{XII}, 9)$$

Зависимость активности компонента раствора от давления выражается уравнением

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial P}\right)_{T, N} = \frac{\bar{V}_i}{RT}, \quad (\text{XII}, 10)$$

совпадающим с уравнением (VIII, 7).

Зависимость активности от температуры определяется уравнением

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T}\right)_{P, N} = \frac{H_i^0 - \bar{H}_i}{RT^2}, \quad (\text{XII}, 11)$$

совпадающим с уравнением (VIII, 8).

2. МЕТОДЫ РАСЧЕТА АКТИВНОСТЕЙ

Методы вычисления активности основаны на том, что уравнения, справедливые для всех растворов, экстраполируются на бесконечное разбавление; тогда активности в этих уравнениях могут быть заменены величинами, которые поддаются непосредственному измерению (концентрация, давление насыщенного пара и т. д.).

Такая экстраполяция позволяет найти соответствующие коэффициенты, с помощью которых при обратном переходе к конечным концентрациям можно рассчитать активности на основании экспериментальных данных.

Кроме этого способа, не связанного с какими-либо предположениями, возможен расчет активности (коэффициента активности) с помощью величины $\Delta Z = RT \ln \gamma$, отвечающей работе переноса одного моля растворенного вещества из идеального в неидеальный раствор при постоянной концентрации. Теоретическое вычисление ΔZ требует создания гипотезы о природе и действии сил, вызывающих отклонение раствора от идеального состояния. Этот расчет удалось осуществить лишь для разбавленных растворов электролитов (его краткое изложение будет дано ниже).

Неэлектролиты

Расчет по закону распределения. При равновесном распределении какого-либо вещества между двумя не смешивающимися растворителями, с которыми это вещество образует реальный раствор, уравнение (XI, 3) примет вид

$$a'_2 = K \cdot a''_2.$$

Если известна зависимость a_2 от N_2 для одного из растворов, то можно найти ту же зависимость для сопряженного раствора.

Константа распределения K определяется из предельных условий: так как при бесконечном разбавлении $a_2^* = N_2^*$, то

$$K = \frac{(a_2')^*}{(a_2'')^*} = \frac{(N_2')^*}{(N_2'')^*}.$$

Пример 1. Распределение HgCl_2 между водой и бензолом при 25°C характеризуется следующими экспериментальными данными:

$\frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{HgCl}_2}} \dots$	0,0,155	0,0,310	0,0,618	0,00524	0,01222	0,0210
$m_{\text{HgCl}_2}^{\text{H}_2\text{O}} \dots$	0,001845	0,00369	0,00738	0,0648	0,1578	0,2866

Найти активность соли в водном растворе, в котором $m = 0,2866$, и сравнить найденную величину с концентрацией раствора.

Решение. Считая для разбавленных растворов $a_{\text{HgCl}_2}^{\text{H}_2\text{O}} = m$, находим константу распределения непосредственным делением m на c :

$$\frac{m}{c} = \frac{0,001845}{0,0,155} = 11,90.$$

Так как константа распределения характеризует равновесие, то заменяем при больших концентрациях отношение m/c через $a_{\text{HgCl}_2}^{\text{H}_2\text{O}} / a_{\text{HgCl}_2}^{C_{\text{H}_2\text{O}}}$. Считая, что $a_{\text{HgCl}_2}^{\text{H}_2\text{O}} = K a_{\text{HgCl}_2}^{C_{\text{H}_2\text{O}}}$ (где $K = 11,90$), получаем

$$a_{m=0,2866}^{\text{H}_2\text{O}} = 11,90 \cdot 0,0210 = 0,2499,$$

что отличается от концентрации на 12,80%.

Расчет по величине давления пара. Если одной из фаз является газ, т. е. изучается равновесие в системе жидкость — пар, то уравнение $a_2' = K a_2''$ примет вид $a_2 = K a_2^r$, где a_2 — активность растворенного вещества в растворе.

В разбавленном растворе $a_2^* = (N_2^r)^*$ и $a_2^r = P_2$; поэтому $a_2' = K a_2''$ в соответствии с уравнением (VIII, 51) примет вид $N_2^r = K' P_2$, где значение константы экстраполировано на бесконечное разбавление. Построив по опытным данным график в координатах $N_2^r / P_2 = \varphi(N_2^r)$ и продолжив прямую до $N_2^r = 0$ (рис. 141), получим в точке ее пересечения с осью ординат величину K , так как при бесконечном разведении активность

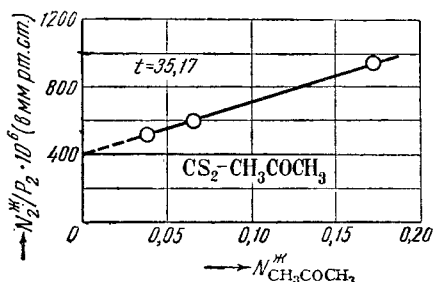


Рис. 141. Определение активности по зависимости давления пара от состава раствора (индекс „2“ относится к CH_3COCH_3).

(См. пример 2.)

равна концентрации и лишь в этом предельном случае $K = K'$. Умножая далее K , в согласии с уравнением $a_2^{\infty} = K a_2^r$, на парциальное давление пара растворенного вещества при различных концентрациях его в растворе, определяем $a_2^r = \varphi(N_2^{\infty})$.

Активность растворителя, в соответствии с предположением, что его поведение в газовой фазе подчиняется уравнению $P_i = P_i^0 N_i^{\infty}$ (VIII, 45), определяется из отношения парциального давления к давлению насыщенного пара чистого растворителя, т. е. с помощью уравнения $a_1 = \frac{P_1}{P_1^0}$.

Этот метод определения a_1 особенно удобен в тех случаях, когда растворитель обладает измеримым давлением пара.

Пример 2. На основании данных, приведенных в ([Г-6], 5, 449), вычислить активности компонентов раствора ацетона в сероуглероде при различных концентрациях.

Решение. Принимая за растворенное вещество ацетон и считая его пары идеальным газом, заменяем a_2 величиной N_2 . Вычислив отношение $N_2^{\infty}/P_2 = K'$ при различных значениях N_2^{∞} , строим график в координатах $K' = \varphi(N_2^{\infty})$ (рис. 141); экстраполируя затем K' на бесконечное разбавление, находим $(K')^* = K = 0,0004$. Далее из уравнения

$$\frac{a_2^{\infty}}{a_2^r} = \frac{a_2^{\infty}}{P_2} = K = 0,0004$$

вычисляем активность ацетона при различных концентрациях.

Активность сероуглерода принимаем равной отношению его парциального давления (при данной концентрации) к давлению пара чистого растворителя.

Ниже приводятся результаты расчета:

$N_1 = N_{\text{CS}_2}$	0,06	0,07	0,12	0,20	0,275	0,35	0,445
$a_2 = a_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}$. . .	0,132	0,132	0,125	0,116	0,110	0,106	0,097
$a_1 = a_{\text{CS}_2}$	0,216	0,240	0,374	0,531	0,631	0,699	0,762
$N_1 = N_{\text{CS}_2}$	0,50	0,61	0,67	0,72	0,83	0,935	0,96
$a_2 = a_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}$. . .	0,091	0,087	0,083	0,072	0,044	0,029	
$a_1 = a_{\text{CS}_2}$	0,789	0,849	0,855	0,874	0,908	0,960	0,97

Эти результаты показывают, что рассеиваемость CS_2 при всех концентрациях больше, чем CH_3COCH_3 . Для обоих компонентов оно больше, чем в случае сохранения ими в данном растворе тех свойств, которые они имели бы в идеальном или бесконечно разбавленном растворе (это видно также из рис. 66, стр. 261).

Определение a_1 по a_2 и a_2 по a_1 . Интегрируя уравнение (XII, 9) в пределах от $N_2 = 0$ до некоторой концентрации N_2 , получим

$$\lg \frac{a_1}{N_1} = - \int_0^{N_2} \frac{N_2}{N_1} d \lg \frac{a_2}{N_2}, \quad (\text{XII, 12})$$

так как $(a_1/N_1)_{N_2=0} = 1$.

Решение этого уравнения осуществляется по зависимости $a_2 = \varphi(N_2)$ графическим интегрированием (рис. 142).

Уравнение для расчета a_2 по a_1 совпадает с уравнением (XII, 12), отличаясь от него лишь индексами; однако вычисления приводят к неточным результатам; если в расчете a_1 по a_2 кривая $\lg \gamma_2 = \varphi(\lg \gamma_1)$

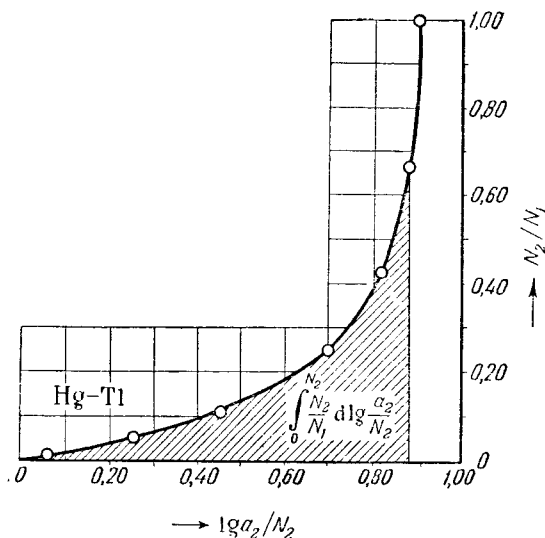


Рис. 142. Определение активности растворителя по зависимости активности растворенного вещества от концентрации.

(См. пример 3.)

экстраполируется в начало координат (рис. 142), то в случае вычисления активности растворенного вещества кривая асимптотически приближается к вертикальной оси (так как по мере разбавления, т. е. увеличения отношения N_1/N_2 до ∞ , величина $\lg a_1/N_1$ уменьшается до нуля); это вносит значительную погрешность в графическое интегрирование. Поэтому был предложен искусственный прием, а именно, построение графика условно выбранной функции от a_1 , которая по мере разбавления приближается к нулю [А-7],

В случае летучего растворителя расчет производят с помощью соответствующего графика, построенного на основании уравнения

$$\int_{a_2'}^{a_2''} d \ln a_2 = - \int_{P_2'}^{P_1''} \frac{N_1}{N_2} d \ln \frac{P_1}{P_1^0}. \quad (\text{XII, 13})$$

Пример 3. Вычислить активность ртути в амальгамах таллия при 25° С, если активность таллия в амальгамах разной концентрации при этой температуре имеет следующие значения:

N_2 . . .	0,01	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
a_2 . . .	0,0115	0,090	0,284	0,996	1,98	3,03	3,99

Решение. Расчет производим по уравнению (XII, 12), для чего вычисляем значения N_2/N_1 и $\lg a_2/N_2$, а затем на основании этих данных строим график в координатах $N_2/N_1 = \Phi(\lg a_2/N_2)$ (рис. 142).

Площадь, заключенная между кривой, осью абсцисс и соответствующей ординатой, отвечает значению a_1/N_1 . Промежуточные вычисления и окончательный результат приведены ниже:

N_2/N_1	0,0101	0,0526	0,111	0,250	0,429	0,666	1,000
$\lg a_2/N_2$	0,061	0,255	0,453	0,697	0,820	0,879	0,902
$-\lg a_1/N_1$	0,0005	0,0065	0,0220	0,0635	0,103	0,134	0,151
a_1	0,989	0,936	0,855	0,691	0,552	0,441	0,353

Расчет по понижению температуры отвердевания. Разделив уравнение (XII, 8) на dT , получим

$$\frac{d \ln a_2}{dT} = - \frac{N_1}{N_2} \frac{d \ln a_1}{dT} = - \frac{N_1}{N_2} \frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{RT^2},$$

а для водных растворов

$$\frac{d \ln a_2}{dT} = - \frac{55,51}{m} \frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{RT^2}.$$

Последнее соотношение, в соответствии с тем, что для разбавленных водных растворов

$$\frac{RT^2}{55,51 \Delta H_{\text{пл.}}} = 1,858 \text{ (стр. 268),}$$

примет вид

$$d \ln a_2 = \frac{d(T_0 - T)}{1,858 m} = \frac{d\vartheta}{1,858 m}. \quad (\text{XII, 14})$$

В уравнении (XII, 14) $d\vartheta = d(T_0 - T)$, где T_0 и T равны соответственно температурам отвердевания чистого растворителя и раствора. Для удобства интегрирования [А-7] вводят величину

$$j = 1 - \frac{\vartheta}{1,858 m}. \quad (\text{XII, 15})$$

Дифференцируем уравнение (XII, 15). Полученное соотношение в сочетании с уравнением (XII, 14) после преобразования и интегрирования дает *

$$-\ln \frac{a_2}{m} = \int_0^m j d \ln m + j. \quad (\text{XII, 16})$$

Уравнение (XII, 16) достаточно точно до $m = 5$ [интеграл берут по графику $j/m = \varphi(m)$ (рис. 143)].

Для очень разбавленных растворов отношение $\frac{j}{m}$ можно считать примерно постоянным, что превращает уравнение (XII, 16) в

$$\ln \frac{a_2}{m} = -2j. \quad (\text{XII, 17})$$

Вычисление активности по повышению температуры кипения можно осуществить аналогичным приемом, однако с меньшей точностью.

Пример 4. По приводимым ниже величинам понижения температуры отвердевания водных растворов тростникового сахара вычислить коэффициенты активности сахара при указанных концентрациях:

m	0,800	1,574	2,114	2,922	3,572	4,384
ϑ	1,60	3,42	4,91	7,31	9,32	11,98

Решение. Прежде всего по уравнению (XII, 15) вычисляем значения j . Затем определяем отношение j/m и в соответствии с уравнением (XII, 16) строим график в координатах $j/m = \varphi(m)$ (рис. 143). По этому графику вы-

числяем $\int_0^m j d \ln m$, а затем $\lg \gamma_2$ и $\gamma_2 = a_2/m$.

* Действительно, переписав уравнение (XII, 15) в виде

$$-j = \frac{\vartheta}{1,858 m} - 1,$$

найдем, что

$$-dj = \frac{d\vartheta}{1,858 m} - \frac{\vartheta dm}{1,858 m^2},$$

или

$$\frac{d\vartheta}{1,858 m} = \frac{\vartheta}{1,858 m} d \ln m - dj = (1 - j) d \ln m - dj,$$

или

$$d \ln a_2 = d \ln m - j d \ln m - dj.$$

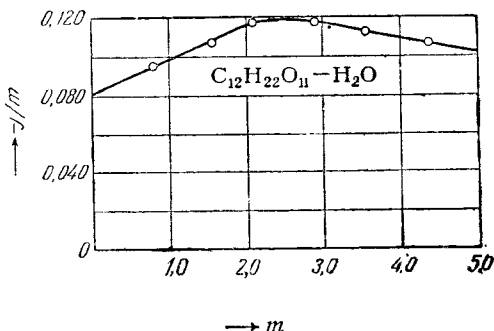


Рис. 143. Определение активности растворенного вещества по понижению температуры отвердевания раствора.

(См. пример 4.)

Результаты всех промежуточных вычислений и окончательный результат приведены ниже:

m	0,800	1,574	2,114	2,922	3,572	4,384
$-j$	0,076	0,169	0,250	0,346	0,404	0,469
$-j/m$	0,095	0,107	0,118	0,118	0,113	0,107
$\int_0^m j d \ln m$. . .	0,070	0,147	0,210	0,304	0,353	0,444
$\lg \gamma_2$	0,0647	0,137	0,200	0,282	0,329	0,397
γ_2	1,161	1,357	1,585	1,915	2,133	2,495

Электролиты

Расчет активности и коэффициентов активности электролитов осуществляют теми же методами, что и для неэлектролитов. Ниже приводится краткий обзор всех методов, за исключением расчета по изменению растворимости соли в присутствии других солей, который изложен на стр. 402, и метода э. д. с., перенесенного в главу XIV в связи с расчетом равновесия в электрохимических системах (стр. 498).

Определение активности по коэффициенту распределения применяется для случая распределения электролита между двумя жидкостями, в одной из которых вещества не диссоциируют.

Вычисление активности по давлению пара растворенного вещества ограничено теми немногими случаями, когда молекулы электролита имеют значительную летучесть (к числу таких соединений можно отнести, например, галогеноводородные кислоты).

В обоих случаях при наличии экспериментальных данных [в первом случае $c_2 = \varphi(c_1)$, во втором $P = \varphi(m)$] расчет осуществим, если возможна экстраполяция на бесконечное разведение, так как тогда получатся (для одно-одновалентного электролита) соотношения

$$\frac{\sqrt{c_2}}{c_1} = K' \gamma_1 \quad \text{и} \quad \frac{\alpha_{\pm}}{m} = \frac{\sqrt{a_2}}{m} = \frac{\sqrt{P}}{m} = K \gamma,$$

коэффициенты пропорциональности которых равны $\frac{\sqrt{c_2}}{c_1}$ и $\frac{\sqrt{P}}{m}$ (при $m = m^*$, когда $\gamma = 1$).

Определение активности по давлению насыщенного пара растворителя целесообразно производить для концентрированных растворов, так как для разбавленных растворов этот метод дает результаты, уступающие по точности другим, в частности весьма надежному методу расчета по понижению температуры отвердевания растворов.

Последний метод в случае электролитов видоизменяется следующим образом. Уравнение (XII, 14) в соответствии с уравнением (XII, 4) принимает вид

$$d \ln \gamma_{\pm} = \frac{dT}{1,858 m} - d \ln m. \quad (\text{XII, 18})$$

Для интегрирования уравнения (XII, 18) была введена [А-7] эмпирическая функция

$$j = \frac{a}{1,858\sqrt{}} m^b, \quad (\text{XII, 19})$$

которая дает определенное значение при экстраполяции на бесконечное разбавление. Коэффициенты уравнения (XII, 19) определяют из графика

$$\lg\left(1,858\sqrt{} - \frac{\vartheta}{m}\right) = \varphi(\lg m),$$

где ϑ — понижение температуры отвердевания (рис. 144), так как из сочетания уравнения (XII, 15), записанного для электролита, с (XII, 19) следует, что

$$1,858\sqrt{} - \frac{\vartheta}{m} = am^b.$$

Из сочетания уравнения (XII, 16), записанного в дифференциальной форме, с уравнением (XII, 19) получаем *

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{a(1+b)}{4,279\sqrt{}} m^b \quad (\text{XII, 20})$$

или для данного электролита

$$\lg \gamma_{\pm} = -Km^b, \quad (\text{XII, 21})$$

где

$$K = \frac{a(1+b)}{4,279\sqrt{}}.$$

Результаты вычисления точны до $m = 0,01 - 0,05$ в температурном интервале $\pm 15^\circ$, когда $a_2 \neq \varphi(T)$.

В табл. 15 приведены значения коэффициентов активности некоторых электролитов в водных растворах при 25°C .

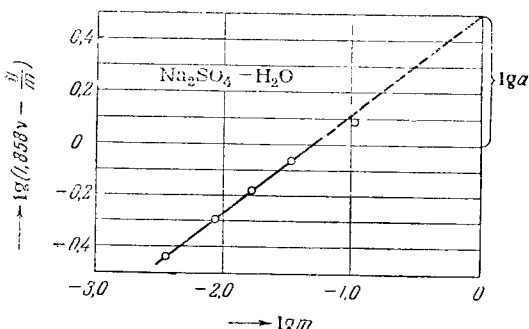


Рис. 144. Определение активности растворенного вещества по понижению температуры отвердевания раствора электролита.

(См. пример 5.)

* Действительно, $d \ln \gamma = -j d \ln m - dj = \frac{a}{1,858\sqrt{}} m^{b-1} dm -$

$-\frac{a}{1,858\sqrt{}} d(m^b)$, поэтому

$$\ln \gamma = -\frac{a}{1,858\sqrt{}} \frac{m^b}{b} - \frac{a}{1,858\sqrt{}} m^b$$

(так как константа интегрирования равна нулю); из последнего уравнения следует:

$$\ln \gamma = -\frac{a}{1,858\sqrt{}} \left(\frac{1}{b} + 1\right) m^b.$$

Таблица 15
Коэффициенты активности некоторых электролитов в водных растворах при $t = 25^\circ$

Электролит	m											3
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2	
AgNO ₃							0,731	0,654	0,534	0,428	0,315	0,252
BaCl ₂						0,559	0,492	0,436	0,390	0,389		
CaCl ₂							0,518	0,472	0,448	0,500	0,792	1,483
CdBr ₂	0,787	0,699		0,468	0,370	0,259	0,189	0,132	0,0789	0,0533		
CdCl ₂	0,819	0,743	0,623	0,524	0,456	0,304	0,228	0,163	0,100	0,0664	0,0439	
CdI ₂			0,490	0,379	0,281	0,167	0,108	0,0685	0,0382	0,0254		
HBr	0,966	(0,954)	0,930	0,906	0,879	0,838	0,805	0,782	0,790	0,871	0,0183	
HCl	0,966	0,952	0,929	0,905	0,876	0,830	0,796	0,767	0,757	0,809	1,009	1,316
HNO ₃	0,965	(0,953)	0,927	0,902	0,871	0,823	0,785	0,748	0,715	0,720	0,783	0,876
H ₂ SO ₄	0,830	0,757	0,639	0,544	0,453	0,340	0,265	0,209	0,156	0,132	0,128	0,142
KBr	0,965	(0,953)	0,927	0,903	0,872	0,822	0,771	0,721	0,657	0,617	0,596	0,600
KCl			0,927	0,902	(0,87)	0,816	0,769	0,719	0,651	0,606	0,576	0,571
KJ							0,776	0,731	0,675	0,646	0,641	0,657
KOH						0,824	0,798	0,757	0,728	0,756	0,888	1,081
MgSO ₄							0,150	0,1077	0,0678	0,0488	0,0419	0,0495
NaBr	0,966	(0,954)	0,930	0,906	0,879	0,838	0,781	0,739	0,695	0,687	0,732	0,817
NaCl							0,778	0,735	0,681	0,657	0,668	0,714
NaNO ₃							0,758	0,702	0,615	0,548	0,481	0,438
NaOH						0,818	0,776	0,727	0,693	0,679	0,698	0,774
Na ₂ SO ₄						0,529	0,445	0,365	0,267	0,204	0,153	
PbCl ₂	0,859	0,803	0,704	0,612	0,497							
ZnBr ₂					0,680	0,600	0,547	0,510	0,511	0,552	0,572	0,598
ZnCl ₂			0,789	0,731	0,667	0,628	0,575	0,459	0,394	0,337	0,289	0,287
ZnI ₂		0,851	0,799	0,746	0,690	0,621	0,581	0,559	0,610	0,800	1,0280	1,123
ZnSO ₄	0,700	0,608	0,477	0,387	0,298	0,202	0,150	0,104	0,0626	0,0434	0,0350	0,0397

* В скобках указаны величины, найденные графической интерполяцией.

Продолжение табл. 15

Электролит	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	1,0	1,5	2,0	2,5	3	4	5
AlCl_3	0,360	0,308	0,323	0,354	0,415	0,578						
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0,0350	0,0223	0,0174	0,0115	0,0133	0,0176						
BaBr_2	0,513	0,465	0,446	0,437	0,444	0,473	(0,555)	0,666				
BaJ_2	0,542	0,509	(0,50)	0,523	0,562	0,649	(0,84)	1,221			6,28	
CaBr_2	0,532	0,492	(0,482)	0,491	0,522	0,597	(0,81)	1,121	(1,70)	2,54		
CaJ_2	0,560	0,531	(0,587)	0,561	0,614	0,741	(1,09)	1,640				0,507
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,485	0,426	0,398	0,363	0,346	0,336	0,336	0,345	0,380	0,380	0,435	
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0,517	0,469	0,448	0,433	0,432	0,443	(0,48)	0,528				
CdSO_4	0,150	0,102	0,0815	0,0609	0,0501	0,0411	0,0342	0,0318	0,0315	0,0327		
CoCl_2	0,526	0,482	0,466	0,465	0,483	0,538	(0,685)	0,884				
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	0,518	0,471	(0,453)	0,445	0,455	0,490	(0,585)	0,726	(0,92)	1,182	1,972	0,460
CsBr	0,754	0,692	0,652	0,603	0,570	0,537	0,504	0,486	0,474	0,468	0,460	
CsCH_3COO	0,798	0,773	0,763	0,765	0,777	0,802	0,868	0,952	1,046	1,153	0,474	0,476
CsCl	0,755	0,693	0,653	0,604	0,573	0,543	0,514	0,495	0,485	0,480		
CsJ	0,753	0,691	0,651	0,599	0,566	0,532	0,495	0,470	0,450	0,434		
CsNO_3	0,729	0,651	0,598	0,526	0,475	0,419	0,354					
CsOH	0,802	0,761	(0,748)	0,748	(0,76)	0,780						
Cs_2SO_4	0,456	0,382	(0,340)	0,291	0,262	0,235						
CuCl_2	0,501	0,447	0,423	0,405	0,403	0,411	(0,434)	0,466				
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0,513	0,464	0,443	0,432	0,438	0,463	(0,528)	0,614				
CuSO_4	0,150	0,1043	0,0834	0,0624	0,0515							
FeCl_2	0,525	0,480	0,463	0,460	0,475	0,519	(0,640)	0,817	(1,23)	1,448	2,08	3,11
HClO_4	0,803	0,778	(0,76)	0,769	(0,787)	0,823	0,923	1,055	1,656	2,025		
HJ	0,818	0,807	0,811	0,839	0,883	0,965	1,139	1,367				
KBrO_3	0,745	0,674	0,625	0,552	0,552							

Продолжение табл. 15

Электролит	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	1,0	1,5	2,0	2,5	3	4	5
KCH ₃ COO	0,796	0,767	0,752	0,751	0,755	0,779	0,839	0,910	0,993	1,086	0,533	0,529
KCNS	0,769	0,7160	0,685	0,646	0,623	0,600	0,574	0,558	0,548	0,542		
KClO ₃	0,749	0,681	0,635	0,568	0,518							
KF	0,774	0,727	0,701	0,672	0,657	0,649	0,649	0,663	0,784	0,713	0,790	
KH ₂ PO ₄	0,731	0,653	0,602	0,529	0,477	0,421				0,266		
KNO ₃	0,733	0,659	0,607	0,542	0,494	0,441	0,378	0,327	0,293			
K ₂ CrO ₄	0,455	0,379	0,338	0,292	0,263	0,236	(0,210)	0,197				
K ₂ SO ₄	0,441	0,361	0,315	0,264	0,233							
LiBr	0,796	0,766	0,757	0,753	(0,762)	0,803	0,896	1,015	(1,16)	1,341	1,897	2,74
LiCH ₃ COO	0,782	0,740	0,718	0,698	0,691	0,690	0,709	0,734	0,769	0,807	0,893	
LiCl	0,790	0,757	0,745	0,739	(0,755)	0,774	0,838	0,921	(1,02)	1,156	1,510	2,02
LiClO ₄	0,812	0,794	0,792	0,808	0,834	0,887	(0,995)	1,158	1,350	1,582	2,18	
LiJ	0,811	0,800	0,799	0,819	0,848	0,907	1,029	1,196	1,423	1,739		
LiNO ₃	0,788	0,752	0,738	0,726	0,730	0,743	0,783	0,835	(0,895)	0,966	1,125	1,310
LiOH	0,766	0,727	(0,705)	0,693	(0,682)	0,679	0,683	0,698	0,729	0,774	0,888	
Li ₂ SO ₄	0,468	0,398	0,362	0,322	0,299	0,281	0,270	0,268				
MgBr ₂	0,550	0,519	(0,516)	0,545	0,599	0,723	(1,08)	1,614	(2,55)	4,26	12,2	
MgCl ₂	0,529	0,489	(0,476)	0,481	0,506	0,570	(0,775)	1,053	(1,53)	2,32	5,54	
Mg(ClO ₄) ₂	0,590	0,578	(0,587)	0,647	0,739	0,946	(1,06)	2,65	(5,3)	9,19		
MgJ ₂	0,580	0,558	(0,580)	0,614	0,698	0,892	(1,51)	2,43	(4,3)	7,93	29,0	
Mg(NO ₃) ₂	0,523	0,481	(0,467)	0,470	0,489	0,537	(0,663)	0,842				
MnCl ₂	0,522	0,474	0,454	0,446	0,455	0,486	(0,571)	0,682				
MnSO ₄	0,150	0,1056	0,0850	0,0643	0,0532	0,0441	0,0373	0,0351	0,0353	0,0375	0,0478	
NaBrO ₃	0,758	0,696	0,657	0,605	0,569	0,528	(0,481)	0,450	0,426			
NaCH ₃ COO	0,791	0,755	0,741	0,740	0,741	0,757	0,799	0,854	0,920	0,993		

Продолжение табл. 15

Электродит	0.1	0.2	0.3	0.5	0.7	1.0	1.5	2.0	2.5	3	4	5
NaCNS	0.787	0.750	0.731	0.715	0.710	0.712	0.725	0.751	0.784	0.820	0.911	
NaClO ₃	0.772	0.720	0.688	0.645	0.617	0.589	(0.558)	0.538	0.525	0.515		
NaClO ₄	0.775	0.729	0.701	0.668	0.648	0.629	(0.614)	0.609	0.609	0.611	0.626	0.649
NaF	0.764	0.708	0.675	0.631	0.602	0.572						
NaJ	0.788	0.752	0.737	0.726	0.729	0.739	0.772	0.824	0.889	0.967		
NaH ₂ PO ₄	0.744	0.675	0.629	0.563	0.517	0.468	(0.410)	0.371	0.343	0.320	0.293	0.276
Na ₂ CrO ₄	0.464	0.394	(0.355)	0.307	0.280	0.253	(0.229)	0.222	(0.227)	0.236	0.285	
Na ₂ S ₂ O ₃	0.455	0.382	0.340	0.292	0.263	0.236	0.212	0.200				
NaCl ₂	0.526	0.483	0.468	0.468	0.489	0.542	(0.70)	0.938				
NiSO ₄	0.150	0.1049	0.0841	0.0628	0.0516	0.0426	0.0360	0.0343	0.0357			
RbBr	0.763	0.706	0.674	0.634	0.606	0.579	0.552	0.537	0.527	0.521	0.517	0.518
RbCH ₃ COO	0.797	0.771	0.759	0.760	0.769	0.795	0.859	0.940	1.034	1.139		
RbCl	0.764	0.709	0.675	0.634	0.607	0.583	0.559	0.547	0.540	0.538	0.541	0.547
RbJ	0.762	0.705	0.673	0.631	0.602	0.575	0.548	0.533	0.525	0.519	0.517	0.520
RbNO ₃	0.730	0.656	0.603	0.534	0.484	0.429	0.365					
Rb ₂ SO ₄	0.451	0.374	(0.330)	0.279	0.249	0.219			0.284	0.256	0.216	
SrBr ₂	0.526	0.483	(0.467)	0.467	0.484	0.535	(0.68)	0.906				
SrCl ₂	0.511	0.462	(0.440)	0.430	0.434	0.461	(0.563)	0.670	(0.86)	1.126	1.977	
SrJ ₂	0.553	0.520	(0.513)	0.536	0.578	0.680	(0.95)	1.407				
Sr(NO ₃) ₂	0.478	0.410	(0.372)	0.329	0.302	0.275	(0.247)	0.232				
Th(NO ₃) ₄	0.279	0.225	(0.205)	0.189	0.191	0.207	(0.262)	0.326	(0.394)	0.486	0.647	
TiCl ₃ COO	0.748	0.684	0.643	0.588	0.552	0.513	0.472	0.444	0.422	0.405	0.377	0.354
Zn(ClO ₄) ₂	0.581	0.564	(0.57)	0.629	0.720	0.929	(1.5)	2.74	(5.1)	9.99	38.8	
Zn(NO ₃) ₂	0.531	0.489	(0.475)	0.473	0.489	0.535	(0.650)	0.817	(1.05)	1.363	2.31	

Разлагая в ряд, получим

$$\gamma_{\pm} = 1 - \frac{3a}{1,858\sqrt{v}} \sqrt{m} + \frac{1}{2} \left(\frac{3a \sqrt{m}}{1,858\sqrt{v}} \right)^2 + \dots;$$

пренебрегая для очень разбавленных растворов всеми членами разложения, кроме первых двух, в соответствии с уравнением (XII, 19), найдем

$$\gamma = 1 - 3j. \quad (\text{XII, 24})$$

Для расчета коэффициента активности в концентрированных растворах, где уже нельзя пренебречь теплотой разведения и ее зависимостью от температуры, необходимо располагать парциальными мольными теплоемкостями и энтальпиями. Это не только удлиняет вычисления, но и усложняет их вследствие недостатка соответствующих экспериментальных данных.

Расчеты показывают, что для одно-одновалентных электролитов $b \approx 0,5$, т. е.

$$j = \frac{a}{1,858\sqrt{v}} \sqrt{m} \quad (\text{XII, 22})$$

и, в соответствии с уравнениями (XII, 20) и (XII, 22),

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{3a \sqrt{m}}{1,858\sqrt{v}} = - 3j. \quad (\text{XII, 23})$$

Пример 5. Водные растворы Na_2SO_4 имеют следующие температуры отведения:

m	0,0035272	0,0086030	0,016155	0,032064	1,10338
$-t_{\text{зам.}}$	0,018382	0,043557	0,079371	0,15160	0,45022

Вычислить коэффициенты активности Na_2SO_4 для $m = 0,001$; $0,002$; $0,005$ и $0,01$.

Решение. Для отыскания коэффициентов a и b , входящих в уравнение (XII, 20), в соответствии с уравнением (XII, 19), строим график в координатах

$$\lg \left(1,858\sqrt{v} - \frac{\delta}{m} \right) = \varphi (\lg m)$$

(рис. 144, стр. 395). По графику находим $b = 0,3846$ и $a = \text{anti } \lg 0,50 \approx 3,16$. Следовательно, уравнение (XII, 20) имеет вид

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{3,16 (1 + 0,3846)}{4,279 \cdot 3 \cdot 0,3846} m^{0,3846} = - 0,889 m^{0,3846}.$$

Подставляя в последнее уравнение заданные в условии примера значения m , получим

m . . .	0,001	0,002	0,005	0,01
$\gamma_{\pm}$. . .	0,87	0,83	0,76	0,69

Правило ионной силы. В отличие от температуры изменение концентрации значительно влияет на величину коэффициентов активности. Для слабых электролитов можно принимать $\gamma_{\pm} = \alpha_{\pm}$ и таким образом связать уменьшение коэффициентов активности при увеличении концентрации с падением степени диссоциации. При значитель-

ных же концентрациях, а для сильных электролитов — при всех концентрациях, такое объяснение совершенно неудовлетворительно (все это иллюстрируется рис. 140, стр. 386).

Решение задачи необходимо искать в электрической природе меж-ионного взаимодействия; отклонения объясняются не неполнотой диссоциации, а электростатическими эффектами.

Было предложено эмпирическое соотношение, связывающее коэффициент активности с концентрацией ионов данного вида, их валентностью и диэлектрической постоянной растворителя:

$$-\lg \gamma_i = \frac{26z_i \sqrt{c_i}}{D}. \quad (\text{XII}, 25)$$

Несколько позже была установлена закономерность, известная как *правило ионной силы* и особенно важная при изучении смесей электролитов. Согласно этому правилу *коэффициент активности данного сильного электролита одинаков во всех растворах с равной ионной силой*, причем под *ионной силой* μ подразумевается полусумма произведений мольностей всех ионов на квадрат их валентности*, т. е. величина

$$\mu = \frac{1}{2} \sum m z_i^2. \quad (\text{XII}, 26)$$

Из правила ионной силы следует, что в растворе сильных электролитов одинакового валентного типа коэффициент активности каждого из них зависит только от общей концентрации.

Необходимо подчеркнуть, что эта закономерность, строго говоря, применима лишь к бесконечно разбавленным растворам, а ее практическое применение ограничено разбавленными растворами (до $\sim 0,2$ н).

Вычисление коэффициентов активности отдельных ионов можно было бы произвести по коэффициенту активности соли, если известен коэффициент активности второго иона. Для расчета обычно принимают, что коэффициенты активности ионов Cl^- и K^+ , обладающих примерно одинаковой подвижностью, равны (для $m = 0,01$, $\gamma_{\text{K}^+} = \gamma_{\text{Cl}^-} = 0,922$). Тогда, предполагая, что коэффициент активности отдельного иона зависит лишь от ионной силы раствора, можно, переходя от одного электролита к другому (с общим ионом), вычислить коэффициенты активности отдельных ионов. Такой расчет, в силу некоторой произвольности исходных данных и невозможности распространения правила ионной силы на любые концентрации, не может дать точных результатов, хотя для практических целей весьма удобно считать коэффициенты активности ионов одинаковой валентности приблизительно равными, если одинаковы ионные силы растворов.

Обобщенные величины коэффициентов активности приведены в табл. 16.

* Иногда ионной силой называют величину $\sum m z_i^2$.

Таблица 16

Коэффициенты активности отдельных ионов

μ	0,001	0,01	0,02	0,05	0,10
Одновалентные ионы . . .	0,98	0,92	0,89	0,85	0,80
Двухвалентные ионы . . .	0,77	0,58	0,50	0,40	0,30

Коэффициенты активности в смесях электролитов и растворимость. Так как активность твердой соли равна активности ее в насыщенном растворе, а последняя при $P, T = \text{const}$ — постоянна, то из уравнения (XII, 4) следует, что коэффициент активности соли

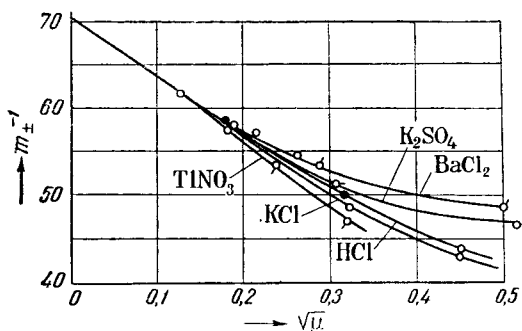


Рис. 145. Определение коэффициентов активности по растворимости солей в растворах электролитов (растворимость TiCl в воде в присутствии других солей; $t = 25$).

(См. пример 6.)

должен изменяться обратно пропорционально средней мольности ее ионов. Если на основании данных о растворимости исследуемой соли в присутствии других солей построить график в координатах $m_{\pm}^{-1} = \varphi(\sqrt{\mu})$ (рис. 145), то экстраполяцией кривой до пересечения с осью ординат легко найти предельное значение $\frac{1}{m_{\pm}^*}$. Разделив любое из экспериментальных значений $m_{\pm}^{-1}$ на найденную величину, получим коэффициент активности, отвечающий данной концентрации *. Этот

* Почему по оси абсцисс откладывается не μ , а $\sqrt{\mu}$, будет видно из дальнейшего. Пока мы можем мотивировать этот выбор удобством экстраполяции, так как при малых концентрациях ($\mu \rightarrow 0$) кривая обращается в прямую линию. Это положение было найдено эмпирически, а впоследствии получило теоретическое обоснование (см. ниже).

способ расчета отличается большой точностью. Им можно решать и обратную задачу — определять растворимость мало растворимой соли в присутствии других солей. При этом легко показать, что в присутствии солей, содержащих одноименные ионы, растворимость мало растворимой соли уменьшается, а в присутствии солей, не содержащих одноименных ионов, она возрастает по сравнению с растворимостью в чистой воде.

Пример 6. На основании данных, приведенных в ([Г-6], 10, 268), определить коэффициент активности TiCl в 0,025 M водном растворе KCl . Растворимость TiCl в этом растворе при $t = 25$ равна 0,00869 мол./л.

Решение. Для $m_{\text{KCl}} = 0,025$ $m_{\text{TiCl}} = 0,00869$; поэтому $m_+ = 0,00869$, а $m_- = 0,025 + 0,00869 = 0,03369$ и $m_{\pm} = (0,00869 \cdot 0,3369)^{1/2} = 0,01711$; следовательно, $m_{\pm}^{-1} = 58,4$.

Проведя подобный расчет для других концентраций и определив для них по уравнению (XII, 13) значения μ , строим график в координатах $m_{\pm}^{-1} = \varphi(\sqrt{\mu})$ (рис. 145), по которому экстраполяцией определяем $(m_{\pm}^{-1})^* = 70,3$. Затем находим

$$(\gamma_{\pm})_{m_{\text{KCl}}=0,025} = \frac{58,4}{70,3} = 0,831.$$

Уравнения Дебая-Гюккеля. Понятие об активности и коэффициенте активности как о чисто эмпирических функциях нашло теоретическое обоснование в разработанной Дебаем, Гюккелем (1923) и др. теории сильных электролитов.

Вывод формулы для расчета коэффициентов активности электролитов основан на постулате о полной диссоциации и вытекающем отсюда предположении, что все аномалии в свойствах растворов сильных электролитов (в осмотическом давлении, давлении насыщенного пара, электропроводности и т. д.) обусловлены электростатическими силами, действующими между ионами.

Рассматривая каждый ион как центр, вокруг которого группируются другие ионы в виде как бы диффузного роя (ионной атмосферы), можно вычислить электрический потенциал иона по отношению к окружающему его раствору. Определив после этого работу удаления ионов друг от друга в процессе разбавления растворов, можно на основании соотношения между активностью и изменением изобарного потенциала найти уравнение для расчета коэффициента активности каждого вида ионов:

$$-\lg \gamma_{\pm} = \frac{z_i^2 e^3 \sqrt{\frac{2\pi N}{1000}}}{2,303 (DkT)^{3/2}} \sqrt{m_i z_i^2}, \quad (\text{XII, 27})$$

где N — число Авогадро;

D — диэлектрическая постоянная среды;

k — постоянная Больцмана.

Объединив все постоянные уравнения (XII, 27) и принимая во внимание уравнение (XII, 3), можно записать его применительно к среднему коэффициенту активности* в виде

$$-\lg \gamma_{\pm} = z_+ z_- A \sqrt{\mu}. \quad (\text{XII, 28})$$

Следовательно, при равных ионных силах электролиты должны иметь одинаковые коэффициенты активности. Так получает обоснование правило ионной силы (стр. 401).

Для водных растворов при 25°С $A = 0,5085$; поэтому уравнение (XII, 28) при $t = 25$ принимает вид:

для одно-одновалентных электролитов, для которых, в соответствии с уравнением (XII, 1), $\mu = m$

$$-\lg \gamma_{\pm} \approx 0,5 \sqrt{m}, \quad (\text{XII, 29})$$

для одно-двухвалентных электролитов, для которых $z_+ z_- = 2$ и $\mu = 3m$

$$-\lg \gamma_{\pm} \approx 1,0 \sqrt{3m}, \quad (\text{XII, 30})$$

для одно-трехвалентных электролитов, для которых $z_+ z_- = 3$ и $\mu = 6m$

$$-\lg \gamma_{\pm} \approx 1,5 \sqrt{6m} \quad (\text{XII, 31})$$

и т. д. Эти уравнения хорошо передают экспериментальные данные (рис. 146). Однако при больших концентрациях линейная зависимость $\lg \gamma_{\pm} = \varphi \sqrt{\mu}$ нарушается.

Невозможность применения правила

ионной силы при значительных концентрациях растворов объясняется не столько математическими упрощениями, сколько допущениями, сделанными при выводе уравнения (XII, 27) (предположение, что ионы являются точечными зарядами, что образование ионной атмосферы вокруг данного иона является независимым от образования ионной атмосферы вокруг прочих ионов, что влияние растворителя может быть полностью учтено введением его диэлектрической постоянной). Эти допущения справедливы лишь в очень разбавленных растворах. После внесения поправки на размер ионов было получено уравнение

$$-\lg \gamma_{\pm} = \frac{z_+ z_- A \sqrt{\mu}}{1 + a_0 B \sqrt{\mu}}, \quad (\text{XII, 32})$$

* В соответствии с тем, что $\lg \gamma_{\pm} = \frac{1}{\nu} (\nu_+ \lg \gamma_+ + \nu_- \lg \gamma_-)$ и очевидным равенством $\nu_+ z_+ = \nu_- z_-$.

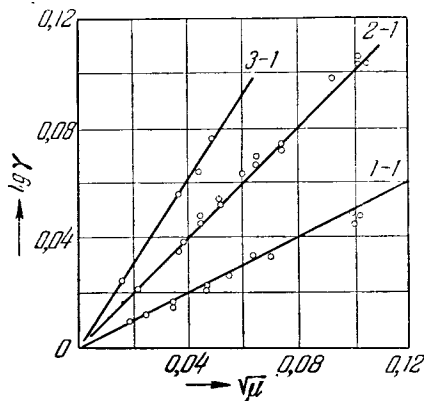


Рис. 146. Зависимость коэффициентов активности от ионной силы, найденная по растворимости солей различных типов в растворах разных электролитов.

Проверка уравнения (XII, 28).

в котором константа B объединяет несколько постоянных, а постоянная A имеет то же значение, что и в уравнении (XII, 28).

Эти константы для водных растворов приведены в табл. 17.

Таблица 17

Постоянные A и B уравнения (XII, 32) для водных растворов

t	A	$B \cdot 10^{-8}$	t	A	$B \cdot 10^{-8}$	t	A	$B \cdot 10^{-8}$
0	0,4883	0,3241	35	0,5175	0,3297	70	0,5537	0,3354
5	0,4921	0,3249	40	0,5221	0,3305	75	0,5596	0,3363
10	0,4960	0,3258	45	0,5279	0,3314	80	0,5638	0,3372
15	0,5000	0,3266	50	0,5319	0,3321	85	0,5722	0,3380
20	0,5040	0,3273	55	0,5371	0,3329	90	0,5788	0,3390
25	0,5085	0,3281	60	0,5425	0,3338	95	0,5857	0,3399
30	0,5130	0,3290	65	0,5480	0,3346	100	0,5929	0,3409

Величину a_0 в уравнении (XII, 32) можно приближенно принять равной размерам ионов; приближенно не потому, что она меняется от одного иона к другому, а вследствие того, что уравнение (XII, 32) учитывает лишь одну погрешность из многих. Поэтому подстановка в это уравнение величины радиуса иона не может дать точных результатов, хотя в первом приближении можно считать величину a_0 равной среднему расстоянию, на которое каждый ион может приближаться к другому ($a_0 = 2 \cdot 10^{-8} \div 5 \cdot 10^{-8}$).

Гюккель, учитывая изменения диэлектрической постоянной около иона, вывел более точное уравнение, отличающееся от уравнения (XII, 32) наличием дополнительного члена, пропорционального ионной силе (со знаком минус). Коэффициент пропорциональности определяется подстановкой в это уравнение экспериментальных данных.

Для неэлектролитов, находящихся в присутствии электролита, можно воспользоваться уравнением

$$\lg \gamma = k\mu, \quad (\text{XII, 33})$$

в котором коэффициент k зависит от природы ионов электролита и определяется из опыта. Из уравнения (XII, 33) следует, что выделение вещества из раствора с ростом ионной силы увеличивается; следовательно, в присутствии электролита растворимость вещества понижается (эффект высаливания).

Пример 7. Пользуясь уравнением (XII, 32), найти по растворимости $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде при $t = 30$ (Г-6, 6, 359) коэффициент активности его в насыщенном растворе.

Решение. По уравнению (XII, 26) находим ионную силу Ca(OH)_2 в насыщенном растворе:

$$\mu_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{1}{2} (1 \cdot 0,0202 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,0202 \cdot 1^2) = 0,0606.$$

Принимая $a_0 = 4 \cdot 10^{-8}$, в соответствии с данными табл. 17, по уравнению (XII, 32) получим

$$-\lg \gamma_{\pm} = \frac{2 \cdot 1 \cdot 0,513 \sqrt{0,0606}}{1 + 4 \cdot 10^{-8} \cdot 0,329 \cdot 10^3 \sqrt{0,0606}} = 0,1908$$

и

$$\gamma_{\pm} = 0,64.$$

Глава XIII

КОНСТАНТА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ И ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА *

1. ВВЕДЕНИЕ

Первые попытки дать количественную оценку способности различных веществ вступать в химическое взаимодействие, относящиеся к началу XVIII в., были основаны на представлении об определенной связи между силой „химического сродства“ и состоянием веществ и их составом. Эти попытки привели к систематизации материала в „таблицах сродства“, в которых сначала приводилась взаимная последовательность сродства веществ, а позднее и их количественные соотношения. По мере накопления данных обнаружилось много исключений. Поэтому сама идея составления таблиц, в конце концов, была поставлена под сомнение, в чем большую роль сыграло введение Бертолле понятия о химическом равновесии и его предположение о том, что течение реакции зависит и от количества реагирующих веществ. Однако Бертолле ошибочно отрицал постоянство состава химических соединений, причислив к ним и растворы. Эта ошибка, возможно, явилась причиной того, что и правильные идеи Бертолле долгое время оставались непризнанными; лишь в 60-х годах прошлого столетия они получили дальнейшее развитие.

В результате работ Н. Н. Бекетова (1865), математика Гульдберга и химика Вааге (1867) нашла подтверждение мысль о том, что химическое действие зависит от концентрации взаимодействующих веществ. Был установлен *закон действия масс*, и тем самым идеи Бертолле были облечены в математическую форму, т. е. обратимость химической реакции получила количественное выражение.

Что же является мерой „сродства“?

Ю. Томсен (1853), а вслед за ним Бертелло (1867) предложили измерять химическое сродство количеством выделенной при реакции теплоты. Эта идея впоследствии была возведена Бертелло в *принцип максимальной работы* (известный также как *принцип Бертелло*). Согласно этому принципу „всякое химическое превращение, совершающееся без вмешательства посторонней энергии, стремится к произведению тела или системы тел, которые выделяют наиболее теплоты“, и как следствие „...всякий химический процесс, способный произойти

* Перед изучением настоящей главы рекомендуется повторить материал гл. V, особенно разделы 1, 2 и 4.

без предварительной работы и без содействия посторонней энергии, непременно совершается, если он выделяет теплоту".

Хотя Томсен не упоминал об отсутствии внешних воздействий, однако идеи, высказанные обоими учеными, можно объединить в один принцип, так как для подтверждения его общности (а необходимость этого обнаружилась очень скоро) пришлось бы отнести к внешней энергии и теплоту, поглощаемую при эндотермических процессах. Тогда все свелось бы к тавтологии: при всяком процессе, в котором теплота не поглощается, она выделяется.

По мере накопления экспериментального материала обнаруживалась эмпиричность и необщность принципа Бертело. Во-первых, пришлось считаться с тем, что существует огромное число самопроизвольных эндотермических процессов. Во-вторых, в результате работ Н. Н. Бекетова (1865) выяснилось, что одни и те же реакции, идущие при одних условиях с выделением теплоты, т. е. в соответствии с принципом Бертело, при иных условиях протекают с поглощением теплоты.

Существенная роль в опровержении принципа Бертело принадлежит Д. И. Менделееву (1875) и особенно А. Л. Потылицыну (1874), который в ряде работ доказал ложность принципа и справедливость его как предельного закона лишь при $T=0$. На это же обстоятельство указывал и Н. Н. Бекетов в своем курсе „Физикохимия“ (1886). Необходимо, наконец, отметить, что принцип Бертело был предвосхищен Г. И. Гессом (1839), который утверждал, что „... чем прочнее соединяются вещества между собой, тем больше должно выделяться тепла“ и „... количество выделяющегося тепла может служить мерой химического сродства“ (1842). Однако Гесс не придавал этому положению категорического смысла.

Правильная теория химического сродства принадлежит Гиббсу (1878) и Гельмгольцу (1884). Вант-Гофф (1885) развил ее и облек в математическую форму, дав термодинамический вывод закона действия масс.

Мерой химического сродства служит не тепловой эффект, а та работа, которую можно получить при обратимом проведении данного процесса, т. е. изменение термодинамического потенциала.

В применении к процессам $P, T = \text{const}$ это означает, что *мерой сродства является изменение изобарного потенциала*. Действительно:

- 1) величина ΔZ зависит не от пути процесса, а от свойств реагентов и от их термодинамического состояния;
- 2) знак ΔZ определяет направление процесса;
- 3) при равновесии потенциал минимален, т. е. самопроизвольные изменения в системе исключаются.

Правильное решение проблемы об истинной мере химического сродства позволяет обосновать методику его измерения и расчета. Вместе с тем создается возможность дать верную оценку принципа Бертело. Это имеет большое значение также и потому, что гораздо легче определить ΔH , чем ΔZ .

Различие между истинной мерой сродства (ΔZ) и мерой сродства по Бертело (ΔH) выражается уравнением (V, 22)

$$-\Delta Z = -\Delta H + T\Delta S = -\Delta(H - TS).$$

Из этого уравнения следует равноценность принципа Бертело утверждению, что работа осуществляется за счет убыли энтальпии. Однако это утверждение при постоянных P и T справедливо в применении к убыли изобарного потенциала.

Аналогичные рассуждения можно применить и к уравнению (V, 7).

Из уравнения, связывающего ΔZ и ΔH , следует, что указанный принцип правилен в двух частных случаях:

1) при $\Delta S = 0$, т. е. когда в соответствии с уравнением $\left(\frac{\partial \Delta Z}{\partial T}\right)_P = -\Delta S$, вытекающем из уравнения (V, 24), максимальная полезная работа не зависит от температуры;

2) при $T = 0$. Чем ближе T к абсолютному нулю, тем точнее величина ΔH выражает величину ΔZ и тем вероятнее такое направление процесса, при котором теплота будет выделяться.

В сущности говоря, достаточно, чтобы величины ΔS или T были невелики, а не равны нулю, так как если $T\Delta S$ будет мало, то знаки ΔH и ΔZ совпадут. Действительно, при очень низких температурах самопроизвольно протекающими обычно оказываются экзотермические процессы. Поэтому при низких температурах принцип Бертело может служить простым и достаточно надежным, хотя бы в первом приближении, критерием возможности протекания процесса, причем он особенно надежен для реакций в конденсированных системах, где значение ΔS невелико.

Опытные данные указывают также на справедливость этого принципа при умеренных температурах (особенно для веществ с высокой температурой разложения). Это не является неожиданным, так как обычно применяемые температуры следует отнести, в сущности, к низким.

Кроме того, для химических реакций часто и при умеренных температурах изменение энтропии невелико, и поэтому $\Delta H \gg T\Delta S$.

Однако для самопроизвольно протекающих эндотермических реакций и для неосуществимых (в данных условиях) экзотермических реакций ΔH и ΔZ уже отличаются не только по порядку величины, но и по знаку. Так, если горение графита является примером процесса, для которого ΔZ и ΔH при $P = 1$ совпадают и по знаку и по величине, то, например, реакция образования пентана из простых веществ может служить примером процесса, для которого ΔZ и ΔH отличаются и по знаку и по величине; в последнем случае $\Delta H < 0$, а $\Delta Z > 0$, т. е. вопреки принципу Бертело эта реакция неосуществима.

Принцип максимальной работы вернее было бы назвать правилом максимальной теплоты. Однако несмотря на все недо-

статки и неудачное название, которое может только ввести в заблуждение, все же нельзя отрицать значения принципа Бертело. Принцип этот важен потому, что он был первой серьезной попыткой дать количественную оценку сродства; кроме того, он привел к накоплению обширного экспериментального материала, позволившего установить правильный взгляд на меру химического сродства. Наконец, существенно и то, что при очень низких температурах реакции протекают без изменения энтропии, и в рассмотренных частных случаях принцип Бертело действительно оправдывает название принципа максимальной работы. Так, если при условии $P = \text{const}$ соблюдается условие $S = \text{const}$, то убыль энтальпии в соответствии с уравнением $-\Delta H = A'_{\text{макс.}}$ (V, 4) равна уменьшению термодинамического потенциала.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА ПУТЕМ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ В ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ЭЛЕМЕНТЕ

Для того чтобы найти изменение изобарного потенциала, необходимо провести реакцию обратимо и при $P, T = \text{const}$. Наиболее целесообразно использовать метод определения ΔZ по э. д. с. гальванического элемента, так как процесс, протекающий в последнем, максимально приближается к обратимому: э. д. с. элемента и внешняя э. д. с. могут быть очень точно сбалансированы.

Измеряя потенциометрическим методом максимальную э. д. с. элемента, определяют ΔZ реакции по уравнению

$$\Delta Z = -n\mathfrak{F}E_{\text{макс.}} = -23\,062nE_{\text{макс.}} \quad (\text{XIII}, 1)$$

(В дальнейшем индекс „макс.“ опускаем.)

Принятые в уравнении (XIII, 1) знаки отвечают условию самопроизвольного протекания процесса при $E > 0$. Уравнение электрохимической реакции должно отвечать условию, что при работе элемента анионы внутри последнего перемещаются справа налево, а электроны во внешней цепи — слева направо. Поэтому $E > 0$ тогда, когда цепь записана таким образом, что положителен правый электрод.

Ввиду невозможности определения абсолютного потенциала электрода в качестве условного нуль-электрода принят водородный электрод, погруженный в раствор, содержащий ионы водорода с активностью, равной единице. Тогда, в соответствии с принятым правилом знаков, все электроды, для которых нормальный электродный потенциал отрицателен, в паре с нормальным водородным заряжаются отрицательно, а положительные — положительно (стр. 499).

Сочетая уравнения (XIII, 1) и $\Delta Z = \Delta H - T\left(\frac{\partial \Delta Z}{\partial T}\right)_P$ (V, 26), получаем

$$\Delta Z = -23\,062nE = \Delta H - 23\,062nT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P,$$

откуда

$$E = -\frac{\Delta H}{23062n} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P. \quad (\text{XIII}, 2)$$

Это уравнение выражает связь между электрической энергией обратимо работающего элемента (при P , $T = \text{const}$) и тепловым эффектом токообразующего процесса.

Соотношение между ΔZ и ΔH определяется знаком температурного коэффициента электродвижущей силы элемента. Возможны следующие случаи (рис. 147):

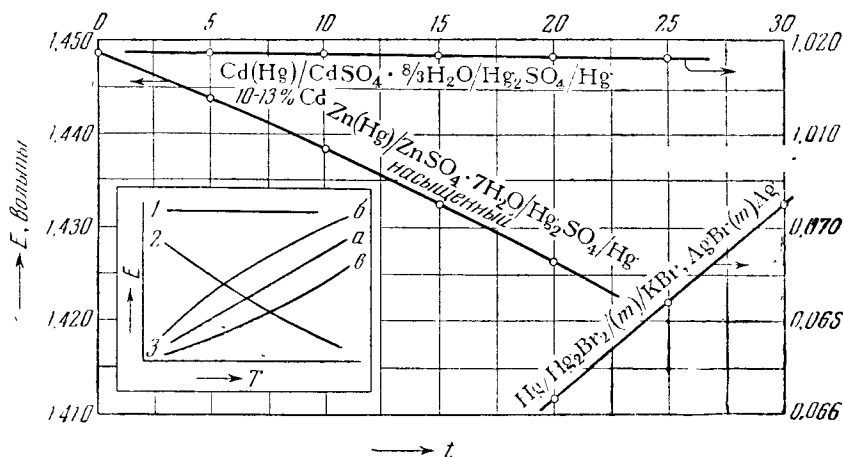


Рис. 147. Зависимость э. д. с. от температуры (к расчету изменения изобарного потенциала).

(См. пример 2.)

1) $(\partial E/\partial T)_P = 0$ (линия 1 на рис. 147); тогда $-\Delta Z = A'_{\text{макс.}} = -\Delta H$, т. е. работа происходит за счет убыли энтальпии; поэтому элемент работает без теплообмена. Этот случай отвечает *правилу Томсона* (1847), установленному им на основании закона сохранения энергии. Из изложенного следует, что правило Томсона является принципом Бертело в применении к электрохимическим процессам; оно, так же как и упомянутый принцип, справедливо не только при $\Delta S = 0$, т. е. при $(\partial E/\partial T)_P = 0$, но и при $T \rightarrow 0$.

2) $(\partial E/\partial T)_P < 0$ (кривая 2 на рис. 147); тогда $-\Delta Z (A'_{\text{макс.}}) < -\Delta H$, т. е. работа меньше теплового эффекта соответствующего химического процесса. Избыток теплоты элемент отдает в окружающую среду, т. е. только часть энергии химической реакции переходит в электрическую энергию. Если отвод теплоты от элемента исключен, то элемент будет нагреваться; строго говоря, он должен нагреваться бесконечно медленно, иначе процесс станет необратимым, т. е. нарушится условие применения уравнения (V, 26). Этот случай в изученных процессах встречается чаще других.

3) $(\partial E/\partial T)_P > 0$ (кривые 3 на рис. 147); тогда $-\Delta Z(A'_{\text{мажс.}}) > -\Delta H$, т. е. работа электрического тока больше теплового эффекта реакции. Поэтому теплота заимствуется из окружающей среды, а при адиабатном режиме элемент бесконечно медленно охлаждается.

В последнем случае надо учитывать характер изменения E с T :

а) если зависимость E от T является прямолинейной (линия 3а на рис. 147), т. е. $(\partial E/\partial T) = \text{const}$ или $(\partial E/\partial T)_P = (E/T)_P$, то $T(\partial E/\partial T)_P = E$ и в соответствии с уравнением (XIII, 2) $\Delta H = 0$; это означает, что работа производится только за счет теплоты из окружающей среды;

б) если температурный коэффициент с температурой уменьшается, т. е. $(\partial E/\partial T)_P < (E/T)_P$, то $T(\partial E/\partial T)_P < E$; поэтому $\Delta H < 0$ (кривая 3б на рис. 147), т. е. работа производится частично за счет поглощения теплоты извне;

в) если величина $(\partial E/\partial T)_P$ с температурой увеличивается (кривая 3в на рис. 147), т. е. $(\partial E/\partial T)_P > (E/T)_P$, то $T(\partial E/\partial T)_P > E$; следовательно, $\Delta H > 0$, т. е. часть поглощенной теплоты идет на работу, а часть расходуется на увеличение энтальпии системы.

Соотношение между E и $T(\partial E/\partial T)_P$ для случая (2) всегда одинаково, так как $(\partial E/\partial T)_P < 0$, а $(E/T)_P > 0$.

К анализу рассмотренных случаев можно было бы подойти, исходя из влияния знака ΔH на характер изменения E с T , т. е. на основании принципа Ле-Шателье (гл. V, пример 6, стр. 123).

Следует отметить, что при отсутствии фазовых превращений в изучаемом температурном интервале, как правило, $\partial E/\partial T \approx \text{const}$. Когда температурный коэффициент электродвижущей силы строго постоянен, то $\Delta C_P = 0$. Действительно, в этом случае $\partial \Delta Z/\partial T = 0$ и в соответствии с уравнением (V, 26)

$$\frac{\partial \Delta Z}{\partial T} = \frac{\partial \Delta H}{\partial T} + T \frac{\partial^2 \Delta Z}{\partial T^2} + \frac{\partial \Delta Z}{\partial T} = 0,$$

т. е.

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = 0.$$

Если же в изучаемом температурном интервале происходит фазовое превращение (например, плавление одного из электродов), то при неизменной э. д. с. ($-n\mathfrak{F}E_{\text{ф.п.}} = \Delta Z_{\text{ф.п.}} = 0$) величина $\partial E/\partial T$ в этой точке скачкообразно изменится, так как

$$23\,062n \frac{\partial E}{\partial T} = \left(\frac{\partial \Delta Z}{\partial T} \right)_{\text{ф.п.}} = -\Delta S_{\text{ф.п.}} \neq 0.$$

По скачку $(\partial E/\partial T)_{\text{ф.п.}}$ можно определить $\Delta H_{\text{ф.п.}}$: так как $E_{T_{\text{ф.п.}}+dT} = E_{T_{\text{ф.п.}}-dT}$, то в соответствии с уравнением (XIII, 2)

$$-\frac{\Delta H_{T_{\text{ф.п.}}+dT}}{23\,062n} + T_{\text{ф.п.}} \frac{\partial E_{T_{\text{ф.п.}}+dT}}{\partial T} = -\frac{\Delta H_{T_{\text{ф.п.}}-dT}}{23\,062n} + T_{\text{ф.п.}} \frac{\partial E_{T_{\text{ф.п.}}-dT}}{\partial T}$$

или

$$T_{\text{ф.п.}} \frac{\partial \Delta E}{\partial T} = - \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{23\,062\pi},$$

откуда

$$\Delta H_{\text{ф.п.}} = - 23\,062\pi T \frac{\partial \Delta E}{\partial T}.$$

Описанный метод расчета ΔZ получил распространение лишь при изучении неорганических реакций; в органической химии он может быть применен для сравнительно немногих простых окислительно-восстановительных процессов. Поэтому его нельзя рассматривать наряду с общими методами расчета равновесия.

Следует указать на проблему, вытекающую из возможности проведения реакции в гальваническом элементе, а именно на проблему превращения химической энергии топлива непосредственно (без промежуточного перевода в теплоту) в электрическую. Расчет показывает, что обратимо работающий углеродно-кислородный элемент, т. е. элемент, в котором протекала бы реакция $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$, позволил бы превратить 99,75% энергии горения в полезную работу ($\Delta Z \approx \Delta H$). Теоретическая возможность доведения коэффициента использования топлива до столь больших величин привлекает к задаче создания топливного элемента большое внимание*.

Помимо расчета ΔZ , проведение реакции в гальваническом элементе позволяет найти величину ее теплового эффекта.

Из уравнения (XIII, 2) следует, что для этого необходимо располагать зависимостью э. д. с. от температуры в соответствующем температурном интервале. Для расчета можно обратиться к графику $E = \varphi(T)$, по которому легко найти необходимые для вычисления ΔH величины E и $(\partial E / \partial T)_P$. Результаты расчета отличаются высокой точностью потому, что электрохимическая реакция может почти совпадать с обратимым процессом, т. е. с условием применения уравнения (V, 26), и потому, что электрохимические измерения точнее (и проще) калориметрических.

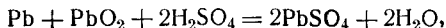
Анализ уравнения (XIII, 2) показывает, что разность между суммами значений теплоты образования и растворения одноименных соединений двух элементов — величина постоянная для всех соединений этих элементов (при $T = \text{const}$). Это полезное правило, позволяющее производить оценку величин теплотобразования и растворения для аналогичных соединений (например, для солей двух металлов), было установлено Н. Е. Хомутовым**.

Пример 1. Произвести термодинамический анализ процесса, протекающего в свинцовом аккумуляторе, и найти $(\partial E / \partial T)_P$, если $E_{298} = 2,03$ и $\Delta H = - 89\,500$.

* Давтян О. К., Проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую, Изд. АН СССР, М. — Л., 1947.

** Хомутов Н. Е., Труды МХТИ им. Менделеева, 6, 134 (1940).

Решение. Поместим раствор серной кислоты, свинец и двуокись свинца в калориметр с постоянным давлением; произойдет необратимый процесс



сопровождающийся выделением 89 500 кал теплоты. С другой стороны, из тех же веществ можно построить гальванический элемент. Поместим его в термостат при $t = 25$ и замкнем цепь накоротко; при этом на каждый грамматом прореагировавшего свинца будет выделяться 89 500 кал. Если же элемент будет работать в условиях компенсации, то даст э. д. с., равную 2,03 в. Поэтому, разряжая аккумулятор обратимо, получим работу в

$$2 \cdot 23\,062 \cdot 2,03 \approx 94\,600 \text{ кал.}$$

В соответствии с уравнениями (V, 22) и (XIII, 2)

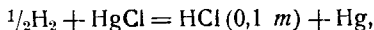
$$T \Delta S = 23\,062 \cdot 2 \cdot 298,2 \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = 5100.$$

Эта величина представляет теплоту, поглощаемую реагирующими веществами (в расчете на грамматом свинца) из окружающей среды при обратимой изотермической и изобарной разрядке аккумулятора. Если же разрядка осуществляется адиабатно, то аккумулятор охлаждается. Таким образом, в данном случае тепловые эффекты необратимого ($-89\,500$) и обратимого ($+5100$) процессов отличаются не только по величине, но и по знаку. Из последнего соотношения следует, что

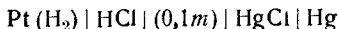
$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = \frac{5100}{23\,062 \cdot 2 \cdot 298,2} \approx 0,0371 \text{ в/град.}$$

Незначительность влияния T на E является следствием небольшого теплового эффекта.

Пример 2. Найти стандартный тепловой эффект реакции



если для элемента



$E = 0,39946$ и $(\partial E / \partial T)_P = 0,000115$. Полученный результат сравнить с калориметрической величиной $\Delta H_{291} \approx -8000$.

Решение. Подставляя в уравнение (XIII, 2) $E = 0,39946$, $n = 1$, $T = 298,2$ и $(\partial E / \partial T)_P = 0,000115$, получаем

$$\Delta H_{298} = 23\,062 \cdot 1 \cdot 298,2 \cdot 0,000115 - 23\,062 \cdot 1 \cdot 0,39946 = -8420.$$

Весьма большое (отрицательное) значение $(\bar{C}_P)_{\text{HCl}}$ (см. рис. 62, стр. 244) приводит к значительной абсолютной величине ΔC_P , и поэтому в соответствии с уравнением (III, 22) температурный коэффициент ΔH рассматриваемой реакции очень высок. Следовательно, необходим пересчет от $T = 298,2$ к $T = 291$. Так как

$$\Delta H_{291} \approx \Delta H_{298} + \Delta C_P (291,2 - 298,2),$$

то, заимствуя из Приложения 1 (стр. 558) теплоемкости H_2 , HgCl и Hg и определив по рис. 62 теплоемкость HCl (0,1 m), получим

$$\Delta H_{291} \approx -8420 + \left\{ [(-29,3) + 6,49] - \left(\frac{1}{2} \cdot 6,891 + 12,15 \right) \right\} (-7) = -81,50,$$

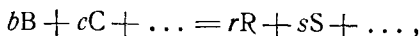
что отличается от величины, найденной калориметрическим путем, на 1,9%.

3. СВЯЗЬ МЕЖДУ ИЗМЕНЕНИЕМ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА И КОНСТАНТОЙ РАВНОВЕСИЯ

Уравнение изотермы реакции

Наиболее важным и наиболее общим методом расчета изменения изобарного потенциала является определение его из данных химического равновесия.

Если при $P, T = \text{const}$ протекает реакция



то изменение изобарного потенциала определится уравнением

$$\Delta Z = (r\bar{Z}_R + s\bar{Z}_S + \dots) - (b\bar{Z}_B + c\bar{Z}_C + \dots).$$

Если же все вещества находятся в стандартном состоянии, совпадающем со стандартным состоянием чистых компонентов, то изменение изобарного потенциала ΔZ^0 (называемое иногда *нормальным сродством*) будет равно

$$\Delta Z^0 = (rZ_R^0 + sZ_S^0 + \dots) - (bZ_B^0 + cZ_C^0 + \dots).$$

Поэтому

$$\begin{aligned} \Delta Z - \Delta Z^0 &= [r(\bar{Z}_R - Z_R^0) + s(\bar{Z}_S - Z_S^0) + \dots] - \\ &- [b(\bar{Z}_B - Z_B^0) + c(\bar{Z}_C - Z_C^0) + \dots]. \end{aligned}$$

Это уравнение справедливо для любой системы как гомогенной, так и гетерогенной. Единственным требованием остается условие, чтобы стандартное изменение изобарного потенциала отвечало таким состояниям исходных и конечных веществ, при которых активность каждого из них в течение всего процесса равнялась бы единице.

Так, если речь идет, например, о реакции $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$, то указанное условие означает, что в течение всего процесса $P_{\text{CO}} = P_{\text{H}_2} = P_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1$, т. е. общее давление равно 3 атм. Сохранение постоянства давления возможно при условии, что взаимодействие не приводит к изменению свойств смеси, т. е. что ее количество достаточно велико. Необходимость практической неизменности концентрации каждого из реагентов следует из того, что только в этом случае парциальные молярные изобарные потенциалы каждого компонента в течение рассматриваемого процесса остаются постоянными.

Так как изменение изобарного потенциала при переходе 1 моля i -того вещества из выбранного стандартного состояния в данное

в соответствии с уравнением (VI, 35) равно

$$\bar{Z}_i - Z_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} = RT \ln a_i,$$

то

$$\Delta Z - \Delta Z^0 = RT \ln \frac{a_R^r \cdot a_S^s \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \dots}. \quad (\text{XIII, 3})$$

Но при равновесии $\Delta Z = 0$ (V, 31); поэтому

$$-\Delta Z^0 = RT \ln \left[\frac{a_R^r \cdot a_S^s \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \dots} \right]_{\text{равн.}}. \quad (\text{XIII, 4})$$

Величины a_R , a_S и т. д. в уравнении (XIII, 4) являются равновесными активностями реагентов в отличие от значений этих величин в уравнении (XIII, 3), где они представляют активности, соответствующие любому моменту протекающей реакции, в частности и исходному состоянию системы.

В соответствии с уравнением (XIII, 4), уравнение (XIII, 3) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \Delta Z &= RT \ln \frac{a_R^r \cdot a_S^s \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \dots} - RT \ln \left[\frac{a_R^r \cdot a_S^s \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \dots} \right]_{\text{равн.}} = \\ &= RT \ln \frac{a_R^r \cdot a_S^s \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \dots} - RT \ln K_a, \end{aligned} \quad (\text{XIII, 5})$$

где

$$K_a = \left[\frac{a_R^r \cdot a_S^s \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \dots} \right]_{\text{равн.}}. \quad (\text{XIII, 6})$$

(в дальнейшем индекс „равн.“ опускаем).

Величина K_a , характеризующая устойчивое равновесие системы, возникающее в результате данной обратимой химической реакции, является *термодинамической константой равновесия*. (Так как активность — величина отвлеченная, то константа равновесия безразмерна.)

Уравнение (XIII, 6) и является общим выражением *закона действия масс*. Для идеальных систем, — для них активность компонента равна его концентрации, — оно переходит в форму уравнения закона действия масс, которое получается с помощью кинетических представлений. Приведенный вывод уравнения (XIII, 6) является общим и не основывается на каких-либо представлениях о механизме процесса.

Для газа $a_i = f_i$; поэтому для реакций в газовой фазе $K_a = K_p$, т. е. константа равновесия выражается через летучести компонентов равновесной газовой смеси. Если давление в системе невелико, то $f_i = P_i$ и

$K_a = K_f = K_p$, т. е. константа равновесия будет выражена через равновесные парциальные давления:

$$K_p = \frac{P_R^r \cdot P_S^s \dots}{P_B^b \cdot P_C^c \dots}.$$

Константу равновесия можно выразить также через равновесные концентрации, т. е. считать

$$K_c = \frac{c_R^r \cdot c_S^s \dots}{c_B^b \cdot c_C^c \dots},$$

где c_i выражено в молях на литр.

Тогда в соответствии с тем, что для компонента смеси идеальных газов

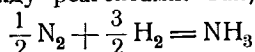
$$P_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT,$$

получим

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}, \quad (\text{XIII, 7})$$

где Δn — изменение числа молей газообразных реагентов. Из уравнения (XIII, 7) следует, что соотношение между K_p и K_c определяется знаком Δn и что $K_p = K_c$ лишь если $\Delta n = 0$, так как случай $RT = 1$ не может иметь практического значения (он отвечает величине $T = 12,2$).

Уравнения, определяющие величины K_p и K_c , абсолютно точны при $P \rightarrow 0$, так как только при $P \rightarrow 0$ закон Дальтона, положенный в основу этих уравнений, справедлив для любых газов. Однако эти уравнения практически можно считать справедливыми и при $P = 1$. В общем же случае K_p и K_c , разумеется, не являются истинными константами равновесия: если $f_i \neq P_i$, то $K_p(K_c)$ в отличие от K_f будет зависеть не только от температуры, но и от давления, а также и от соотношения между реагентами. Так, для реакции



при 457°C K_p увеличивается примерно на 35% при возрастании давления от 1 до 300 атм.

Уравнение (XIII, 4) в соответствии с (XIII, 6) можно записать в виде

$$\Delta Z^0 = -RT \ln K_a = -4,575 T \lg K_a. \quad (\text{XIII, 8})$$

Уравнения (XIII, 5) и (XIII, 8) являются одними из наиболее важных в химической термодинамике и носят название уравнений *изотермы химической реакции*.

Из уравнений (XIII, 3) и (XIII, 5) видно, что химическое сродство меняется в зависимости от исходных (произвольных) концентраций реагентов, от давления и от температуры. Но если

$$\Delta Z = \varphi(P, T, n_B, n_C, \dots, n_R, n_S, \dots),$$

то, поскольку выбор стандартного состояния уже фиксирует давление и агрегатное состояние реагентов, величина ΔZ^0 зависит только от температуры. Иначе говоря, для рассматриваемой при данной температуре реакции бесчисленным значениям ΔZ отвечают единственные значения ΔZ^0 . Из этого следует, что числовое значение константы равновесия K_a для данного процесса при данной температуре зависит только от выбора стандартного состояния.

Если $(\partial K_a / \partial P)_T = 0$, то в общем случае $dK_a / dP \neq 0$, так как при изменении давления может измениться температура, что приведет к изменению константы равновесия.

4. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КОНСТАНТУ РАВНОВЕСИЯ

Записывая уравнение (V, 26) для стандартной реакции, получим

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta Z^0}{T} \right) = - \frac{\Delta H^0}{T^2}.$$

Подставим в это уравнение значение ΔZ^0 из уравнения (XIII, 8). Тогда после преобразования получим *уравнение Вант-Гоффа*

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}, \quad (\text{XIII, 9})$$

где ΔH^0 — стандартный тепловой эффект реакции (не $\Delta \bar{H}^0$, так как стандартным состоянием для всех реагентов было принято их состояние в чистом виде).

В дальнейшем (гл. XV) индекс ^{0} будет применяться лишь для сохранения единства общепринятых записей. Эта условность объясняется незначительной зависимостью ΔH от давления (и концентрации). Поскольку K_a зависит только от температуры, замена уравнения (XIII, 9) уравнением $(\partial \ln K_a / \partial T)_P = \Delta H / RT^2$ является излишней. Поэтому уравнение (XIII, 9) следует называть *уравнением изобары реакции* только в том смысле, что в него входит изобарный тепловой эффект, в то время как уравнение

$$\left(\frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (\text{XIII, 10})$$

будучи частным случаем предыдущего, является изобарой и в отношении K_P , так как $K_P = \varphi(P)$.

Если бы в качестве стандартного состояния реагентов было выбрано состояние каждого из них в чистом виде при $\epsilon_i = 1$, то уравнение (XIII, 10) приняло бы вид

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta U^0}{RT^2}$$

и, в частности, для идеального раствора —

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$$

или в общем виде

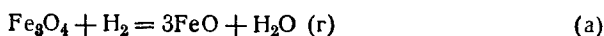
$$\left(\frac{\partial \ln K_e}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta U}{RT^2},$$

которое обычно называют *уравнением изохоры реакции*. Строго говоря, это уравнение и было выведено Вант-Гоффом (1885); оно увязывается с уравнением изобары, так как оба они согласуются с уравнениями (XIII, 7) и $Q_P = Q_V + \Delta n RT$ (VI, 10).

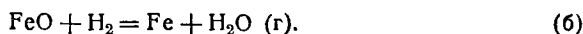
Уравнение (XIII, 9) имеет исключительно большое значение: применение константы равновесия можно распространить на любые типы равновесия, включая гомогенные и гетерогенные реакции и фазовые равновесия в однокомпонентных и многокомпонентных системах. Поэтому, например, уравнения $\partial \ln P / \partial T = \Delta H / RT^2$ (VII, 2) и $\partial \ln N_i / \partial T = (H_i - H_i^0) / RT^2$ (IX, 2) можно рассматривать как частные случаи уравнения (XIII, 9), первое — когда $K_a = P$, и второе, когда $K_a = N_2$. Но эта тождественность формальная: в уравнении (XIII, 9) величина ΔH является тепловым эффектом заторможенного процесса (стандартной реакции), а в уравнении (VII, 2) ΔH представляет тепловой эффект незаторможенного, равновесного перехода. Однако переход от стандартных условий к реальным практически не отражается на величине теплового эффекта.

Из уравнения (XIII, 9) следует, что K_a увеличивается с повышением T в процессах, сопровождающихся поглощением теплоты ($\Delta H > 0$). Если же стандартная реакция является экзотермическим процессом, т. е. $\Delta H < 0$, то K_a увеличивается при понижении T . Таким образом, в соответствии с принципом Ле-Шателье, характер смещения равновесия под влиянием температуры определяется знаком теплового эффекта: при нагревании реакция смещается в сторону поглощения теплоты, так как это препятствует повышению температуры в системе (см. также стр. 500 сл.).

Пример 3. При получении водорода железо-паровым способом в период восстановления протекают реакции



и



С помощью данных, приведенных в табл. 1 (стр. 43), определить влияние температуры на направление этих процессов и на относительную их интенсивность.

Решение. Из табл. 1, пользуясь законом Гесса, получаем для реакций (а) и (б) соответственно $\Delta H_{298} = 16\,300$ и 6500 . Знак ΔH указывает, что повышение T благоприятствует восстановлению. Так как $\Delta H_1 > \Delta H_2$, то $(K_a)_1$ растет с температурой быстрее, нежели $(K_a)_2$.

Приближенное интегрирование

Если допустить в первом приближении, что $\Delta H = \text{const}$ ($\Delta C_p = 0$), то из уравнения (XIII, 9) следует, что

$$\left. \begin{aligned} \lg K_a &= -\frac{\Delta H}{4,575 T} + \text{const} \quad \text{или} \quad \lg K_a = \frac{A}{T} + B, \\ \Delta H &= -4,575 \frac{d \lg K_a}{dT^{-1}} = -4,575 \operatorname{tg} \alpha \end{aligned} \right\} \quad (\text{XIII, 11})$$

или

$$\lg \frac{(K_a)_{T_2}}{(K_a)_{T_1}} = \frac{\Delta H}{4,575} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad (\text{XIII, 12})$$

где A и B — постоянные и α — угол, образованный прямой линией $\lg K = \varphi(T^{-1})$ и осью абсцисс. Подобный график приведен на рис. 148, причем на нем указаны исчерпывающие данные только для одной реакции; для остальных же приведены лишь наиболее надежные величины, пересчитанные на округленные значения температуры. Сводка постоянных для реакций образования некоторых соединений из простых веществ дана в табл. 18.

Если известны тепловой эффект и константа равновесия при одной температуре, то с помощью уравнения (XIII, 11), а также соответствующего ему графика можно найти значение константы равновесия при любой температуре, а также по значениям $(K_a)_{T_1}$ и $(K_a)_{T_2}$ определить среднее значение ΔH реакции в данном температурном интервале.

Этот метод расчета ΔH аналогичен методам определения теплот парообразования и растворения [ср. рис. 148 с рис. 45 (стр. 194) и 68 (стр. 266)]. В общем случае наиболее точные результаты дает применение уравнения (XIII, 12) к реакциям, протекающим при сравнительно невысоких температурах.

Если известны стандартные изобарные потенциалы и тепловые эффекты, то уравнение (XIII, 12) целесообразнее записать в виде

$$\lg (K_a)_T - \lg (K_a)_{298} = \frac{\Delta H_{298}}{1364} - \frac{\Delta H_{298}}{4,575 T}$$

или в соответствии с уравнением (XIII, 8) в виде

$$\lg (K_a)_T = 0,037330(\Delta H_{298} - \Delta Z_{298}^0) - \frac{\Delta H_{298}}{4,575 T}. \quad (\text{XIII, 13})$$

Это уравнение полезно для оценки возможности протекания реакции, для которой известны только данные при $t = 25$. Оно, разумеется, неточно, особенно при высоких температурах, так как в расчете по уравнению (XIII, 12) обычно пользуются значением

$$\Delta H \approx \frac{1}{2} (\Delta H_{T_1} + \Delta H_{T_2}),$$

а в уравнении (XIII, 13) фигурирует тепловой эффект, отвечающий одной из крайних температур. При малом тепловом эффекте и при неравномерном его изменении с температурой среднеарифметическое значение ΔH не будет удовлетворять зависимости K_a от T .

Если в рассматриваемом интервале температур ΔH подвержено линейному изменению, то можно пользоваться уравнением (XIII, 12) в более широком интервале, но в этом случае ΔH будет отвечать значению

$$T = T_1 T_2 \frac{\ln T_2/T_1}{T_2 - T_1}. \quad (\text{XIII, 14})$$

Таблица 18

Значения констант уравнения (XIII, 11) для реакций образования некоторых газообразных соединений из простых веществ

Соединение	A	B	Соединение	A	B
CO	5 794	+4,680	CH ₄ O, метиловый спирт	10 560	—6,91
CO ₂	20 600	+0,153	C ₂ H ₆ O, этиловый спирт	12 370	—11,72
HCl	4 796	+0,525	C ₂ H ₆ O, метиловый эфир	9 635	—12,10
H ₂ O	12 650	—2,32	C ₄ H ₁₀ O, этиловый эфир	12 940	—22,46
NH ₃	2 410	—5,20	CH ₂ O, формальдегид	6 090	—1,05
CH ₄ , метан . . .	3 958	+4 24	C ₂ H ₄ O, ацетальдегид	9 206	—5,99
C ₂ H ₂ , ацетилен .	—11 850	+3,08	CH ₃ Cl, хлористый метил	4 300	—4,70
C ₂ H ₄ , этилен . .	—2 276	—2,82	C ₂ H ₅ Cl, хлористый этил	5 560	—9,48
C ₂ H ₆ , этан . . .	4 505	—14,06			
C ₃ H ₆ , пропилен .	—979	+7,59			
C ₃ H ₈ , пропан . .	6 685	—19,07			
C ₄ H ₈ , бутилен . .	105	—12,66			
C ₄ H ₁₀ , <i>n</i> -бутан . .	7 835	—24,02			
C ₅ H ₁₂ , <i>n</i> -пентан .	9 050	—28,95			
C ₆ H ₁₄ , <i>n</i> -гексан .	10 210	—33,89			
C ₈ H ₁₈ , <i>n</i> -октан . .	11 470	—38,86			

Пример 4. На основании приведенных ниже данных по реакции крекинга метана определить среднее значение ΔH в температурных интервалах 700—800, 1100—1200 и 1400—1500° К. Сопоставить результаты решения с графическим расчетом.

T . . .	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
ΔZ° . .	3 050	550	—2010	—4610	—7220	—9850	—12 500	—15 140	—17 800

Решение. Вычисляем K_a по уравнению (XIII, 8); из уравнения (XIII, 12) получаем соответственно $\Delta H_1 = 20\,550$, $\Delta H_2 = 21\,710$ и $\Delta H_3 = 22\,100$ (отклонение от наиболее точных значений не превышает 100 кал). Построив график в координатах $\lg K_a = \varphi(T^{-1})$ (рис. 148), из угла наклона прямой,

в соответствии с уравнением (XIII, 11), находим среднее значение теплового эффекта рассматриваемой реакции в интервале 700—1500° К:

$$\Delta H = -4,575 \frac{-0,95 - 2,59}{(14,6 - 6,67) 10^{-4}} = 21\,230.$$

Пример 5. Для реакций



и



ΔH_{1100} и ΔZ_{1100}^0 соответственно равны —8070 и 21 650 (ΔH —см. рис. 10, стр. 65) и 125 и —7220 кал/моль.

1. Вычислить по уравнению (XIII, 11) $\lg K_a = \varphi(T)$ в интервале 700—1500° К (через каждые 200°) и сопоставить с данными, приведенными на рис. 148.

2. Оценить возможность расчета с помощью табличных значений ΔH_{298} и ΔZ_{298}^0 .

Решение. 1. Подставляя в уравнение (XIII, 11) ΔH и K_a , найденное по уравнению (XI I, 8), получаем значения коэффициента B в уравнении (XIII, 11) равными —1,628 (а) и 5,737 (б). Следовательно, для реакции (а)

$$\lg K_a = \frac{1764}{T} - 1,628$$

и для реакции (б)

$$\lg K_a = -\frac{4732}{T} + 5,737.$$

2. Заимствуя из табл. 1 (стр. 43) и 19 (стр. 430) значения ΔH_{298} и ΔZ_{298}^0 для соответствующих веществ, получаем для реакции (а)

$$\Delta H_{298} = (\Delta H_{298})_{\text{CO}_2} - (\Delta H_{298})_{\text{CO}} - (\Delta H_{298})_{\text{H}_2\text{O}}^г = -9838$$

и аналогично $\Delta Z_{298}^0 = -6816$; для второго процесса $\Delta H_{298} = 17\,889$ и $\Delta Z_{298}^0 = 12\,108$. Эти данные в соответствии с уравнением (XIII, 13) приводят к следующим соотношениям:

для реакции (а)

$$\lg K_a = \frac{2150}{T} - 2,216$$

и для реакции (б)

$$\lg K_a = -\frac{3910}{T} + 4,237.$$

Результаты расчета приведены ниже, они сопоставлены с точными значениями $\lg K_a$ (рис. 148).

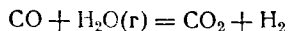
Температура, °К	700	900	1100	1300	1500
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(г) = \text{CO}_2 + \text{H}_2$					
$\lg K_a$ { точное значение .	0,96	0,34	—0,02	—0,26	—0,43
{ по методу 1 . . .	0,89	0,33	—0,02	—0,27	—0,45
{ по методу 2 . . .	0,86	0,17	—0,26	—0,56	—0,78
$\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$					
$\lg K_a$ { точное значение .	—0,95	0,49	1,43	2,10	2,59
{ по методу 1 . . .	—1,02	0,48	1,43	2,10	2,58
{ по методу 2 . . .	—1,35	0,11	0,68	1,23	1,63

Неточность расчета по ΔH_{298} и ΔZ_{298}^0 объясняется тем, что исходные данные лежат далеко за пределами рассматриваемого температурного интервала.

Первый способ дает хорошие результаты, несмотря на то, что была допущена неизменность ΔH в восьмисотградусном температурном интервале.

Большая точность вычисления для второго процесса объясняется сравнительно незначительным изменением ΔH с T [см. рис. 10 (стр. 65)].

Пример 6. Для реакции



$(K_a)_{500} = 126.0$ и $(K_a)_{1500} = 0.3704$. Вычислить ΔH и оценить на этом примере надежность уравнения (XIII, 14), если в указанном температурном интервале ΔH меняется с T линейно (~ 235 кал на каждые 100).

Решение. На основании уравнения (XIII, 12) $\Delta H \approx 8690$. Найденному значению ΔH в соответствии с уравнением (XIII, 14) отвечает $T = 824$. Точное значение ΔH_{824} , найденное с помощью закона Гесса (по рис. 10), отличается от вычисленной величины на 0,6%, в то время как среднеарифметическая величина ($\Delta H_{1000} = 8310$, рис. 10) отличается на 4,6%.

п Некоторые закономерности. Для приближенных расчетов часто и применяют уравнение

$$\Delta Z^0 = a + bT, \quad (\text{XIII}, 15)$$

полученное сочетанием уравнений (XIII, 8) и (XIII, 11).

Это упрощение вполне оправдывается при отсутствии надежных экспериментальных данных, когда для нахождения уравнения $K_a = \varphi(T)$ приходится прибегать к аналогиям с другими близкими по свойствам веществами. Так как число изученных органических соединений относительно крайне невелико, то уравнения типа (XIII, 15) особенно важны в органической химии.

Вместо экспериментального определения свойств часто приходится обращаться к систематизации опытных данных и к закономерностям, благодаря чему характер свойств многих веществ может быть предсказан на основании известных свойств небольшого числа соединений какого-либо класса или гомологического ряда. Такого рода данные, относящиеся к ΔZ_{298}^0 , будут приведены в табл. 20 (стр. 431).

Легче всего установить закономерность для простейших органических соединений — углеводов, тем более, что термодинамика углеводов в последние годы стала особенно актуальной в связи с внедрением в промышленность ряда новых органических реакций (крекинг, пиролиз, синтез бензина, превращение олефинов в высшие спирты и т. д.).

Большую роль в разработке термодинамики реакций углеводов сыграли работы А. В. Фроста, Б. Л. Молдавского, А. А. Введенского и др., которым принадлежат обширные экспериментальные и теоретические исследования процессов изомеризации углеводов, гидрирования и гидратации олефинов, циклизации парафинов и многих других,

Экспериментальные данные по зависимости ΔZ^0 от T сведены в ряд эмпирических уравнений.

Так, были предложены уравнения:

для нормальных парафинов

$$\Delta Z^0 = -10\,550 - 5890n + 25,2nT - 2,2T, \quad (\text{XIII}, 16)$$

для олефинов с прямой цепью и двойной связью в конце

$$\Delta Z^0 = 20\,321 - 5835n + 24,52nT - 33,26T, \quad (\text{XIII}, 17)$$

для ацетиленовых углеводородов

$$\Delta Z^0 = 70\,425 - 8633n + 26,09nT - 67,5T \quad (\text{XIII}, 18)$$

и для простейших полиметиленовых углеводородов

$$\Delta Z^0 = 10\,375 - 8633n + 26,09nT - 15,19T, \quad (\text{XIII}, 19)$$

где n — число атомов углерода в соединении.

Погрешность расчета по уравнениям (XIII, 16—19) составляет примерно до 500 кал/моль.

Точное интегрирование

В случае точных расчетов и при больших температурных интервалах при интегрировании уравнения (XIII, 9) необходимо учесть зависимость теплового эффекта реакции от температуры.

Сочетая уравнение (XIII, 9) с уравнением $\Delta H = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 + \frac{1}{3} \Delta cT^3 - \frac{\Delta c'}{T}$ (III, 25) и интегрируя, получаем

$$\begin{aligned} \ln K_a &= -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{1}{R} \int \frac{dT}{T^2} \int \Delta C_P dT + I = \\ &= -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + \frac{\Delta c'}{2R} T^{-2} + I \end{aligned}$$

или

$$\begin{aligned} \lg K_a &= -\frac{\Delta H_0}{4,575 T} + \frac{\Delta a}{1,987} \lg T + \frac{\Delta b}{9,150} T + \\ &+ \frac{\Delta c}{27,45} T^2 + \frac{\Delta c'}{9,150} T^{-2} + I'' \end{aligned} \quad (\text{XIII}, 20)$$

или в соответствии с уравнением (XIII, 8)

$$\begin{aligned} \Delta Z^0 &= \Delta H_0 - T \int \frac{dT}{T^2} \int \Delta C_P dT + IT = \\ &= \Delta H_0 - \Delta aT \ln T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \frac{1}{6} \Delta c T^3 - \frac{1}{2} \Delta c' T^{-1} + IT. \end{aligned} \quad (\text{XIII}, 21)$$

Константы интегрирования этих уравнений связаны очевидным равенством

$$I = -4,575 \cdot I'' = -1,987 \cdot I'.$$

Уравнение (XIII, 21) может быть найдено и непосредственно интегрированием уравнения (V, 26) в применении к стандартной реакции.

Уравнения (XIII, 20) и (XIII, 21) могут быть использованы для расчета лишь в том температурном интервале, в котором справедливы соотношения для теплоемкостей.

Для вычисления ΔZ^0 и тем самым для нахождения константы равновесия при любой температуре в общем случае необходимо знать:

- 1) зависимость C_p от T (теоретически C_p^0 от T) для всех реагентов;
- 2) одно значение ΔH ;
- 3) величину K_a или ΔZ^0 хотя бы при одной температуре.

Первые два требования связаны с необходимостью располагать значением константы интегрирования ΔH_0 уравнения (III, 25) (см. стр. 67 сл.); это обусловлено тем, что прежде чем вычислять ΔZ^0 или K_a при заданной температуре, надо определять константу интегрирования уравнения (XIII, 20) [или (XIII, 21)].

Тогда, подставляя $(K_a)_T$ в уравнение (XIII, 20) или же ΔZ_T^0 в уравнение (XIII, 21), находим константу интегрирования I'' или I . После этого становится возможным определить K_a или ΔZ^0 при любой температуре. Вычисления упрощаются, если пользоваться табличными значениями ΔZ_{298}^0 (см. стр. 430 и 558) или же особыми способами расчета (см. ниже).

Располагая значениями K_a или ΔZ^0 при двух температурах и решая совместно уравнения (III, 25) и (XIII, 21), можно найти одновременно обе константы интегрирования, т. е. ΔH_0 и I .

Метод Σ -функции. Если известен ряд значений K_a при нескольких температурах, то можно воспользоваться графическим приемом одновременного нахождения ΔH^0 и I : переписывая уравнение (XIII, 20) в виде

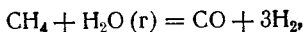
$$\Sigma = -4,575 \lg K_a + 2,303 \cdot \Delta a \lg T + \frac{1}{2} \Delta b T + \frac{1}{6} \Delta c T^2 + \frac{1}{2} \Delta c' T^{-2} = \Delta H_0 T^{-1} + I, \quad (\text{XIII, 22})$$

находим, что левая часть уравнения (XIII, 22) является линейной функцией от T^{-1} . Поэтому график $\Sigma = \varphi(T^{-1})$ дает прямую линию, наклон которой равен ΔH_0 , а отрезок ординаты, отсекаемый этой прямой, — константе интегрирования I (рис. 149).

Константу I можно определить и иным путем: подставив в уравнение $\Sigma = \varphi(T)$ найденное из графика значение ΔH_0 , рассчитать для каждой температуры значение I , а затем взять среднюю величину.

Описанный прием особенно удобен при обработке большого числа опытных данных с целью нахождения точного уравнения $K_a = \varphi(T)$. Его можно применить и для определения $\Delta H = \varphi(T)$; это целесообразно в тех случаях, когда имеются достоверные константы равновесия и значения теплоемкости реагентов, а тепловые эффекты неизвестны или сомнительны.

Пример 7. Найти уравнение $\Delta Z^0 = \varphi(T)$ для реакции



если $(K_a)_{1000} = 26,56$, $\Delta H_{298} = 49\,271$ [по табл. 1 (стр. 43)], на основании закона

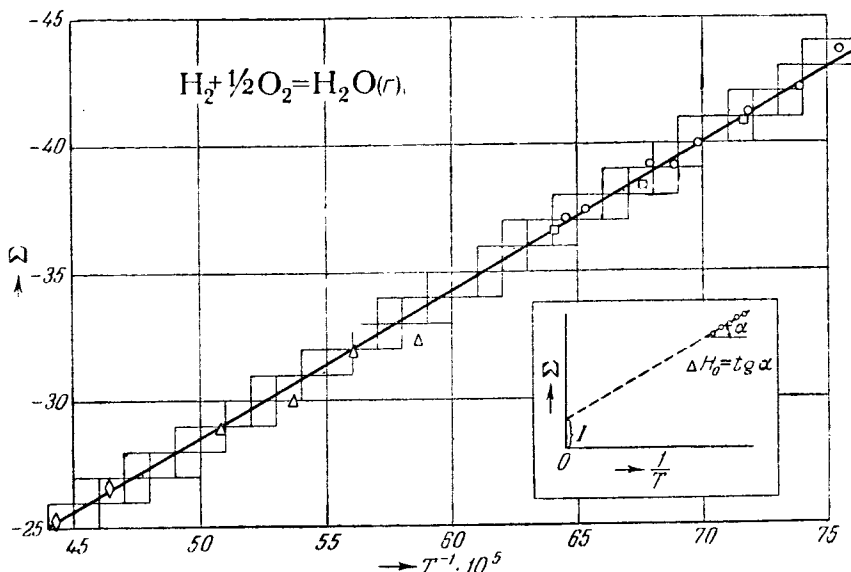


Рис. 149. Зависимость Σ -функции от обратной абсолютной температуры
Проверка уравнения (XIII, 22).
(См. пример 8).

Гесса] и температурная зависимость теплоемкости реагентов выражается уравнениями:

$$(C_P)_{\text{CO}} = 6,25 + 2,091 \cdot 10^{-3} T - 0,459 \cdot 10^{-6} T^2,$$

$$(C_P)_{\text{H}_2} = 6,88 + 0,066 \cdot 10^{-3} T + 0,279 \cdot 10^{-6} T^2,$$

$$(C_P)_{\text{CH}_4} = 3,422 + 17,845 \cdot 10^{-3} T - 4,165 \cdot 10^{-6} T^2,$$

$$(C_P)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}} = 7,219 + 2,374 \cdot 10^{-3} T + 0,267 \cdot 10^{-6} T^2.$$

Решение.

$$\begin{aligned} \Delta C_P &= [(C_P)_{\text{CO}} + 3(C_P)_{\text{H}_2}] - [(C_P)_{\text{CH}_4} + (C_P)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}}] = \\ &= 16,249 - 17,930 \cdot 10^{-3} T + 4,276 \cdot 10^{-6} T^2. \end{aligned}$$

Подставляя в уравнение (III, 25) значения $\Delta H_{298} = 49\,271$, $\Delta a = 16,249$, $\Delta b = -17,930 \cdot 10^{-3}$ и $\Delta c = 4,276 \cdot 10^{-6}$, находим $\Delta H_0 = 45\,185$. Тогда уравнение $\Delta Z^0 = \varphi(T)$ запишется в виде

$$\Delta Z^0 = 45\,185 - 16,249 T \ln T + 8,965 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,712 \cdot 10^{-6} T^3 + IT.$$

Подставляя в это уравнение значение $\Delta Z_{1000}^0 = -6517$, вычисленное по величине K_a с помощью уравнения (XIII, 8), находим константу интегриро-

вания $I = 52,307$. Следовательно, для процесса конверсии метана водяным паром

$$\Delta Z^0 = 45\,185 - 37,42 T \lg T + 8,965 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,712 \cdot 10^{-6} T^3 + 52,307 T.$$

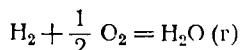
Поэтому в соответствии с уравнением (XIII, 8) уравнение (XIII, 20) примет вид

$$\lg K_a = -\frac{9876,4}{T} + 8,1794 \lg T - 1,9596 \cdot 10^{-3} T + 0,1556 \cdot 10^{-6} T^2 - 11,433.$$

Ниже приводим сравнение результатов вычисления ΔZ^0 по найденному уравнению с наиболее достоверными данными:

T	300	700	1100	1500
$\Delta Z_{\text{выч.}}^0$. . .	33 857	11 425	-12 566	-36 858
$\Delta Z_{\text{точн.}}^0$. .	33 873	11 437	-12 563	-36 869

Пример 8. Изучение равновесия



дало следующие результаты:

T	1325	1354	1393	1397	1433	1455	1474	1480	1531
$K_a \cdot 10^{-5}$. .	76,5	41,3	24,7	20,5	13,5	8,35	8,45	5,66	3,47
T	1550	1561	1705	1783	1863	1968	2155	2257	
$K_a \cdot 10^{-5}$. .	29,1	22,6	2,3	1,82	6,70	3,79	10,94	5,90	

Пользуясь методом Σ -функции (стр. 425), найти уравнение $\Delta Z^0 = \varphi(T)$ для указанного процесса. Принять, что

$$(C_P)_{\text{H}_2\text{O}}^r = 8,22 + 0,15 \cdot 10^{-3} T + 1,34 \cdot 10^{-6} T^2,$$

$$(C_P)_{\text{H}_2} = 6,62 + 0,81 \cdot 10^{-3} T,$$

$$(C_P)_{\text{O}_2} = 6,26 + 2,746 \cdot 10^{-3} T - 0,770 \cdot 10^{-6} T^2.$$

Решение. В соответствии с тем, что

$$\Delta C_P = -1,53 - 2,033 \cdot 10^{-3} T + 1,725 \cdot 10^{-6} T^2,$$

уравнение (XIII, 22) принимает вид

$$\begin{aligned} \Sigma &= -4,575 \lg K_a - 3,524 \lg T - 1,0165 \cdot 10^{-3} T + 0,2875 \cdot 10^{-6} T^2 = \\ &= \Delta H_0 \cdot T^{-1} + I. \end{aligned}$$

Вычислив значения Σ при указанных в условии задачи температурах, строим график $\Sigma = \varphi(T)$ (см. рис. 149, на котором отмечены результаты, полученные в разных исследованиях). Через найденные таким образом точки проводим прямую, наклон которой в соответствии с уравнением (XIII, 22) дает $\Delta H_0 \approx -57\,500$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, — константу $I = -0,10$ (для нахождения последней величины следует продолжить ось абсцисс до значения $T^{-1} = 0$, как это указано на схематическом чертеже, вписанном в поле рис. 149). В результате получаем

$$\Delta Z^0 = -57\,500 + 3,524 T \lg T + 1,0165 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,2875 \cdot 10^{-6} T^3 - 0,10 T.$$

Для проверки определяем по уравнению (III, 25) на основании значений $\Delta C_P = \varphi(T)$ и $\Delta H_{298} = -57\,798$ (см. табл. 1, стр. 43) величину $\Delta H_0 = -57\,267$;

она в пределах ошибок исходных данных совпадает с принятым значением этой постоянной. Если по наиболее достоверному значению $\Delta Z_{298}^0 = -54\,635$ (табл. 19, стр. 430) и по $\Delta H_0 = 57\,267$ найти по уравнению (XIII, 22) константу интегрирования I , то она окажется равной $-0,174$. Хотя эта величина значительно отличается от найденной по графику $\sum = \varphi(T^{-1})$, однако она мала и поэтому расхождение, равное в общем случае $0,074\,T$, даже при $T = 3900$ составит только 220 кал. Поэтому при приближенных расчетах последним членом найденного уравнения $\Delta Z^0 = \varphi(T)$ вообще можно пренебречь.

Некоторые закономерности. В основу расчета $\Delta Z^0 = \varphi(T)$ можно положить допущение, что стандартный изобарный потенциал образования обусловлен природой и числом атомных связей в молекуле соединения, т. е. приписать каждому типу связи определенную величину изобарного потенциала образования. Суммированием этих величин можно найти ΔZ для данного вещества (этот метод аналогичен рассмотренному на стр. 45 методу расчета ΔH).

Значения ΔZ^0 для различных связей могут быть найдены комбинированием наиболее точных уравнений $\Delta Z^0 = \varphi(T)$ для соответствующих веществ. Так, например, делением уравнения $\Delta Z^0 = \varphi(T)$ для метана на 4 получается уравнение для C—H-связи. Вычитая затем из уравнения $\Delta Z^0 = \varphi(T)$ для октана $18\,\Delta Z_{C-H}^0$ и разделив результат на 7, получаем ΔZ_{C-C}^0 . Подобным образом могут быть найдены уравнения и для других связей.

$$\left. \begin{aligned} \Delta Z_{C-H}^0 &= -3\,344,5 + 2,97\,T \ln T - 2,25 \cdot 10^{-3}\,T^2 + 0,183 \cdot 10^{-6}\,T^3 - 13,68\,T \\ \Delta Z_{C-C}^0 &= 4\,437 + 0,421\,T \ln T + 1,7 \cdot 10^{-3}\,T^2 - 0,62 \cdot 10^{-6}\,T^3 + 9,53\,T \\ \Delta Z_{C=C}^0 &= 28\,024 + 2,75\,T \ln T - 1,4 \cdot 10^{-3}\,T^2 - 0,80 \cdot 10^{-6}\,T^3 - 24,86\,T \\ \Delta Z_{C-CH_3}^0 &= -7\,624 + 10,42\,T \ln T - 5,7 \cdot 10^{-3}\,T^2 - 0,15 \cdot 10^{-6}\,T^3 - 36,12\,T \\ \Delta Z_{C-OH}^0 &= -34\,984 + 5,18\,T \ln T - 3,3 \cdot 10^{-3}\,T^2 - 0,311 \cdot 10^{-6}\,T^3 - 18,6\,T \\ \Delta Z_{\begin{array}{c} \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}-\text{C} \quad \text{H} \end{array}}^0 &= 22\,933 - 12,91\,T \ln T + 6,84 \cdot 10^{-3}\,T^2 - 0,56 \cdot 10^{-6}\,T^3 + 50,13\,T \\ \Delta Z_{C-COOH}^0 &= -89\,867 + 6,29\,T \ln T - 6,8 \cdot 10^{-3}\,T^2 - 0,56 \cdot 10^{-6}\,T^3 - 7,37\,T \end{aligned} \right\} \text{(XII, 23)}$$

Упрощенные уравнения для некоторых связей имеют следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} \Delta Z_{C-C}^0 &= -3\,845 + 3,0\,T \ln T - 2 \cdot 10^{-3}\,T^2 - 13,7\,T \\ \Delta Z_{C-H}^0 &= 4\,440 + 0,4\,T \ln T + 2 \cdot 10^{-3}\,T^2 + 9,5\,T \\ \Delta Z_{C=C}^0 &= 28\,020 + 2,8\,T \ln T - 1 \cdot 10^{-3}\,T^2 - 24,9\,T \\ \Delta Z_{C-CH_3}^0 &= -7\,620 + 10,4\,T \ln T - 6 \cdot 10^{-3}\,T^2 - 36,1\,T \end{aligned} \right\} \text{(XIII, 24)}$$

Значения ΔZ^0 для различных связей были найдены В. Б. Фальковским*.

* Фальковский В. Б., Журн. общ. хим., 18, 1639 (1948).

Пример 9. Найти ΔZ_{1000}^0 для образования C_4H_{10} из простых веществ по уравнениям (XII, 16), (XIII, 23) и (XIII, 24).

Решение. По уравнению (XIII, 16)

$$\Delta Z_{1000}^0 = -10\,550 - 5890 \cdot 4 + 25,2 \cdot 4 \cdot 1000 - 2,2 \cdot 1000 = 64\,490.$$

По уравнению (XIII, 23)

$$\begin{aligned} \Delta Z^0 &= 10 \Delta Z_{C-H}^0 + 3 \Delta Z_{C-C}^0 = \\ &= -20\,134 + 30,963 T \ln T - 17,4 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,02 \cdot 10^{-6} T^3 - 108,21 T, \end{aligned}$$

откуда $\Delta Z_{1000}^0 = 68\,200$.

По уравнению (XIII, 24)

$$\Delta Z^0 = -25\,130 + 31,2 T \ln T - 14 \cdot 10^{-3} T^2 - 108,5 T,$$

откуда $\Delta Z_{1000}^0 = 67\,930$.

Точный расчет дает $\Delta Z_{1000}^0 = 64\,710$.

5. КОСВЕННЫЙ РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЯ

Стандартные изобарные потенциалы

Изменение изобарного потенциала можно пересчитать на любые температуры и давления; поэтому достаточно, чтобы были известны величины ΔZ , отнесенные к одному давлению и к одной температуре. Обычно пользуются величиной ΔZ_{298}^0 . Такая систематизация материала устраняет возможность ошибок, которые могли бы возникнуть, если бы значения ΔZ были отнесены к разным, хотя и достаточно близким друг к другу состояниям веществ.

Величины ΔZ_{298}^0 (табл. 19 и Приложение 1, стр. 558) представляют изменение изобарного потенциала, которое наблюдалось бы в изотермическом процессе ($t = 25$) при условии, что расходуемые простые вещества и получающиеся соединения находятся при давлении в 1 атм каждое (более строго, при активностях, равных единице). Если реагенты находятся в смеси или в растворе, то требуется и указание стандартной концентрации (в случае растворенных веществ $N_i = 1$).

Если реальный газ в стандартных условиях значительно отклоняется от идеального состояния, то необходимо ввести поправку по уравнению (V, 25)*.

* Поправки к ΔH на неидеальность (при переходе в стандартное состояние) можно не вводить, так как в соответствии с уравнением $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V$ (IV, 23) энтальпия будет меняться с давлением лишь при очень больших давлениях. Поэтому-то и был опущен индекс ^{0} у ΔH (стр. 41).

Таблица 19

Стандартные изобарные потенциалы некоторых веществ *

Вещество	ΔZ_{298}^0 ккал/моль	• Вещество	ΔZ_{298}^0 ккал/моль
CO (г)	—32,808	NO (г)	20,719
CO ₂ (г)	—94,260	NO ₂ (водн.)	—8,45
CaCO ₃ (т)	—269,78	SO ₂ (г)	—71,79
H (г)	48,35	CH ₄ (г), метан	—12,108
HBr (г)	—12,72	C ₂ H ₂ (г), ацетилен	50,000
HBr (водн.)	—24,574	C ₂ H ₄ (г), этилен	16,295
HCl (г)	—22,769	C ₂ H ₆ (г), этан	—7,86
HNO ₃ (водн.)	—26,41	C ₆ H ₆ (ж), бензол	29,670
H ₂ O (г)	—54,636	CH ₃ OH (ж), метиловый спирт	—39,73
H ₂ O (ж)	—56,690	C ₂ H ₃ O ₂ (ж), уксусная кислота	—93,8
H ₂ S (г)	—7,892	C ₆ H ₅ Cl (ж), хлорбензол	27,8
NH ₃ (г)	—3,976	C ₆ H ₅ NO ₂ (ж), нитробензол	34,95
NH ₃ (водн.)	—6,37	C ₆ H ₇ N (ж), анилин	36,62
NH ₄ ⁺ (водн.)	—19,00		

* См. также Приложение 1.

Значение ΔZ_{298}^0 для ионов (Приложение 1, стр. 579) отнесено к значению этой величины для иона водорода, принимаемой равной нулю. Стандартным состоянием для ионов принято их состояние в гипотетическом идеальном водном растворе мольной концентрации. Значение ΔZ_{298}^0 образования органических соединений можно оценить на основании изменения этой величины, обусловленного изменением структуры молекулы в различных гомологических рядах. Необходимые для вычисления данные приведены в табл. 20. Они являются весьма приближенными и по большей части могут служить лишь для ориентировочных расчетов. Для газообразных веществ более надежные данные могут быть получены по уравнению (V, 22) на основании приближенных значений ΔH_{298} и ΔS_{298}^0 , вычисленных по методу, изложенному соответственно на стр. 47—48 и 467.

Необходимо помнить, что температура, при которой происходит подавляющее большинство химических процессов, значительно выше 25°С, и поэтому экстраполировать результаты расчета на высокие температуры следует с известной осторожностью. Часть реакций синтеза веществ при стандартных условиях является гипотетической. Это, однако, не может служить препятствием к расчету ΔZ_{298}^0 , так как изменение изобарного потенциала не зависит от пути перехода. С другой стороны, если бы таблицы содержали величины ΔZ_{298}^0 только для веществ, устойчивых в стандартных условиях, то для очень

Т а б л и ц а 20

Изменения ΔZ_{298}^0 , вызванные различными изменениями молекулярной структуры (для жидких веществ) [Б-15]

Структурное изменение	Изменение ΔZ_{298}^0 , ккал
Введение группы >C—O— в углеводородную цепь с образованием сложного эфира	—70
Введение связи —O— в углеводородную цепь с образованием простого эфира	—20 (?)
Замещение Н главной углеводородной цепи группой CH_3	1,9
Замещение Н глависей углеводородной цепи группой C_2H_5	3
Замещение Н группой CH_3 в углеводородном кольце	0 (?)
Замещение Н группой C_2H_5 в углеводородном кольце	1,1
Замещение Н группой COOH с образованием кислоты	—83,2
Замещение Н группой NH_2 с образованием амина	6
Замещение Н группой NO_2 с образованием нитросоединения	7
Замещение Н группой OH с образованием первичного одноатомного спирта	—34
Замещение Н группой OH с образованием вторичного одноатомного спирта	—37
Замещение Н группой OH с образованием третичного одноатомного спирта	—41
Замещение Н группой OH с образованием фенола	—41
Замещение Н группой OH с образованием полигидроксильного соединения	—37
Замещение Н бромом	4,5 (?)
Замещение Н иодом	10 (?)
Замещение Н хлором	—1,6
Замещение Н, связанного с С, группой C_6H_5	36
Замещение Н, связанного с С, кольцом циклогексана или цикlopentана	13
Замещение 2Н кислородом с образованием альдегида	—23 (?)
Замещение 2Н кислородом с образованием кетона	—30 (?)
Замещение О двухвалентной серой	—36 (?)
Превращение простой связи в двойную, этиленового типа	Изменение неравномерное; в среднем около 20
Удлинение углеводородной цепи на группу CH_2	1,08

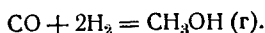
многих реакций при вычислениях пришлось бы принимать во внимание поправки не только на температуру и давление, отличающиеся от стандартных, но и на переход в другие фазы. Последнее неудобно, и поэтому предпочитают заранее вводить в таблицы неустойчивые фазы. Поясним это примером.

Во всех расчетах оперируют для $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ величиной ΔZ_{298}^0 , хотя состояние водяного пара в виде идеализированного газа при $P=1$ и $t=25$ экспериментально неосуществимо. Действительно, пар при 25°C , обладая даже значительно более низким давлением, чем 1 атм , самопроизвольно конденсируется, так как давление насыщенного водяного пара при $t=25$ равно всего лишь $0,03126\text{ атм}$. Но термодинамические свойства пара при этих условиях могут быть найдены экспериментально. Для пересчета служит уравнение

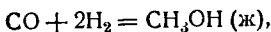
$$(\Delta Z_{298}^0)^{\text{г}} = (\Delta Z_{298}^0)^{\text{ж}} + 1364 \ln \frac{1}{P_{298}}, \quad (\text{XIII}, 25)$$

где P_{298} — давление насыщенного пара данного вещества при $t=25$.

Пример 10. На основании данных, приведенных в табл. 19 (стр. 430) и на рис. 46, вычислить ΔZ_{298}^0 для реакции



Решение. Из табл. 19 для реакции



$$\Delta Z_{298}^0 = -39730 - (-32\,808) = -6922.$$

По графику $P = \varphi(T)$ (рис. 46) для CH_3OH $P_{298} = 0,15$, откуда в соответствии с уравнением (XIII, 25) для процесса $\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$ получаем

$$\Delta Z_{298}^0 = -4,575 \cdot 298,2 \cdot \lg 0,15 = 1120.$$

Следовательно, для синтеза газообразного метанола

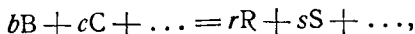
$$\Delta Z_{298}^0 = -6922 + 1120 = -5802.$$

Расчет константы равновесия

Величина ΔZ_{298}^0 для данного процесса может быть вычислена по правилу, аналогичному тому, которое было применено при вычислении тепловых эффектов (гл. III, раздел 1); при комбинировании необходимо, чтобы все вещества во всех реакциях были при одинаковых P и T и в одинаковых агрегатных состояниях. Это дает еще один метод расчета константы равновесия.

Очевидно, что в общем случае, если происходит реакция

то



$$\Delta Z_T^0 = [r(\Delta Z_{\text{R}}^0)_T + s(\Delta Z_{\text{S}}^0)_T + \dots] - [b(\Delta Z_{\text{B}}^0)_T + c(\Delta Z_{\text{C}}^0)_T + \dots]$$

или, в соответствии с уравнением (XIII, 8),

$$(K_a)_T = \frac{(K_a)_R^r \cdot (K_a)_S^s \cdot \dots}{(K_a)_B^b \cdot (K_a)_C^c \cdot \dots},$$

где ΔZ_i^0 и $(K_a)_i$ отвечают реакциям образования соответствующих соединений из простых веществ.

Подобный расчет можно сделать комбинированием величин ΔZ_{298}^0 для всех реагентов как при $T = 298$, так и при любой другой температуре, а также и распространить на известный температурный интервал: комбинируя уравнения $\Delta Z^0 = \varphi(T)$ или $K_a = \varphi(T)$ для соответствующих процессов, можно получить соответствующее уравнение для данной реакции.

Косвенный метод расчета позволяет с минимальной затратой времени сделать исчерпывающие выводы относительно многих реакций, не прибегая к опыту. Этот метод имеет большое значение при расчетах сложных равновесий, когда одновременно протекает несколько реакций (гл. XIV, раздел 4). Естественно, что он особенно полезен, когда измерить равновесие данной реакции трудно или совсем невозможно. Кроме того, при высокой точности величин, положенных в основу расчета, косвенный метод позволяет проверить правдоподобность различных данных и тем самым оценить достоверность того или иного способа изучения равновесия.

Пример 11. Для реакций гидрирования этилена



и образования этилена



были предложены следующие уравнения:

$$\lg (K_a)_a = \frac{6366}{T} - 2,961 \lg T + 0,037668 T - 0,061764 T^2 + 2,3$$

и

$$\lg (K_a)_б = -\frac{2413}{T} - 5,589 \lg T + 0,001025 T + 0,06175 T^2 + 13,0.$$

Найти уравнения (XIII, 20) и (XIII, 21) для реакции



Решение. Так как реакция (в) является суммой реакций (а) и (б), то

$$(K_a)_в = (K_a)_a \cdot (K_a)_б \quad \text{и} \quad \lg (K_a) = \lg (K_a)_a + \lg (K_a)_б,$$

т. е.

$$\lg (K_a)_в = \frac{3953}{T} - 8,55 \lg T + 0,0017918 T - 0,0614 T^2 + 15,3,$$

откуда

$$\Delta Z_в^0 = -18\,085 + 39,116 \lg T - 0,008198 T^2 + 0,068064 T^3 - 70,0 T.$$

6. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ И ТЕПЛОВЫЙ ЗАКОН

Реакции в конденсированных системах

Полученные ранее уравнения дают возможность рассчитать равновесия для любой температуры, но при условии обязательного измерения равновесия хотя бы при одной температуре: значение постоянной интегрирования I в уравнении (XIII, 21) нельзя вычислить заранее, причем совершенно неизвестно, с какими свойствами реагентов эта постоянная связана. Будучи независимой от температуры, она различна для разных реакций. Иными словами, неопределенность константы I препятствует отысканию ΔZ интегрированием уравнения $\Delta Z = \Delta H + T(\partial \Delta Z / \partial T)_P$ (V, 26).

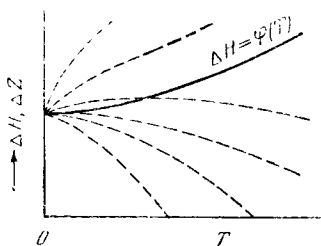
Постоянная интегрирования не может быть определена с помощью первого и второго начал термодинамики, дающих только дифференциальное соотношение для химического сродства, а изучение реакции в гальваническом элементе возможно лишь для немногих процессов.

Следовательно, исходя из первого и второго начал термодинамики, задачу расчета равновесия в общем виде решить нельзя. Это следует еще из того, что равенство $\Delta Z = \Delta H$, как уже отмечалось ранее (стр. 409), соблюдается только в двух частных случаях.

Попытка определить константу интегрирования с помощью начальных условий не приводит к положительным результатам; уравнение

$$\Delta Z = -T \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + IT,$$

Рис. 150. Кривые $\Delta H = \varphi(T)$ и $\Delta Z = \varphi(T)$ в области низких температур.



соответствующее уравнению (V, 26), при $T = 0$ дает неопределенность, которую невозможно раскрыть без посторонних допущений. Таким образом, по значениям ΔZ_0 вычислить ΔZ_T не представляется возможным.

Все это наглядно иллюстрируется рис. 150. Ход кривой $\Delta H = \varphi(T)$ ясен из термических данных, но наличие константы I делает неопределенным положение кривой $\Delta Z = \varphi(T)$. Константа не может быть выбрана произвольно, а должна иметь вполне определенное значение, иначе ΔZ вообще не может быть однозначной функцией температур.

Без опытных данных нельзя выбрать какую-либо одну кривую ΔZ из бесчисленного числа кривых, каждая из которых отличается величиной константы интегрирования I . Если же значение константы равновесия при какой-нибудь температуре известно, то можно найти истинную кривую. Действительно, зная $(K_a)_T$ и тем самым ΔZ_T , можно найти в этом месте направление кривой $\Delta Z = \varphi(T)$, так как согласно уравнению (V, 26) нужно лишь перенести разность $\Delta H - \Delta Z$ из начала

координат вверх (рис. 151). Линия ab дает направление касательной к кривой ΔZ для ΔZ_T , так как $\partial(\Delta Z)/\partial T = ao : ob$. Строя путем последовательного передвижения касательные к кривой, можно провести полную кривую $\Delta Z = \varphi(T)$.

Тепловой закон. Нернстом (1906) было высказано предположение, что кривые $\Delta H = \varphi(T)$ и $\Delta Z = \varphi(T)$ при $T = 0$ имеют общую касательную, т. е.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_P = \lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{\partial(\Delta Z)}{\partial T} \right]_P. \quad (\text{XIII}, 26)$$

Индексы P (и 0) могут быть отброшены, так как в конденсированных системах ΔH и ΔZ практически не зависят от давления. Поэтому единственным ограничением значений $\partial(\Delta H)/\partial T$ и $\partial(\Delta Z)/\partial T$ можно считать отнесение их к области температур, близких к абсолютному нулю.

Из уравнения (V, 26) следует, что производная $\partial(\Delta Z)/\partial T$ при $T = 0$ превращается в неопределенность, так как

$$\left[\frac{\partial(\Delta Z)}{\partial T} \right]_{T \rightarrow 0} = \frac{(\Delta Z)_{T \rightarrow 0} - (\Delta H)_{T \rightarrow 0}}{0} = \frac{0}{0}.$$

Но взяв для раскрытия неопределенности отношение пределов производных числителя и знаменателя уравнения (V, 26), найдем в соответствии с уравнением (XIII, 26), что величина

$$\left[\frac{\partial(\Delta Z)}{\partial T} \right]_{T \rightarrow 0} = \frac{\left[\frac{\partial(\Delta Z)}{\partial T} \right]_{T \rightarrow 0} - \left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_{T \rightarrow 0}}{\left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_{T \rightarrow 0}}$$

равна нулю. Поэтому уравнение (XIII, 26) может быть окончательно записано в виде

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial(\Delta Z)}{\partial T} = 0 \quad (\text{XIII}, 27)$$

или в соответствии с уравнениями (III, 22) и (V, 24)

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta C_P = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0. \quad (\text{XIII}, 28)$$

Уравнения (XIII, 27) и (XIII, 28) представляют первоначальную форму так называемого *теплового закона (теоремы Нернста)*. По смыслу он относится только к конденсированным системам.

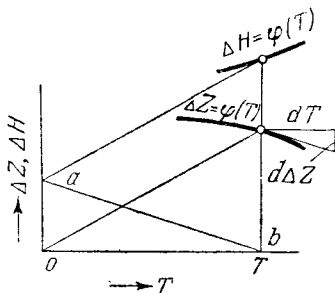


Рис. 151. Схема построения кривой $\Delta Z = \varphi(T)$ по кривой $\Delta H = \varphi(T)$.

Тепловой закон является расширением принципа Бертелло*. Этот закон был высказан вначале в виде гипотезы, однако вскоре получил экспериментальное подтверждение. Оказалось, что при реакциях, протекающих между чистыми твердыми и жидкими веществами, разность между ΔH и ΔZ невелика, а изменение ее с температурой в области низких температур незначительно.

Из уравнения (XIII, 28) следует, что теплоемкость конденсированной системы при $T \rightarrow 0$ не должна меняться при реакции. Поэтому правило аддитивности теплоемкостей (стр. 61) точно лишь при абсолютном нуле и вблизи него. (Аналогичные выводы можно было бы получить и для изохорной теплоемкости.)

Уравнение (XIII, 28) показывает также, что процесс в конденсированных системах при абсолютном нуле и вблизи него протекает без изменения энтропии (в частности, молярные энтропии конденсированных фаз при $T \rightarrow 0$ аддитивно складываются из атомных энтропий составляющих их атомов). По этой причине адиабата и изотерма при $T = 0$ совпадают.

Первоначально идея нового закона была выражена с помощью равенства

$$(\Delta Z)_{T \rightarrow 0} = (\Delta H)_{T \rightarrow 0}$$

и уравнения (XIII, 26).

В дальнейшем было показано, что его содержание может быть сведено к условию

$$\left[\frac{\partial(\Delta Z)}{\partial T} \right]_{T \rightarrow 0} = 0.$$

Равенство

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_{T \rightarrow 0} = 0,$$

вопреки уравнению (XIII, 27), казалось, могло бы иметь место и в тех случаях, когда

$$\left[\frac{\partial(\Delta Z)}{\partial T} \right]_{T \rightarrow 0} \neq 0.$$

Действительно, с одной стороны

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} \frac{\Delta Z - \Delta H}{T} &= \frac{\left[\frac{\partial(\Delta Z)}{\partial T} \right]_{T \rightarrow 0} - \left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_{T \rightarrow 0}}{\left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_{T \rightarrow 0}} = \\ &= \left[\frac{\partial(\Delta Z)}{\partial T} \right]_{T \rightarrow 0} - \left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_{T \rightarrow 0}, \end{aligned}$$

* Из изложенного выше (см. стр. 408) ясно, что он был предвосхищен А. Л. Потылицыным и Н. Н. Бекетовым.

а с другой

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\Delta Z - \Delta H}{T} = \left[\frac{\partial (\Delta Z)}{\partial T} \right]_{T \rightarrow 0},$$

отсюда

$$\left[\frac{\partial (\Delta Z)}{\partial T} \right]_{T \rightarrow 0} = \left[\frac{\partial (\Delta Z)}{\partial T} \right]_{T \rightarrow 0} - \left[\frac{\partial (\Delta H)}{\partial T} \right]_{T \rightarrow 0}.$$

Но из последнего соотношения вытекает равенство

$$\left[\frac{\partial (\Delta H)}{\partial T} \right]_{T \rightarrow 0} = 0$$

при единственном требовании, чтобы

$$\left[\frac{\partial (\Delta Z)}{\partial T} \right]_{T \rightarrow 0} \neq 0.$$

Это равенство соблюдалось бы и в том случае, если бы тепловой закон был неверен и производная $\left[\frac{\partial (\Delta Z)}{\partial T} \right]_{T \rightarrow 0}$ обладала каким-либо конечным значением, т. е. отличалась бы от нуля. Лишь при соблюдении теплового закона обе производные равны.

Из уравнения (XIII,27) следует, что правильна та кривая $\Delta Z = \varphi(T)$, которая горизонтально достигает оси ординат. Поэтому кривые

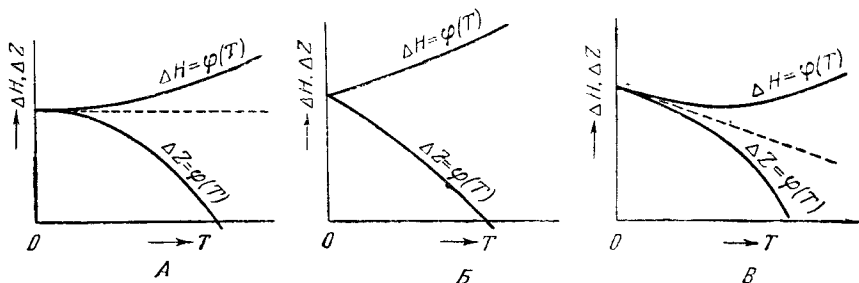


Рис. 152. Кривые $\Delta H = \varphi(T)$ и $\Delta Z = \varphi(T)$.

А — верно; Б и В — неверно.

$\Delta H = \varphi(T)$ и $\Delta Z = \varphi(T)$ не просто соединяются в точке абсолютного нуля, но касаются друг друга уже при приближении к ней; в соответствии с уравнением (XIII,27) они имеют общую горизонтальную касательную (рис. 152).

Как долго кривые ΔH и ΔZ идут слитно, т. е. до какой температуры справедлив „принцип максимальной работы“ и соблюдается аддитивность теплоемкостей и энтропий, не может быть указано термодинамикой. Можно сказать одно: чем меньше $\partial(\Delta Z)/\partial T$, а потому и $\Delta Z - \Delta H$, тем выше температура, при которой процесс начинает выходить из области равенства величин ΔH и ΔZ . Для химических (и электрохимических) процессов, протекающих в конденсированных системах, кривые ΔH и ΔZ начинают заметно расходиться уже при

сравнительно низких температурах (см., например, рис. 153). Наоборот, для процессов, которые протекают только за счет кинетической энергии движения (например, чисто механические процессы) или же за счет внутриядерной энергии (радиоактивные процессы),

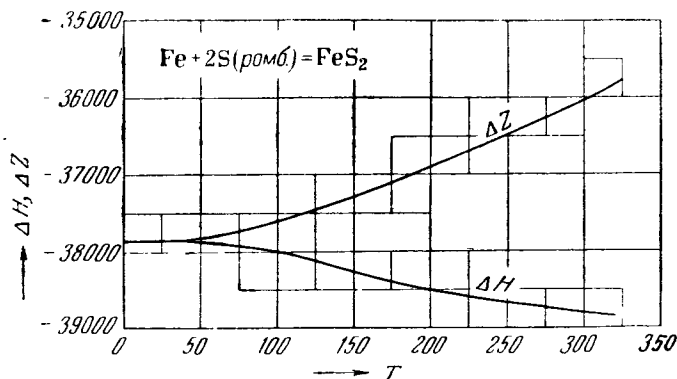


Рис. 153. Графический расчет $\Delta Z = \varphi(T)$.

(См. пример 13).

практически на всем протяжении температур $\Delta Z = \Delta H$. Иначе говоря, для подобных процессов принцип максимальной работы справедлив при любых температурах.

Уравнения $\Delta H = \varphi(T)$ и $\Delta Z = \varphi(T)$ для конденсированных систем

Тепловой закон позволяет выбрать для конденсированных систем кривую ΔZ на основании кривой ΔH . Выводы, вытекающие из теплового закона, можно распространить и на высокие температуры, но лишь при условии, что не происходит фазовых превращений. Действительно, если, например, один из реагентов при некоторой температуре T начнет возгоняться, то в этой точке на ΔZ -кривой произойдет излом (так как изменится величина ΔS), а ΔH -кривая сдвинется по вертикали (на $\Delta H_{\text{возг.}}$) и на ней появится перегиб (так как изменится величина ΔC_p). Ход ΔH - и ΔZ -кривых станет совершенно иным и их экстраполяция к $T=0$ не приведет к положению, отвечающему уравнению (XIII, 27) и рис. 152, А.

Поэтому уравнения $\Delta H = \varphi(T)$ и $\Delta Z = \varphi(T)$ для конденсированных систем, в отличие от ранее применявшихся, следует составлять на основании соотношений для теплоемкостей, справедливых вплоть до абсолютного нуля. Такие соотношения отличаются от обычных, так как в области низких температур характер кривой $C_p = \varphi(T)$ изменяется (стр. 54). Учитывая это, обозначим все постоянные, входящие в уравнения температурной зависимости теплового эффекта

и изменения изобарного потенциала для конденсированных систем, индексом * . ΔH_0^* в отличие от ΔH_0 имеет физический смысл теплового эффекта реакции при $T=0$. Также и константа I^* , оставаясь постоянной вплоть до абсолютного нуля, приобретает смысл изменения энтропии при $T=0$; она отличается от константы интегрирования в уравнении (XIII, 21).

Взяв производные $\partial(\Delta H^*)/\partial T$ и $\partial(\Delta Z^*)/\partial T$, в согласии с уравнением (XIII, 27), получим *

$$\Delta a^* = 0 \quad (\text{XIII, 29})$$

и

$$I^* = 0. \quad (\text{XIII, 30})$$

Поэтому уравнения (III, 25) и (XIII, 21) ** для конденсированных систем должны быть записаны в виде

$$\Delta H^* = \Delta H_0^* + \frac{1}{2} \Delta b^* T^2 + \frac{1}{3} \Delta c^* T^3 \quad (\text{XIII, 31})$$

и

$$\Delta Z^* = \Delta H_0^* - \frac{1}{2} \Delta b^* T^2 - \frac{1}{6} \Delta c^* T^3. \quad (\text{XIII, 32})$$

В дальнейшем индекс * отбросим, подразумевая его во всех случаях, когда речь будет идти о свойствах веществ вблизи абсолютного нуля.

Из уравнений (XIII, 31) и (XIII, 32) следует, что ΔH - и ΔZ -кривые расходятся в противоположные стороны, а при условии, что $\Delta c^* = 0$,

* Из уравнения

$$\frac{\partial(\Delta Z^*)}{\partial T} = -\Delta a^* (1 + \ln T) - \Delta b^* T - \frac{1}{2} \Delta c^* T^2 + I^*$$

следует, что Δa^* может равняться либо 0, либо ∞ . Действительно, если $\Delta a^* \neq 0$, то при $T \rightarrow 0$, $\ln T \rightarrow -\infty$ и

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial(\Delta Z^*)}{\partial T} = [-a^* (1 + \ln T) + I^*] = +\infty,$$

что дает $\Delta a^* = \infty$. Но так как это значение Δa^* абсурдно, ибо оно отвечает значению $C_p = \infty$, то $\Delta a^* = 0$, а поэтому и $I^* = 0$. Таким образом, существенно то, что Δa^* не просто очень малая величина, а нуль.

** Первое уравнение — без последнего, а второе — без предпоследнего члена, т. е. Полученные на основании уравнения $C_p = a + bT + cT^2$ (III, 19),

так как применение уравнения $C_p = a + bT + \frac{c'}{T^2}$ (III, 20) привело бы к абсурду:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_p, \Delta H, \Delta Z = \infty.$$

являются симметричными. Это не значит, что при любых температурах производные $\partial(\Delta H/\partial T)$ и $\partial(\Delta Z/\partial T)$ будут иметь различные знаки, так как при высоких температурах на ΔH -и ΔZ -кривых могут появиться максимумы и минимумы. Как было указано выше, найденные уравнения могут применяться при высоких температурах только к таким системам, которые состоят из веществ, не изменяющих своего агрегатного состояния при охлаждении до температур, весьма близких к абсолютному нулю.

Уравнение (XIII, 32) устраняет неопределенность кривой $\Delta Z = \varphi(T)$, и поэтому можно применить графический метод расчета, который дает точное решение, не зависящее от случайностей в выборе функций для теплоемкостей.

Для построения графика необходимо знать $\Delta C_p = \varphi(T)$ во всем интервале температур, а также какое-либо значение ΔH_T . По этим данным строят кривую $\Delta C_p = \varphi(T)$ и графическим интегрированием определяем ΔH при разных температурах (стр. 65). Затем строим кривую $\Delta H = \varphi(T)$, а по ней $\Delta Z = \varphi(T)$. Концы обеих кривых в области очень низких температур экстраполируют (см. рис. 153, стр. 438).

Уравнение (XIII, 27) можно получить, разложив в ряд $\Delta H = \varphi(T)$ и другими способами. Например, нет необходимости, чтобы члены разложения содержали целые степени T . Вместо того, чтобы начинать разложение с члена, содержащего T^2 , можно начать с члена, содержащего T^α (где $\alpha \neq 1$). Этим подтверждается, что для доказательства теплового закона нельзя исходить только из первого и второго начал термодинамики; уравнение (XIII, 27) из них не вытекает.

В этом смысле и говорят о тепловом законе как о третьем законе термодинамики.

Пример 12. Найти температуру превращения S (ромб.) в S (мон.), если для этого процесса

$$\Delta H = 50.4 + 3.69 \cdot 10^{-4} T^2.$$

Решение. Так как в точке перехода $\Delta Z = 0$, то на основании уравнения (XIII, 32)

$$50.4 - 3.69 \cdot 10^{-4} T^2 = 0,$$

откуда температура превращения равна 369,6° K или 96,4° C (вместо опытного значения, равного 96° C).

Подобная задача может быть решена также графически. Получится рисунок, сходный с рис. 153 (стр. 438). В соответствии с данными, приведенными в условии, обе кривые начнутся (при $T = 0$) в точке $\Delta H = \Delta Z = 50.4$. Затем кривая $\Delta H = \varphi(T)$ пойдет вверх, а кривая $\Delta Z = \varphi(T)$ — вниз, причем кривые будут симметричны. Точка пересечения кривой ΔZ с осью абсцисс ($\Delta Z = 0$) отвечает температуре перехода. Ниже этой температуры устойчива ромбическая сера ($\Delta Z > 0$), выше — моноклиническая ($\Delta Z < 0$).

Формула с двойными интегралами. Расчетные таблицы. В связи с уравнением (XIII, 30) уравнение (V, 26) для реакций с конденсиро-

ванных системах примет вид

$$\Delta Z = -T \int_0^T \Delta H \frac{dT}{T^2}$$

(нижний предел интегрирования в этом уравнении, строго говоря, указать нельзя, так как $\Delta Z = 0$ еще когда $T \neq 0$). Комбинируя последнее уравнение с уравнением (XIII, 31), записанным в виде

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_P dT, \quad (\text{XIII, 33})$$

получим

$$\Delta Z = \Delta H_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C_P dT. \quad (\text{XIII, 34})$$

Уравнения (XIII, 33) и (XIII, 34) удобны для расчета ΔH и ΔZ , так как интегралы могут быть подсчитаны заранее, по зависимости C_P от T . На основании значений теплоемкостей вплоть до самых низких температур составлены таблицы (см., например, [А-4]), в которых для различных веществ приведены значения

$$H_T - H_0 = \int_0^T C_P dT,$$

$$\frac{Z_T - Z_0}{T} = - \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P dT$$

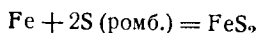
и

$$Z_T - Z_0 = -T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P dT.$$

Первый интеграл рассчитывается по графику $C_P = \varphi(T)$, а второй — по графику $\frac{1}{T^2} \int_0^T C_P dT = \varphi(T)$. Для удобства все величины в таблицах даны на грамматом; для получения мольных значений их надо умножить на число атомов в молекуле вещества.

Если известно ΔH при данной температуре, то с помощью таблиц нетрудно найти значения ΔH и ΔZ при любой температуре, в частности, при температуре, достаточно близкой к абсолютному нулю, когда значения ΔH (и ΔZ) не поддаются непосредственному измерению. Расчет по уравнениям (XIII, 33) и (XIII, 34) дает более надежные результаты, чем по уравнениям (XIII, 31) и (XIII, 32), так как степенные ряды по зависимости C_P от T не всегда точны.

Пример 13. На основании приведенных ниже данных, заимствованных из справочных таблиц, вычислить ΔZ_{298} для реакции



и построить график температурной зависимости ΔZ и ΔH от $T = 0$ до $T = 300$. ΔH_{298} принять равным $-38\,770$.

T	20	50	100	200	250	280	290	300	320
Fe									
$H_T - H_0$. . .	0,20	8,04	87,7	496	769	946	1007	1069	1195
$-(Z_T - Z_0)$. .	0,07	2,64	36,0	297	526	691	750	812	941
S (ромб.)									
$H_T - H_0$. . .	4,57	44,5	168	556	801	958	1012	1067	1178
$-(Z_T - Z_0)$. .	1,68	28,2	144	592	908	1112	1197	1274	1434
$1/3 \text{ FeS}_2$									
$H_T - H_0$. . .	0,08	2,73	42,5	323	534	672	720	769	867
$-(Z_T - Z_0)$. .	0,02	0,92	14,7	161	306	415	455	496	586

Решение. Интерполируя вышеприведенные данные, в соответствии с уравнением (XIII, 33) находим

$$\Delta H_0 = -38\,770 - [3 \cdot 759 - (1056 + 2 \cdot 1056)] = 37\,880.$$

Затем по уравнению (XIII, 34) вычисляем

$$\Delta Z_{298} = -37\,880 - [3 \cdot 488 - (800 + 2 \cdot 1257)] = -36\,030.$$

Подставляя табличные величины при разных температурах в уравнения (XIII, 33) и (XIII, 34), получаем зависимость ΔH и ΔZ от T (рис. 153, стр. 438).

Газовые и гетерогенные реакции

Точное решение. Тепловой закон не относится непосредственно к газам. Однако Нернст показал, что с помощью особого приема можно воспользоваться тепловым законом для расчета газовых и гетерогенных реакций. Для этого следует провести процесс обходным путем, с помощью цикла, состоящего из обратимой конденсации исходных веществ, реакции между ними в конденсированной фазе и обратимой возгонки продуктов реакции.

Тогда, найдя ΔZ^0 (вывод опускаем) *, получим

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H_0}{4,575 T} - \int_0^T \frac{\Delta C_P dT}{RT} + \Delta j, \quad (\text{XIII, 35})$$

где Δj — алгебраическая сумма так называемых *истинных химических постоянных* (см. ниже).

* См., например [А-4].

Если разделить теплоемкость газообразных реагентов в соответствии с уравнением (III, 18) на две составляющие — не зависящую от температуры величину $(C_P)_{\text{const}}$ и зависящую от температуры величину $(C_P)_\varphi(T)$, то после подстановки в уравнение (XIII, 35) уравнения $\Delta H = \varphi(T)$ получим

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H_0}{4,575 T} + \frac{(\Delta C_P)_{\text{const}}}{1,987} \lg T + \\ + \frac{1}{4,575} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (\Delta C_P)_\varphi(T) dT + \Delta j, \quad (\text{XIII, 36})$$

где ΔH_0 — тепловой эффект реакции, пересчитанный на абсолютный нуль.

Уравнению (XIII, 36) соответствует точная зависимость давления насыщенного пара от температуры

$$\lg P = -\int_0^T \frac{\Delta H}{4,575} \frac{dT}{T^2} + j = -\frac{\Delta H_0}{4,575 T} + \frac{(C_P)_{\text{const}}^\Gamma}{1,987} \lg T + \\ + \frac{1}{4,575} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T [(C_P)_\varphi(T) - (C_P)_{\text{const}}^{\text{конд.}}] dT + j, \quad (\text{XIII, 37})$$

которая получается в результате интегрирования уравнения $\partial \ln P / \partial T = \Delta H / RT^2$ (VII, 2) и выражения $\Delta H = \varphi(T)$ в виде уравнения

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int_0^T [(C_P)^\Gamma - (C_P)_{\text{const}}^{\text{конд.}}] dT \text{ с последующей заменой величины}$$

$(C_P)^\Gamma$ на $(C_P)_{\text{const}}^\Gamma + (C_P)_\varphi(T)$. Уравнение (XIII, 37) по форме совпадает с эмпирическим уравнением (VII, 5).

Сравнивая уравнения (XIII, 35) с (XIII, 20) и принимая во внимание уравнения (XIII, 8) и (XIII, 30), находим

$$I = \Delta j \quad \text{или} \quad I = -4,575 \Delta j, \quad (\text{XIII, 38})$$

т. е. константа интегрирования уравнения газового равновесия равна алгебраической сумме констант интегрирования в уравнениях давления пара (XIII, 38) т. е. истинных химических постоянных.

Значения химических постоянных не зависят от агрегатного состояния конденсированной фазы, а также от кристаллической модификации. Например, уравнение $P = \varphi(T)$ для паров ромбической, моноклинической или жидкой серы будет содержать одну и ту же константу.

Значения двойных интегралов в уравнениях (XIII, 36) и (XIII, 37) можно заимствовать из таблиц, составленных для каждого вещества [А-4], или же из Приложений 3 (стр. 585) и 4 (стр. 587) на основании данных Приложения 5 (стр. 590).

Следует отметить, что если в уравнениях (XIII, 36) и (XIII, 37) температурная зависимость теплоемкости реагентов предполагается

заданной квантовыми формулами, то в уравнениях (XIII, 20) и (XIII, 21) она дается эмпирическими степенными рядами, которые обычно рассчитываются по данным, отнесенным к температурам выше 0°C , т. е. справедливы, как правило, начиная с 0°C . Поэтому уравнение (XIII, 38) будет абсолютно точным, если в уравнениях (XIII, 20) и (XIII, 21) будут фигурировать квантовые формулы. Иными словами, если в эти уравнения подставить значения Δj , отвечающие уравнению (XIII, 36), то значения $\lg K_p$ в общем случае окажутся несколько „смещенными“ и для получения правильных значений $\lg K_p$ понадобится замена Δj на некоторую величину, которая определяется подбором.

Константы j вычисляются либо по экспериментальным данным, т. е. в соответствии с уравнением (XIII, 37) на основании температурной зависимости давления пара, значений теплоемкостей и теплот агрегатных превращений, либо теоретически (гл. XV, раздел 2). В табл. 21 сравниваются результаты обоих методов вычисления.

Таблица 21

Истинные химические постоянные j некоторых газов

Газ	j		Газ	j	
	экспериментальные, по уравнению (XIII, 37)	теоретические		экспериментальные, по уравнению (XIII, 37)	теоретические
Ag	2,10	1,45	Br ₂	2,57	2,47
Al	0,79	0,81	Cl ₂	1,65	1,347
Ar	0,79	0,813	H ₂	-3,68	-3,357
Au	1,00	1,11	J ₂	3,08	3,03
Br	1,91	1,25	N ₂	-0,153	-0,174
C	-0,79	—	O ₂	0,547	0,533
Cd	1,50	1,488	CO	-0,075	0,041
Cl	1,44	0,73	CO ₂	0,85	-0,830
Cu	1,00	1,11	HBr	0,24	0,20
He	-0,62	-0,68	HCl	-0,40	-0,419
Hg	1,83	1,866	HJ	0,65	0,61
J	-2,08	1,56	H ₂ O	-1,860	-1,775
K	1,10	1,0	H ₂ S	-0,918	-0,897
Mg	0,47	0,49	NH ₃	-1,50	-1,55
Na	0,78	0,756	NO	0,55	0,550
Ne	0,396	—	N ₂ O	0,86	1,10
Pb	1,80	1,887	PH ₃	-0,666	-0,662
Zn	1,21	1,135	CH ₄	-1,941	-1,90

Так как погрешность значений j , определенных на основании экспериментальных данных, составляет, как правило, несколько сотых, то расхождение большинства величин j следует признать лежащим

в пределах ошибок опыта. Это подтверждает справедливость теплового закона.

В то же время совпадение констант интегрирования I , найденных по температурной зависимости констант равновесия, с алгебраической суммой истинных химических постоянных, найденных из зависимости $P = \varphi(T)$ по уравнению (XIII, 37), доказывает правильность уравнения (XIII, 38), что также подтверждает справедливость теплового закона.

Пример 14. Найти значение истинной химической постоянной для ртути, если $T_{\text{пл.}} = 234,4$, $\Delta H_{\text{пл.}} = 555$, $\Delta H_{\text{пар.}} = 14\,884$, $P_{234,4} = 2,67 \cdot 10^{-9}$ и, согласно таблицам [А-4], $H_{234,4} - H_0 = 1256$ и $\frac{Z_{234,4} - H_0}{234,4} = 8,34$.

Решение. Так как пары ртути одноатомны, то $(C_P)_{\text{const}}^r = \frac{3}{2}R + R$ и $(C_P)_{\varphi(T)} = 0$.

Поэтому уравнение (XIII, 37) принимает вид

$$\lg P = -\frac{\Delta H_0}{4,575 T} + 2,5 \lg T - \frac{1}{4,575} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P dT + j.$$

ΔH_0 для возгонки определяем по уравнению (XIII, 33), согласно которому

$$\Delta H_0 = \Delta H_T - \int_0^T (C_P^r - C_P^l) dT;$$

так как $C_P^r \neq \varphi(T)$ то

$$\Delta H_0 = \Delta H_T - C_P^r T + \int_0^T C_P^r dT$$

или

$$\Delta H_0 = (14\,884 + 555) - 2,5 R \cdot 234,4 + 1256 = 15\,532.$$

Тогда согласно уравнению (XIII, 37)

$$\lg 2,67 \cdot 10^{-9} = -\frac{15\,532}{4,575 \cdot 234,4} + 2,5 \lg 234,4 - \frac{8,34}{4,575} + j,$$

$$\text{откуда } j = 1,83;$$

что отличается от теоретической величины (табл. 21) менее чем на 2%.

Приближенные решения. Нернст упростил уравнение (XIII, 36), предложив приближенные уравнения

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H_0}{4,575 T} + 1,75 \Delta n \lg T + \frac{\Delta b}{9,150} T + \Delta i \quad (\text{XIII, 39})$$

и

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H_{298}}{4,575 T} + 1,75 \Delta n \lg T + \Delta i, \quad (\text{XIII, 40})$$

где Δi — алгебраическая сумма так называемых *условных* (эмпирических) *химических постоянных* и

$$\Delta H_0 = \Delta H_T - 3,5 \Delta n T - \frac{1}{2} \Delta b T^2, \quad (\text{XIII}, 41)$$

причем в отличие от Δb при определении Δn учитываются только газообразные компоненты.

Первое приближенное уравнение получается из уравнения (XIII, 36) в предположении линейного хода теплоемкости реагентов по эмпирическому уравнению

$$C_P = 3,5 + bT. \quad (\text{XIII}, 42)$$

[Поэтому величины ΔH_0 в уравнениях (XIII, 36) и (XIII, 39) отличаются друг от друга].

Второе приближенное уравнение можно получить из первого, если заменить ΔH_0 на ΔH_{298} и пренебречь температурной зависимостью теплоемкостей. В соответствии с уравнением (XIII, 42) член $\frac{\Delta C_P}{1,987} \lg T$ уравнения (XIII, 36) превращается в

$$\frac{3,5 \Delta n}{1,987} \lg T = 1,75 \Delta n \lg T.$$

При $\Delta n = 0$ уравнения (XIII, 39) и (XIII, 40) становятся тождественными.

Условные химические постоянные некоторых газов приведены в табл. 22.

Таблица 22

Условные химические постоянные i некоторых газов

Газ	i	Газ	i	Газ	i	Газ	i
Br	1,6	HBr	3,2	CO ₂	3,2	C ₂ H ₂	3,2
Cl	1,6	HCl	3,0	CS ₂	3,1	C ₂ H ₄	2,8
H	0,6	HF	3,4	HCN	3,8	C ₂ H ₆	2,6
J	2,0	H ₂	1,6	H ₂ O	3,6	C ₆ H ₆	3,0
N	1,3	J ₂	3,9	H ₂ S	3,0	C ₂ H ₅ OH	4,1
O	1,4	NO	3,5	N ₂ O	3,3	(CH ₃) ₂ O	3,7
Br ₂	3,2	N ₂	2,6	SO ₂	3,3	(C ₂ H ₅) ₂ O	3,3
CO	3,5	O ₂	2,8	NH ₃	3,3	CHCl ₃	3,2
Cl ₂	3,1	S ₂	2,8	CH ₄	2,8	CCl ₄	3,4

Величины i могут быть найдены либо подбором, — причем ошибки, связанные с переходом от уравнения (XIII, 36) к уравнениям (XIII, 39) и (XIII, 40), должны быть по возможности скомпенсированы, — либо по приближенным уравнениям кривой давления пара, т. е. в соответствии с уравнением (XIII, 39) по уравнению

$$\lg P = -\frac{\Delta H_0}{4,575 T} + 1,75 \lg T + \frac{b}{9,150} T + i \quad (\text{XIII}, 43)$$

и в соответствии с уравнением (XIII, 40) по уравнению

$$\lg P = - \frac{\Delta H}{4,575 T} + 1,75 \lg T + i. \quad (\text{XIII}, 44)$$

Определение величин i методом подбора более всего необходимо в случае применения последнего уравнения.

При отсутствии каких-либо данных по зависимости $P = \varphi(T)$ значения i могут быть приближенно определены по следующим эмпирическим формулам:

$$i = 0,14 \frac{(\Delta H_{\text{пар.}})_{\text{н. т. к.}}}{T_{\text{н. т. к.}}},$$

$$i = 1,1 a$$

и

$$i = 1,76 \lg P_{\text{кр.}},$$

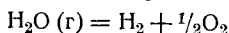
где a — константа уравнения Ван-дер-Ваальса.

Из табл. 22 следует, что при отсутствии значений условных постоянных их можно принять: для одноатомных газов равными 1,5, а для всех прочих 3. Это облегчает расчет, так как единственная неизвестная величина в уравнении (XIII, 40), т. е. ΔH_{298} , может быть найдена с помощью соответствующих таблиц по закону Гесса.

Разумеется, пользоваться величинами i можно только при расчете равновесия по уравнениям (XIII, 39) и (XIII, 40), в то время как расчет по уравнению (XIII, 36) требует знания истинных химических постоянных (j отличаются от i не только величиной, но иногда и знаком).

Если в реакции кроме газов участвуют и твердые вещества, то уравнения остаются неизменными. Необходимо лишь во все члены, связанные с теплоемкостью, вводить ее составляющие для твердых реагентов, помня, что для них $(C_P)_0 = 0$ и $j = 0$.

Пример 15. Рассчитать равновесие реакции



в интервале 1000—3000° К (через каждые 500°) с помощью: 1) точного уравнения (XIII, 36) и 2) приближенных уравнений [а) (XIII, 39) и б) (XIII, 40)].

Решение. 1. Величину ΔH_0 вычисляем по уравнению (XIII, 33), пользуясь значением $\Delta H_{298} = 57\,798$ (см. табл. 1, стр. 43). Так как T мало, то значения

$\frac{\theta}{T}$ очень велики и последний член уравнения (III, 18) ничтожен; поэтому уравнение (XIII, 33) примет вид

$$\Delta H_{298} = \Delta H_0 + 298,2 \Delta C_P$$

или

$$57\,798 = \Delta H_0 + 298,2 (6,96 + 0,5 \cdot 6,96 - 7,95),$$

откуда $\Delta H_0 = 57\,056$. Второй член уравнения (XIII, 36) в соответствии с уравнением (III, 18) равен $1,253 \lg T$. Третий член, содержащий алге-

браическую сумму интегралов $\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_P)_{\varphi}(T) dT$, вычисляем по данным,

приведенным в Приложении 5 (стр. 590). Последний член уравнения определяем по табл. 21 (стр. 444):

$$\Delta j = [(-3,357) + 0,5 \cdot 0,533] - (-1,775) = -1,315.$$

Таким образом, для процесса диссоциации водяного пара уравнение (XIII, 36) примет вид

$$\begin{aligned} \lg K_P = & -\frac{12\,471}{T} + 1,253 \lg T + \frac{1}{4,575} \left\{ \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi\left(\frac{6130}{T}\right) dT + \right. \\ & + \frac{1}{2} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi\left(\frac{2224}{T}\right) dT - \left[\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi\left(\frac{2290}{T}\right) dT + \right. \\ & \left. \left. + \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi\left(\frac{5370}{T}\right) dT + \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi\left(\frac{5510}{T}\right) dT \right] \right\} - 1,315. \quad (a) \end{aligned}$$

Значения интегралов определяем по Приложению 3 (стр. 585). Так, например, при $T=1000$ величина $\Theta/T=2,224$ и

$$\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi\left(\frac{2224}{T}\right) dT = 0,228.$$

2. а) Выражения $(C_P)_i = \varphi(T)$ (пример 8, стр. 427) приводим к виду (XIII, 42). Для пересчета выбираем $T=1000$; тогда получаем

$$b = \frac{(C_P)_{1000} - 3,5}{1000}.$$

Вычислив b для H_2 , O_2 и H_2O (г), находим

$$(C_P)_{H_2} = 3,5 + 3,93 \cdot 10^{-3} T,$$

$$(C_P)_{O_2} = 3,5 + 4,74 \cdot 10^{-3} T$$

и

$$(C_P)_{H_2O}^g = 3,5 + 6,21 \cdot 10^{-3} T.$$

Тогда по уравнению (XIII, 41)

$$\Delta H_0 = 57\,798 - 3,5 \cdot 0,5 \cdot 298,2 - 0,5 (3,93 + 0,5 \cdot 4,74 - 6,21) 10^{-3} \cdot 298,2^2 = 57\,272.$$

Уравнение (XIII, 39) в соответствии с данными табл. 22 принимает вид

$$\lg K_P = -\frac{12\,519}{T} + 0,875 \lg T + 0,009836 \cdot 10^{-3} T - 0,6. \quad (б)$$

б) Уравнение (XIII, 40) примет вид

$$\lg K_P = -\frac{12\,633}{T} + 0,875 \lg T - 0,6. \quad (в)$$

Результаты расчета по найденным уравнениям приведены ниже. В пятой строке (г) указаны данные, полученные по уравнению (б) с $\Delta i = -0,12$. В последней строке даны наиболее точные величины, сравнение с которыми дает среднюю погрешность: 0,3% по уравнению (а), 15,5% по уравнению (б)

и 16,4% по уравнению (в)*. Замена $\Delta i = -0,6$ на $-0,12$ (г) дает хорошие результаты (средняя ошибка понижается до 1,1%).

T	1000	1500	2000	2500	3000
$-\lg K_P$					
по уравнению (а) . . .	10,05	5,72	3,53	2,24	1,34
" " (б) . . .	10,50	6,18	3,99	2,66	1,76
" " (в) . . .	10,61	6,24	4,03	2,68	1,77
" " (г) . . .	10,13	5,76	3,55	2,20	1,29
по опытным данным . .	10,06	5,73	3,52	2,21	1,31

Пример 16. 1. Найти уравнение (XIII, 40) для процессов диссоциации карбонатов ($P=1$). 2. Оценить точность полученного уравнения на примере диссоциации CaCO_3 , если наиболее достоверные опытные данные отвечают

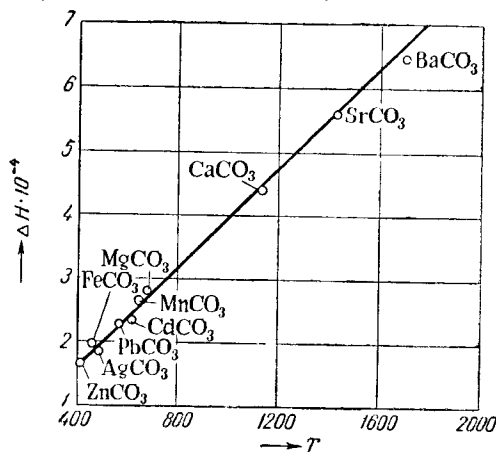


Рис. 154. Теплоты и температуры диссоциации некоторых карбонатов.

Проверка уравнения (XIII, 40). (См. пример 16.)

$T_{\text{дисс.}} = 1167,6$. Можно ли сушить влажный карбонат на воздухе при $T = 1000$ без опасности его разложения?

Решение. 1. Из уравнения (XIII, 40) и табл. 22 (стр. 446) следует, что

$$\lg K_P = \lg P_{\text{CO}_2} = 0 = -\frac{\Delta H_{298}}{4,575T} + 1,75 \lg T + 3,2.$$

Это уравнение в графической форме представлено на рис. 154.

2. Значение ΔH_{298} для диссоциации CaCO_3 определяем по теплотам образования соответствующих веществ (табл. 1, стр. 43):

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

Поэтому в соответствии с найденным уравнением

$$\frac{9290}{T} = 1,75 \lg T + 3,2.$$

* Почти одинаковая погрешность расчета по уравнениям (XIII, 39) и (XIII, 40) обусловлена тем, что в данном случае величина Δb крайне мала.

Путем последовательных приближений находим $T_{\text{дисс.}} \approx 1100$, что отличается от экспериментальной величины на 67° .

При $T = 1000$ по найденному уравнению $\lg P = \varphi(T)$

$$P_{\text{CO}_2} = 7,709 \cdot 10^{-2},$$

т. е. на воздухе произойдет разложение. Избежать его можно, либо понизив температуру, либо доведя содержание CO_2 в газовой фазе примерно до 10%.

Точность расчета

При оценке изложенного метода расчета необходимо отметить следующее: точное уравнение отличается громоздкостью, требует для решения многочисленных данных, которые зачастую отсутствуют в литературе, и большой затраты времени. Приближенные уравнения в общем случае неточны и большей частью могут служить лишь для ориентировочных вычислений.

Особенно это относится к уравнению (XIII, 40). При его выводе предполагалось, что теплоемкости жидких и твердых реагентов равны нулю, а теплоемкости газов неизменны и для каждого компонента, независимо от температуры, равны 3,5; таким образом, в этом уравнении исчезает третий член точного уравнения (XIII, 36). Поэтому пренебрежение температурной зависимостью теплоемкости приводит к минимальным ошибкам в тех случаях, когда оно в равной степени касается исходных веществ и продуктов реакции. Следовательно, уравнение (XIII, 40) наиболее точно, если реакция протекает без изменения числа молей и уравнение становится поэтому двухчленным, т. е. совпадает с уравнением (XIII, 11). При $\Delta n = \pm 1$ результаты расчета не всегда достаточно надежны, а при $\Delta n = \pm 2$ и тем более ± 3 — могут оказаться неудовлетворительными (следует помнить, что ошибка на каждую единицу в значении $\lg K_P$ отвечает десятикратной погрешности в величине K_P).

Если в ряде случаев удастся весьма точно передать зависимость K_P от T даже посредством уравнения (XIII, 40), то это большей частью осуществляется заменой табличного значения i на другую величину, определяемую методом подбора. Поэтому в отсутствие каких-либо экспериментальных данных нельзя предугадать, насколько точны результаты в каждом отдельном случае; в то же время ошибки вычисления растут вместе с абсолютным значением последнего члена уравнения (XIII, 40).

При экстраполировании на высокие температуры уравнения (XIII, 39) и (XIII, 40) могут дать качественно неудовлетворительный результат, так как формула Нернста по температурной зависимости давления пара, как показал А. И. Бачинский (1928), при высоких температурах дает уменьшение давления с ростом температуры.

В настоящее время при расчетах равновесия уравнениями (XIII, 36, 39, 40) пользуются сравнительно редко и предпочитают более простой и точный метод, основы которого излагаются ниже. Его следует

распространить для расчетов равновесия в металлургических процессах, для которых до сих пор широко применяют уравнение (XIII, 40), хотя в этом иной раз и нет необходимости.

7. РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЯ ПО АБСОЛЮТНЫМ ЭНТРОПИЯМ

[Абсолютное значение энтропии]

До сих пор речь шла только об изменениях свойств системы (H и C_P , Z и S или соответственно U и C_V , F и S).

Абсолютные величины теплоемкости и энтропии по уравнению (XIII, 28) нельзя вычислить, и поэтому они могут иметь любые (конечные) значения. Впоследствии Нернст перешел от условия $\Delta C_P = 0$ (XIII, 28) к условию

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_P = 0, \quad (\text{XIII, 45})$$

обосновав его экспериментальными данными по температурной зависимости теплоемкости и квантовой теорией теплоемкости (см. стр. 52 сл.).

Планк расширил тепловой закон, перенес условие $\Delta S = 0$ (XIII, 28) с системы на вещество, т. е. постулировав, что

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0 \quad \text{или} \quad S_0 = 0. \quad (\text{XIII, 46})$$

Справедливость *постулата Планка* можно пояснить на примере. При постепенном охлаждении монокристалла (например, NaCl) термодинамическая вероятность w (см. Гл. IV, раздел 3) резко уменьшается и при $T = 0$, когда все ионы окажутся в узлах кристаллической решетки, w достигнет минимального значения, т. е. единицы. Отсюда следует, что данное макросостояние — состояние идеального кристалла при абсолютном нуле — может быть осуществлено единственным микросостоянием, и в соответствии с уравнением $S = k \ln w$ (IV, 26) энтропия превращается в нуль. Таким образом, уравнение (XIII, 46) находит наглядное толкование.

Была высказана мысль, что беспредельное увеличение давления должно влиять на величину энтропии так же, как и понижение температуры до абсолютного нуля. С математической точки зрения это не вызывает сомнений, ибо из уравнения $(\partial S / \partial P) = -(\partial V / \partial T)_P$ (IV, 19) следует, что $(\partial S / \partial P)_T < 0$, и поэтому

$$\lim_{P \rightarrow \infty} S = 0.$$

Однако ряд исследователей считает мало вероятным, что вещество при очень высоких давлениях будет обладать теми же свойствами, как вблизи абсолютного нуля: при сверхвысоких давлениях атомы вещества будут так тесно уложены, что их электронные оболочки перекроют одна другую, вследствие чего температура должна повыситься.

Наоборот, по мнению А. Ф. Капустинского (1945), исходя из соотношения (IV, 19), можно высказать новый постулат. Одна из предложенных им формулировок гласит: по мере сжатия чистой кристаллической фазы до „нулевого объема“ (сверхвысокое давление) энтропия обращается в нуль, т. е.

$$\lim_{V \rightarrow V_0} S = 0.$$

Заметим, попутно, что аналогия в поведении вещества при $T \rightarrow 0$ и $P \rightarrow \infty$, возможно, сказывается также в том, что и при сверхнизких температурах и при сверхвысоких давлениях вещества образуют много модификаций; так, например, у камфоры до $P = 35\,000$ обнаружено 11 модификаций.

Тепловой закон подтверждается постулатом Планка; иногда оба постулата объединяют под общим названием „третий закон термодинамики“, но это не означает, что между ними ставят знак равенства.

Несмотря на большое значение третьего закона, он по своей общности уступает первому и второму началам термодинамики. В отличие от них, третий закон не приводит к определению каких-либо фундаментальных величин, подобных энергии (первое начало), абсолютной температуре и энтропии (второе начало), а только ограничивает в соответствии с уравнением (XIII, 46) значение одной из них.

Уравнение (XIII, 46) может быть записано в виде соотношения

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right) = 0, \quad (\text{XIII, 47})$$

являющегося частным случаем равенства

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_x = 0, \quad (\text{XIII, 48})$$

где X — обобщенная сила;

x — обобщенный путь (см. стр. 112).

В частности, если $X = P$ и соответственно $x = V$, то уравнение (XIII, 48) принимает вид равенства

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = 0,$$

вытекающего из сочетания уравнений (XIII, 46) и $(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V$ (IV, 18).

Из уравнения (XIII, 46) следует также, что

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = 0$$

и в соответствии с уравнением (IV, 19)

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = 0.$$

Иначе говоря, изменение температуры тела вблизи абсолютного нуля при $V = \text{const}$ не вызывает изменения давления, а при $P = \text{const}$ — изменения объема, т. е. не влечет за собой никакой работы расширения или сжатия.

Все это позволяет заключить, что *ряд свойств конденсированной фазы* (Z , H , F , V , C_P , C_V , коэффициенты термического расширения, электропроводности и т. д.) *вблизи абсолютного нуля перестает зависеть от температуры.*

Из этого следует, что еще при приближении к $T = 0$ свойства вещества становятся такими, что достижение абсолютного нуля температур принципиально невозможно. Действительно, еще до $T = 0$ теплоемкость вещества делается исчезающе малой при достаточном приближении к абсолютному нулю, вследствие чего нельзя отнятием теплоты достичь абсолютного нуля.

Наличие предельно низкой температуры было предсказано еще М. В. Ломоносовым. Он указал на существование «... наибольшей и последней степени холода, состоящей в полном покое частиц...»*.

Формулируя принцип недостижимости абсолютного нуля, часто исходят, как и для первого и второго начал термодинамики, из невозможности вечного двигателя (третьего рода): *нельзя построить машину, которая работала бы за счет охлаждения тела до абсолютного нуля.*

Поэтому постепенное достижение все более низких температур (в настоящее время осуществлено охлаждение до $0,0034^\circ\text{K}$)** вовсе не означает, что когда-нибудь удастся достичь абсолютного нуля.

Недостижимость абсолютного нуля вытекает и из „принципа максимальной работы“, так как всякий процесс при $T \rightarrow 0$ экзотермичен; следовательно, понижение температуры до $T = 0$ неосуществимо.

Для доказательства невозможности вечного двигателя третьего рода можно обратиться к уравнению $\eta = (Q_1 - Q_2)/Q_1 = (T_1 - T_2)/T_1$ (IV, 2): при $T_2 = 0$ $\eta = 1$, т. е. $Q = A$, что невозможно. Таким образом, недостижимость абсолютного нуля следует из второго начала термодинамики, в то время как третий закон является следствием совершенно самостоятельного утверждения о падении теплоемкости твердого тела до нуля при весьма низких температурах.

Расчет абсолютных значений энтропии. Уравнение (XIII, 46) позволяет вычислить абсолютное значение энтропии. Необходимость выбора условного начала для отсчета этой функции теперь отпа-

* Ломоносов М. В., Полное собрание сочинений, т. II, стр. 39, Изд. АН СССР, 1951.

** С помощью адиабатного размагничивания парамагнитных веществ (см., например, [А-5]).

дает. Действительно интегрируя уравнение $(\partial S/\partial T)_P = C_P/T$ (IV, 21) в пределах от $T=0$ до T , получаем уравнение

$$S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT,$$

которое в связи с уравнением (XIII, 46) принимает вид

$$S_T = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT = \int_{-\infty}^{\ln T} C_P d \ln T = 2,303 \int_{-\infty}^{\lg T} C_P d \lg T. \quad (\text{XIII, 49})$$

Анализ этого уравнения показывает, что если бы уравнение (XIII, 45), подтверждаемое опытными данными и теорией квант, не было справедливым, то энтропия стремилась бы к бесконечности, что противоречит уравнению (XIII, 46).

Абсолютное значение энтропии в соответствии с уравнением (XIII, 49) вычисляют по уравнению

$$S_T = \int_0^{T_{I-II}} \frac{(C_P)_I}{T} dT + \frac{\Delta H_{I-II}}{T_{I-II}} + \int_{T_{I-II}}^{T_{пл.}} \frac{(C_P)_{II}}{T} dT + \frac{\Delta H_{пл.}}{T_{пл.}} + \\ + \int_{T_{пл.}}^{T_{квп.}} \frac{C_P^к}{T} dT + \frac{\Delta H_{пар.}}{T_{квп.}} + \int_{T_{квп.}}^T \frac{C_P^r}{T} dT. \quad (\text{XIII, 50})$$

Первый член этого уравнения равен энтропии твердого вещества при температуре T_{I-II} перехода его из одной кристаллической модификации в другую; второй член соответствует изменению энтропии при фазовом превращении; третий — приращению энтропии при нагревании вещества от температуры T_{I-II} перехода до температуры плавления; четвертый член представляет изменение энтропии при плавлении и т. д. Если вещество имеет всего лишь одну кристаллическую модификацию, то первые три члена уравнения заменяются интегралом, соответствующим энтропии твердого вещества при температуре его плавления. Наоборот, при наличии нескольких твердых модификаций число членов соответственно увеличивается.

Если при данной температуре вещество, энтропию которого надо определить, находится не в газообразном, а в жидком или твердом состоянии, то в уравнении (XIII, 50) исчезнут соответствующие члены. Так, например, при вычислении S_{300} для H_2O в уравнении (XIII, 50) выпадут последние два члена, а верхний предел предпоследнего интеграла станет равным $300^\circ K$.

Так как значения $C_P = \varphi(T)$ известны в большинстве случаев, начиная лишь с $T \approx 90$ (и с $10-20^\circ K$, если охлаждение осуществляется с помощью жидкого водорода)*, то первый член уравне-

* Лишь в самое последнее время удалось осуществить измерение теплоемкости, начиная с $0,1^\circ K$.

ния (XIII, 50), приходится разбивать на два интеграла. Значение первого из них (взятого в пределах от $T=0$ до температуры T' , при которой значения теплоемкости уже известны) рассчитывают либо с помощью данных, приведенных в Приложении 4 (стр. 587), либо графической экстраполяцией кривой теплоемкости, или же, наконец, специально разработанными методами (см., например, [Б-15] и [Г-19]).

Энтропия кристаллических веществ при температуре, начиная с которой получены экспериментальные данные, может быть также вы-

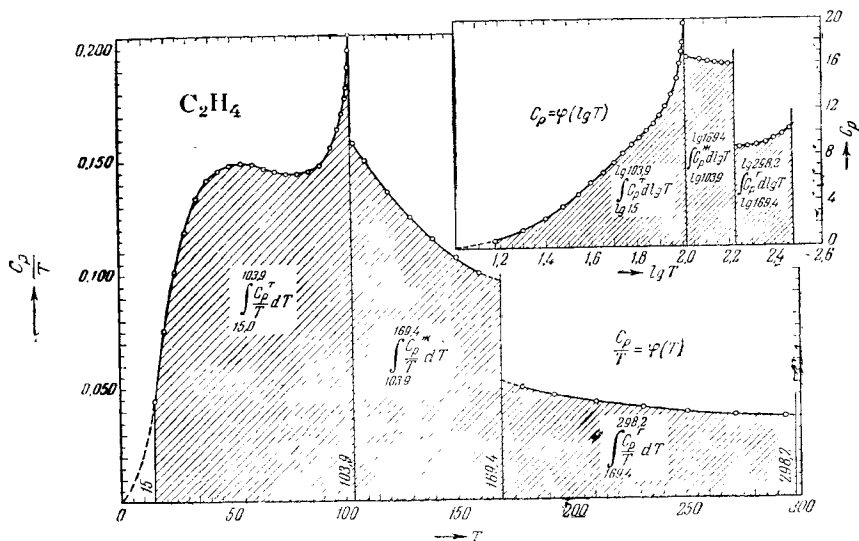


Рис. 155. Графический метод расчета энтропии.

(См. пример 17.)

числена экстраполяцией на основании уравнений Дебая (III, 14) или Тарасова (III, 15, 16); так, для „трехмерного“ кристалла

$$S_{T'} = \int_0^{T'} \frac{C_P}{T} dT \approx \frac{(C_P)_{T'}}{3} \approx \frac{(C_V)_{T'}}{3}. \quad (\text{XIII, 51})$$

Общих математических соотношений между C_P и T (за исключением очень низких температур) до сих пор не найдено, и интегралы, входящие в уравнение (XIII, 50), определяются по графикам $C_P/T = \varphi(T)$ или $C_P = \varphi(\lg T)$ (рис. 155). Даже в тех случаях, когда значение энтропии можно найти с помощью теоретических уравнений теплоемкостей или с помощью соответствующих функций (Приложения 3 и 4), все же графический метод расчета наиболее надежен. Его результат не связан с точностью того или иного уравнения, в то время как, например, расчет по уравнению (III, 14) при повышенных температурах дает мало удовлетворительные

результаты, а для некристаллических тел ненадежен даже при низких температурах.

Расчет по графику $C_P = \varphi(\lg T)$ вследствие невозможности экстраполировать кривую на большое расстояние ($\lim_{T \rightarrow 0} \lg C_P = -\infty$) несколько неточен (в сторону уменьшения результата), но при низких температурах, когда теплоемкость быстро уменьшается до нуля, неустраиваемая погрешность ничтожно мала.

Вычисление абсолютной энтропии вещества будет рассмотрено в примере 17 (стр. 461).

Ограничения постулата Планка. Рассмотрим состояния веществ, для которых даже при $T = 0$ термодинамическая вероятность больше единицы и, следовательно, $S_0 > 0$. Это возможно, когда данное вещество является раствором или смесью или образует метастабильную кристаллическую модификацию, или стеклообразно, или же имеет неупорядоченную кристаллическую структуру; известны и некоторые другие случаи.

Во всех перечисленных состояниях имеет место известная неупорядоченность структуры; если она сохраняется вплоть до абсолютного нуля, то появится и *нулевая энтропия*, величину которой в большинстве случаев можно оценить.

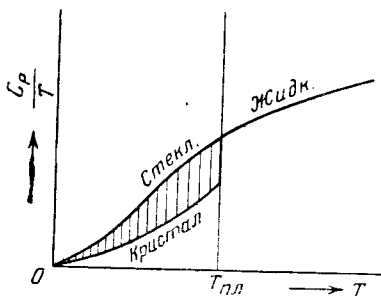


Рис. 156. К графическому методу расчета энтропии.

Допустим, что данное вещество, являющееся смесью или раствором, можно считать идеальным раствором. В соответствии с уравнениями $\partial Z/\partial T = -S$

(V, 24) и $\partial \bar{Z}_i/\partial N_i = RT \ln N_i$ (VIII, 44) при любых температурах образование идеального раствора сопровождается изменением энтропии, равным $-R \sum N_i \ln N_i$. Предположим далее, что мы охладили этот раствор и он остался идеальным вплоть до $T = 0$ (чтобы избежать распада на составные части, раствор следует охлаждать очень быстро). Тогда, считая для каждого компонента $(S_i)_0 = 0$, получим для раствора $S_0 = -R \sum N_i \ln N_i$. Так, для бинарного раствора, в котором $N_1 = 0.272$

$$S_0 = -4.575 (0.272 \lg 0.272 + 0.728 \lg 0.728) = 1.16,$$

что находится в согласии с величиной 1.03 ± 0.15 э. е., найденной на основании экспериментальных данных (для смеси AgCl и AgBr , содержащей 27,2 мольных процента AgCl).

Если жидкость при отвердевании образует стекло, то в этом случае кривая $C_P/T = \varphi(T)$ (рис. 156) в точке плавления не разрывается. Поэтому при прочих равных условиях энтропия стекла оказывается больше энтропии кристаллического тела на величину

$$S_0 = \int_0^{T_{\text{пл.}}} \left(\frac{C_P^{\text{ст.}}}{T} - \frac{C_P^{\text{кр.}}}{T} \right) dT + \frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{T_{\text{пл.}}};$$

первый член правой части этого уравнения равен заштрихованной на рис. 156 площади. Примером подобных веществ могут служить этанол и глицерин, для которых S_0 равны соответственно 2,6 и 4,6 э. е.

Если вещество при охлаждении образует метастабильную кристаллическую модификацию (этот случай можно иллюстрировать рисунком, подобным рис. 156, при условии, что $T_{\text{пл.}} = T_{\text{перв.}}$, а нижняя и верхняя кривые характеризуют соответственно устойчивую и неустойчивую модификации), то

$$\Delta S_{\text{перв.}} = \int_0^{T_{\text{перв.}}} \left[\frac{(C_P^T)_{\text{неуст.}}}{T} - \frac{(C_P^T)_{\text{уст.}}}{T} \right] dT + \frac{\Delta H_{\text{перв.}}}{T_{\text{перв.}}}.$$

Величина $\Delta S_{\text{перв.}}$ равна заштрихованной на рис. 156 площади. Так, например, для фосфора ($T_{\text{перв.}} = 49,43$) интегральный член равен 3,748 э. е., а $\Delta S_{\text{перв.}} = 3.757$ э. е.

Помимо этих двух случаев, являющихся следствием переохлаждения фаз, а также возможного нарушения правильного строения твердого тела, источником искажений может быть неупорядоченность структуры кристаллов, так как при охлаждении кристалла до очень низких температур ориентационное торможение становится столь значительным, что упорядочение в расположении молекул может не поспевать за охлаждением. Другими словами, „беспорядок“, созданный при высоких температурах под влиянием энергии теплового движения, при низких температурах бесследно не исчезает, так как возможности перемещения уменьшаются настолько быстро, что упорядочение не наступает; поэтому вещество на всех стадиях охлаждения не будет находиться в устойчивом равновесии, отвечающем минимуму изобарного потенциала.

Таким образом, при $T = 0$ получается кристалл, характеризующийся наличием нескольких ориентаций равной (минимальной) энергии. Рассматривая такой кристалл как идеальный твердый раствор, можно принять нулевую энтропию равной энтропии смешения различных видов его частиц.

Так, например, если считать двоякую ориентацию молекул CO ($C = O$, $O = C$) вследствие примерной энергетической равноценности их углеродного и кислородного концов равновероятной не только при обычных, но и при низких температурах, то нулевая энтропия окиси углерода должна равняться $-4.575 (0.5 \lg 0.5 + 0.5 \lg 0.5) = 1.377$ э. е. Разность же между значениями абсолютной (найденной на основании спектроскопических данных) и калориметрической энтропиями для CO при $T = 298$ оказалась равной 1,12 э. е.; для сходных с CO линейных молекул N_2O и NO она составляет соответственно 1,14 и 0,75 э. е. *

Кроме перечисленных, существуют и другие источники нулевой энтропии (наличие изотопов, спина ядра и неравномерность распределения молекул между энергетическими уровнями), которые рассматриваются в гл. XV. Здесь укажем лишь, что нулевая энтропия, вызванная эффектом изотопии, может быть количественно учтена, если считать смесь изотопов идеальным раствором; энтропия ядерного спина появляется во всех молекулах, атомы которых обладают спином ядра. Наконец, имеются молекулы (к ним относятся водород и дейтерий), в которых на эффект ядерного спина накладывается эффект

* Если же взять такие линейные молекулы, как, например, HCN, то вследствие резкого различия в свойствах атомов H и N будет наблюдаться почти полная упорядоченность вплоть до низких температур и для таких веществ $S_0 \approx 0$. Следствием неупорядоченного расположения молекул в кристаллах нелинейных молекул H_2O и D_2O является наличие нулевой энтропии, равной соответственно 0,83 и 0,69 э. е.

неупорядоченности. Так, при охлаждении водорода должен происходить переход орто-водорода в параводород.

В приведенных ниже данных указан процент параводорода в равновесной смеси пара- и ортоводорода:

T	273	250	200	150	100	75	50	40	30	20	0
% пара- H_2 .	25,13	25,24	25,90	28,54	38,51	51,86	76,89	88,61	96,98	99,82	100,0

Но скорость этого процесса с понижением температуры в отсутствие соответствующего катализатора падает; поэтому и при $T=0$ водород представляет заторможенную систему (твердый раствор обеих форм).

В табл. 23 сопоставлены разности между значениями спектроскопической и калориметрической энтропии при $T=298,2$ для H_2 , D_2 , H_2O и D_2O .

Таблица 23

Сравнение энтропий H_2 , D_2 , H_2O и D_2O , найденных на основании калориметрических и спектроскопических данных

Вещество	S_{298}^0 спектроск.	S_{298}^0 калорим.	ΔS	S_0^0 теорет.
H_2	33,979	29,69	4,29	4,390
D_2	38,731	33,65	5,08	5,093
H_2O	47,848	44,28	3,66	3,787
D_2O	46,66	45,89	0,77	0,77

Различие в значениях S_0^0 , найденных в результате калориметрических измерений (стр. 454) и теоретических расчетов (гл. XV), свидетельствует, во-первых, о некотором упорядочении структуры, т. е. преобладании одной из форм. Разность значений всегда имеет один и тот же знак, так как теплоемкости, по которым вычисляются калориметрические энтропии, при температурах, близких абсолютному нулю, меньше тех, которые должны быть при наличии незаторможенного равновесия.

Многочисленные ограничения постулата Планка вовсе не означают, что рассмотренный в предыдущем разделе расчет абсолютных энтропий теряет смысл. Если отбросить эти ограничения, даже в тех единичных случаях, когда они достигают значительных величин, то это привело бы к расхождениям в S и ΔS порядка R э. е., что в пересчете на ΔZ составляет величину, лежащую, как правило, в пределах точности тепловых эффектов. Ошибки же, обусловленные такими постоянно действующими факторами, как эффект изотопии и спин ядра, при определении ΔS реакции взаимно погашаются, вследствие того, что одни и те же атомы входят в качестве составных частей как в исходные реагенты, так и в продукты реакции*.

Стандартные энтропии. Расчет равновесия (см. стр. 470) значительно упрощается благодаря наличию таблиц величин S_{298}^0 (об

* Исключения составляют процессы изотопного обмена и низкотемпературные реакции, в которых принимает участие водород (ниже $0^\circ C$) или дейтерий (ниже $-70^\circ C$).

аналогичных таблицах величин ΔH_{298} и ΔZ_{298}^0 см. соответственно стр. 41 сл. и стр. 429), найденных по одному из следующих способов:

1. По уравнению (XIII, 50), последний член которого равен

$$\int_{T_{\text{фаз. превр.}}}^{298,2} \frac{C_P}{T} dT$$

с пересчетом для газов к стандартному состоянию по записанному для температуры кипения уравнению

$$S_T^0 = S_T + \frac{27}{32} \cdot \frac{RT_{\text{кр.}}^3}{T^3} \frac{P}{P_{\text{кр.}}}, \quad (\text{XIII, 52})$$

получающемуся сочетанием уравнения состояния Бертело (VI, 20) и уравнения $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$ (IV, 19).

Поправка, выражаемая этим уравнением, составляет, как правило, величину порядка 0,1 э. е. и в приближенных расчетах может не учитываться.

Значения S_{298}^0 для соединений в состоянии идеального газа (когда при 25° С вещества находятся в жидком или твердом состоянии) рассчитаны по уравнению

$$(S_{298}^0)^{\text{г}} = S_{298}^{\text{ж}} + \frac{(\Delta H_{\text{пар.}})_{298}}{298} + \frac{27RT_{\text{кр.}}^3 P_{298}}{32 \cdot 298,2^3 \cdot P_{\text{кр.}}} - R \ln \frac{1}{P_{298}}. \quad (\text{XIII, 53})$$

Значения S_{298}^0 для ионов (в водном растворе), в отличие от других стандартных значений энтропий, не являются абсолютными. Они отнесены к стандартной энтропии водородного иона, которую принимают равной нулю. Такая условность отпадает, если вычисляют суммарную энтропию ионов, на которые распадается химическое соединение. Так, например величина

$$2(S_{298}^0)_{\text{К}^+} + (S_{298}^0)_{\text{CO}_3^{2-}} = 2 \cdot 24,5 + (-12,7) = 36,3 \text{ э. е.}$$

представляет абсолютную энтропию карбоната калия в водном растворе в стандартном состоянии при полной его диссоциации.

2. На основании статистических методов — по модели молекулы и спектроскопическим данным (гл. XV).

3. С помощью косвенных методов вычисления, например на основании значений ΔZ_{298}^0 и ΔH_{298} в сочетании с известными значениями S_{298}^0 , т. е. по уравнению (V, 22).

4. Посредством приближенных методов расчета (см. стр. 462—470).

Сводка стандартных энтропий дана в табл. 24, 25 и Приложении 1 (стр. 558).

Помимо справочников общего характера стандартные энтропии можно найти: для органических соединений в [Б-4, 12, 14, 15], [В-2], [Г-4а, 19]; для неорганических соединений в [Г-4а, 13, 16, 17, 17-а].

Таблица 24

Стандартные энтропии некоторых простых веществ и соединений *

Вещество	S_{298}^0	Вещество	S_{298}^0	Вещество	S_{298}^0
Ва (т)	16,0 **	CaSiO ₃ (т) . .	19,6	NO (г)	50,34
С (алмаз)	0,5829	Ca ₂ TiO ₄ (т) . .	31 ****	NOCl (г) . . .	63,0
С (графит) . . .	1,3609	FeCl ₂ (т) . . .	28,6	NaCl (т) . . .	17,30
Sn (серое) . . .	10,7	Fe ₃ O ₄ (т) . . .	35,0	NaJ (т)	21,8
Br ₂ (г)	58,639	H ₂ O (г)	45,106	Na ₂ SiO ₃ (т) .	27,2
H ₂ (г)	31,211	H ₂ O (ж)	16,716	SrS (т)	17,0 **
S ₂ (г)	54,41	KBr (т)	23,05	ZnCl ₂ (т) . .	25,9
CO (г)	47,301	KCl (т)	19,76	C ₂ H ₅ OH (г) .	67,4
C ₂ H ₅ COOH (ж)	51,0 ***	K ₂ CrO ₄ (т) . .	46,2 **	C ₂ H ₆ (г) . . .	54,85
CaS (т)	13,5	MgS (т)	10,6 **	C ₆ H ₆ (г) . . .	64,457

* См. также табл. 25 и Приложение 1.

** Рассчитано по методу Киреева (см. стр. 462).

*** Рассчитано по уравнению (XIII, 66).

**** Рассчитано по уравнению (XIII, 65).

В табл. 25 сравниваются стандартные энтропии, вычисленные с помощью уравнений (XIII, 50) и (XIII, 52) и найденные теоретически — на основании статистических методов. Правильность обоих методов расчета подтверждается совпадением приведенных данных в пределах их погрешности.

Таблица 25

Сравнение стандартных энтропий некоторых газов, вычисленных термодинамическим и статистическим методами

Газ	S_{298}^0		Газ	S_{298}^0	
	Термодинамич.	Спектроскоп.		Термодинамич.	Спектроскоп.
Ar	39,95 ± 0,2	36,99 ± 0,01	HBr	47,63 ± 0,15	47,48 ± 0,05
Kr	39,17 ± 0,10	39,20 ± 0,01	HCN	47,98 ± 0,2	48,20 ± 0,10
Ne	35,01 ± 0,10	34,95 ± 0,01	HCl	44,47 ± 0,15	44,66 ± 0,05
Xe	40,7 ± 0,3	40,54 ± 0,01	HJ	49,48 ± 0,15	49,33 ± 0,05
Cl ₂	53,31 ± 0,10	53,31 ± 0,01	H ₂ S	49,10 ± 0,10	49,10 ± 0,10
N ₂	45,93 ± 0,15	45,77 ± 0,01	NH ₃	45,96 ± 0,10	45,98 ± 0,03
O ₂	49,10 ± 0,10	49,01 ± 0,01	PH ₃	50,35 ± 0,10	50,37 ± 0,2
CO	46,2	47,31 ± 0,01	SO ₂	59,24 ± 0,10	59,24 ± 0,15
CO ₂	51,11 ± 0,10	51,05 ± 0,05	CH ₄	44,5 ± 0,2	44,47 ± 0,10
COS	55,27 ± 0,10	55,32 ± 0,10	C ₂ H ₄	52,48	52,47

Пример 17. На основании приведенных ниже данных вычислить стандартную энтропию этилена:

T	C_P	T	C_P	T	C_P
15	0,682	80	11,55	120	16,32
20	1,519	85	12,35	130	16,21
25	2,537	90	13,29	140	16,12
30	3,559	95	14,73	150	16,07
35	4,682	98,1	16,03	160	16,04
40	5,665	100	17,05	169,4 ***	3237 ****
45	5,542	101,4	17,97	179,6	8,786
50	7,394	102,3	18,59	192,8	8,807
55	8,211	103,0	19,62	210,8	8,930
60	8,923	103,6	20,58	231,4	9,177
65	9,553	103,9 *	800,8 **	250,9	9,464
70	10,18	105	16,54	272,1	9,910
75	10,83	110	16,46	293,5	10,337

* $T_{пл.}$

** $\Delta H_{пл.}$

*** $T_{кип.}$

**** $\Delta H_{пар.}$

Решение. Энтропия этилена в соответствии с уравнением (XIII, 50) равна

$$S_{298}^r = \int_0^{15} \frac{(C_P)_{C_2H_4}^r}{T} dT + \int_{15}^{103,9} \frac{(C_P)_{C_2H_4}^r}{103,9} dT + \frac{800,8}{103,9} + \\ + \int_{103,9}^{169,4} \frac{(C_P)_{C_2H_4}^ж}{T} dT + \frac{3237}{169,4} + \int_{169,4}^{298,2} \frac{(C_P)_{C_2H_4}^r}{T} dT.$$

Находим интегральные члены, построив график в координатах $\frac{C_P}{T} = \varphi(T)$ (см. рис. 155, стр. 455), для чего пересчитываем приведенные значения C_P в $\frac{C_P}{T}$.

Первый интеграл, получаемый по графику экстраполяцией, дает $S_{15,0}^r = 0,24$ [вычисление по уравнению (XIII, 51) дает $S_{15,0}^r = 0,23$; экстраполяция по уравнению (XIII, 14) ($\theta = 130$) дала бы $S_{15,0}^r = 0,25$]. В результате имеем

$$S_{15,0}^r - S_0^r, \text{ экстраполяция} \dots\dots\dots 0,24$$

$$S_{103,9}^r - S_{15,0}^r, \text{ графическое интегрирование} \dots\dots\dots 12,21$$

$$\Delta S_{пл} = S_{103,9}^ж - S_{103,9}^r = \frac{800,8}{103,9} \dots\dots\dots 7,70$$

$$S_{169,4}^ж - S_{103,9}^ж, \text{ графическое интегрирование} \dots\dots\dots 7,91$$

$$\Delta S_{пар.} = S_{169,4}^r - S_{169,4}^ж = \frac{3237}{169,4} \dots\dots\dots 19,11$$

$$(S_{169,4}^0)^r - S_{169,4}^r = \frac{27 \cdot 1,987 \cdot 283^3 \cdot 1}{32 \cdot 169,4^3 \cdot 50,9} \dots\dots\dots 0,15$$

$$S_{169,4}^r - S_{298,2}^r, \text{ графическое интегрирование} \dots\dots\dots 5,12$$

$$S_{298}^0 \dots\dots\dots 52,44 \text{ э. е.}$$

Сумма первых пяти членов (47,17 э. е.) дает энтропию этилена в состоянии реального газа в точке кипения. Шестое слагаемое отвечает поправке на отклонение C_2H_4 от состояния идеального газа; оно определено с помощью уравнения (XIII, 52) (критические параметры заимствуем из табл. 10, стр. 208). Таким образом, сумма первых шести членов равна энтропии этена в состоянии идеального газа при $P=1$ и $T=169,4$.

Некоторые приближенные методы. Наличие значений S_{293}^0 для большого числа различных веществ позволяет обнаружить некоторые закономерности, дающие возможность предсказать величину энтропии неизученных соединений. Это дает возможность расширить количество данных, не прибегая к непосредственному измерению равновесия и трудоемким калориметрическим измерениям при низкой температуре. Ниже приводятся некоторые уравнения для расчета стандартной энтропии неорганических и органических соединений (обозначения S_{293}^0 большей частью заменены S).

Неорганические вещества. В. А. Киреев предложил метод сравнительного расчета энтропий неорганических соединений*. В основу расчета положены:

- 1) ΔS_a — энтропии образования соединения из элементов в гипотетическом состоянии одноатомного идеального газа при данных P и T ;
- 2) ΔS_i — энтропии образования соединений из элементов при условии, что и элементы и соединения находятся в состоянии идеального газа (для элементов к тому же одноатомного).

Следовательно

$$\Delta S_a = S - \sum n_{эл.} (S_{эл.})_i \quad (\text{XIII, 54})$$

и

$$\Delta S_i = S_i - \sum n_{эл.} (S_{эл.})_i. \quad (\text{XIII, 55})$$

Связь между ΔS , ΔS_a и ΔS_i выражается соотношением

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_a - [\sum n_{эл.} S_{эл.} - \sum n_{эл.} (S_{эл.})_i] = \\ &= \Delta S_i + (S - S_i) - [\sum n_{эл.} S_{эл.} - \sum n_{эл.} (S_{эл.})_i]. \quad (\text{XIII, 56}) \end{aligned}$$

Величина ΔS_a определяется, за исключением единичных случаев, в основном количеством атомов в молекуле соединения. При сравнительно больших колебаниях ΔS_a можно, объединив вещества по признаку однотипности молекул (по составу и структуре) в подгруппы, сузить интервал колебаний. Так, для 42 изученных пятиатомных соединений ΔS_a меняется в пределах от -127 до -183 э. е., для окислов и сульфидов (Me_2O_3 и Me_2S_3) — от -173 до -183 э. е., для $MeCO_3$ и $MeSiO_3$ от -164 до -175 э. е., для соединений типа $MeXO_3$ ($X = N, Cl, Br, J$) от -157 до -163 э. е. Внутри подгруппы однотипных соединений, в свою очередь, обнаруживаются закономерности, обусловленные видом металла, кислотного остатка и положением со-

* Киреев В. А., Сборник работ по физической химии, 181, 197 (1947).

ответствующего элемента в периодической системе. Например, переход внутри одной подгруппы системы Менделеева от элемента с меньшим атомным весом к элементу с большим атомным весом сопровождается уменьшением абсолютных значений ΔS_a однотипных соединений.

В результате закономерность изменений ΔS_a проявляется столь отчетливо, что становится возможным предсказать неизвестные значения ΔS_a , а по ним с помощью уравнения (XIII, 54) вычислить стандартные энтропии еще не изученных веществ. Изменения энтропии при переходе 1 грамма атома элемента из нормального его состояния в стандартных условиях в состояние идеального одноатомного газа, т. е. величины $(S_{ал.г} - S_{ал.})$, необходимые для пересчета, известны почти для всех элементов; они приведены в табл. 26. Для их вычисления послужили значения стандартной энтропии элементов, теплоты диссоциации, теплоты сублимации (или парообразования) и давления насыщенного пара при 25° С.

Таблица 26

Изменение энтропии при переходе 1 грамма атома элемента из нормального состояния в стандартных условиях в состояние идеального одноатомного газа

H	11,78	Be	30,28	Al	32,56	Ge	39,0	Sb	32,6	Mo	36,6	Co	36,1
Li	26,45	Mg	35,51	Ga	30,19	Sn	27,9	Bi	31,1	W	33,6	Ni	36,4
Na	24,52	Ca	27,05	In	(29,2)	Pb	26,4	V	36,6	F	13,64	Ru	37,6
K	23,1	Sr	(26,7)	Tl	27,8	Ti	36,5	Nb	(31,99)	Cl	12,81	Rh	36,8
Rb	24,0	Ba	(24,5)	Sc	(33,8)	Zr	33,8	O	13,96	Br	23,46	Pd	31,0
Cs	22,2	Zn	28,46	Y	(32,4)	Hf	31,6	S	32,48	J	29,2	Os	(38,0)
Cu	31,78	Cd	27,8	La	29,9	N	13,72	Se	31,2	Mn	33,89	Ir	36,6
Ag	31,13	Hg	23,3	C	36,41	P	28,4	Te	31,8	Fe	36,63	Pt	36,0
Au	31,74	B	35,0	Si	35,63	As	33,2	Cr	36,0				

Таким путем удалось предсказать неизвестные значения стандартных энтропий многих соединений с точностью от 0,3 до 1,5 э. е. (некоторые из этих данных включены в табл. 24). В среднем погрешность расчета составляет 1—2 э. е. и лишь в единичных случаях возрастает до 5 э. е. При сопоставлении большого числа соединений и высокой точности данных, по которым производился расчет ΔS_a , удается снизить погрешность вычисления до величин меньше 1 э. е.

Вследствие исключения влияния агрегатного состояния элементов в значениях величины ΔS_a имеются определенные закономерности. Еще более это заметно в значениях ΔS_i , так как в них исключается влияние агрегации самого соединения: ΔS_i внутри групп испытывают меньшие колебания, между группами имеется более резкая граница, чем в случае ΔS_a . Так, для 52 изученных двухатомных соединений величина ΔS_a лежит в пределах от —52 до —74 э. е., а ΔS_i меняется от —17 до —28 э. е.; для 15 галогенидов MeX первая ве-

личина принимает значения от -56 до -62 , а вторая — от $19,5$ до $-22,5$ и т. д. Незначительные колебания для сходных соединений внутри подгруппы позволяют предсказать с большой точностью значения S для неизученных соединений.

Ограниченность экспериментального материала для соединений $[\Delta H_{\text{пар.}}, \Delta H_{\text{возг.}}, P = \varphi(T)]$, а также невозможность в ряде случаев установить их для неустойчивых соединений, например для кристаллогидратов, карбонатов, двойных солей, — не позволяет широко применять расчет ΔS_i . Поэтому расчет через ΔS_a был произведен В. А. Киреевым для 260 соединений, а расчет через ΔS_i удалось выполнить только для 70 соединений.

А. Ф. Капустинский и К. Б. Яцимирский предложили метод расчета энтропий кристаллических соединений ионного типа, основанный на аддитивности энтропий ионов в кристалле *. В качестве исходной величины было принято значение $S_K^\tau = 10$ э. е., отвечающее значению $S_{\text{КСл}}^\tau = 19,8$ э. е. Энтропии ионов, необходимые для вычисления, могут быть найдены либо по энтропиям изученных соединений на основании правила аддитивности, либо по уравнению

$$S_i^\tau = \frac{3}{2} R \ln A - 1,5 \frac{z^2}{r}, \quad (\text{XIII}, 57)$$

где A — атомный вес;

z — заряд иона;

r — его радиус в А.

Проверка на 30 соединениях, образованных одно- и двухзарядными ионами, показала, что расхождения между вычисленными и экспериментальными данными не превышают 2 э. е. Для ионов с более высокими зарядами правило аддитивности вряд ли будет соблюдаться.

В. А. Киреев в развитие предложенного им метода расчета энтропии показал, что хороших результатов при вычислении можно добиться, рассматривая реакцию образования соединения не из простых веществ, а из более сложных составных частей, например карбонатов металлов из окислов металла и углекислоты, кристаллогидратов из безводных солей и $\text{H}_2\text{O}(\text{т})$ и т. д. При этом исключаются не только влияние различия в валентном состоянии, но в значительной степени и различия в структуре, так как сравниваются однотипные соединения. Так, для однотипных солей кислородных кислот

$$S = \sum S_{\text{окисл.}} + \Delta S',$$

причем в первом приближении $\Delta S' = 0$, во втором $\Delta S' = \text{const.}$

Веннер [В-2] рекомендует приближенные соотношения:

1) для твердых соединений

$$S = A \lg M + B, \quad (\text{XIII}, 58)$$

* Журн. физ. хим., 22, 1271 (1948).

2) для газов

$$S = A'M^{B'}, \quad (\text{XIII}, 59)$$

где M — молекулярный вес.

Константы A , B , A' и B' в этих уравнениях постоянны для однотипных веществ. Поэтому, имея значения энтропии двух представителей какой-либо группы соединений (например, галогидных солей MeX или окислов MeO и т. д.), можно по графику $\ln S = \varphi(\ln M)$ найти энтропии неизученных веществ.

Подобный прием можно использовать и для расчета по уравнению (XIII, 59), в котором A' и B' постоянны для веществ с одинаковым числом атомов в молекуле. Ошибка расчета не превышает, как правило, 2—4 э. е.

Остановимся еще на двух уравнениях, в которых энтропия вещества связывается с другими свойствами.

По Истмену (1923) энтропии твердых веществ (в расчете на 1 г-атом)

$$S = \frac{3}{2} R \ln A_{\text{ср.}} + R \ln V_{\text{ср.}} - \frac{3}{2} R \ln T_{\text{пл.}} + a, \quad (\text{XIII}, 60)$$

где $A_{\text{ср.}}$ — средний атомный вес, т. е. молекулярный вес, деленный на число атомов в молекуле;

$V_{\text{ср.}}$ — средний атомный объем, т. е. средний атомный вес, деленный на плотность;

a — константа, равная $12,5 \pm 2$ (для родственных веществ интервал колебаний меньше).

Герц (1931) нашел, что

$$S \sqrt[3]{c} \approx \text{const} = 4,9n, \quad (\text{XIII}, 61)$$

где c — удельная теплоемкость при $t = 25^\circ\text{C}$;

n — число атомов в соединении.

Проверка уравнения (XIII, 61) на элементах, галогидных солях (с двух-, трех- и четырехатомными молекулами) и сульфидах (с двух-, трех-, четырех- и пятиатомными молекулами) дала погрешность, не превышающую в среднем 1—2 э. е.

Из других уравнений следует отметить приближенную формулу К. Б. Яцимирского (1947)

$$S = \sum S_{\text{эл.}} - a \cdot \Delta V, \quad (\text{XIII}, 62)$$

точность которой для бинарных соединений оценивается автором в ± 2 э. е. (все V относятся к твердым элементам). Это уравнение приложимо и к более сложным соединениям, причем в этих случаях $\sum S_{\text{эл.}}$ можно приравнять к сумме энтропий составных частей молекулы (например, Na_2O и SiO_2 для Na_2SiO_3); тогда ΔV будет равна разности между объемом 1 моля соединения и суммой молярных объемов составных частей. При выражении ΔV в мл/моль константа пропорциональности $a \approx 1/3$.

А. Ф. Капустинский (1941) установил следующие закономерности:

1) энтропии ионов, обладающих одинаковыми размерами, являются линейными функциями зарядов ионов и

2) энтропии ионов одинаковой валентности являются линейной функцией обратной величины ионных радиусов.

Пример 18. На основании данных, приведенных в табл. 24 (стр. 460), 26 (стр. 463) и в Приложении 1 (стр. 558), найти энтропию образования KCl из элементов, взятых в состоянии одноатомного идеального газа. Пользуясь полученной величиной, вычислить S_{298}^0 для KX и MeCl. Оценить также точность вычисления S_{298}^0 по методу Киреева для MeX.

Решение. В соответствии с табличными данными, энтропии элементов в идеализированном состоянии равны

$$(S_i)_K = 23,1 + 15,2 = 38,3$$

и

$$(S_i)_{Cl} = 12,81 + 0,5 \cdot 53,29 = 39,45.$$

Тогда по уравнению (XIII, 54)

$$(\Delta S_a)_{KCl} = 19,76 - (38,3 + 39,45) = -58,0.$$

Принимая найденное значение за величину ΔS_a для KBr, получим

$$-58,0 = (S_{KBr})_{298} - [38,3 + (23,46 + 0,5 \cdot 36,4)],$$

откуда $(S_{KBr})_{298} = 22,0$, что отличается от табличной величины на 1,0 э. е. Среднее расхождение для изученных солей типа KX составляет 1,15 э. е.

Расчет для NaCl, RbCl, CuCl, AgCl, HgCl, TlCl (общий анион) дает результаты, отличающиеся от калориметрических в среднем на 0,8 э. е.

Среднее расхождение для 19 изученных соединений типа MeX составляет 1,2 э. е.

Пример 19. Вычислить по методу Капустинского и Яцимирского стандартную энтропию NaJ, если $r_{Na\cdot} = 0,95$ и $r_{J\cdot} = 2,16\text{\AA}$.

Решение. 1. Пользуясь правилом аддитивности, на основании данных, приведенных в табл. 24 (стр. 460) и Приложении 1, находим:

$$S_{J\cdot}^{\tau} = S_{KJ}^{\tau} - S_K^{\tau} = 24,9 - 10 = 14,9 \text{ э. е.}$$

$$S_{Cl\cdot}^{\tau} = S_{KCl}^{\tau} - S_K^{\tau} = 19,8 - 10 = 9,8 \text{ э. е.}$$

$$S_{Na\cdot}^{\tau} = S_{NaCl}^{\tau} - S_{Cl\cdot}^{\tau} = 17,3 - 9,8 = 7,5 \text{ э. е.}$$

Поэтому

$$S_{NaJ}^{\tau} = S_{Na\cdot}^{\tau} + S_{J\cdot}^{\tau} = 7,5 + 14,9 = 22,4 \text{ э. е.,}$$

что отличается от точного значения на 0,2 э. е.

2. По уравнению (XIII, 57) получаем

$$S_{Na\cdot}^{\tau} = \frac{3}{2} R \ln 23,0 - 1,5 \frac{1^2}{0,95} = 7,77 \text{ э. е.}$$

и

$$S_{J\cdot}^{\tau} = \frac{3}{2} R \ln 126,9 - 1,5 \frac{1^2}{2,16} = 13,75 \text{ э. е.,}$$

откуда

$$S_{NaJ}^{\tau} = 7,65 + 14,08 = 21,7 \text{ э. е.}$$

Пример 20. Вычислить стандартную энтропию KCl по уравнениям (XIII, 58), (XIII, 60) и (XIII, 61) и сравнить с точным значением $S_{298}^{\circ} = 19,76$.

Решение 1. Для расчета по уравнению (XIII, 58) воспользуемся значениями $S_{\text{NaCl}} = 17,3$ и $S_{\text{KBr}} = 23,05$ (табл. 24); это дает

$$17,3 = 1,7668 A + B \text{ и } 23,05 = 2,0756 A + B,$$

откуда $A = 18,62$ и $B = -15,60$. Следовательно, для галоидных солей

$$S_{\text{MeX}} = 18,62 \lg M - 15,60$$

$$S_{\text{KCl}} = 19,27.$$

2. Находим по справочнику $\rho_{\text{KCl}} = 1,992 \text{ г/мл}$ ([Г-6], 5, 183) и $(t_{\text{пл.}})_{\text{KCl}} = 772,3$ ([Г-6], 7,323) и по уравнению (XIII, 60) получаем

$$\begin{aligned} S_{\text{KCl}} &= 4,575 \left(\frac{3}{2} \lg \frac{74,553}{2} + \frac{74,553}{2 \cdot 1,992} - \frac{3}{2} \lg 1045,5 \right) + 12,5 = \\ &= 8,4 \text{ кал/град} \cdot \text{г-атом} \end{aligned}$$

и

$$S_{\text{KCl}} = 16,8.$$

Если принять значение постоянной в уравнении (XIII, 60) равным 14,5, то $S_{\text{KCl}} = 18,8$.

3. По уравнению (XIII, 61)

$$S_{\text{KCl}} = \frac{4,9 \cdot 2}{\sqrt[3]{0,162}} = 17,94,$$

где 0,162 — удельная теплоемкость KCl при $t = 25$ (Приложение 1, стр. 558).

Органические вещества. Для органических соединений в состоянии идеального газа можно применить способ расчета, аналогичный расчету стандартной теплоты образования [В-7] (стр. 47). Необходимые для вычисления величины приведены в Приложении 2 (стр. 582). Расхождение с экспериментальными данными не превышает 2 э. е. Для приближенного расчета можно воспользоваться также уравнением (XIII, 58).

Для ориентировочной оценки энтропии соединений в твердом и жидком состоянии можно воспользоваться данными, полученными на основании сопоставления значений ΔS , вызванных различными изменениями молекулярной структуры. Сводка таких данных приведена в табл. 27.

Для примерной оценки можно воспользоваться уравнениями И. И. Стрелкова (1936)

$$S^{\circ} = 1,1 C_p \text{ и } S^{\circ} = 1,4 C_p. \quad (\text{XIII, 63})$$

Таблица 27

Изменения S_{298}^0 в зависимости от изменений молекулярной структуры
Б-15]

Структурное изменение	Изменение молярной энтропии	
	твердого вещества	жидкости
Введение группы $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ в углеводородную цепь при образовании сложного эфира . . .	—	13,2
Введение в цепь связи $-\text{C}-$ при образовании простого эфира	—	5,0
Замещение Н главной углеводородной цепи группой CH_3	5,0 (?)	3,2
Замещение Н главной углеводородной цепи группой C_2H_5	—	10,9
Замещение Н группой CH_3 в углеводородном кольце	5,8	7,7
Замещение Н группой C_2H_5 в углеводородном кольце	11,6 (?)	15,4
Замещение Н группой COOH с образованием кислоты	5,8	7,7
Замещение Н группой NH_2 с образованием амина	0,0	0,0
Замещение Н группой NO_2 с образованием нитро-соединения	7,0	8,0
Замещение Н группой OH с образованием первичного одноатомного спирта	0 (?)	—1,5
Замещение Н группой OH с образованием вторичного одноатомного спирта	0,5 (?)	—4,0
Замещение Н группой OH с образованием третичного одноатомного спирта	0,5 (?)	—6,0
Замещение Н группой OH с образованием фенола	0,0	0 (?)
Замещение Н на OH с образованием полигидроксильного соединения	0,5 (?)	0,5 (?)
Замещение Н бромом	7,5	9,0 (?)
Замещение Н иодом	9,0 (?)	11,0 (?)
Замещение Н хлором	6,0	7,0 (?)
Замещение Н, связанного с С, группой C_6H_5 . .	17,0	19,5
Замещение Н, связанного с С, кольцом циклогексана или цикlopentана	—	26,5
Замещение 2Н кислородом при образовании альдегида	1,0 (?)	5,0 (?)
Замещение 2Н кислородом при образовании кетона	1,0	0,5 (?)
Замещение О двухвалентной серой	2,0 (?)	2,0 (?)
Превращение простой связи в двойную, этиленового типа	—2,7	—2,7
Удлинение углеводородной цепи на группу CH_2	5,8	7,7

Для многих групп соединений были, кроме того, предложены различные уравнения. Так, стандартные энтропии жидких алифатических углеводородов с разветвленной цепью и ароматических углеводородов могут быть определены по уравнению

$$S = 25,0 + 7,7m + 4,5r + 19,5p_1 + 26,5p_2, \quad (\text{XIII}, 64)$$

где m — общее число атомов углерода вне кольца;

r — число разветвлений;

p_1 — число фенильных групп;

p_2 — число насыщенных колец (циклопентана или циклогексана).

Пример 21. Вычислить стандартную энтропию газообразных 2,3-диметилгексана и 2,2-диметилгексана.

Решение. Для 2,3-диметилгексана имеем (Приложение 2, стр. 582):

Основное вещество (CH_4)	(Приложение 2, А)	. . .	44,5
Первичное замещение Н группой CH_3	2, Б	. . .	10,4
	(А)	(В)	
Вторичное замещение Н группой CH_3 (Приложение 2, В)	1	1 . . .	9,8
	1	2 . . .	9,2
	1	2 . . .	9,2
	1	2 . . .	9,2
Боковые метильные группы (Приложение 2, В)	2	2 . . .	7,0
	2	3 . . .	6,3
			105,6 э. е.

что отличается от экспериментального значения $[\Gamma-19]$ на 0,3 э. е.

Для 2,2-диметилгексана составляющие S_{298}^0 те же, за исключением последней величины, равной 4,8 [$(A) = 3$ и $(B) = 2$]. Поэтому для этого соединения $S_{298}^0 = 104,1$ э. е., что отличается от экспериментальной величины $[\Gamma-19]$ на 1,2 э. е.

В заключение укажем, что для расчета энтропий неорганических и органических веществ можно воспользоваться приближенными уравнениями

$$(S_{298})_{II} = A(S_{298})_I + B \quad (\text{XIII}, 65)$$

и

$$S_{298} = a(C_P)_{298} + b, \quad (\text{XIII}, 66)$$

где A , B , a и b — эмпирические постоянные*.

В первом из этих уравнений (оно иллюстрируется рис. 157) сопоставляются энтропии в двух рядах подобных соединений (например,

* Карапетьянц М. Х., Журн. физ. хим. 27, № 5, 775 (1953).

энтропии соединений одной подгруппы данной группы периодической системы Д. И. Менделеева). Второе уравнение отвечает линейному соотношению между энтропией и теплоемкостью в ряду подобных соединений. Точность этих уравнений составляет примерно 0,5 э. е.

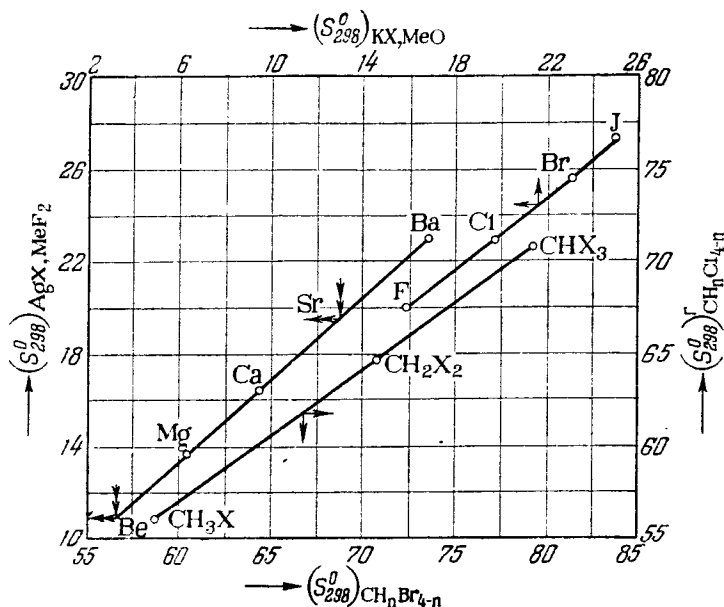


Рис. 157. Взаимосвязь между энтропиями однотипных соединений.

Расчет равновесия по абсолютным энтропиям

Расчет равновесия производится на основании уравнения (V, 22)

$$\Delta Z_T^0 = \Delta H_T - T \Delta S_T^0 \quad (\text{XIII, 67})$$

где ΔS^0 — алгебраическая сумма (с учетом стехиометрических коэффициентов) стандартных энтропий S_T^0 реагентов.

Вычислив по уравнению (XIII, 67) величину ΔZ_T^0 , определяют с помощью уравнения (XIII, 8) константу равновесия при данной температуре, а по уравнениям (XIII, 20, 21) ΔZ^0 и K_a при любой температуре. Тем самым задача расчета равновесия по одним лишь термическим данным оказывается решенной.

При наличии значений S_{298}^0 (см. стр. 458 сл.) расчет еще более упрощается, так как в этом случае уравнение (XIII, 67) примет вид

$$\Delta Z_{298}^0 = \Delta H_{298} - 298,2 \Delta S_{298}^0 \quad (\text{XIII, 68})$$

т. е. отпадает не только необходимость вычисления энтропий реаген-

тов, но и теплового эффекта, так как величины ΔH_{298} можно заимствовать из таблиц или определить косвенным путем (например, по закону Гесса). Заметим попутно, что именно с помощью уравнения (XIII, 68) были рассчитаны значения ΔZ_{298}^0 для многих соединений.

Тепловой эффект реакции может быть также найден подобно ΔS_T алгебраическим суммированием энтальпий веществ. Сочетание уравнений (XIII, 8) и (XIII, 52) дает уравнение

$$\lg K_a = \frac{1}{4,575} \left(\Delta S_T^0 - \frac{\Delta H}{T} \right)$$

или

$$\lg K_a = \frac{1}{4,575} \left[\Delta S_T^0 - \frac{\Delta (H_T - H_0)}{T} - \frac{\Delta H_0}{T} \right]. \quad (\text{XIII, 69})$$

В этом уравнении энтальпия каждого реагента отсчитана от абсолютного нуля ($H_T - H_0$) и определена по уравнению

$$H_T - H_0 = \sum \int C_P dT + \Delta H_{\text{фаз. пер.}}. \quad (\text{XIII, 70})$$

а гипотетический тепловой эффект при абсолютном нуле — по уравнению

$$\Delta H_0 = \Delta H_T - \Delta (H_T - H_0). \quad (\text{XIII, 71})$$

Расчет равновесия на основании абсолютных значений энтропий позволяет проверить, насколько опытные данные совпадают с вычисленными. Такая проверка на чистых кристаллических веществах подтвердила справедливость третьего закона.

Гораздо сложнее обстоит дело с органическими веществами, так как здесь косвенный метод расчета, — из уравнения (V, 22) по экспериментально найденным значениям ΔZ^0 и ΔH — редко осуществим. В настоящее время имеются сравнительно надежные опытные данные всего лишь для нескольких десятков органических реакций.

Однако и для органических реакций расхождения между величинами ΔS_T^0 , вычисленными по третьему закону на основании уравнения (XIII, 50), и найденными через тепловые эффекты и константы равновесия или через э. д. с., по уравнению

$$\Delta S_T^0 = 23066n \frac{\partial E}{\partial T}, \quad (\text{XIII, 72})$$

получаемому сочетанием уравнений (XIII, 2) и (XIII, 52), большей частью не выходят за пределы ошибок опыта (табл. 28).

Таким образом, можно утверждать, что третий закон в равной степени справедлив и для неорганических и для органических реакций. Это позволяет весьма широко применять его в органической химии, где часто нет иных методов решения вопроса, так как нередко реакция протекает слишком медленно для непосредственного измерения равновесия.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что фактором, ограничивающим достоверность результатов расчета равновесия, является малая точность тепловых эффектов. Ошибочность в их опре-

Таблица 28

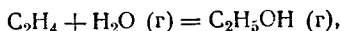
Сравнение значений ΔS_T^0 некоторых реакций, найденных по равновесным и термодинамическим данным

Реакция	T	ΔS_T^0 по уравнениям:	
		(XIII, 67) или (XIII, 72)	(XIII, 50) и (XIII, 52)
$\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{Br}_2 (\text{ж}) = \text{AgBr}$	265,9	—3,02	—2,95
$\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 (\text{г}) = \text{AgCl}$	298,2	—13,73	—13,86
$\text{Ag} + \text{HgCl} = \text{AgCl} + \text{Hg}$	298,2	—7,78	—7,70
$\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$	298,2	19,4	19,8
$\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}$	298,2	21,14	20,12
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH} (\text{ж}) = (\text{CH}_3)_2\text{CO} (\text{ж}) + \text{H}_2$. .	298,2	36,4	36,1
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{HCCOH} (\text{ж})$	298,2	—30,3	—30,1
$\text{COOH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH} (\text{т}) =$ $= \text{транс-} \text{COOH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH} (\text{т}) + \text{H}_2$	298,2	30,0	28,9
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 (\text{т}) = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 (\text{т}) + \text{H}_2$	285	35,5	36,4
$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$	298,2	38,10	37,9
$\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{C} = \text{HCOCH} (\text{ж})$	298,2	—49,3	—48,5
$2\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{C} = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 (\text{т})$. .	298,2	—108,2	—108,9
$\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O} (\text{г})$	298,2	36,67	35,85
$\frac{1}{2} \text{Pb} + \text{AgCl} = \frac{1}{2} \text{PbCl}_2 + \text{Ag}$	298,2	4,29	4,29
$\frac{1}{2} \text{Pb} + \text{AgJ} = \frac{1}{2} \text{PbJ}_2 + \text{Ag}$	298,2	3,99	3,69
$\text{S} (\text{ромб.}) = \text{S} (\text{монокл.})$	298,2	—0,22	—0,16
$\text{Sn} (\text{сер.}) = \text{Sn} (\text{бел.})$	298,2	1,87	1,6
$\text{Zn} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{ZnO}$	298,2	—24,24	—24,07

делении гораздо сильнее сказывается на результатах расчета, чем неточность вычисления энтропии. Даже ошибка в ± 3 э. е. вызывает погрешность в значении ΔZ_{298}^0 менее чем в ± 900 кал, что в большинстве случаев меньше возможной ошибки значений ΔH . Вследствие того, что большая часть погрешности в величине константы равновесия падает на долю ΔH , справедливость третьего закона долгое время была под сомнением.

Необходимо подчеркнуть, что для расчета равновесия важна абсолютная погрешность в определении энтропии, а не относительная ее величина.

Пример 22. С помощью данных, приведенных на рис. 148 для реакции



и табл. 1, 10, 12, 13 и 24, вычислить стандартную энтропию этилена.

Решение. Для рассматриваемого процесса, в соответствии с рис. 148,

$$\lg K_P \approx \frac{2280}{T} - 6,45 \text{ и } \lg (K_P)_{298} = 1,20,$$

откуда

$$\Delta Z_{298}^0 = -4,575 \cdot 298,2 \cdot 1,20 = -1637.$$

Для реакции получения жидкого этанола из этилена, в соответствии с данными табл. 1 (стр. 43),

$$\Delta H_{298} = -66\,356 - [12\,498 + (-57\,798)] = -21\,056.$$

Теплота парообразования этанола при $t = 25$, в соответствии с уравнением (VII, 34) и данными табл. 10 (стр. 208), 12 (стр. 221) и 13 (стр. 222), равна приблизительно $1,13 \cdot 8970 = 10\,136$. Следовательно, для синтеза газообразного этанола $\Delta H_{298} = -10\,920$. По уравнению (XIII, 52)

$$\Delta S_{298}^0 = \frac{-10\,920 - (-1637)}{298,2} = -31,13$$

и по табл. 24 (стр. 460)

$$(S_{C_2H_6})_{298} = 67,4 - 45,106 - (-31,13) = 53,42.$$

Совпадение найденной величины с табличным значением очень хорошее, хотя вероятная погрешность величины ΔZ_{298}^0 может достичь 10—30%.

Приближенные методы расчета равновесия по стандартным данным

Так как

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_P dT \quad \text{и} \quad \Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT,$$

то в соответствии с уравнением $\Delta Z = \Delta H - T\Delta S$ (V, 22)

$$\begin{aligned} \Delta Z_T^0 &= \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT + \int_{298}^T \Delta C_P dT = \\ &= \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_P dT. \quad (\text{XIII, 73}) \end{aligned}$$

Будем считать условно, что $\Delta C_P = \text{const} = a$; тогда уравнение (XIII, 73) примет вид

$$\Delta Z^0 = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}^0 - aTM_0, \quad (\text{XIII, 74})$$

где

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,2} - 1 + \frac{298,2}{T}.$$

(Величины M_0 приведены в табл. 29, стр. 477.)

Если зависимость C_P от T известна для всех реагентов в широком интервале температур, то расчет по уравнению (XIII, 73) не вызывает затруднений, ибо значения ΔS_{298}^0 и ΔH_{298} могут быть найдены с помощью соответствующих таблиц. Однако этот метод расчета не пригоден при реакциях между мало исследованными или совершенно не

изученными веществами, а также, если в реакциях участвуют хорошо известные вещества, но реакция протекает при очень высоких температурах. В этих случаях можно рекомендовать следующие приближенные методы расчета.

Первое приближение Примем $a = \Delta C_P = 0$; тогда уравнение (XIII, 74) переходит в

$$\Delta Z_T^0 = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298}^0, \quad (\text{XIII, 75})$$

поэтому

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H_{298}}{4,575T} + \frac{\Delta S_{298}^0}{4,575}. \quad (\text{XIII, 76})$$

Последнее уравнение совпадает с уравнением (XIII, 11) при условии, что

$$\Delta S_{298}^0 = 4,575 B,$$

и с уравнением (XIII, 40) при условии, что

$$\Delta n = 0 \quad \text{и} \quad \Delta S_{298}^0 = -4,575 \Delta i.$$

Первое приближение для многих практически важных реакций дает удовлетворительные результаты (во всяком случае, для большинства реакций вплоть до 500—600°K) и может быть применено при расчете констант равновесия реакций при отсутствии точных экспериментальных данных. Достоинство этого метода — доступность значений ΔH_{298} и S_{298}^0 .

Второе приближение. Учтем изменение ΔH и ΔS с температурой, предположив, что $a = (\Delta C_P)_{298} = \text{const.}$ В этом случае уравнение (XIII, 74) примет вид

$$\Delta Z_T^0 = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298}^0 - (\Delta C_P)_{298} T M_0; \quad (\text{XIII, 77})$$

поэтому

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H_{298}}{4,575T} + \frac{\Delta S_{298}^0}{4,575} + \frac{(\Delta C_P)_{298}}{4,575} M_0. \quad (\text{XIII, 78})$$

Когда ΔC_P сильно меняется с температурой, второе приближение может привести к худшим результатам, чем первое. В этом случае рекомендуется пользоваться средними значениями теплоемкостей (между 298,2° и T° K).

Переход от первого приближения ко второму имеет смысл только тогда, когда величина $(\Delta C_P)_{298} T M_0$ будет больше погрешности в величинах ΔH_{298} и $T \Delta S_{298}^0$ для данной реакции. Чем значительнее будут указанные ошибки, тем больше должны быть значения $(\Delta C_P)_{298}$. Так, если $T \leq 1000$, а погрешности в величинах ΔH_{298} и ΔS_{298}^0 не будут

превышать соответственно ± 10 и $\pm 0,05$ кал/моль, то всегда следует пользоваться вторым допущением, а если возможно — и более точным уравнением; если же указанные ошибки равны ± 1000 и ± 5 кал/моль, то второе допущение следует применять лишь при условии, что $(\Delta C_P)_{298} > 10$.

Так как $\Delta S > \Delta C_P$, то изобарный потенциал реакции гораздо значительнее зависит от температуры, чем ее тепловой эффект.

О соотношении в температурных коэффициентах величин ΔZ^0 и ΔH можно судить по приведенным ниже результатам расчета для некоторых реакций.

	$\frac{\Delta H_{1500} - \Delta H_{300}}{1200}$	$\frac{\Delta Z_{1500}^0 - \Delta Z_{300}^0}{1200}$
$C + CO_2 = 2CO$	1,47	42,2
$C + H_2O (r) = CO + H_2$	1,04	34,1
$CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$	0,52	20,9
$CO + H_2O (r) = CO_2 + H_2$	2,20	8,25
$CH_4 + \frac{1}{2} O_2 = CO + 2H_2$	2,53	46,2
$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$	2,01	67,1
$CH_4 + H_2O (r) = CO + 3H_2$	4,21	59,1
$CH_4 + 2H_2O (r) = CO_2 + 4H_2$	6,42	50,9

Третье приближение. Предполагается, что $a = \Delta C_P = \varphi(T)$. Весь температурный интервал, в котором рассчитывают равновесие, делят на участки, для каждого из которых подбирают одно (постоянное) значение a . Так, можно выбрать участки, пропорциональные $\lg T$, например 300—600, 600—1200, 1200—2400° K*, и определить средние значения

$$\left. \begin{aligned}
 (\overline{\Delta C_P})_{300 \div 600} &= \frac{1}{2} [(\Delta C_P)_{300} + (\Delta C_P)_{600}] \\
 (\overline{\Delta C_P})_{600 \div 1200} &= \frac{1}{2} [(\Delta C_P)_{600} + (\Delta C_P)_{1200}] \\
 (\overline{\Delta C_P})_{1200 \div 2400} &= \frac{1}{2} [(\Delta C_P)_{1200} + (\Delta C_P)_{2400}]
 \end{aligned} \right\} \quad (\text{XIII}, 79)$$

и

* У л и х Г., Усп. хим., 9, № 2—3, 214 (1940).

Затем вводят вторичное усреднение ($\overline{\Delta C_P}$). Результаты получаются наиболее точными, если принять, что для

$$\begin{aligned}
 1) \quad T &= 300 \div 450, \quad a_1 = (\overline{\Delta C_P})_1 = (\Delta C_P)_{300} \\
 2) \quad T &= 450 \div 550, \quad a_2 = (\overline{\Delta C_P})_2 = \frac{1}{2} [(\overline{\Delta C_P})_1 + (\overline{\Delta C_P})_3] \\
 3) \quad T &= 550 \div 1100, \quad a_3 = (\overline{\Delta C_P})_3 = (\overline{\Delta C_P})_{300 + 600} \\
 4) \quad T &= 1100 \div 1500, \quad a_4 = (\overline{\Delta C_P})_4 = \frac{1}{2} [(\overline{\Delta C_P})_3 + (\overline{\Delta C_P})_5] \\
 5) \quad T &= 1500 \div 2600, \quad a_5 = (\overline{\Delta C_P})_5 = \\
 &= \frac{1}{2} [(\overline{\Delta C_P})_{300 + 600} + (\overline{\Delta C_P})_{600 + 1200}] \\
 6) \quad T &= 2600 \div 3400, \quad a_6 = (\overline{\Delta C_P})_6 = \frac{1}{2} [(\overline{\Delta C_P})_5 + (\overline{\Delta C_P})_7] \\
 7) \quad T &> 3400 \quad a_7 = (\overline{\Delta C_P})_7 = \\
 &= \frac{1}{2} [(\overline{\Delta C_P})_{300 + 600} + (\overline{\Delta C_P})_{600 + 1200} + (\overline{\Delta C_P})_{1200 + 2400}]
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} 1) \\ 2) \\ 3) \\ 4) \\ 5) \\ 6) \\ 7) \end{aligned}} \right\} \text{(XIII,80)}$$

В отличие от расчета равновесия с помощью степенных рядов для $\Delta C_P = \varphi(T)$ (см. ниже) при изложенном методе всегда существует возможность видоизменить и упростить вычисления (в зависимости от требуемой степени точности), однако применять второе и особенно третье приближения при обычной точности значений ΔH и ΔS в большинстве случаев не целесообразно.

Метод Темкина — Шварцмана. В тех случаях, когда необходим точный расчет, целесообразно пользоваться вместо сложного способа отыскания средних значений a для каждого интервала температур (третье приближение) методом, предложенным М. И. Темкиным и Л. А. Шварцманом (1948). Запишем уравнение (XIII,73) в виде

$$\Delta Z_T^0 = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298}^0 - T (M_0 \Delta a + M_1 \Delta b + M_2 \Delta c + M_{-2} \Delta c'). \quad \text{(XIII,81)}$$

В этом уравнении величина M_0 совпадает с M_0 в уравнении (XIII,74), а функции температуры M_1 , M_2 и M_{-2} выражены уравнением

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298,2^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298,2^n}{n}. \quad \text{(XIII,82)}$$

Удобство применения уравнения (XIII,81) обусловлено возможностью заранее вычислить значения M_0 , M_1 , M_2 и M_{-2} для различных температур (табл. 29). Отметим, что эти уравнения позволяют не только легко найти зависимость $\Delta Z^0 = \varphi(T)$, но при наличии ряда значений ΔZ^0 (или K_a) при различных температурах определить величины ΔH_{298} и ΔS_{298}^0 ; с этой целью следует построить график,

Таблица 29
Константы уравнений (XIII, 74) и (XIII, 81)

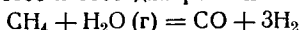
T	M_0^*	$M_1^{**} \cdot 10^{-3}$	$M_2^{***} \cdot 10^{-6}$	$M_{-2}^{****} \cdot 10^5$
300	0,000	0,0000	0,0000	0,0000
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364
500	0,1133	0,0407	0,149	0,0916
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521
1000	0,5088	0,2463	0,1134	0,2783
1100	0,5765	0,2922	0,1652	0,2988
1200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176
1300	0,7019	0,3860	0,2440	0,3340
1400	0,7595	0,4336	0,2886	0,34835
1500	0,8141	0,4814	0,3362	0,3610
1600	0,8665	0,5296	0,3877	0,3723
1700	0,9162	0,5780	0,4424	0,3824
1800	0,9635	0,6265	0,5005	0,3915
1900	1,009	0,6752	0,5619	0,3998
2000	1,0525	0,7240	0,6265	0,4072
2100	1,094	0,7730	0,6948	0,4140
2200	1,134	0,8220	0,7662	0,4203
2300	1,173	0,8711	0,8411	0,4260
2400	1,210	0,9203	0,9192	0,4314
2500	1,246	0,9696	1,0008	0,4363
2600	1,280	1,0189	1,0856	0,4408
2700	1,314	1,0683	1,1738	0,44505
2800	1,346	1,1177	1,2654	0,4490
2900	1,3775	1,1672	1,3603	0,4527
3000	1,408	1,2166	1,4585	0,4562

* $(M_0)_{T \leq 1600} \cong 0,0007T - 0,20$.** $M_1 = \frac{(T-298,2)^2}{2T}$.*** $M_2 = \frac{T^2}{6} + \frac{298,2^2}{3T} - \frac{298,2^2}{2} = \frac{T^2}{6} + \frac{8835400}{T} - 44450$.**** $M_{-2} = \frac{(T-298,2)^2}{2 \cdot 298,2^2 \cdot T^2} = \frac{(T-298,2)^2}{177800 \cdot T^2}$.

откладывая на оси абсцисс $1/T$, а по оси ординат $(\Delta Z^0/T) + M_0 \Delta a + \dots$. Тогда в соответствии с уравнением (XIII, 81) наклон прямой определит величину ΔH_{298} , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, — величину ΔS_{298}^0 . Таким образом, если ставится задача найти величины ΔH_{298} и ΔZ_{298}^0 , то более целесообразным следует считать не ранее рассмотренный способ одновременного определения ΔH_0 и I (стр. 425), а только что рассмотренный способ.

При $a = \Delta C_P = 0$ уравнение (XIII, 81) совпадает с (XIII, 75), а при $a = \Delta C_P = \Delta a$ — с уравнением (XIII, 77).

Пример 23. Пользуясь приближенным методом расчета равновесия, найти ΔZ^0 при $T = 700, 1100$ и 1500 для реакции



и сопоставить результаты вычисления с точными значениями и с данными, полученными при решении примера 7, стр. 426.

Решение. По табл. 1 (стр. 43) для рассматриваемой реакции $\Delta H_{298} = 49\,271$; по табл. 24 (стр. 460) и 25 (стр. 463) $\Delta S_{298}^0 = 51,33$. Тогда по уравнению (XIII, 75) (первое приближение)

$$\Delta Z^0 = 49\,271 - 51,33 T.$$

Второе приближение: $(\Delta C_P)_{298} = 11,288$ (см. пример 7) и в соответствии с уравнением (XIII, 74)

$$\Delta Z^0 = 49\,271 - 51,33 T - 11,225 TM_0.$$

Третье приближение: в соответствии с уравнением $\Delta C_P = \varphi(T)$ (пример 7)

$$(\Delta C_P)_{900} = 11,225; (\Delta C_P)_{600} = 7,031 \text{ и } (\Delta C_P)_{1200} = 0,892.$$

Пользуясь найденными значениями $(\Delta C_P)_T$, по уравнениям (XIII, 79) вычисляем средние $\overline{\Delta C_P}$:

$$(\overline{\Delta C_P})_{900 \div 600} = 9,128 \text{ и } (\overline{\Delta C_P})_{600 \div 1200} = 3,962.$$

Затем по уравнению (XIII, 80) последовательно находим: $a_1 = (\overline{\Delta C_P})_1 = 11,225$, $a_3 = (\overline{\Delta C_P})_3 = 9,128$; $a_2 = (\overline{\Delta C_P})_2 = 10,176$; $a_5 = (\overline{\Delta C_P})_5 = 6,545$ и $a_4 = (\overline{\Delta C_P})_4 = 7,837$.

Подставляя в уравнение (XIII, 74) значения a_i , вычисляем $\Delta Z^0 = \varphi(T)$. Для увеличения точности результатов в качестве величин ΔZ_{1100}^0 и ΔZ_{1500}^0 берем среднее из значений, вычисленных соответственно по a_3 и a_4 , a_4 и a_5 .

Уравнение (XIII, 81) для рассматриваемого процесса примет вид

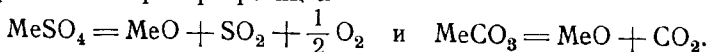
$$\Delta Z_T^0 = 49\,271 - 51,33 T - T(16,249 M_0 - 17,930 \cdot 10^{-3} M_1 + 4,276 \cdot 10^{-6} M_2).$$

Значения M_0 , M_1 и M_2 заимствуем из табл. 29. Результаты расчетов приведены ниже.

T	700	1100	1500
ΔZ^0			
I приближение . . .	13 340	— 719	—27 724
II приближение . . .	11 145	—14 309	—41 432
III приближение . . .	11 555	—12 572	—36 470
Метод Темкина и			
Шварцмана	11 460	—12 509	—37 361
Точный расчет . . .	11 437	—12 563	—36 869

Расчет равновесия однотипных реакций. Расчет энтропии по методу Киреева может быть применен для расчета равновесия однотипных реакций, т. е. реакций, в которых каждому компоненту одной реакции соответствует однотипный по структуре молекул и находящийся в одинаковом агрегатном состоянии компонент другой реакции. Так как неточность значений тепловых эффектов служит источником значительно больших ошибок, чем погрешность вычисленных значений энтропий, то при расчетах равновесия можно пользоваться величинами ΔS_a для данной группы соединений, не вводя поправок для различных подгрупп в пределах группы. Это позволяет значительно расширить круг рассчитываемых реакций. Так, вместо того чтобы пользоваться средними значениями ΔS_a отдельно для MeF, MeCl, MeBr и MeI, можно принять одно среднее значение ΔS_a для всех галогенидов MeX. Действительно, приняв для 38 соединений типа MeX $\Delta S_a = -58,37$ и вычислив по уравнению (XIII, 62) значения ΔS , найдем, что для 17 веществ, для которых известны значения ΔH_{298} и ΔZ_{298}^0 , расхождение между вычисленными и опытными стандартными изобарными потенциалами составляет в среднем менее 0,6 ккал.

Постоянство ΔS в однотипных реакциях может быть проиллюстрировано на примере реакций



Приняв для первой из них $\Delta S_{298} = 68,5$, найдем, что для девяти сульфидов эта величина колеблется в пределах ± 3 э. е. Для второй реакции при среднем значении $\Delta S_{298} = 12,3$ получим отклонение (для 12 изученных реакций) меньше ± 1 э. е.

При таком совпадении можно предсказывать отсутствующие значения ΔZ_{298}^0 и исправлять неточные значения ΔH_{298} , так как для любой реакции данного типа

$$298,2 \cdot \Delta S_{298} = \Delta H_{298} - \Delta Z_{298}^0 \approx \text{const.}$$

Неизменность ΔS_{298} для данной группы соединений соответствует правилу аддитивности энтропий Капустинского и Яцимирского.

Все сказанное справедливо не только при стандартной, но и при любых температурах. Из постоянства ΔS для всех однотипных реакций следует, что и $\partial \Delta Z^0 / \partial T$ для них равны. Это, в свою очередь, означает равенство коэффициентов при равных степенях для однотипных реакций, т. е. Δa , Δb и т. д. Поэтому и значения ΔC_p при одинаковой температуре должны быть равны и одинаково изменяться с температурой. Следовательно, при любых температурах

$$(\Delta Z_{II}^0 - \Delta Z_I^0)_{T_1} = (\Delta H_{II} - \Delta H_I)_{T_1} = (\Delta Z_{II}^0 - \Delta Z_I^0)_{T_2} = (\Delta H_{II} - \Delta H_I)_{T_2} = \dots,$$

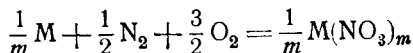
где индексы I и II отвечают двум реакциям одинакового типа, а T_1 и T_2 — любым двум температурам.

Зная зависимость $\Delta H = \varphi(T)$ или $\Delta Z^0 = \varphi(T)$ для одной реакции, можно по значению ΔH или ΔZ^0 при одной температуре найти эти зависимости для других однотипных реакций.

Для приближенного расчета величин ΔZ_T^0 (или ΔH_T) образования неорганических веществ автор рекомендует уравнение

$$\Delta Z_T^0 = A\Delta H_T + B, \quad (\text{XIII},83)$$

в котором A и B — постоянные для данной группы соединений при условии, что ΔZ_T^0 и ΔH_T сопоставляются в одготипных реакциях и отнесены к одному и тому же количеству простого вещества, общего для всех соединений. Так, для реакции



уравнение (XIII,83) при $t = 25$ имеет вид:

$$\Delta Z_{298}^0 = 0,981 \Delta H_{298} + 21,41. \quad (\text{XIII},84)$$

Средняя погрешность расчета по этому уравнению (XIII,84) меньше 0,7 ккал.

Правило Кобозева. Н. И. Кобозев * установил, что ΔS_{298}^0 для реакции можно приближенно считать пропорциональным изменению числа молей газообразных реагентов; коэффициент пропорциональности в среднем равен 23. Это правило соблюдается и при высоких температурах, причем

$$\frac{\Delta S_T^0}{\Delta n_{\text{газ.}}} = 4,9 + 7,0 \lg T. \quad (\text{XIII},85)$$

Приближенность уравнения (XIII,85) обусловлена допущением, что энтропия образования молекул зависит только от числа входящих в них атомов, так как

$$\frac{\Delta S^0}{\Delta n_{\text{газ}}} = \frac{\Delta S_a}{\sum n_{\text{эл.}}} = \frac{\Delta S_i}{\sum n_{\text{эл.}} - 1}.$$

Постоянство величины $\Delta S_{298}^0/\Delta n_{\text{газ.}}$ и ее численное значение совпадают с уравнением (VII,33) (для сопоставления необходимо пересчитать $\Delta S_{\text{н. т. к}}$ к стандартным условиям): можно считать, что возникает ли 1 моль газа вследствие испарения жидкости, т. е. в результате физического изменения, или же вследствие химического превращения, энтропия рассматриваемой системы изменяется примерно на одну и ту же величину.

* Кобозев Н. И., Журн. физ. хим., 22, 1002 (1948).

Глава XIV

РАВНОВЕСНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ

1. НАПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССА

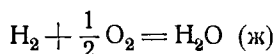
Принципиальная осуществимость процесса определяется знаком ΔZ : если при данных условиях $\Delta Z < 0$, то реакция возможна, если $\Delta Z > 0$ — реакция неосуществима; при $\Delta Z = 0$ система находится в равновесии (гл. V, раздел 1). Величина ΔZ (при $\Delta Z < 0$) позволяет установить, насколько изучаемая система отдалена от состояния равновесия.

Если при $\Delta Z \ll 0$ реакция не идет, то это указывает лишь на необходимость преодоления тормозящих реакцию препятствий (как правило, при низких температурах) и вывода системы из состояния ложного (заторможенного) равновесия.

Наличие энергетического барьера, препятствующего протеканию процесса, создает видимость химической инертности вещества, которая во многих случаях обуславливает существование соединений.

Таким образом, реакция может не протекать по причине близости к состоянию равновесия и вследствие торможения. Для того чтобы вызвать реакцию, необходимо в первом случае изменить условия ее протекания, а во втором — ее скорость.

Так, несмотря на то, что для реакции



$\Delta Z_{298} < 0$ при $t = 25$ и $P = 1$ образование воды не происходит. Но достаточно ввести соответствующий катализатор, чтобы процесс пошел с большой скоростью и практически до конца. В то же время действие катализатора не может изменить значений ΔZ , ΔZ^0 и K_a , так как эти величины зависят только от исходного и конечного состояний системы. Вот почему ошибочной была теория, которая за меру сродства принимала скорость реакции. (Строго говоря, положение о неизменяемости равновесия в присутствии катализатора относится к гетерогенному катализу, так как в гомогенной системе возможно изменение активности реагентов в присутствии других веществ, в частности катализатора, если его концентрация достаточно велика *).

* Из работ в этой области см., например, Шезингер Н. А., О смещении равновесия катализаторами, Саратов, 1932.

В загорженной системе реакция может быть возбуждена также нагреванием, действие которого подобно действию смазки, помогающей преодолеть трение. Поэтому следует отличать нагревание как импульс, необходимый для устранения торможения, от выделения теплоты в процессе. Так, термитная смесь может существовать сколь угодно долго, пока алюминий защищен от окисления, хотя местное нагревание вызывает энергично протекающую реакцию ($\Delta Z_{298} = -202\,600$)*.

Очевидно, без знания термодинамики нельзя указать, какая доля наблюдаемого эффекта в каждом отдельном случае обусловлена изменением скорости и какая — смещением равновесия.

Если при истинном равновесии существует связь между силой и ее действием, то при ложном равновесии такой связи нет. Поэтому при смещении ложного равновесия происходит необратимый процесс (например, взрыв), в то время как изменение истинного равновесия всегда может быть обратимым процессом. Напомним, что принцип Ле-Шателье приложим лишь к системам, находящимся в истинном равновесии.

Следовательно, неизменность системы во времени (с макроскопической точки зрения) является недостаточным условием для суждения о том, существует ли истинное равновесие в системе или нет.

Истинное равновесие при любых активностях (концентрациях) достигается как прямым, так и обратным течением реакции, поэтому, если данное состояние осуществляется тем или другим проведением реакции, то система находится в истинном термодинамическом равновесии** (см. рис. 158).

Из рис. 158 видно также, что формальное толкование условия осуществимости процесса может привести к ошибочным выводам. Действительно, вопреки тому, что $Z_a < Z_c$, переход из состояния c в состояние a исключен. То же можно сказать и об условии равновесия: любые два состояния системы, отвечающие какой-либо горизонтали на рис. 158 (например, точки a и e), характеризуют неравновесные состояния системы, несмотря на то, что изобарные потенциалы

* Вещество, разложение которого связано с уменьшением изобарного потенциала, может оказаться неустойчивым, а если одновременно с $\Delta Z \ll 0$ также $\Delta H \ll 0$ и $\Delta V \gg 0$ — даже взрывоопасным. В этих случаях распад протекает мгновенно (практически адиабатно), что приводит к интенсивному разогреванию и к огромному увеличению объема выделяющихся газов. К таким веществам относятся пироксилин, нитроглицерин, тетранитропентаэритрит (ТЭН), пикриновая кислота, аммонит и т. д. Поэтому начавшееся их разложение переходит во взрыв. Одно условие $\Delta Z \ll 0$ не может быть достаточным для заключения о взрывоопасности данного вещества, так как величины ΔH обычно столь невелики, что выделяющейся при разложении теплоты недостаточно для взрыва.

** Необходимо различать химическую обратимость от термодинамической. Первая означает лишь то, что реакция протекает одновременно в противоположных направлениях.

в них одинаковы. Подобные недоразумения исключаются, если исходить из условий $dZ_{P,T} < 0$ и $dZ_{P,T} = 0$, так как при переходе к бесконечно малым критериям миновать точку O нельзя.

Если изучаемые вещества могут реагировать в нескольких направлениях, например в двух, которым соответственно отвечают величины ΔZ_1 и ΔZ_2 (причем $\Delta Z_1 < \Delta Z_2$), то это еще не означает, что осуществить первую реакцию в любых условиях легче, чем вторую так как ΔZ_1 и ΔZ_2 являются различными функциями P и T . По мере увеличения разности значений ΔZ для возможных реакций это заключение будет терять свою силу. С другой стороны, при $\Delta Z < 0$ реакция не всегда идет в данном направлении. Может случиться, что переход исходных веществ в какие-либо другие продукты будет связан с еще большим уменьшением изобарного потенциала; иначе говоря, превращение продуктов первой реакции в продукты второй будет самопроизвольным. Поэтому, когда $\Delta Z < 0$, то система „защищена“ лишь от перехода в исходное состояние. Если, несмотря на рост изобарного потенциала, реакция все же происходит, значит наряду с ней протекает какая-либо другая или другие реакции; убыль изобарного потенциала перекрывает его увеличение для рассматриваемой реакции, вследствие чего суммарный процесс связан с уменьшением изобарного потенциала *.

При реакции, в данных условиях термодинамически невозможной, можно путем соответствующего подбора концентраций реагентов, не меняя P и T , создать иные условия, при которых реакция будет протекать в нужном направлении, хотя первоначально ΔZ имеет положительное значение.

Можно ли судить об осуществимости данной реакции по значению ΔZ^0 ? Этот вопрос представляет практический интерес, так как легче вычислить величину ΔZ^0 , чем ΔZ . Независимо от того, насколько условия реакции близки к стандартным, можно сделать следующие замечания.

1. Если величина ΔZ^0 при данной температуре имеет большое отрицательное значение и, в соответствии с уравнением $\Delta Z^0 = -RT \ln K_a$ (XIII, 8), константа равновесия очень велика, то реакция принци-

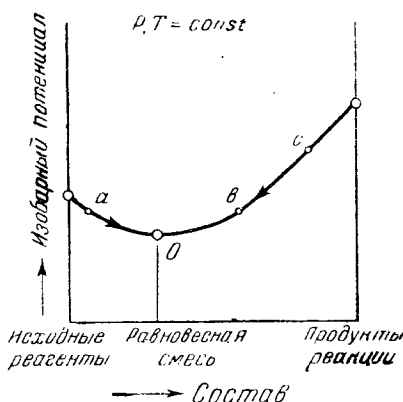


Рис. 158.5. Изменение изобарного потенциала по мере протекания процесса.

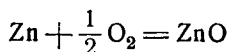
* О расчете сложных равновесий см. стр. 510.

пиально осуществима не только в стандартных, но и в любых условиях: чтобы изменить знак ΔZ , надо увеличить абсолютное значение первого члена правой части уравнения $\Delta Z = RT \ln \frac{a_R^r \cdot a_S^s \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \dots} - RT \ln K_a$ (XIII, 5)

на величину практически недостижимую.

Такой вывод справедлив, в частности, и для реакции образования соединений из простых веществ. Поэтому можно говорить о термодинамической устойчивости ($\Delta Z^0 \ll 0$) и неустойчивости ($\Delta Z^0 \gg 0$) вещества, т. е. о возможности образования его из простых веществ или о стремлении его к распаду. Например, можно считать синтез сахарозы из углерода, кислорода и водорода, для которого $\Delta Z_{298}^0 = -371\,000$, принципиально осуществимым.

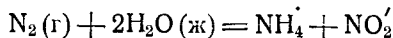
Другой пример: для реакции



$$\Delta Z_{298}^0 = -76\,050;$$

поэтому цинк легко окислялся бы даже при $P_{\text{O}_2} = 0,00001$. Золото, например, устойчивее, а магний менее устойчив, чем цинк; поэтому последний вытесняется магнием из растворов его солей. Действительно, для Au_2O_3 , $\Delta Z_{298}^0 = 19\,300$, а для MgO $\Delta Z_{298}^0 = -143\,840$.

2. При $\Delta Z^0 \gg 0$ реакция не будет протекать в заметной степени. Более того, при очень большом значении ΔZ^0 можно с уверенностью сказать, что нельзя создать условия, благоприятствующие протеканию реакции. Так, для процесса



$\Delta Z_{298}^0 = 85\,970$. Этому значению отвечает такая огромная величина f_{N_2} , что рассматриваемый процесс является практически неосуществимым.

3. Если численное значение ΔZ^0 невелико, то независимо от знака этой величины нельзя сделать каких-либо выводов о направлении процесса. Ясно лишь, что при соответствующих условиях реакция может быть проведена в желательном направлении; иными словами, существует возможность двухсторонних изменений в системе. Так, если для синтеза аммиака $\Delta Z_{298}^0 = 5780$ (при 400°C с помощью катализатора уже удается осуществить процесс), то можно говорить о термодинамической неустойчивости аммиака при атмосферном давлении и указанной температуре. Но для реакции синтеза аммиака $\Delta V < 0$ и, в соответствии с уравнением $(\partial \Delta Z / \partial P)_T = \Delta V$, вытекающим из уравнения $(\partial Z / \partial P)_T = V$ (V, 25), при высоких давлениях следует ожидать уменьшения ΔZ (а не ΔZ^0). Действительно, практическое осуществление синтеза аммиака связано с применением высоких давлений.

Другой пример: цинк и некоторые металлы при $P = 1$ вытесняют водород из кислот, при повышенных же давлениях реакция течет в обратном направлении.

4. При $\Delta Z^0 = 0$ исходные вещества должны для достижения равновесного состояния в системе претерпевать значительное превращение.

Выводы, которые могут быть сделаны на основании анализа значений ΔZ_{298}^0 , совпадают с большинством приведенных соображений для ΔZ^0 . Необходимо только помнить, что температура, при которой происходит подавляющее большинство химических процессов, значительно выше 25°C . Значения ΔZ_{298}^0 , приведенные в таблицах, показывают неустойчивость органических соединений, особенно углеводородов. Органические вещества термодинамически неустойчивы не только относительно простых веществ, т. е. углерода, водорода, кислорода и т. д., но и относительно конечных продуктов окисления CO_2 , H_2O и др., так как реакции окисления C в CO_2 и H_2 в H_2O связаны с убывлю изобарного потенциала больше, чем почти все величины ΔZ_{298}^0 .

Систематизация значений ΔZ_{298}^0 для углеводородов привела к ряду важных заключений. Так, было установлено, что неустойчивость изомеров по сравнению с нормальными углеводородами по мере повышения температуры становится более резко выраженной. Например, равновесная смесь пяти гексанов должна содержать при 298°K около 1,5% нормального гексана, а при 1000°K уже более 30%. Этим в известной мере объясняется преобладание нормальных углеводородов над их изомерами в естественном бензине и в других нефтяных продуктах. Об относительной устойчивости ряда газообразных углеводородов можно судить по приближенным данным, приведенным на рис. 159. (Линия нулевого стандартного изобарного потенциала, соответствующего углероду и водороду, отмечена на рисунке „C + H₂“).

Таким образом, величины, содержащиеся в таблицах стандартных изобарных потенциалов, могут служить отправным пунктом для решения многих задач, связанных с химическими равновесиями реакций в фактических условиях их протекания.

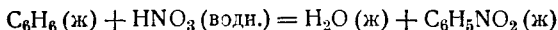
Когда абсолютное значение ΔZ^0 очень велико, то даже очень большая погрешность в этой величине не может повлиять на правильность суждения об осуществимости или неосуществимости процесса. При малых же значениях ΔZ^0 для правильного решения вопроса о возможности процесса достоверность ΔZ^0 приобретает большое значение. Однако если допустить, что все величины ΔZ^0 известны с одинаковой точностью, все же нельзя провести определенных границ для значения ΔZ^0 , вне которых можно было бы установить возможность или невозможность процесса в заданных условиях.*

Пример 1. С помощью значений стандартных изобарных потенциалов (табл. 19, стр. 430) оценить возможность получения анилина из бензола посредством: 1) нитрования с последующим восстановлением нитробензола (пренебречь величинами ΔZ_{298}^0 для конденсации бензола и перехода от раз-

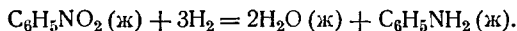
* Некоторые указывают на ориентировочную величину $\Delta Z^0 \leq 10\,000$ [А-3].

бавленной кислоты к крепкой); 2) хлорирования с последующим действием аммиака на хлорбензол; 3) непосредственного действия аммиака.

Решение. 1. Процесс связан с последовательным протеканием реакций:



и



Для первой из них, на основании данных табл. 19 (стр. 430), $\Delta Z_{298}^0 = -25\,000$, для второй $\Delta Z_{298}^0 = -111\,710$.

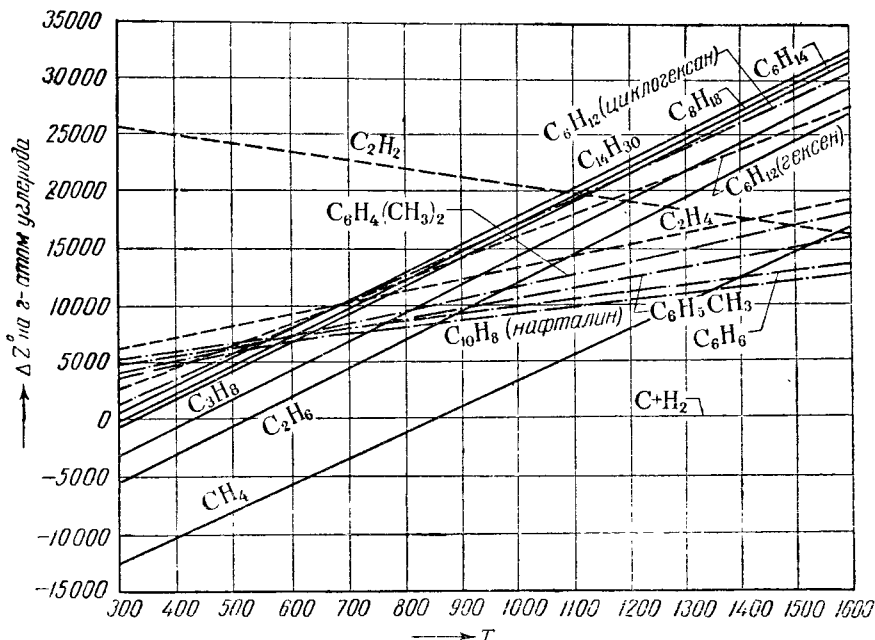
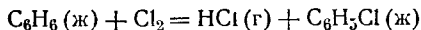
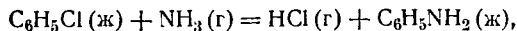


Рис. 159. Приближенные значения изменений стандартного изобарного потенциала образования некоторых углеводородов.
(См. пример 3.)

2. Процесс связан с последовательным протеканием реакций



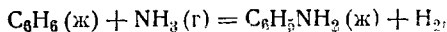
и



для которых находим соответственно

$$\Delta Z_{298}^0 = -24\,640 \text{ и } \Delta Z_{298}^0 = -9970.$$

3. Процесс сводится к реакции



для которой $\Delta Z_{298}^0 = 10\,930$.

Анализ результатов расчета показывает, что первые два способа связаны с убылью изобарного потенциала, даже если принять во внимание погрешность расчета, обусловленную указанными допущениями и возможной неточностью значений ΔZ_{298}^0 для анилина, хлорбензола и нитробензола. Вряд ли может значительно повлиять и то, что на практике в качестве восстановителя (первый способ) чаще всего применяют металлическое железо и разбавленную соляную кислоту.

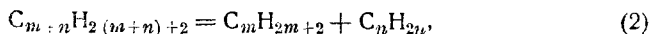
Для третьего процесса $\Delta Z_{298}^0 > 0$; следовательно, равновесие должно быть сдвинуто в сторону бензола и аммиака.

Действительно, первый и второй процессы находят широкое применение в промышленности, но последний осуществить не удалось.

Пример 2. При крекинге углеводородов ряда метана наибольшее значение имеют реакции



и



для расчета ΔZ^0 которых были предложены следующие приближенные уравнения:

$$\Delta Z^0 = 33\,400 - 500n - 27,9T - 1,0nT \quad (a)$$

и

$$\Delta Z^0 = 18\,700 - 500n - 26,9T - 1,0nT. \quad (б)$$

На основании анализа этих уравнений показать:

1. какой тип крекинга наиболее вероятен;
2. возможен ли крекинг гексана по уравнению (1) при 600°C ;
3. какими должны быть размеры молекулы, чтобы при 400°C распад по уравнению (1) был достаточно значительным;
4. для какой из этих реакций имеет большее значение размер молекулы;
5. изменяется ли вероятность распада углеводорода на две равные части по мере роста молекулы;
6. какой механизм расщепления по уравнению (2) наиболее вероятен;
7. справедливость следующего правила: при крекинге парафинов образуются две неравные молекулы, причем большая носит неопределенный характер, а меньшая — предельный.

Решение. 1. Термодинамическая наиболее вероятна не дегидрогенизация а крекинг по уравнению (2), так как при одинаковой температуре $\Delta Z_2^0 < \Delta Z_1^0$;

2. Подставляя в уравнение (a) $n = 6$ и $T = 873,2$, получаем $\Delta Z^0 = 800$; следовательно, при 600°C крекинг гексана на гексилен и водород становится возможным.

3. Подстановка в уравнение (a) $T = 673,2$ приводит к уравнению

$$\Delta Z^0 = 14\,620 - 1173n,$$

из которого следует, что при указанной температуре крекинг становится возможным лишь для углеводородов тяжелее $C_{13}H_{28}$.

4. Величина молекулы крекируемого углеводорода имеет большее значение при втором механизме процесса, так как в уравнении (б) члены, содержащие n , при любой температуре составляют большую долю ΔZ^0 , нежели в уравнении (a).

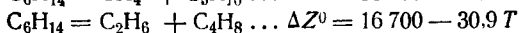
5. С увеличением длины цепи вероятность центрального расщепления молекулы увеличивается, так как с ростом n уменьшается ΔZ^0 , а поэтому растет константа соответствующего равновесия.

6. Общее количество вариантов распада по уравнению (2) равно $(m+n-2)$. Значение $m+n-1$, будучи максимально возможным (так как соответствует наибольшему молекулярному весу олефина, в то же

время, как видно из уравнения $\Delta Z^0 = \varphi(T)$, отвечает наименьшему из всех возможных значений ΔZ^0 . Поэтому наиболее вероятно крекинг парафинов по схеме



(очевидно, основным продуктом разложения высших парафинов является метан). Приводимые данные подтверждают эти выводы на примере гексана:



7. Справедливость указанного правила следует из рассмотрения решения предыдущих вопросов.

Пример 3. На основании анализа данных, приведенных на рис. 159 (стр. 486), ответить на следующие вопросы.

1. Какой углеводород наиболее устойчив?
2. Каким образом меняется устойчивость углеводородов с температурой?
3. Как можно объяснить тот факт, что при перегонке при $P=1$ и $t < 490$ было обнаружено значительное разложение $C_{14}H_{30}$?
4. Можно ли превратить бензол в ацетилен при $T=1000$?
5. В какую сторону должна протекать реакция $3C_2H_4 = C_6H_{12}$ (гексен) при $T=1000$? Найти уравнение $\Delta Z^0 = \varphi(T)$ и указать температуру, при которой целесообразно искать катализатор для этого процесса.
6. Какие углеводороды относительно более устойчивы при высоких температурах: парафиновые, олефиновые, нафтенновые или ароматические? Рассмотреть также влияние неопределенности на термодинамическую устойчивость алифатических соединений.

Решение. 1. Наиболее устойчив метан, так как для него линия $\Delta Z^0 = \varphi(T)$ при всех температурах (за исключением весьма высоких) лежит ниже прямых для прочих углеводородов.

2. Устойчивость всех углеводородов падает с температурой; более того, ни один углеводород при $T > 850$ не является термодинамически устойчивым относительно простых веществ. Исключение составляет ацетилен; хотя он и неустойчив относительно простых веществ (а при низких температурах и относительно углеводородов), однако его неустойчивость с температурой несильно понижается.

3. Так как для $C_{14}H_{30}$ значения ΔZ^0 при любых температурах не только больше изобарного потенциала простых веществ, но превышают ΔZ^0 для простейших парафинов, то эти углеводороды неустойчивы даже при обычных температурах.

4. Превращение невозможно, так как

$$\Delta Z_{1000}^0 = (3 \cdot 2 \cdot 20\,500 - 6 \cdot 10\,000) > 0.$$

5. Так как $\Delta Z_{1000}^0 = 6 \cdot 16\,200 - 3 \cdot 2 \cdot 13\,600 = 15\,600$, то при указанной температуре реакция стремится протекать в направлении распада гексилена, а не полимеризации этилена.

Составляем систему уравнений $\Delta Z^0 = a + bT$ (XIII, 15):

$$\Delta Z_{1000}^0 = 15\,600 = A + 1000B \quad \text{и} \quad \Delta Z_{500}^0 = -9000 = A + 500B,$$

откуда $A = -33\,600$ и $B = 49,2$. Следовательно, искомое уравнение имеет вид

$$\Delta Z^0 = -33\,600 + 49,2\,T$$

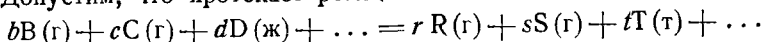
и ΔZ^0 становится отрицательным при $T < 680$, т. е. катализатор следует подбирать при $T < 680$.

6. Парафины и нафты более устойчивы при низких температурах, ароматические соединения и олефины (по отношению к первым) — при высоких. Этим соотношением определяется взаимопревращение указанных соединений при различных температурах.

Для решения второго вопроса сравним прямые (рис. 159) для C_2H_6 , C_2H_4 и C_2H_2 ; хотя влияние двойной и тройной связи для этих веществ более значительно, по качественной стороне те же самые соотношения должны существовать и между высшими гомологами. При низких температурах наиболее устойчив этан, но при $T \geq 1090$ он становится менее устойчивым, чем этилен, причем оба они неустойчивы по отношению к простым веществам. Ацетилен до $1420^\circ K$ является самым неустойчивым и лишь выше этой температуры более устойчив. В то же время ацетилен никогда не становится действительно устойчивым относительно простых веществ, так как в интервале температур, охватываемом рис. 159, для него $\Delta Z^0 > 0$, а при той температуре, при которой ΔZ^0 меняет свой знак, это значение может быть найдено экстраполяцией. Однако прежде чем ΔZ^0 станет отрицательным (чему отвечает температура $\approx 4000^\circ C$), двухатомный водород почти нацело диссоциирует на атомы.

2. РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

Допустим, что протекает реакция



Тогда константа равновесия в соответствии с уравнением (XIII, 6)

будет равна
$$K_a = \frac{a_T^t \cdot f_R^r \cdot f_S^s \dots}{a_D^d \cdot f_B^b \cdot f_C^c \dots}, \quad (XIV, 1)$$

Летучести газообразных компонентов, строго говоря, должны подсчитываться по уравнению $RT \ln f_i = RT \ln P + RT \ln N_i + \int_{P_0}^P (\bar{V}_i - V_{ид.}) dP$ (VIII, 9), но данные по зависимости $\bar{V}_i = \varphi(P, T, N)$

чрезвычайно скудны. Однако без большой погрешности можно пользоваться правилом летучести $f_i = f_i^0 N_i$ (VIII, 36), которое в большинстве случаев справедливо до достаточно высоких давлений. Условимся в дальнейшем вычислять f_i по уравнению (VIII, 36) или в соответствии с уравнением $\gamma = f/P$ (VI, 34) по уравнению

$$f_i = P \cdot \gamma_i \cdot N_i, \quad (XIV, 2)$$

т. е. будем считать газовую фазу идеальным раствором (гл. VIII, раздел 4). В связи с этим уравнению (XIV, 1) можно придать следующий вид:

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{a_T^t \dots N_R^r \cdot N_S^s \dots \gamma_R^r \cdot \gamma_S^s \dots}{a_D^d \dots N_B^b \cdot N_C^c \dots \gamma_B^b \cdot \gamma_C^c \dots} P^{(r+s+\dots)-(b+c+\dots)} = \\ &= \frac{a_T^t \dots}{a_D^d \dots} K_N \cdot K_\gamma \cdot P^{\Delta n} = \\ &= \frac{a_T^t \dots}{a_D^d \dots} K_N \cdot K_\gamma \cdot \left(\frac{P}{n_B + n_C + \dots + n_R + n_S + \dots + n_{ид.}} \right)^{\Delta n}, \quad (XIV, 3) \end{aligned}$$

где

$$K_N = \frac{N_R^r \cdot N_S^s \dots}{N_B^b \cdot N_C^c \dots} \quad \text{и} \quad K_n = \frac{n_R^r \cdot n_S^s \dots}{n_B^b \cdot n_C^c \dots} = K_N \left(\sum n_i \right)^{\Delta n}; \quad (\text{XIV, 4})$$

$$K_\gamma = \frac{\gamma_R^r \cdot \gamma_S^s \dots}{\gamma_B^b \cdot \gamma_C^c \dots}; \quad (\text{XIV, 5})$$

$$\Delta n = (n_R + n_S + \dots) - (n_B + n_C + \dots);$$

$n_{\text{ин}}$ — число молей инертного газа.

Найдя тем или иным способом константу равновесия, (см. гл. XIII), можно по уравнению (XIV, 3) определить равновесный состав системы. Содержание каждого вещества при равновесии следует выразить через первоначально взятые число молей каждого вещества и число молей веществ, прореагировавших к моменту наступления равновесия. Путем подстановки этих величин в уравнение (XIV, 3) и его решения аналитическим или графическим путем находят равновесный состав реакционной смеси.

Реакции в газовой фазе

Если все реагенты газообразны, то уравнение (XIV, 3) переходит в

$$\begin{aligned} K_a = K_f &= \frac{f_R^r \cdot f_S^s \dots}{f_B^b \cdot f_C^c \dots} = K_N \cdot K_\gamma \cdot P^{\Delta n} = \\ &= K_n \cdot K_\gamma \left(\frac{P}{n_B + n_C + \dots + n_R + n_S + \dots + n_{\text{ин}}} \right)^{\Delta n}. \end{aligned} \quad (\text{XIV, 6})$$

Величина K_γ в общем случае зависит от температуры и давления. Это объясняется неодинаковой сжимаемостью газов при высоких давлениях, т. е. различными численными значениями величин γ_i в уравнении (XIV, 6). Так как при расчете f_i по уравнению (XIV, 2) предполагается, что газовая смесь является идеальным раствором, то K_γ от состава не зависит. При очень больших давлениях это допущение может привести к ошибкам, особенно для компонентов, концентрация которых невелика; ошибки при наличии полярных газов в смеси могут стать значительными.

Высокое давление. Для определения γ_i обычно пользуются графиком $\gamma = \varphi(\pi, \tau)$ (рис. 31, стр. 174). Расчет равновесия с использованием этого графика особенно важен в органической химии, где $P-V-T-N$ -данные очень скудны. Далее по уравнению (XIV, 5) вычисляют K_γ . Если равновесие рассчитывают в широком интервале P и T , то целесообразно построить график, который давал бы для данного равновесия значения $K_\gamma = \varphi(P, t)$. Пример такого графика дан на рис. 160, на котором приведены также летучесть компонентов смеси (характер изменения f_i с P показывает, что в данном примере K_γ с P уменьшается).

В некоторых случаях K_f может отличаться от единицы уже при давлении в несколько атмосфер и, наоборот, при значительных давлениях вследствие взаимной компенсации величин γ_i может приближаться к единице. Примером второго случая является реакция $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{г})$.

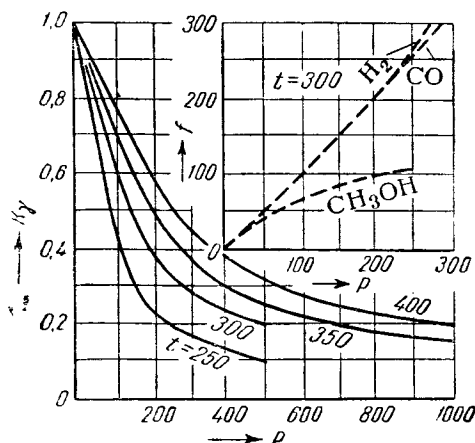


Рис. 160. Зависимость K_f для реакции $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$ от температуры и давления. В правом верхнем углу показана зависимость f_{H_2} , f_{CO} и $f_{\text{CH}_3\text{OH}}$ от P при $t = 300$.

Пример 4. Найти выход метанола при $t = 250$ и $P = 100$ по реакции $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$,

если исходная смесь состоит из 1 моля CO и 2 молей H_2 . Принять, что для этого процесса

$$\Delta Z^0 = -17560 + 41,17 T \lg T - 13,4 \cdot 10^{-3} T^2 - 59,24 T.$$

Решение. Из уравнения $\Delta Z^0 = \varphi(T)$ находим $\Delta Z_{523,2}^0 = 6345$ и по уравнению $\Delta Z^0 = -RT \ln K_a$ (XIII, 8) $\lg(K_a)_{523,2} = -2,6508$ и $(K_a)_{523,2} = 2,235 \cdot 10^{-3}$. [По опытам, проведенным при низких давлениях, было найдено, что $(K_P)_{523,2} = 2,32 \cdot 10^{-3}$.]

Для расчета выхода воспользуемся следующей схемой:

Реакция	$\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$
В исходной смеси (молей)	1 2 0
В равновесной смеси (молей)	$(1-x)$ $(2-2x)$ x
Всего в равновесной смеси (молей) .	$\underbrace{\hspace{10em}}_{3-2x}$

В соответствии с уравнением (XIV, 6)

$$K_a = K_f = \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}}}{f_{\text{CO}} \cdot f_{\text{H}_2}^2} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{H}_2}^2} K_f \left(\frac{P}{n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{CH}_3\text{OH}}} \right)^{1-3};$$

где

$$K_{\gamma} = \frac{\gamma_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\gamma_{\text{CO}} \cdot \gamma_{\text{H}_2}^2}.$$

По рис. 160 находим $K_{\gamma} = 0,44$. Следовательно

$$2,235 \cdot 10^{-3} = \frac{x}{(1-x)(2-2x)^2} \cdot 0,44 \left(\frac{100}{3-2x} \right)^{-2} \quad \text{или} \quad \frac{x(3-2x)^2}{4(1-x)^3} = 50,8,$$

откуда методом подбора получаем $x \approx 0,8$, что отвечает выходу метанола в $\frac{0,8 \cdot 100}{3 - 2 \cdot 0,8} = 57\%$.

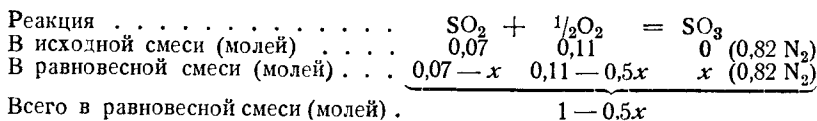
Ненадежность значений K_{γ} в данном случае не может служить источником значительных ошибок: если даже принять $K_{\gamma} = 0,5$, то это изменит результат примерно на 1% .

Низкое давление. При небольших давлениях и практически при любых температурах K_{γ} мало отличается от единицы, так как коэффициенты активности практически равны единице. Поэтому уравнение (XIV, 6) принимает вид

$$\begin{aligned} K_a = K_f = K_P &= \frac{P_R^r \cdot P_S^s \dots}{P_B^b \cdot P_C^c \dots} = K_N \cdot P^{\Delta n} = \\ &= K_n \left(\frac{P}{n_B + n_C + \dots + n_R + n_S + \dots n_{\text{ин.}}} \right)^{\Delta n}. \quad (\text{XIV, 7}) \end{aligned}$$

Пример 5. Константа равновесия реакции окисления SO_2 в SO_3 при $T = 650$ и $P = 1$ равна 629. Найти состав равновесной смеси, если смесь, поступающая на контактирование, состоит из 70% SO_2 , 11% O_2 и 82% N_2 .

Решение.



В соответствии с уравнением (XIV, 7)

$$K_P = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{n_{\text{SO}_3}}{n_{\text{SO}_2} \cdot n_{\text{O}_2}^{1/2}} \left(\frac{P}{n_{\text{SO}_2} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{SO}_3} + n_{\text{N}_2}} \right)^{1-1,5}$$

или

$$629 = \frac{x}{(0,07 - x)(0,11 - 0,5x)^{1/2}} \left(\frac{1}{1 - 0,5x} \right)^{-0,5} = \frac{x \sqrt{1 - 0,5x}}{(0,07 - x) \sqrt{0,11 - 0,5}},$$

откуда методом подбора находим $x = 0,0696$, т. е. в равновесной смеси будет

$$\begin{aligned} &\frac{0,0696}{1 - 0,5 \cdot 0,0696} \cdot 100 = 7,13\% \text{ SO}_3, \\ &\frac{0,07 - 0,0696}{1 - 0,5 \cdot 0,0696} \cdot 100 = 0,04\% \text{ SO}_2, \quad \frac{0,11 - 0,5 \cdot 0,0696}{1 - 0,5 \cdot 0,0696} \cdot 100 = 7,71\% \text{ O}_2 \\ &\quad \text{и } 85,12\% \text{ N}_2. \end{aligned}$$

Реакции в растворах

Так как активность каждого из реагентов является сложной функцией температуры и состава и связь между нею и указанными параметрами проста только в предельном случае, то расчет равновесия в растворах очень сложен; поэтому обычно вводят ряд упрощающих предположений.

Если раствор можно считать идеальным, то активности в соответствии с уравнением $a_i = N_i$ (VIII, 37) заменяются мольными долями или, вернее, отношением мольных долей при равновесии, так как в качестве стандартного состояния при каждой температуре принимается состояние чистой жидкости под общим давлением в 1 атм, а для твердых реагентов — состояние чистой переохлажденной жидкости при тех же условиях. Выбор стандартного состояния для твердых компонентов раствора обусловлен тем, что замена активности компонента раствора величиной, пропорциональной концентрации, справедлива, строго говоря, только для идеальных растворов, для которых соблюдается аддитивность энтальпии лишь при одинаковых агрегатных состояниях реагентов.

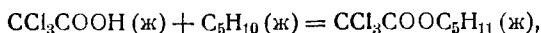
Таким образом, для идеальных растворов уравнение (XIV, 1) примет вид

$$K_a = K_N = \frac{N_R^r \cdot N_S^s \dots}{N_B^b \cdot N_C^c \dots} = \frac{c_R^r \cdot c_S^s \dots}{c_B^b \cdot c_C^c \dots} \left(\frac{V}{n_B + n_C + \dots + n_R + n_S + \dots} \right)^{\Delta n} = K_c \left(\frac{V}{\sum n_i} \right)^{\Delta n} \quad (\text{XIV, 8})$$

Подобно тому как при высоких давлениях K_P будет изменяться с P , так и K_N (K_c) в реальных растворах будет изменяться с концентрациями реагентов, т. е. K_N и K_c уже не будут истинными константами равновесия. Если выбранные стандартные состояния отличаются от принятых, то попрежнему можно пользоваться мольными долями, так как для компонентов идеального раствора при любых стандартных состояниях сохранится пропорциональность между a_i и N_i .

При расчете же равновесия в реальных растворах необходимо, чтобы активности и стандартные изобарные потенциалы были отнесены к одинаковым стандартным состояниям.

Пример 6. Ниже приведены результаты изучения реакции этерификации амлена трихлоруксусной кислотой



при $t = 100$.

Число молей амлена на моль кислоты в исходной смеси, a	2,15	4,12	4,48	6,63	6,80
Число молей образовавшегося эфира, x	0,762	0,814	0,820	0,838	0,839

1. Можно ли считать систему идеальным раствором?
2. Почему число молей образовавшегося эфира очень медленно растет с увеличением числа молей амилена?

Решение. 1. В соответствии с уравнением (XIV, 8)

$$K_a = K_N = \frac{N_{\text{CCl}_3\text{COOC}_3\text{H}_7}}{N_{\text{CCl}_3\text{COOH}} \cdot N_{\text{C}_3\text{H}_6}} = \frac{x \sum p_i}{(a-x)(b-x)}, \quad (a)$$

где b — первоначальное количество CCl_3COOH .

Подставляя в уравнение (a) значения a , x и $b = 1$, получим среднее по всем опытам значение $K_N \approx 5,86$. Практическая независимость константы равновесия, выраженной через мольные доли, от концентрации (среднее отклонение составляет $3,7\%$) позволяет считать систему идеальным раствором.

2. В уравнении (a) увеличение a вызывает увеличение $\sum p_i$ и поэтому x увеличивается очень медленно: более чем трехкратное увеличение a приводит к увеличению x всего на 10% .

Гетерогенные реакции

Равновесие твердая фаза — газ. В тех случаях, когда твердая фаза является раствором, константа равновесия выражается через активности, а для идеального раствора — через концентрации его компонентов. Если же твердая фаза представляет чистое вещество и давление в системе велико, то активность вычисляется с помощью уравнения $\ln a = V(P-1)/RT$ (VI, 38), а при низких давлениях может быть принята равной единице. Газообразные реагенты — в зависимости от давления — будут представлены в константе равновесия парциальными летучестями или давлениями. Поэтому, например, если диссоциация сульфидов, окислов, карбонатов и кристаллогидратов протекает при давлении, близком к атмосферному, то для расчетов константы равновесия можно пользоваться уравнением (XIV, 7), т. е.

$$K_a = K_f = K_P = P^n, \quad (\text{XIV, 9})$$

где n — число молей газообразного реагента (соответственно серы, кислорода, углекислоты и водяного пара). *

Опыт показывает, что конденсированные фазы, не улетучивающиеся и нерастворимые, не оказывают влияния на равновесие (если количество реагирующих твердых и жидких веществ ничтожно по сравнению с их наличной массой). Тогда их „действующую массу“ можно считать неизменной. Изменение массы конденсированных фаз, обусловленное израсходованием (или образованием) веществ по реакции, в отличие от газообразных реагентов, не влечет за собой изменения состава и, следовательно, не нарушает равновесия.

Хотя гетерогенные реакции протекают не в газовой фазе, как предполагали ранее, а на поверхности раздела фаз, однако это не

* Обширные исследования гетерогенных равновесий, в частности диссоциации сульфидов были осуществлены А. Ф. Капустинским и Я. И. Герасимовым с их сотрудниками.

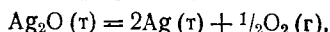
противоречит сделанным выводам, ибо термодинамика позволяет судить о результатах процесса независимо от его механизма.

При расчете равновесия в тонкодисперсной системе нужно учитывать поверхностную энергию реагентов и вычислять константу равновесия в соответствии с уравнением

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S + \sum \sigma d\omega.$$

Поэтому константа равновесия и тем самым выход вещества должны изменяться с изменением поверхности реагентов (подробнее см. стр. 508).

Пример 7. Рассчитать $(K_a)_{773}$ для процесса



если $V_{\text{Ag}}^T = 10,3$, $V_{\text{Ag}_2\text{O}}^T = 32,4$ и $(P_{\text{O}_2})_{773} = 388,3$.

Решение. Так как давление диссоциации Ag_2O очень велико, то летучесть кислорода значительно отличается от его давления, а активности серебра и окиси серебра от единицы. Расчет следует вести по уравнению (XIV, 1), которое в данном случае принимает вид

$$K_a = \frac{a_{\text{Ag}}^2 \cdot f_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{Ag}_2\text{O}}}.$$

С помощью уравнения (VI, 38) определяем $a_{\text{Ag}} = 1,065$ и $a_{\text{Ag}_2\text{O}} = 1,219$; по рис. 31 (стр. 174) $f_{\text{O}_2} = 446$.

Следовательно, $K_a = 19,6$ (в то время как $K_f = \sqrt{446} = 21,1$ и $K_p = \sqrt{P_{\text{O}_2}} = 19,7$).

Неожиданно хороший результат подсчета по уравнениям, которые в данном случае неприменимы, обусловлен взаимной компенсацией величин a_{Ag} и $a_{\text{Ag}_2\text{O}}$.

Пример 8. Для реакции $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$

$$\Delta Z_T^0 = 40\,692 - 13,19T \lg T + 6,25 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,58 \cdot 10^{-6}T^3 - 8,19T.$$

1) Найти выход CO при $T = 1200$ и $P = 1$; 2) определить возможность выделения углерода в водородном генераторе в период восстановления, если $t = 600$ и $P = 1$ и парциальные давления CO_2 и CO в исходном газе соответственно равны 0,048 и 0,378 атм, а в прореагировавшем газе 0,228 и 0,198 атм.

Решение. 1. С помощью приведенного в условии уравнения находим $\Delta Z_{1200}^0 = -9887$, т. е. в соответствии с уравнением (XIII, 8) $(K_p)_{1200} = 63,1$.

В данном случае $a_{\text{C}}, \gamma_{\text{CO}}, \gamma_{\text{CO}_2} = 1$, т. е. расчет равновесия следует производить по уравнению (XIV, 7). Поэтому

$$63,1 = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{(2x)^2}{1-x} \left(\frac{1}{1+x} \right)^{2-1} = \frac{4x^2}{1-x^2},$$

где x — число молей, прореагировавших к моменту наступления равновесия. Из этого уравнения находим $x = 0,97$, что отвечает выходу CO в

$$\frac{2 \cdot 0,97 \cdot 100}{1 + 0,97} = 98,5\%.$$

Следовательно, в равновесной смеси при $T = 1200$ должно содержаться 98,5% CO и 1,5% CO₂. Измерения различных исследователей дают в среднем около 2% CO₂.

2. Для процессе $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$, в соответствии с уравнением (XIII, 3)

$$\Delta Z = RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2} - RT \ln K_P,$$

где K_P — величина, обратная константе равновесия противоположной реакции. Последнюю находим на основании уравнения $\Delta Z^0 = \varphi(T)$; тогда получаем $\lg(K_P)_{873} = 1,01$. Поэтому

для исходной смеси

$$\Delta Z_{873} = 4,575 \cdot 873,2 \left(\lg \frac{0,048}{0,378^2} - 1,01 \right) = -6010;$$

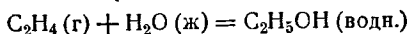
для прореагировавшего газа

$$\Delta Z_{873} = 4,575 \cdot 873,2 \left(\lg \frac{0,228}{0,198^2} - 1,01 \right) = -1000.$$

Результаты расчета показывают, что выделение углерода возможно как до, так и после реакции.

Равновесие жидкая фаза — газ. К тому случаю относятся все сказанное в предыдущем разделе. Необходимо лишь принимать во внимание возможность растворения газов в жидкой фазе, а также наличие фазового равновесия.

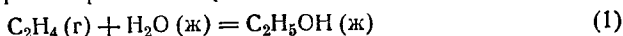
Пример 9. Найти состав равновесной жидкой фазы для реакции



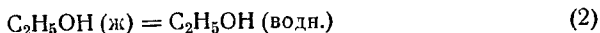
при $t = 250$ и $P = 100$. Принять в качестве стандартного состояния для $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ его состояние в растворе $M = 1$ (в этом растворе $P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \approx 4$ мм); теплоту растворения спирта в воде считать равной — 2500 кал/моль.

Решение. В данном случае будут иметь место три равновесия: фазовое равновесие и химические равновесия в жидкой и паровой фазах.

Представим, что рассматриваемый процесс идет в две стадии:



и



и рассчитаем ΔZ_{298}^0 процесса в целом.

Для первой реакции по данным табл. 19 (стр. 430) $\Delta Z_{298}^0 = -1470$.

Вторую реакцию представим протекающей следующим образом: спирт изотермически испаряется при равновесном давлении (I), полученные пары расширяются до парциального давления над раствором (II), после чего конденсируются в раствор (III). Так как ΔZ^0 не зависит от пути процесса, то

$$\Delta Z_2^0 = \Delta Z_I^0 + \Delta Z_{II}^0 + \Delta Z_{III}^0 = 0 + RT \ln \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^0} + 0.$$

По рис. 46 ($P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^0$)₂₉₈ = 57 мм.

Следовательно

$$(\Delta Z_2^0)_{298} = 4,575 \cdot 298 \lg \frac{4}{57} = -1570$$

и

$$\Delta Z_{298}^0 = -1470 + (-1570) = -3040,$$

откуда

$$\lg (K_a)_{298} = -\frac{3040}{4,575 \cdot 298} = 2,2298 \quad \text{и} \quad (K_a)_{298} = 170.$$

На основании данных, приведенных в табл. 1 (стр. 43),

$$(\Delta H_1)_{298} = (-66\,356) - [12\,498 - (-68\,317)] = -10\,537;$$

поэтому

$$\Delta H_{298} = (-10\,537) + (-2500) \approx -13\,040.$$

Считая в первом приближении $\Delta H = \text{const}$, получаем на основании уравнения (XIII, 12)

$$\lg \frac{(K_a)_{523}}{170} = \frac{-13\,040}{4,575} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{527} \right),$$

откуда

$$\lg (K_a)_{523} = -1,92575 \quad \text{и} \quad (K_a)_{523} = 0,012.$$

Для данного процесса

$$K_a = \frac{a_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{f_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Так как концентрация этанола мала, то принимаем $a_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ и $a_{\text{H}_2\text{O}} = N_{\text{H}_2\text{O}}$; тогда получим

$$K_a \approx \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{(f_{\text{C}_2\text{H}_4}^0 \cdot N_{\text{C}_2\text{H}_4}) N_{\text{H}_2\text{O}}^{\pi}}.$$

При $\pi = \frac{100}{50,8} = 1,97$ и $\tau = \frac{523}{283} = 1,85$ $\gamma_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,95$ (см. рис. 31, стр. 174),

т. е. $f_{\text{C}_2\text{H}_4}^0 = 95$; следовательно

$$0,012 = \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{95 \cdot N_{\text{H}_2\text{O}}^{\pi}}.$$

Ввиду плохой растворимости этилена можно считать, что жидкая фаза состоит из $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и H_2O . Поэтому

$$0,012 = \frac{55,55 \cdot N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{\pi}}{95(1 - N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{\pi})},$$

откуда $N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{\pi} \approx 0,02$.

Электрохимические реакции

Сочетание уравнений $\Delta Z = -n\mathfrak{F}E$ (XIII, 1) и $\Delta Z - \Delta Z^0 = RT \ln (a_R^r \cdot a_S^s \dots / a_B^b \cdot a_C^c \dots)$ (XIII, 3) дает

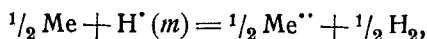
$$E = E^0 - \frac{RT}{n\mathfrak{F}} \ln \frac{a_R^r \cdot a_S^s \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \dots}, \quad (\text{XIV}, 10)$$

где в соответствии с уравнением (XIII, 6) величины

$$E^0 = \frac{RT}{n\mathfrak{F}} \ln K_a \quad \text{или} \quad \Delta Z^0 = -23\,062 \, nE^0 \quad (\text{XIV}, 11)$$

отвечают э. д. с. элемента, когда активность каждого из реагентов равна единице.

Так как электрохимический процесс, например



представляет результат двух электродных процессов, то и э. д. с. является разностью двух электродных потенциалов, равных соответственно

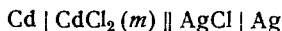
$$E_1 = E_1^0 - \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln a_{\text{Me}^{2+}} \quad \text{и} \quad E_2 = E_2^0 - \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{\sqrt{P_{\text{H}_2}}}{a_{\text{H}^+}}, \quad (\text{XIV}, 12)$$

где E_1^0 и E_2^0 — стандартные потенциалы соответствующих электродов.

Относя все электроды к водородному, стандартный потенциал которого принимают равным нулю, получаем стандартные электродные потенциалы ($P=1$, $t=25$)* (см. табл. 30). Согласно табл. 30 каждый вышестоящий элемент вытесняет из водного раствора ионы нижестоящего (при условии, что соответствующие активности равны единице).

Зная э. д. с., можно определить активность электролита. Для этого поступают по описанному в гл. XII принципу (стр. 388); для достижения большей точности экстраполяцию экспериментальной зависимости э. д. с. на бесконечно малое разведение производят не по концентрации, а в зависимости от $\sqrt{\mu}$, где μ — ионная сила раствора (см. стр. 401 сл.).

Пример 10. При $t = 25$ э. д. с. элемента

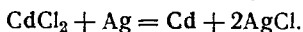


имеет следующие значения:

m . . .	0,0 ₃ 126	0,0 ₃ 1585	0,0 ₃ 1995	0,0 ₃ 5012	0,0 ₃ 631	0,0 ₂ 7943	0,001
E . . .	0,9523	0,9445	0,9365	0,9035	0,8954	0,8876	0,8801

Вычислить ΔZ_{298}^0 для реакции, протекающей в элементе, коэффициент активности CdCl_2 при $m = 0,0_{35}$ и стандартный потенциал кадмиевого электрода.

Решение. При работе элемента протекает реакция



В соответствии с уравнением (XIV, 10)

$$E = E^0 - \frac{RT}{n\mathfrak{F}} \ln \frac{a_{\text{Cd}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 \cdot a_{\text{Ag}}^2}{a_{\text{Cd}} a_{\text{AgCl}}^2}$$

или

$$E = E^0 - \frac{0,05918}{2} \lg (\gamma m) (2\gamma m)^2.$$

* Стандартные изобарные потенциалы ионов вычисляются по уравнению (XIV, 11) на основании значений стандартных электродных потенциалов.

Таблица 30

Стандартные электродные потенциалы некоторых элементов и полуэлементов *

Электродная реакция	E_{298}^0 в	Электродная реакция	E_{298}^0 в
$\text{Li (т)} = \text{Li}' + \varepsilon$	-3,01	$\text{Ag (т)} + \text{Cl}' = \text{AgCl (т)} + \varepsilon$	0,222
$\text{K (т)} = \text{K}' + \varepsilon$	-2,924	$\text{Hg (ж)} + \text{Cl}' = \text{HgCl (т)} + \varepsilon$	0,268
$\text{Ca (т)} = \text{Ca}'' + 2\varepsilon$	-2,84	$\text{Cu (т)} = \text{Cu}'' + 2\varepsilon$	0,34
$\text{Na (т)} = \text{Na}' + \varepsilon$	-2,713	$4(\text{OH})' = \text{O}_2 (\text{г}) +$	
$\text{Na (Hg)} + \text{Cl}' (\text{нас. NaCl}) =$		$+ 2\text{H}_2\text{O (ж)} + 4\varepsilon$	0,401
$= \text{NaCl (т)} + \varepsilon$	-1,8378	$\text{J}' = \frac{1}{2} \text{J}_2 (\text{т}) + \varepsilon$	0,536
$\text{H}_2 (\text{г}) + 2 (\text{OH})' =$		$2\text{Hg (ж)} + \text{SO}_4'' =$	
$= 2\text{H}_2\text{O (ж)} + 2\varepsilon$	-0,8295	$= \text{Hg}_2\text{SO}_4 (\text{т}) + 2\varepsilon$	0,615
$\text{Zn (т)} = \text{Zn}'' + 2\varepsilon$	-0,763	$\text{Ag (т)} + \text{BrO}_3'' =$	
$\text{Cr (т)} = \text{Cr}'' + 2\varepsilon$	-0,557	$= \text{AgBrO}_3 (\text{т}) + \varepsilon$	0,680
$\text{Fe (т)} = \text{Fe}'' + 2\varepsilon$	-0,44	$\text{Fe}'' = \text{Fe}''' + \varepsilon$	0,7477
$\text{Cd (т)} = \text{Cd}'' + 2\varepsilon$	-0,402	$\text{Ag (т)} = \text{Ag}' + \varepsilon$	0,799
$\text{Cr}'' = \text{Cr}''' + \varepsilon$	-0,400	$\text{Hg (ж)} = \frac{1}{2} \text{Hg}_2'' + \varepsilon$	0,798
$\text{Tl (т)} = \text{Tl}' + \varepsilon$	-0,335	$\frac{1}{2} \text{Hg}_2'' = \text{Hg}'' + \varepsilon$	0,9011
$\text{Pb (Hg)} + 2\text{Cl}' =$		$\text{Br}' = \frac{1}{2} \text{Br}_2 (\text{ж}) + \varepsilon$	1,066
$= \text{PbCl}_2 (\text{т}) + 2\varepsilon$	-0,2623	$\frac{1}{2} \text{J}_2 (\text{т}) + 3\text{H}_2\text{O (ж)} = \text{JO}_3' +$	
$\text{Ni (т)} = \text{Ni}'' + 2\varepsilon$	-0,23	$+ 6\text{H}^+ + 5\varepsilon$	1,197
$\text{Ag (т)} + \text{J}' = \text{AgJ (т)} + \varepsilon$	-0,151	$2\text{H}_2\text{O (ж)} = \text{O}_2 (\text{г}) + 4\text{H}^+ + 4\varepsilon$	1,2256
$\text{Sn (т)} = \text{Sn}'' + 2\varepsilon$	-0,140	$\text{Cl}' = \frac{1}{2} \text{Cl}_2 (\text{г}) + \varepsilon$	1,358
$\text{Pb (т)} = \text{Pb}'' + 2\varepsilon$	-0,126	$\frac{1}{2} \text{Br}_2 (\text{ж}) + 3\text{H}_2\text{O (ж)} =$	
$\frac{1}{2} \text{H}_2 (\text{г}) = \text{H}' + \varepsilon$	0	$= \text{BrO}_3' + 6\text{H}^+ + 5\varepsilon$	1,491
$\text{Ag (т)} + \text{Br}' = \text{AgBr (т)} + \varepsilon$	0,071	$\text{Co}'' = \text{Co}''' + \varepsilon$	1,817
$\text{Cu (т)} + \text{Cl}' = \text{CuCl (т)} + \varepsilon$	0,1287	$\text{F}' = \frac{1}{2} \text{F}_2 (\text{г}) + \varepsilon$	1,9
$\text{Hg (ж)} + \text{Br}' = \text{HgBr (т)} + \varepsilon$	0,1385		
$\text{Sn}'' = \text{Sn}''' + 2\varepsilon$	0,15		

* Полную таблицу см. Усп. хим., 20, 246 (1951).

Приняв $\gamma = 1$ и заменив E^0 на $E_{\text{усл.}}^0$, вычисляем $E_{\text{усл.}}^0$, и, построив график в координатах $E_{\text{усл.}}^0 = \varphi(\sqrt{\mu})$ при $\mu = 0$ ($m = 0$), найдем $E_{\text{усл.}}^0 = E^0$.

По графику $E^0 = 0,6215$ в, откуда в соответствии с уравнением (XIV, 11) $\Delta Z_{298}^0 = -28\,670$.

Подставляя в выражение для э. д. с. элемента значения E^0 , $m = 0,0005$ и $E_{m=0,0005} = 0,802$.

Стандартный потенциал кадмиевого электрода

$$E_{\text{Cd}}^0 = 0,222 - 0,6215 = -0,3995,$$

что отличается от наиболее достоверной величины (табл. 30) на 0,0025 в.

Пример 11. Стандартный потенциал электрода $\text{Ag}, \text{Ag}_2\text{O (т)}|\text{OH}'$ равен 0,344 в. Найти температуру, при которой будет происходить диссоциация Ag_2O на воздухе.

Решение. В данном случае

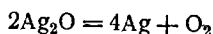
$$E = E^0 + \frac{RT}{48} \ln P_{O_2}.$$

Так как для кислородного электрода $E^0 = 0,401$ (см. табл. 30), то

$$0,344 = 0,401 + \frac{0,05918}{4} \lg P_{O_2},$$

откуда $P_{O_2} = 1,41 \cdot 10^{-4}$.

Для реакции



$\Delta H_{298} = 14\,612$ (Приложение 1, стр. 562). Считая в первом приближении $\Delta C_P = 0$, в соответствии с уравнением (XIII, 11) получим

$$\lg (1,41 \cdot 10^{-4}) = -\frac{14\,612}{4,575 \cdot 298} + B, \text{ откуда } B = 6,86.$$

Искомую температуру находим из соотношения

$$\lg 0,21 = -\frac{14\,612}{4,575 \cdot T} + 6,86.$$

Получаем $T = 423,7$ или $150,5^\circ \text{C}$ (опытная величина $\sim 150^\circ \text{C}$).

3. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СТЕПЕНЬ ПОЛНОТЫ РЕАКЦИИ

Перепишем уравнение (XIV, 6) в виде

$$\frac{n_R^r \cdot n_S^s \dots}{n_B^b \cdot n_C^c \dots} = \frac{K_a}{K_f} \left(\frac{n_B + n_C + \dots + n_R + n_S + \dots + n_{\text{ин.}}}{P} \right)^{\Delta n}. \quad (\text{XIV, 13})$$

Рассмотрим влияние температуры, давления, инертного газа, соотношения между реагентами и степени дисперсности на выход продуктов реакции. Очевидно, любое изменение условий, увеличивающее правую часть уравнения (XIV, 13), увеличит и степень полноты реакции.

Температура

Повышение температуры увеличивает выход продуктов эндотермических реакций. Чем больше ΔH , тем скорее растет константа равновесия с температурой, а тем самым и выход продуктов реакции. Если же реакция сопровождается выделением теплоты, то действие нагревания будет отрицательным. Поэтому в соответствии с *принципом подвижного равновесия Вант-Гоффа*, являющимся частным случаем принципа смещения равновесия, низкие температуры благоприятствуют экзотермическим реакциям (в частности, различным синтезам), а высокие — эндотермическим (в частности, диссоциации). При высоких давлениях состав равновесной смеси будет изменяться, что вызовет изменение K с температурой (см. рис. 160, стр. 491).

В исследовательских работах равновесие изучается в условиях, практически совпадающих с изотермическими; производственные процессы являются промежуточными между изотермическими и адиабатными. К изотермическим приближаются реакции с малыми тепловыми эффектами и со сравнительно значительными тепловыми эффектами в условиях хорошего теплообмена.

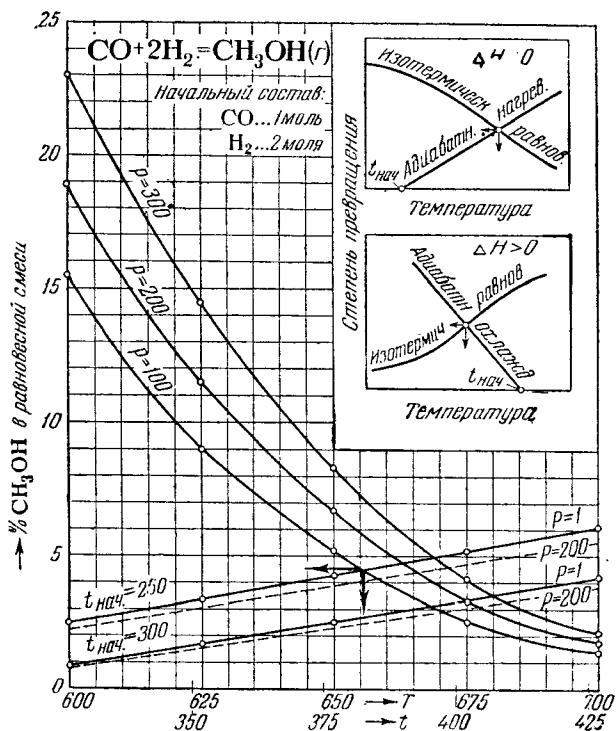


Рис. 161. Влияние температуры и давления на полноту реакции $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$.

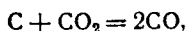
(См. пример 13.)

К адиабатным близки процессы, в которых тепловые эффекты велики и теплообмен затруднен (процессы горения, реакции в трубчатых аппаратах, в аппаратах с контактной массой и т. д.). В этом случае степень полноты реакции зависит от конечной температуры. Но значение последней, в свою очередь, определяется тепловым эффектом реакции. Поэтому, в отличие от изотермического процесса, расчет выхода здесь сводится к совместному решению уравнения (XIV, 13) и уравнения, связывающего степень полноты реакции со значением конечной температуры (т. е. уравнения теплового баланса).

Графическое решение заключается в нахождении точки пересечения кривых, отвечающих этим уравнениям * (см. схему на рис. 161).

Если процесс экзотермичен, то равновесный выход в адиабатном процессе значительно меньше, чем в изотермическом (синтез метанола, контактное получение SO_2 и т. д.). В подобных случаях иногда целесообразно проводить процесс в две стадии с промежуточным охлаждением; это позволяет попутно использовать теплоту для подогрева исходных веществ и осуществлять терморегулировку процесса.

Пример 12. На основании анализа приведенного в условии примера 8 (стр. 495) уравнения $\Delta Z^0 = \varphi(T)$ для реакции



ответить на следующие вопросы.

1. Чем характерен состав газовой смеси при температурах ниже 400 и выше 1000°C ?

2. Чем объяснить выделение сажи на стенках при охлаждении газов, проходящих через камеры или дымовые трубы?

3. Каким образом изменяется восстановительная способность газовой фазы с температурой?

4. Почему горящий уголь при интенсивном дутье дает большую температуру, чем при медленной подаче воздуха?

Решение. Решение вытекает из принципа Ле-Шателье и обусловлено эндотермичностью процесса восстановления CO_2 .

1. Ниже 400°C равновесная смесь почти изцело состоит из CO_2 . Действительно, по уравнению $\Delta Z^0 = \varphi(T)$ находим $\Delta Z_{673}^0 = 12720$, откуда $\lg(K_p)_{673} = -4,13$, что отвечает $\sim 0,8\%$ CO . При высоких температурах (выше 1000°C), как видно из решения примера 8, наоборот, в смеси почти нет CO_2 .

2. При охлаждении равновесие сдвигается влево; этим и объясняется выделение углерода на стенках аппаратуры. Поэтому, чтобы воспрепятствовать выделению углерода в водородном генераторе, надо повышать температуру (см. пример 8); выделения углерода следует избегать из-за увеличения расхода сырья и загрязнения водорода, а также возможного падения активности реакционной массы и возникновения или ускорения нежелательных реакций.

В условиях более высоких температур ΔZ увеличивается, но для каждой температуры $\Delta Z_{\text{исх.}} > \Delta Z_{\text{прод.}}$. При известных температурах ($\sim 700^\circ\text{C}$ для исходной смеси и 620°C для продуцируемого газа) система становится равновесной, а при более высоких температурах выделения углерода не должно наблюдаться.

Следовательно, процесс нужно вести при $t > 700$. Кроме того, необходимо нагревать водяной газ перед впуском его в реакционную камеру (чтобы предупредить соприкосновение холодного газа с реакционной массой).

3. Восстановительная способность с ростом температуры увеличивается, так как равновесие сдвигается в сторону окис углерода.

* Подобным путем вычисляется величина, важная для подбора материала и для выяснения возможности превращения теплоты в работу, — *теоретическая температура горения*, которая достигается при полном и адиабатном сгорании газообразного топлива. В большинстве случаев она колеблется в узких пределах ($2000\text{—}2400^\circ\text{C}$). Фактическая неадиабатность горения приводит к расхождению между опытными и вычисленными величинами; однако оно, как правило, не превышает 100°C . При точных расчетах следует учитывать диссоциацию продуктов горения и пользоваться зависимостями $C_p = \varphi(T)$, найденными по спектроскопическим данным (см. гл. XV).

4. При интенсивном дуте образующаяся при окислении угля углекислота не успевает восстановиться до СО, т. е. эндотермическая реакция, адиабатное течение которой вызывает понижение температуры, не происходит.

Пример 13. С помощью данных, приведенных в примере 4 (стр. 491), найти выход метанола из стехиометрической смеси СО и Н₂ в условиях полной тепловой изоляции конвертора, если газ поступает при $t = 250$ и $P = 100$. Зависимости теплоемкости реагентов от температуры выражаются следующими уравнениями:

$$(C_P)_{\text{CO}} = 6,60 + 1,20 \cdot 10^{-3} T, (C_P)_{\text{H}_2} = 6,62 + 0,81 \cdot 10^{-3} T \text{ и } (C_P)_{\text{CH}_3\text{OH}} = 2,0 + 30 \cdot 10^{-3} T.$$

Решение. Принимая энтальпию исходной газовой смеси при $t = 250$ за нуль, составляем уравнение теплового баланса:

$$-23050x + (1-x) \int_{523,2}^T (6,60 + 1,20 \cdot 10^{-3} T) dT + \\ + (2-2x) \int_{523,2}^T (6,62 + 0,81 \cdot 10^{-3} T) dT + x \int_{523,2}^T (2,0 + 30 \cdot 10^{-3} T) dT = 0,$$

где x — число молей CH_3OH в равновесной смеси;

— 23 230 — тепловой эффект реакции при $t = 250$.

Из этого уравнения находим

$$x = \frac{-1,41 \cdot 10^{-3} T^2 - 19,96 T + 10\,829}{13,59 \cdot 10^{-3} T^2 - 17,96 T - 17\,573}. \quad (a)$$

С другой стороны, в соответствии с решением примера 4

$$\frac{x(3-2x)^2}{4(1-x)^3} = \frac{K_a}{K_T} 100^2. \quad (б)$$

Задаваясь различными значениями T , из уравнений (а) и (б) вычисляем x [для вычисления K_a пользуемся уравнением $\Delta Z^0 = \varphi(T)$, приведенным в условии указанного примера; K_T определяем на основании рис. 31, стр. 174]. Пересчитывая x на равновесное содержание CH_3OH в %, получим:

Температура, °К	600	625	650	675	700
% CH_3OH					
по уравнению (а)	2,47	3,33	4,22	5,17	6,10
„ „ (б)	15,49	9,01	5,20	2,53	1,39

Эти данные наносим на график (рис. 161); пересечение построенных кривых дает искомый результат: 4,5% CH_3OH и 383° С (конечная температура процесса). Таким образом, адиабатность процесса приводит к уменьшению выхода более чем в 12 раз по сравнению с результатом изотермического проведения реакции (см. решение примера 4; стр. 492).

Аналогичный расчет может быть произведен для других условий. На рис. 161 приведены результаты вычисления для начальной температуры 300° С и для давлений в 200 и 300 атм. Пунктиром нанесены результаты приближенного расчета с учетом (в тепловом балансе) влияния давления на энтальпию реагентов (см. рис. 33, стр. 176). Изменение выхода метанола и температуры в зоне реакции обусловлено различным изменением H_i с P . При температурах, далеких от критических, влиянием давления можно пренебрегать.

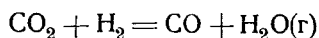
Если следует произвести расчет в условиях заданного теплообмена, то в зависимости (а) нужно учесть потери теплоты; тогда при неизменном положении кривых $x_{(б)} = \varphi(T)$ линии $x_{(а)} = \varphi(T)$ поднимаются; следовательно, температура в реакционной зоне уменьшается, а степень превращения увеличивается.

Давление

Характер влияния давления на равновесный выход в соответствии с уравнением (XIV, 13) определяется знаком разности числа молей газообразных реагентов Δn и зависимостью K_p от давления.

Если абсолютное значение величины Δn велико, то решающее значение имеет первый фактор; при $\Delta n > 0$ увеличение давления сказывается неблагоприятно, при $\Delta n < 0$ — повышение давления целесообразно. Так, при горении ацетилена в кислороде рекомендуется повышать давление газов, вступающих в реакцию, ввиду того, что реакция сопровождается уменьшением объема и сжатие подавляет возможность диссоциации продуктов сгорания. Другой пример: при крекинге увеличение давления приводит к уменьшению выхода газообразных продуктов, в том числе ненасыщенных углеводородов, соединяющихся с водородом. Если $\Delta n = 0$, то влияние давления на равновесие определяется только зависимостью K_p от давления, причем установить эту зависимость в общем виде не представляется возможным. Однако следует считать вполне определенным, что влияние давления на K_p является существенным только при высоких давлениях, когда различие в сжимаемости разных газов становится более значительным.

В случае, когда $\Delta n = 0$, получается противоречие принципу Ле-Шателье — давление смещает равновесие. Но это противоречие кажущееся, так как влияние давления определяется знаком изменения объема. При низких давлениях знаки ΔV и Δn совпадают, а при высоких давлениях $\Delta V \neq 0$ и $\Delta n = 0$ (с этой возможностью приходится считаться и в тех случаях, когда Δn по абсолютной величине невелико). Так, если для реакции



$$\text{при } T = 900 \quad (K_p)_{P=1} = \frac{\gamma_{\text{CO}} \cdot \gamma_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{CO}_2} \cdot \gamma_{\text{H}_2}} = \frac{1 \cdot 1}{1 \cdot 1} = 1,$$

$$\text{то } (K_p)_{P=500} = \frac{1,26 \cdot 0,76}{1,15 \cdot 1,12} = 0,74,$$

т. е. реакция смещается в сторону образования CO и $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ [смещение равновесия вправо за счет конденсации пара исключено, так как $(T_{\text{кр.}})_{\text{H}_2\text{O}} < 900$].

Влияние давления на равновесие можно проиллюстрировать также на примере синтеза аммиака и метанола, где $\Delta n < 0$ и где $K_p \neq 1$. Лишь до $P \approx 20$ можно считать, что для реакции синтеза метанола $K_p = \text{const}$, при высоких же давлениях эта величина начинает уменьшаться вследствие большой сжимаемости метанола и почти полного совпадения f_{CO} и f_{H_2} . Таким образом, увеличение выхода с давлением здесь обусловлено обоими факторами.

Аналогичное явление происходит при синтезе аммиака, где повышение выходов при высоких давлениях с уменьшением количества реагирующих веществ обусловлено большим уменьшением f_{NH_3} по сравнению с уменьшением f_{N_2} и f_{H_2} .

Этим обусловлено увеличение K_P с P ; отношение P_i/P для NH_3 увеличивается в большей степени, чем для N_2 и H_2 , т. е. содержание NH_3 в равновесной смеси возрастает быстрее, чем это соответствует уравнению (XIV, 7); получаемый по этому уравнению преуменьшенный выход NH_3 объясняется, повидимому, тем, что в отличие от молекул N_2 и H_2 молекулы NH_3 являются диполями, вследствие чего аммиак обладает большей сжимаемостью, чем азот и водород.

Влияние P на величину γ_i иногда приходится учитывать и при не очень значительных давлениях, особенно, если реакция протекает без изменения объема (например, реакции изомеризации). В этом случае изменение выхода может быть вызвано сравнительно небольшим изменением P .

Расчет такого равновесия следует проводить более тщательно, чем для случаев, когда $\Delta n \neq 0$ и когда путем незначительного изменения давления легко сдвинуть равновесие в желательном направлении и тем самым „исправить“ вычисления. Так, если в расчете синтеза этанола из C_2H_4 и H_2O (г) допущена ошибка в значении константы равновесия в 100%, то для восстановления результата достаточно изменить общее давление с 1 до 2 атм.

Влияние давления на скорость реакции, уменьшение размеров аппаратуры, улучшение теплопередачи и т. д. является фактором, имеющим огромное значение для промышленности.

В настоящее время можно говорить о методе высоких давлений. Применение высоких и сверхвысоких давлений привело к возникновению крупнейших отраслей химической промышленности, к созданию принципиально новых методов в химической технологии и к возможности использовать в качестве сырья многие газы, жидкие и твердые соединения, которые до этого времени не находили применения.

В современном органическом синтезе применение высоких давлений обусловлено тем, что многие реакции между органическими веществами протекают с уменьшением объема.

Ориентировочные пределы давлений, применяющихся в настоящее время в важнейших процессах основной химической промышленности, а также в технологии переработки твердого и жидкого топлива, приведены ниже:

Конверсия окиси углерода	до	20 атм
Газификация твердого топлива	»	20 „
Разделение коксового газа	»	25 „
Получение концентрированной азотной кислоты	»	50 „
Электролиз воды	»	200 „
Синтез мочевины	»	350 „
Гидрогенизация	»	700 „
Синтез метанола	»	700 „
Синтез аммиака	»	1000 „

Пример 14. Определить возможность получения алмаза из графита на основании следующих экспериментальных данных:

$$V_C^{\text{граф.}} = 5,30322 + 31,453 \cdot 10^{-6}T + 2,00190 \cdot 10^{-8}T^2 - 16,15 \cdot 10^{-6}P,$$

$$V_C^{\text{алм.}} = 3,41812 - 6,2146 \cdot 10^{-6}T + 2,32517 \cdot 10^{-8}T^2 + \\ + 14,958 \cdot 10^{-12}T^3 - 0,55 \cdot 10^{-6}P.$$

Принять, что для реакции

$$C_{(\text{граф.})} = C_{(\text{алм.})}$$

$$\Delta Z^0 = 541,77 + 1,17622 T \lg T - 2,21 \cdot 10^{-3} T^2 + (6700/T) - 2,43723 T.$$

Расчет произвести до температуры в 1400°K и до давления 20 000 атм.

Решение. Из последнего уравнения следует, что рост температуры не благоприятствует получению алмаза. Осуществление этого процесса возможно лишь при высоком давлении, так как, с одной стороны,

$$\left(\frac{\partial \Delta Z}{\partial P}\right)_T = \Delta V, \text{ а другой, — здесь } \Delta V < 0.$$

В то же время, ввиду того, что абсолютное значение ΔV крайне мало, для перемены знака ΔZ надо приложить очень высокое давление. Это подтверждается следующим расчетом:

$$\Delta V = -1,8851 - 37,6676 \cdot 10^{-6}T + \\ + 0,32327 \cdot 10^{-8}T^2 + 14,958 \cdot 10^{-12}T^3 + \\ + 15,6 \cdot 10^{-6}P$$

и

$$\left(\frac{\partial \Delta Z}{\partial P}\right)_T = \frac{\Delta V}{41,293} = -0,045660 - \\ - 0,91236 \cdot 10^{-6}T + 0,007830 \cdot 10^{-8}T^2 + \\ + 0,3623 \cdot 10^{-12}T^3 + 0,38 \cdot 10^{-6}P.$$

Интегрируя, получаем

$$\Delta Z_{P,T} = \Delta Z_{P=1,T} - (0,045660 + \\ + 0,91236 \cdot 10^{-6}T - 0,007830 \cdot 10^{-8}T^2 - \\ - 0,3623 \cdot 10^{-12}T^3) (P-1) + 0,19 \cdot 10^{-6}(P^2-1)$$

или, в сочетании с уравнением $\Delta Z^0 = \varphi(T)$,

$$\Delta Z = 541,82 + \frac{6700}{T} + 1,17622 T \lg T - 2,43723 T - 2,21 \cdot 10^{-3} T^2 - \\ - (0,045560 + 0,91236 \cdot 10^{-6} \cdot T - 0,7830 \cdot 10^{-10} T^2 - \\ - 0,3623 \cdot 10^{-12} T^3) P + 0,19 \cdot 10^{-6} P^2.$$

С помощью этого уравнения рассчитываем значения $\Delta Z = \varphi(P, T)$. Результаты расчета нанесены на рис. 162.

Учитывая ошибочность величины ΔZ^0 и значительность погрешности экстраполяции уравнений $\Delta Z = \varphi(T, P)$ и особенно $C_P = \varphi(T)$ на очень высокие давления, все-таки можно с уверенностью сказать, что при давлениях порядка 20 000 атм получение искусственного алмаза принципиально осуществимо. Чтобы добиться приемлемых скоростей, надо повысить температуру; это потребует увеличения давления до 25 000—30 000 атм.

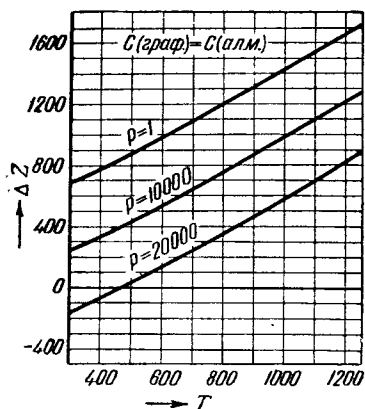


Рис. 162. Зависимость изменения изобарного потенциала реакции $C(\text{графит}) = C(\text{алмаз})$ от температуры и давления.

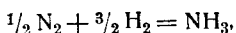
(См. пример 14.)

Инертный газ

Рассмотрим влияние инертного газа при $P = \text{const}$. Эффект разбавления подобен эффекту уменьшения общего давления, что также видно из указанного уравнения. Так, если в азото-водородно-аммиачной смеси, взятой при $P = 1000$, содержалось бы 10% инертного газа, то его действие было бы равнозначно снижению давления на 250 атм. Постепенное накопление инертных газов (Ar, CH₄ и др.) влечет за собой снижение выхода аммиака. Поэтому в системе регулярно проводится „продувка“ и добавление свежего газа.

Следовательно, для реакций, протекающих с уменьшением объема, разбавление инертным газом нежелательно; наоборот, при возрастании объема разбавление инертным газом увеличивает теоретическую полноту реакции.

Пример 15. На сколько изменится выход NH₃ по реакции



если при $t = 475$ и $P = 300$ $K_a = 0,00504$ и $K_f = 0,76$; исходная смесь содержит 18% N₂, 72% H₂ и 10% инертных газов, а при работе на стехиометрической смеси получается 31% NH₃.

Решение. В соответствии с уравнением (XIV, 6)

$$0,00504 = \frac{x}{(0,18 - 0,5x)^{1/2} (0,72 - 1,5x)^{3/2}} \cdot 0,76 \left(\frac{300}{1-x} \right)^{1-2}$$

или

$$\frac{x(1-x)}{(0,18 - 0,5x)^{1/2} (0,72 - 1,5x)^{3/2}} = 1,99,$$

откуда методом последовательного приближения находим $x = 0,20$ или $\frac{0,20}{1-0,20} \cdot 100 = 25\%$ NH₃. Следовательно, выход аммиака снижается почти на 20%.

Соотношение между реагентами

Для получения максимального выхода продуктов реакции нужна стехиометрическая смесь исходных веществ *. Для достижения максимальной степени превращения необходим избыток исходных веществ. Поэтому, если расход одного из них по технологическим или экономическим соображениям ограничен, то увеличение начальной концентрации других реагентов увеличивает число молей образующихся продуктов и тем самым степень полноты реакции. Следует также учитывать легкость удаления из полученной смеси непрореагировавшего избытка реагентов.

Увеличения степени превращения можно добиться, если выводить из реакционной зоны продукты реакции, связывая их в малодиссоциируемые,

* Это легко показать, исследовав на максимум уравнение (XIV, 13) относительно выхода продукта реакции. См., напр., [А-3].

трудно растворимые или нелетучие вещества. Подобный способ достаточно рационален, ввиду того, что отпадает необходимость в большом избытке реагента. Так, если при конверсии СО можно, не изменяя парциального давления поступающих в конвертор паров воды, тем или иным способом уменьшить концентрацию CO_2 , то P_{CO} также уменьшится и смесь обогатится водородом.

Наличие продуктов реакции в исходной смеси приводит к уменьшению количества веществ, образующихся в системе в процессе взаимодействия.

Пример 16. Какое количество CO_2 надо прибавить к водяному газу, чтобы воспрепятствовать выделению углерода, не изменяя температурного режима водородного генератора (см. пример 8, стр. 495).

Решение. Обозначая через x число молей CO_2 , прибавляемых к 1 молю водяного газа, в соответствии с уравнением (XIV, 7) и рис. 148 получим для $t = 600$

$$\frac{0,048 + x}{0,378^2} \left(\frac{1}{1+x} \right)^{1-2} \geq 10,28,$$

откуда $x \geq 0,778$.

Хотя с ростом температуры константа равновесия реакции $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ уменьшается и поэтому уменьшается дополнительный расход CO_2 (при $t = 650$ $x \geq 0,414$; наоборот, при $t = 500$ $x \geq 2,00$), однако требуемый избыток CO_2 очень велик. Поэтому целесообразнее повышать температуру, тем более что это благоприятствует трем из четырех основных реакций, протекающих при получении водорода железо-паровым способом: взаимодействию СО с FeO, H_2 с FeO и H_2 с Fe_3O_4 (см. рис. 148).

Отметим, что вместо избытка CO_2 можно было бы вводить избыток H_2O (г) или же применять для восстановления частично сгоревший водяной газ, так как этим путем также удастся уменьшить отношение $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$.

Изменение величины поверхности

Изменение степени дисперсности и компактности фаз, как показал В. А. Киреев (1951), может оказать существенное влияние на химическую активность вещества. Поэтому при расчете равновесия реакций, в которых участвуют мелкокристаллические, аморфные и стеклообразные вещества, необходимо учитывать дополнительное изменение изобарного потенциала $dZ_{\text{поверхн.}} = \Sigma d(\sigma_i w_i)$, и равновесие будет отвечать условию

$$dZ + dZ_{\text{поверхн.}} = 0,$$

где dZ — изменение изобарного потенциала без учета рассматриваемого фактора.

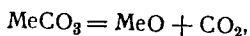
Так как поверхностное натяжение можно считать в ходе реакции постоянным (возможность его изменения при изменении размеров частиц исключаем), то изменение изобарного потенциала, вызванное изменением величины всех поверхностей раздела, будет равно

$$\Delta Z_{\text{поверхн.}} = \Sigma \sigma_i \Delta w_i = \Delta H_{\text{поверхн.}} - T \Delta S_{\text{поверхн.}} = RT \ln \frac{K_a}{K'_a}, \quad (\text{XIV, 14})$$

где $\Delta H_{\text{поверхн.}}$ и $\Delta S_{\text{поверхн.}}$ — изменения энтальпии и энтропии единицы поверхности, отнесенные к одному молю данной фазы (они могут быть найдены

посредством калориметрических определений), и K'_α — значение константы равновесия с учетом влияния поверхностной энергии.

Например, для реакции



протекающей в высокодисперсной системе

$$\Delta Z_{\text{поверхн.}} = RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P'_{\text{CO}_2}},$$

причем если измельчению подвергнуть карбонат, то давление диссоциации увеличится (так как $d\omega_{\text{MeCO}_3} < 0$ и $dZ_{\text{поверхн.}} > 0$); если же в дисперсном состоянии будет находиться MeO, то P'_{CO_2} будет меньше P_{CO_2} .

О величине подобных эффектов можно судить по следующим данным. При переходе из кристаллического состояния в стеклообразное изобарный потенциал возрастает: для SiO_2 — на 2700, для B_2O_3 — на 2600 кал/моль. Переход графита в аморфный углерод с плотностью 1,86 г/мл сопровождается поглощением 3640 кал/г-атом. Эти величины в соответствии с уравнением (XIV, 14) отвечают увеличению константы равновесия в десятки раз.

Величины $\Delta Z_{\text{поверхн.}}$ могут достичь значений, превышающих изменение изобарного потенциала при переходе из одной кристаллической модификации в другую. Различия в степени компактности и дисперсности являются одной из причин расхождения экспериментальных данных различных авторов.

В точных расчетах необходимо учитывать и различие между Z для крупнокристаллического состояния и для природных минералов, имеющих вследствие более компактной структуры меньшую абсолютную энтропию и большие энтропию и энергию образования. В ряде случаев приходится считаться и с тем, что различные формы минералов отличаются по свойствам; так, мел имеет менее компактную структуру, чем мрамор; последний, в свою очередь, в зависимости от плотности обладает различными свойствами (так, если бы 1 моль мрамора, плотность которого равна 2,714 г/мл, перешел в мрамор с плотностью 2,884 г/мл, то выделилось бы 141 кал теплоты); переход аморфного углерода с плотностью 2,07 г/мл в аморфный углерод с плотностью 1,86 г/мл сопровождается поглощением 1170 кал.

Наконец, необходимо принимать во внимание и условия возникновения кристаллов при данной их величине: чем больше искажается решетка в процессе формирования кристаллов, тем выше давление диссоциации.

Зависимость равновесных превращений от типа реакций

При одинаковых значениях ΔZ^0_T и одинаковых давлениях и соотношениях между реагентами равновесный выход зависит от соотношения числа молей исходных реагентов и продуктов реакции в стехиометрическом уравнении; чем больше будет разность в числе молей газообразных веществ Δl , тем больше будет количество полученного вещества.

На рис. 163 показана связь между выходом и K_P для следующих типов газовых реакций при стехиометрическом соотношении реагентов и $P = 1$.

$$1. 2B = R \dots \dots \dots K_P = \frac{x(2-x)}{P(2-2x)^2}$$

$$2. B + C = R \dots \dots \dots K_P = \frac{x(2-x)}{P(1-x)^2}$$

$$3. \frac{1}{2}B + \frac{1}{2}C = R \dots \dots \dots K_P = \frac{x}{0,5 - 0,5x}$$

$$\begin{aligned}
 4. \text{ B} + 2\text{C} &= \text{R} \dots\dots\dots K_P = \frac{x(3-2x)^2}{P^2(1-x)(2-2x)^2} \\
 5. \text{ B} + \text{C} &= \text{R} + \text{S} \dots\dots\dots K_P = \frac{x^2}{(1-x)^2} \\
 6. \text{ B} + \frac{1}{2}\text{C} &= \text{R} \dots\dots\dots K_P = \frac{x \sqrt{P(1,5-1,5x)}}{(1-x) \sqrt{0,5-0,5x}} \\
 7. \frac{1}{2}\text{B} + \frac{3}{2}\text{C} &= \text{R} \dots\dots\dots K_P = \frac{x(2-x)}{P(1,5-1,5x)^{1,5} \sqrt{0,5-0,5x}}
 \end{aligned}$$

Из рис. 163 видно, что нельзя судить о равновесном превращении только по величине ΔZ^0 или K_P . Здесь следует напомнить, что изменение давления по-разному влияет на выход, а при одинаковом знаке Δn (+ или —) — в различной степени смещает равновесие.

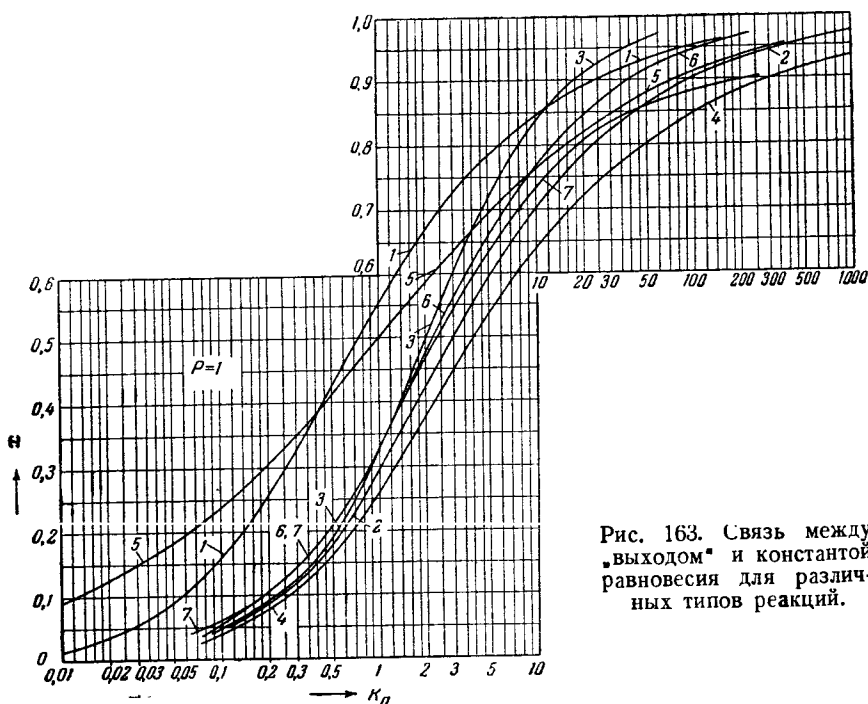


Рис. 163. Связь между «выходом» и константой равновесия для различных типов реакций.

4. РАВНОВЕСИЕ СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

При расчете равновесных концентраций всегда следует принимать во внимание возможность побочных реакций, что может вызвать смещение равновесия и тем самым изменить выход данного вещества. При этом могут возникать дополнительные осложнения. Так, например, если в синтезе NH_3 или SO_3 температура влияет только на одну

реакцию, то в синтезе CH_3OH она влияет и на побочные реакции, интенсивность которых меняется с температурой.

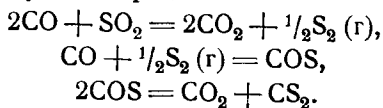
Поэтому можно решать вопрос о техническом осуществлении данного процесса, только учитывая побочные реакции (см. также стр. 483 и 521 и сл.).

Принцип расчета равновесия в сложных системах заключается в следующем.

Зная начальный состав системы, можно выразить равновесный состав ее и написать выражение константы равновесия для каждой из реакций. Активности всех веществ в момент равновесия должны удовлетворять всем уравнениям равновесия для любой реакции, возможной в системе. Другими словами, активность (практически — концентрация или парциальное давление) каждого реагента для всех происходящих в данной системе реакций должна быть одной и той же величиной*. Решая полученную систему уравнений относительно всех неизвестных величин (это обычно осуществляется методом последовательных приближений), определяем равновесный состав системы.

При расчете следует учитывать только независимые реакции. Их число равно числу всех веществ в системе за вычетом суммы разнородных атомов, из которых образованы реагенты. Поэтому число уравнений, подлежащих решению, уменьшается.

Расчет можно упростить, сделав ряд допущений, которые не могут значительно повлиять на окончательный результат. Например, можно пренебречь всеми реакциями, для которых величины K_a или очень велики или очень малы; в первом случае исключаемые реакции идут практически до конца, а во втором — они почти не идут вовсе. Так, при восстановлении сернистого ангидрида воздушно-генераторным газом возможны следующие процессы:



Однако в интервале температур 350—1000°C сероуглерод в системе присутствует в весьма незначительных количествах (его парциальное давление при $P=1$ колеблется от $3 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ атм); следовательно, последнюю реакцию в расчет можно не принимать.

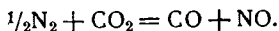
Возможны и другие пути упрощения. Так, при расчете процессов изомеризации равновесную смесь можно считать идеальным раствором.

В случае реакции, протекающей в несколько стадий, численное значение константы равновесия не может отвечать равновесному выходу конечных продуктов, так как она является соответствующим произведением численных значений констант равновесия промежуточных реакций. Если константы равновесия промежуточных, в частности двух, реакций несоизмеримы, то в зависимости от того, что больше, $(K_a)_1$ или

* В противном случае не было бы равновесия.

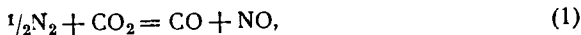
$(K_a)_2$, в равновесной смеси должны преобладать или полупродукты $[(K_a)_1 \gg (K_a)_2]$ или основные продукты $[(K_a)_2 \gg (K_a)_1]$. Тогда можно пренебречь соответствующей реакцией (реакциями). Следовательно, благоприятное значение константы равновесия суммарной реакции не всегда означает значительный выход интересующего нас продукта. Поэтому уравнение констант равновесия суммарной реакции только тогда полезно для расчета состава равновесной смеси, когда промежуточных продуктов в ней очень немного. Если же константы равновесия соизмеримы, то нельзя пренебрегать какой-либо реакцией, и в равновесной смеси могут оказаться продукты побочных и основной реакций. Для практической осуществимости процесса приобретает особое значение фактор скорости, так как с помощью избирательных катализаторов часто удается добиться такого соотношения между скоростями возможных реакций, которое обеспечивает желательный эффект. В этом случае рассчитывают на действительное равновесие, так как рассматривают только часть протекающих реакций. В такой системе, в конце концов, установится истинное равновесие, отвечающее равновесию всех мыслимых в ней процессов. Однако, ввиду ограниченности времени протекания реакции, в практических условиях можно учитывать только относительно быстро протекающие реакции.

Пример 17. Для получения связанного азота была предложена реакция



Если произвести расчет для $T \approx 3000 - 3500$ (температура вольтовой дуги), игнорируя возможность других реакций, выход окажется порядка 10%; между тем, опыт дает максимальный выход в 30%. Объяснить расхождение результатов и подтвердить расчетом экспериментальные данные.

Решение. Независимо от результатов опытной проверки, нельзя пренебрегать побочными реакциями: при столь высоких температурах наряду с процессом фиксации азота углекислотой должна происходить диссоциация NO и CO_2 (заторможенность равновесия при таких высоких температурах исключается). Поэтому необходимо рассмотреть одновременно три реакции:



Исходя из стехиометрической смеси N_2 и CO_2 и считая в момент равновесия $n_{\text{CO}} = x$, $n_{\text{NO}} = y$, $n_{\text{O}_2} = z$, получим равновесное содержание прочих компонентов

$$n_{\text{CO}_2} = 1 - x \quad \text{и} \quad n_{\text{N}_2} = 0,5 - 0,5y,$$

а общее число молей

$$\Sigma n_i = 1,5 + 0,5y + z.$$

Тогда при $P = 1$ в соответствии с уравнением (XIV, 7)

$$(K_P)_1 = \frac{P_{\text{NO}} \cdot P_{\text{CO}}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{CO}_2}} = \frac{x y}{(0,5 - 0,5y)^{1/2} (1 - x)} \left(\frac{1}{1,5 + 0,5y + z} \right)^{1/2}, \quad (\text{a})$$

$$(K_P)_2 = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{x z^{1/2}}{1 - x} \left(\frac{1}{1,5 + 0,5y + z} \right)^{1/2}, \quad (\text{б})$$

$$(K_P)_3 = \frac{P_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{NO}}} = \frac{(0,5 - 0,5y)^{1/2} \cdot z^{1/2}}{y}. \quad (\text{в})$$

Из трех рассматриваемых реакций независимы только две (5 молекул образовано из трех атомов); действительно, например, $(K_P)_1 = (K_P)_2 / (K_P)_3$. Значит, необходимо еще одно уравнение; найдем его, составив материальный баланс по кислороду:

$$1 \text{ (в 1 моле CO}_2\text{)} = 0,5x \text{ (в } x \text{ молях CO)} + 0,5y \text{ (в } y \text{ молях NO)} + \\ + z \text{ (в } z \text{ молях O}_2\text{)} + (1 - x) \text{ [в } (1 - x) \text{ молях CO}_2\text{]},$$

$z = 0,5x - 0,5y.$

Исключая из выражений (б) и (в) величину z , получаем

$$(K_P)_2 = \frac{x(0,5x - 0,5y)^{1/2}}{(1,5 + 0,5x)^{1/2} \cdot (1 - x)}, \quad (\text{б}')$$

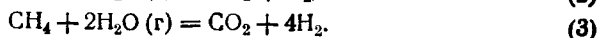
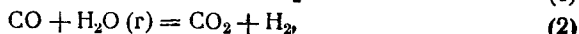
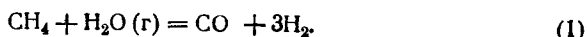
$$(K_P)_3 = \frac{(0,5 - 0,5y)^{1/2} \cdot (0,5x - 0,5y)^{1/2}}{y}. \quad (\text{в}')$$

Значения $(K_P)_2$ и $(K_P)_3$ находим по уравнениям $\Delta Z^0 = \varphi(T)$ для рассматриваемых реакций. Для отыскания x и y и тем самым нахождения равновесного состава задаемся вероятным значением y (или x). Подставляя его в уравнение (б'), вычисляем x ; затем x и y подставляем в уравнение (в'); получается величина, которая будет в той или иной степени отличаться от $(K_P)_3$, найденной по уравнению $\Delta Z^0 = \varphi(T)$. Нанеся эти результаты на график и повторяя подобный расчет несколько раз, получаем ряд точек, через которые проводим кривую. Затем интерполяцией определяем искомое значение y , отвечающее величине $(K_P)_3$ при данной температуре (рис. 164). Этот метод особенно удобен, когда необходимо определить равновесный состав для ряда температур. Можно было бы нанести значения x , найденные из уравнений (б') и (в'), против принятых значений y . Пересечение полученных таким образом кривых также дало бы искомый результат.

По расчету выход NO в равновесной смеси при $T = 3000$ составляет 1,4%, при $T = 3500$ — 3,5%, в то время как по опытным данным при $T = 3000$ —3500 выход NO равен 1,38—3,05%. Расчет без учета диссоциации дает соответственно 7,6 и 18,0%.

Пример 18. Рассчитать конверсию метана с водяным паром при: 1) $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:2$ и 2) $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:4$. Расчет произвести в интервале 500—1200°С ($P = 1$).

Решение. При конверсии CH_4 с H_2O в реакционной смеси будут присутствовать CH_4 , H_2O , CO , CO_2 и H_2 , так как одновременно протекают реакции



Из этих реакций независимыми будут только две, в качестве которых выбираем (1) и (2).

(Реакции $2\text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$, $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ и $\text{CO}_2 = \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ можно не рассматривать, так как для них константы равновесия становятся значительными лишь при очень высоких температурах.)

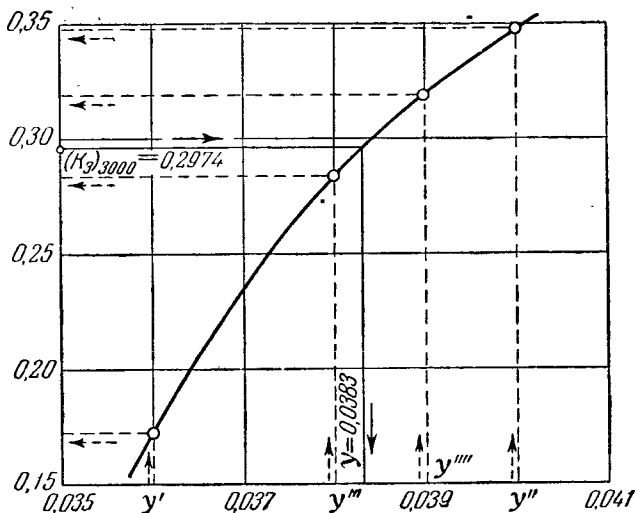


Рис. 164. Вычисление состава равновесной смеси методом последовательных приближений. (y' , y'' и т. д. — предполагаемое число молей NO в момент равновесия.) (См. пример 17.)

Обозначая через n_{CH_4} , $n_{\text{H}_2\text{O}}$, n_{CO} и т. д. число молей реагентов до начала реакции, через x — число молей CH_4 , прореагировавших по уравнению (1), и через y — число молей CO , прореагировавших по уравнению (2), получим

$$(K_P)_1 = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(n_{\text{CO}} + x + y)(n_{\text{H}_2} + 3x + y)^3}{(n_{\text{CH}_4} - x)(n_{\text{H}_2\text{O}} - x - y)} \left(\frac{1}{2n_i + 2x - y} \right)^2 \quad (a)$$

и

$$(K_P)_2 = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(n_{\text{CO}} + y)(n_{\text{H}_2} + 3x + y)}{(n_{\text{CO}} + x - y)(n_{\text{H}_2\text{O}} - x - y)} \quad (б)$$

Результаты расчета (конверсии чистого метана), произведенного по уравнениям (а) и (б), приведены на рис. 165 (сплошные линии),* из которого можно сделать следующие выводы.

1. По мере роста температуры конверсия метана протекает полнее. Это объясняется тем, что с ростом температуры эндотермическая реакция (1) сдвигается вправо.

* При построении этих и последующих рисунков был использован материал работ В. А. Каржавина и А. Г. Лейбуш. Хотя после выхода этих работ были опубликованы более точные термодинамические данные (использованные, в частности, при решении некоторых ранее приведенных примеров), однако результаты принципиально не изменяются.

2. Избыток водяного пара также благоприятствует конверсии и в то же время вызывает увеличение содержания углекислоты.

3. Если температура низка, а в конвертор подается большой избыток пара, то реакция протекает главным образом по уравнению (3) и лишь в незначительной степени по уравнению (1). Наоборот, при высоких температурах ($t > 1000$) и при небольшом избытке пара реакция протекает главным образом по уравнению (1).

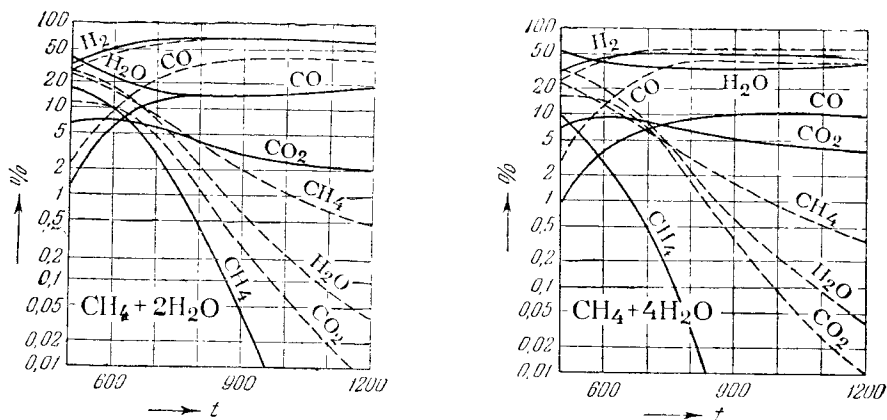


Рис. 165. Влияние температуры на равновесный состав газовой смеси при конверсии метана водяным паром.

Пунктирные линии — конверсия в присутствии углерода.
(См. пример 18.)

4. Полная конверсия может быть осуществлена лишь при очень большом избытке пара, так как, хотя при высоких температурах метан и разлагается почти нацело, но в газе содержится много окиси углерода, которую необходимо в дальнейшем также проконвертировать.

5. Для проведения практически полной конверсии необходимо иметь $t > 800$ при начальном соотношении $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$ и $t > 700$ при начальном соотношении $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4$. В заводских условиях рабочие температуры должны быть значительно выше и варьироваться в зависимости от объемных скоростей газа и активности катализаторов.

При промышленной конверсии метана рациональнее проводить процесс в две стадии: сначала — полностью конвертировать CH_4 до CO , а затем — при более низкой температуре ($\sim 500^\circ\text{C}$) — CO до CO_2 .

Предположим, что образующуюся на первой стадии CO можно проконвертировать во второй на 90%. Тогда содержание метана, непрореагировавшего на первой стадии и оставшегося после конденсации, водяного пара, удаления CO_2 и остатков CO , определится выражением

$$\frac{n'_{\text{CH}_4}}{n''_{\text{CH}_4} + n'_{\text{H}_2} + 0,9n'_{\text{CO}}} \cdot 100\%$$

Результаты подсчетов по этому уравнению приведены на рис. 166 (сплошные линии); они показывают, что высокотемпературную конверсию в производственных условиях надо вести при $800\text{--}1000^\circ\text{C}$.

До сих пор предполагалось, что процесс конверсии протекает гомогенно. Посмотрим, может ли процесс протекать гетерогенно, т. е. с выделением углерода; это связано со следующими реакциями:



и



Если возможна одна из этих реакций, то должны протекать и остальные, так как с уравнениями (4), (5) и (6) вводится только один новый компонент—

углерод. Поэтому для определения состава равновесной смеси в новых условиях необходимы всего три уравнения. В качестве нового уравнения в дополнение к (1) и (2) выбираем (4). Для этой реакции уравнение (XIII, 3) примет вид

$$\Delta Z_4 = 4,575 T \lg \frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4}} - 4,575 T \lg (K_P)_4. \quad (в)$$

Вопрос о возможности крекинга метана и, следовательно, о протекании реакций (5) и (6) сводится к вопросу о знаке ΔZ_4 . Эта величина при $P = \text{const}$ может быть различной в зависимости от T , P_{H_2} и P_{CH_4} .

Подставляя в уравнение (в) значения* ΔZ_4^0 и соответствующие значения P_{CH_4} и P_{H_2} , вычисляем ΔZ_4 . Расчет можно произвести следующим образом. При заданной степени разложения CH_4 определяем P_{CH_4}

Рис. 166. Влияние температуры и избытка водяного пара на количество непрореагировавшего метана, остающегося в равновесной смеси после конденсации водяного пара и удаления CO и CO_2 .

Пунктирные линии—конверсия в присутствии углерода. (См. пример 18.)

и P_{H_2} . Если обозначить количество CO_2 , образовавшейся по реакции (2), через z , то

$$(K_P)_2 = \frac{(n_{\text{CO}_2} - z)(n_{\text{H}_2\text{O}} - z)}{z(n_{\text{H}_2} - z)},$$

откуда

$$z = -[(K_P)_2 n_{\text{H}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}}] + \frac{\sqrt{[(K_P)_2 n_{\text{H}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}}]^2 - 4[(K_P)_2 - 1]n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}}{2[(K_P)_2 - 1]}.$$

* Точные значения ΔZ_4^0 можно заимствовать из условия примера 4, гл. XIII (стр. 421).

Подставляя в последнее уравнение значения $(K_p)_2$ и молярные доли CO , H_2O и CO_2 (соответствующие заданной степени разложения CH_4), найдем количество образовавшейся CO_2 , а следовательно и H_2 [по реакции (2)]. После этого определяем значения P_{H_2} и P_{CH_4} (общее давление принимается попрежнему равным 1 атм).

Результаты расчета приведены на рис. 167. Они показывают, что с уменьшением содержания пара и с понижением температуры уменьшается возможность выделения углерода. Выделение углерода становится невозможным еще до установления равновесия реакций (5) и (6). Действительно, из рис. 167 видно, что, например, при 600°C углерод не может выделяться после того,

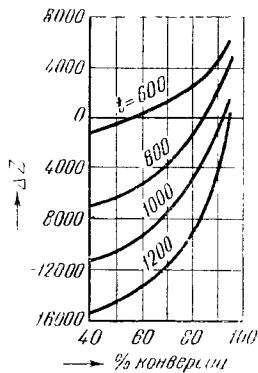


Рис. 167. Изменение вероятности выделения углерода при конверсии метана водяным паром.

(См. пример 18.)

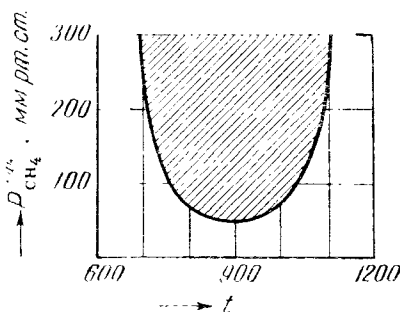


Рис. 168. Влияние температуры и содержания метана в исходной смеси на выделение углерода.

Зона выделения углерода заштрихована.
(См. пример 18.)

как метан прореагирует на 55%, равновесная же степень превращения CH_4 при этой температуре (см. рис. 164) равна около $(33,3 - 10) \cdot 100 : 33,3 = 70\%$; при 800°C имеем соответственно 90% и $(33,3 - 0,4) \cdot 100 : 33,3 = 99\%$ и т. д. Поэтому при всех температурах и избытках пара $\Delta Z > 0$, что указывает на невозможность реакции (4), а вместе с ней и реакций (5) и (6).

Выделение углерода возможно лишь в начале реакции, т. е. до установления равновесия, а также при очень небольшом начальном количестве пара. В обоих случаях первый член правой части уравнения (в) отрицателен и может быть по абсолютной величине больше второго, вследствие чего $\Delta Z < 0$.

Практическая полнота реакции зависит от скорости протекающих процессов. Опыты показали, что разложение CH_4 сильно замедляется по мере образования H_2 и достигнуть равновесия в отсутствие катализатора практически невозможно. Устанавливающееся при опытах ложное равновесие значительно отличается от истинного.

Хотя повышение температуры увеличивает возможность и скорость реакции выделения углерода, но оно одновременно ускоряет реакцию взаимодействия CH_4 с H_2O , благодаря чему понижается концентрация CH_4 и уменьшается возможность, а вместе с тем и скорость выделения углерода.

На рис. 168 ориентировочно указана область выделения углерода (при нагревании CH_4 с H_2O в отношении 1:2). Эта область с уменьшением количества водяного пара должна значительно расширяться.

Наконец, помимо влияния температуры и концентраций, необходимо еще учитывать и скорость газификации образующегося углерода, который может выделяться в начале реакции, когда концентрация метана достаточно велика.

Введение кокса в систему в качестве катализатора повлечет за собой сдвиг реакции (4) влево, и равновесие сместится в неблагоприятную сторону. Для расчета равновесия в присутствии углерода следует составить систему из шести уравнений (по числу парциальных давлений). Три из них связывают константы уравнений (1), (2) и (4) с соответствующими парциальными давлениями, четвертое может быть записано в виде

$$P = P_{\text{CH}_4} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2},$$

а последние два должны выражать соответствие равновесного состава составу смеси до конверсии (аналогичный прием был использован при решении предыдущего примера).

Результаты подсчетов, приведенные на рис. 165 и 166 (пунктирные кривые), показывают, что наличие углерода значительно уменьшает полноту конверсии. Так, например, при $t = 800$ и при соотношении $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$ равновесное содержание CH_4 в присутствии С и без него соответственно составляет 3,5 и 0,4%, при 900°C — 2 и 0,04%. Из этих цифр видно также, что хотя повышение температуры и в данном случае увеличивает полноту конверсии, однако гораздо медленнее, чем в отсутствие углерода. Такой же эффект дает введение избытка пара.

Действие углерода обусловлено сдвигом влево реакций (4), (5) и (6), следствием чего является уменьшение содержания CO_2 и H_2O и увеличение содержания CH_4 и CO . В присутствии кокса также рекомендуется вести конверсию в две стадии. Проводя расчеты аналогично расчету, указанному на стр. 515, и построив аналогичный график (рис. 166, пунктирные линии), найдем, что даже при высокой температуре (1000°C и выше) в равновесной смеси содержится до 1% CH_4 . Снижение содержания CH_4 может быть осуществлено только при значительном повышении температуры, так как введение большого избытка пара почти не оказывает влияния. Поэтому, если производство метана ставится с целью получения чистого водорода (например, для синтеза аммиака), то конверсию на угле проводить нельзя. Если же метан конвертируют для других целей [например, для получения смесей, идущих на органический синтез (получение спиртов, синтина и др.)], то конверсию можно проводить на раскаленном коксе.

В тепловом отношении высокотемпературный вариант конверсии ($t = 900$) выгоднее низкотемпературного ($t = 700$). Так, расчет применительно к природному газу (90% CH_4 , 5% CO_2 , 5% H_2) показывает, что расход теплоты при низкотемпературной конверсии на 30% больше расхода теплоты при высокотемпературной.

5. ИСТОЧНИКИ ОШИБОК ПРИ РАСЧЕТЕ РАВНОВЕСИЯ

Ошибки, обусловленные неточностью экспериментальных данных

Большие ошибки могут быть вызваны неизотермическими условиями при измерении равновесия, а также смещением равновесия вследствие недостаточно быстрого вывода равновесной смеси из высокотемпературной зоны реакции (с целью торможения равновесия).

Погрешность в значениях K_a может стать значительной и в тех случаях, когда условия опыта не благоприятствуют измерению равновесия. Так, например, если реакция сильно сдвинута в одну сторону, т. е. если константа равновесия очень велика или, наоборот, очень мала, аналитическое определение равновесных концентраций исходных веществ (в первом случае) и конечных

(во втором) становится весьма затруднительным и неточным, а вычисленные по концентрациям константы равновесия — ненадежными.

Источником ошибок может быть и ничтожная скорость реакции, когда практически невозможно достигнуть равновесия. Если для ускорения реакции вводится катализатор, то могут возникнуть новые ошибки, обусловленные возможным перегревом катализатора, течением реакции вне зоны его действия и различием в скорости диффузии, что будет отражаться на составе образующейся смеси. Очень большая скорость реакции в свою очередь приводит к серьезным затруднениям при анализе равновесия смеси. Кроме того, исследуемая реакция может не дойти до состояния равновесия. Критерием достижения равновесия обычно служит неизменность состава смеси, выходящей из зоны реакции, с изменением объемной скорости. Однако известны случаи, когда и при уменьшении объемной скорости, вопреки отсутствию равновесия, состав системы не изменяется. В таких случаях, если это возможно, следует провести реакцию с двух сторон.

Ошибки могут появиться, если не будут учтены влияние высокого давления (например, при определении константы равновесия путем измерения плотности равновесной газовой смеси), влияние степени измельчения и т. д.

К большим ошибкам приводят неточные значения $\Delta H_{\text{сгор.}}$, особенно в реакциях типа изомеризации (гл. III, раздел 1). Так, до тех пор, пока не были получены сравнительно надежные данные по теплоте сгорания метанола, расхождения между вычисленными и найденными из опыта значениями константы равновесия для реакции $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} (\text{г})$ достигали очень большой величины. Расчет показывает также, что достаточно принять $\Delta H_{\text{сгор.}}$ этилена только на 1% больше самого достоверного значения этой величины, чтобы $(K_a)_{\text{exp}}$ для реакции $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} (\text{г}) = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{г})$ изменилась в 17 раз, а $(K_a)_{\text{exp}}$ в 300 раз.

Источником ошибок является также неточность в величинах ΔC_p . При низкотемпературных процессах неточность в C_p и ΔC_p не приводит к большим погрешностям в ΔZ^0 , но при высоких температурах (например, при расчете металлургических процессов и особенно процессов горения) могут получиться мало надежные результаты.

Точность результатов косвенного расчета K_a или ΔZ^0 (стр. 432) зависит от точности, с которой могут быть определены эти величины в используемых для расчета реакциях. Поэтому, когда искомая величина невелика, ошибка может стать весьма большой, особенно если отдельные ошибки имеют одинаковые знаки.

При расчете равновесия на основании данных, полученных при проведении реакции в гальваническом элементе, следует обратить внимание на точность измерения, так как незначительная ошибка в э. д. с. может привести к погрешности в ΔH , превышающей возможную ошибку большинства калориметрических данных [см. уравнение (XIII, 2)].

Ошибки, связанные с обработкой экспериментальных данных

Ошибки могут возникнуть в результате применения уравнения, которое в условиях опыта не точно, например уравнения (XIV, 8) для реальных растворов или уравнения (XIV, 7) для газовых реакций при высоких давлениях. Ошибочность расчета газового равновесия при высоком давлении по уравнению (XIV, 7) может отразиться, например, и на графике $\lg K_p = \varphi(T-1)$, на котором даже в сравнительно небольшом температурном интервале вопреки постоянству ΔH точки могут расположиться криволинейно. Конечно, не исключен и противоположный случай, когда прямизна линии $\lg K = \varphi(1/T)$ будет обусловлена компенсацией изменений K_p с P и ΔH с T .

Поэтому, прежде чем выбрать то или иное приближенное уравнение, следует оценить величину заведомо вносимой ошибки, сопоставив ее с надежностью исходных данных и с требуемой точностью результатов вычислений.

Если расчет K_a по рис. 148 осуществляется путем экстраполяции, то надежны лишь величины K_a , расположенные в непосредственной близости от экспериментальных значений. Это объясняется, во-первых, возможным искривлением линий $\lg K = \varphi(T^{-1})$ вследствие изменения ΔH с T , во-вторых, тем,

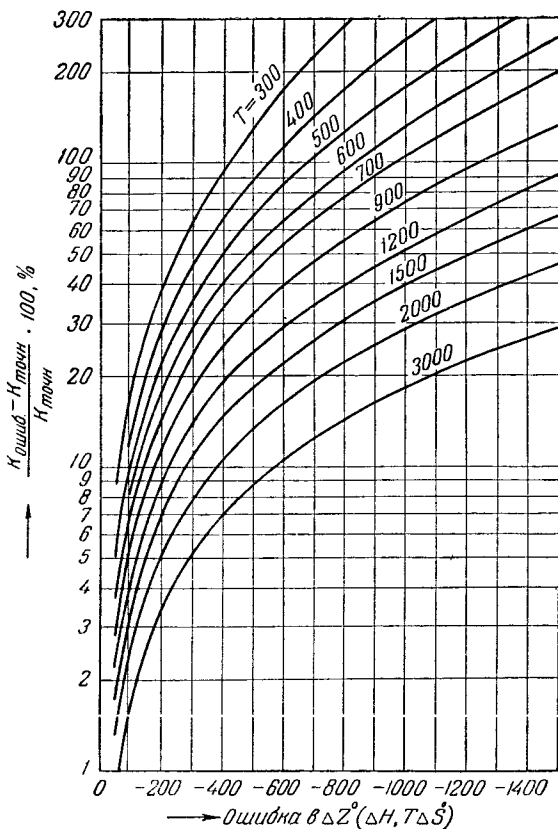


Рис. 169. Связь между погрешностью в величинах константы равновесия и $\Delta Z^0(\Delta H, T\Delta S^0)$.

что может наблюдаться излом прямой, так как в некотором сравнительно узком температурном интервале одна реакция может смениться другой, в соответствии с чем изменится и ΔH . Поэтому экстраполяция в широком интервале температур не является надежной. Экспериментальные данные на графике $\lg K_a = \varphi(T^{-1})$ могут дать кривизну и в сравнительно незначительном интервале температур, что объясняется несколькими причинами: либо тепловой эффект реакции невелик и поэтому будет значительным его относительное изменение, либо величины, нанесенные на график, не соответствуют состоянию равновесия. Хотя учет зависимости ΔH от T дает точное выражение $K_a = \varphi(T)$,

однако это усложнение в случае незначительного температурного интервала излишне: разность между значениями констант равновесия, найденных по приближенному и точному уравнению, как правило, меньше погрешности калориметрического определения ΔH .

Уменьшение интервала температур позволяет пренебречь зависимостью ΔH от T , но слишком малые интервалы выбирать не следует: при очень малой разности $T_2 - T_1$ может случиться, что разность значений $(K_a)_{T_1}$ и $(K_a)_{T_2}$ будет одинакового порядка или же больше, чем ошибка в определении константы равновесия. По этой причине рекомендуется брать температурный интервал не менее 20° . Максимально допустимый интервал в каждом отдельном случае зависит от того, как сильно изменяется ΔH с T .

Расчет равновесия даже по точным уравнениям (XIII, 20) и (XIII, 21) может привести к значительной погрешности, если I вычисляется по одному значению $(K_a)_T$: ошибочность последней величины приведет к тому, что расчетное уравнение при температурах, значительно отличающихся от T , окажется неточным. Это особенно вероятно, когда I очень велико (впрочем, и при небольшом значении I не всегда могут получиться хорошие результаты, так как тогда произведение IT утратит „буферное“ значение, которое оно имеет в ряде случаев). Поэтому при наличии нескольких значений K_a при различных температурах целесообразно прибегать к отысканию усредненного значения T или же пользоваться приемом расчета с помощью Σ -функции, изложенным на стр. 425 [уравнение (XIII, 22)].

Что касается константы ΔH_0 , то, где возможно, следует обратиться к ее вычислению по равновесным данным. Из-за отсутствия необходимых величин нередко приходится считать, что $\Delta H = \Delta H_{298} = \Delta H_0$ ($\Delta C_P = 0$), т. е. пользоваться уравнениями (XIII, 11, 12, 15), однако для растворов, где ΔH является парциальной мольной теплотой растворения и разбавления (большой частью неизвестной), ΔC_P может значительно отличаться от нуля. К большим ошибкам может привести также использование различных уравнений $C_P = \varphi(T)$ в уравнениях $\Delta H = \varphi(T)$ и $\Delta Z^0 = \varphi(T)$ при совместном их применении.

Хотя неодинаковая точность различных величин, входящих в расчетные уравнения, является неустранимой, однако можно считать, что уравнение $\Delta Z^0 = \varphi(T)$ будет достаточно надежным в следующих случаях: 1) если оно получено на основании достоверных экспериментальных значений K_a и ΔH ; 2) константа ΔH_0 большая по величине; 3) ΔZ^0 имеет тот же знак, что и константа интегрирования I и 4) изменение теплоемкости при реакции ΔC_P минимально.

Для оценки ошибки ΔZ^0 , обусловленной неточностью константы равновесия, можно воспользоваться рис. 169. Из него видно, что даже при незначительной точности K_a ошибка в величине ΔZ^0 во многих случаях лежит в пределах погрешности тепловых эффектов (примерно равной $\pm 0,5$ — 1 ккал). Так, ошибка в K_a даже в 100% дает при $T = 400$ ошибку в ΔZ^0 всего в 560 кал.

6. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ПРАКТИЧЕСКАЯ ПОЛНОТА РЕАКЦИИ

Весь материал, излагаемый в предыдущей и настоящей главах, относится к системам, в которых действительно установилось равновесие. Поэтому везде речь идет о максимально возможной степени превращения. Однако в практических условиях реакции редко доходят до равновесия, и степень полноты зависит от многих причин, в первую очередь, от скорости процесса, роль которой особенно велика при одновременном или последовательном протекании ряда

реакций. Следовательно, пренебрежение кинетикой процесса может привести к большим ошибкам и вместе с тем к невольному умалению значения термодинамики в решении практических вопросов. Нельзя, например, пользоваться значениями констант равновесия, полученными в результате расчета, для объяснения величин выходов в сложных процессах, не считаясь с тем, что больший или меньший выход тех или иных продуктов может быть обусловлен не только значениями K_d , но и скоростью процессов. (См. пример 18.)

В некоторых случаях в результате реакции образуются не те вещества, которые должны были бы получиться при данных температуре, давлении и концентрации. Вместо предполагаемой реакции идет другая, хотя условия для нее неблагоприятны. Это может означать, что первая реакция обладает в данных условиях ничтожной скоростью, в то время как вторая протекает очень быстро. Ясно, что в подобных случаях увеличение длительности процесса приведет к изменению состава смеси.

Так как практическая полнота реакции зависит от длительности процесса, то все факторы, увеличивающие скорость реакции, вместе с этим увеличивают и степень полноты ее за любой промежуток времени, недостаточный для установления равновесия. Общими факторами, влияющими и на кинетику и на статику процессов, являются температура, давление и концентрация реагентов. К факторам, влияющим только на скорость реакции, относится в первую очередь действие катализаторов. Так, если при повышении температуры величина K_d уменьшается, а скорость реакции возрастает, то без расчета скоростей нельзя предсказать суммарное действие изменения температуры на практическую степень полноты реакции. В присутствии катализатора создается возможность перехода на более высокотемпературный режим, причем температуру в реакционной зоне при прочих равных условиях можно поддерживать тем более высокую, чем активнее катализатор (при том условии, конечно, что повышение температуры не вызовет уменьшения активности катализатора).

Повышение давления также может вызвать противоположные результаты. С возрастанием давления растет концентрация, поэтому в большинстве случаев увеличивается скорость реакции, но если процесс протекает с увеличением объема, то неизвестно, каков будет общий результат. В таких случаях следует выбрать некоторый оптимум давления.

Разбавление инертным газом также приводит к различным результатам.

Помимо перечисленных факторов при окончательном выборе режима процесса необходимо учитывать и другие, например содержание в системе ядов, отравляющих катализаторы, термическую устойчивость последних и т. д.

Глава XV

ОСНОВЫ КВАНТОВО-СТАТИСТИЧЕСКОГО РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ И ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ПО СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ ДАННЫМ

1. ВВЕДЕНИЕ

Статистическая термодинамика, возникшая на основе кинетической теории вещества, позволяет непосредственно из свойств молекул, найденных с помощью спектроскопических исследований, найти для значительного числа веществ абсолютные значения термодинамических свойств и рассчитать равновесие, не прибегая к трудоемким и дорогостоящим калориметрическим определениям при низких температурах, при этом более точно, чем позволяют иные методы вычисления, в частности третий закон термодинамики.

Уравнения статистической термодинамики применимы к идеальным газам, т. е. к условиям, когда $P \rightarrow 0$; чтобы отметить это, все величины будем сопровождать индексом ⁰. Для использования их при высоких давлениях необходимы соответствующие пересчеты [например, для теплоемкости — с помощью уравнения (VI, 56), для энтальпии — по уравнению (VI, 57), для энтропии — по уравнению (XIII, 52)].

Суммарную энергию, которой обладают молекулы газообразного вещества, можно разделить на поступательную и внутримолекулярную. Последняя складывается из вращательной энергии (вращение молекулы вокруг центра тяжести), колебательной энергии (энергии колебаний атомов и групп атомов в молекуле), электронной (энергия электронного возбуждения), энергии спинов (энергия ориентации магнитных моментов) ядер атомов в электромагнитном поле молекулы и из так называемой „нулевой энергии“ (энергия при $T = 0$, состоящая из энергии химической связи и нулевой колебательной энергии).

Если известна энергия вещества при различных температурах, то можно найти остальные термодинамические свойства. Действительно, в соответствии с уравнениями (III, 9), $(\partial S / \partial T)_V = C_V / T$ (IV, 20), $H = U + PV$ (II, 10) и $PV = RT$ (VI, 7)

$$\begin{aligned}C_V &= (\partial U / \partial T)_V, \\S &= \int (\partial U / \partial T)_V d \ln T, \\H &= U + RT.\end{aligned}$$

Но для определения термодинамических свойств вещества, помимо энергетических уровней молекул, известных из спектроскопии, необ-

ходимо знать распределение молекул по этим уровням; это дается квантовой механикой.

Если два энергетических уровня (терма) характеризуются энергиями ϵ и ϵ' , то количество молекул идеального газа n и n' , обладающих этими энергиями, определяется законом распределения Максвелла-Больцмана

$$n' = ne^{-\frac{\epsilon' - \epsilon}{kT}}. \quad (\text{XV, 1})$$

Пусть число молекул, обладающих минимальной энергией, т. е. находящихся на низшем (невозбужденном) энергетическом уровне, — примем его за „нулевой“, — равно n_0 ; тогда, в соответствии с уравнением (XV, 1), число молекул на i -том уровне будет $n_i = n_0 \cdot e^{-\epsilon_i/kT}$, где ϵ_i — избыток энергии по сравнению с нулевой.

Из уравнения (XV, 1) следует, что: 1) данное состояние тем более вероятно, чем ниже его уровень энергии; 2) при $T \rightarrow 0$ все молекулы переходят на низший энергетический уровень; 3) с ростом температуры увеличивается вероятность высоких уровней энергии; 4) при очень высоких температурах, когда $T \gg (\epsilon' - \epsilon)/k$, распределение приближается к равномерному.

В зависимости от частоты поглощенного излучения молекула может быть возбуждена различными путями. При этом характер происходящих явлений, о которых можно судить по анализу спектра, обусловлен величинами подведенных энергий.

Последовательность перехода на возбужденные уровни для разных степеней свободы различна; если для возбуждения поступательного движения требуется затрата энергии порядка 10^{-21} кал/моль, то для возбуждения вращательного движения требуется 10^1 — 10^2 кал/моль, для возбуждения колебательного движения — порядка 10^3 — 10^5 кал/моль, а для возбуждения электронных уровней требуется энергия порядка 10^8 кал/моль. Поэтому при обычных температурах поступательные и вращательные степени свободы возбуждены полностью, колебательные степени свободы возбуждены только при повышенных температурах, а возбуждение электронных уровней требует очень высоких температур.

Некоторые состояния обладают столь близкими энергиями, что практически их нельзя различить (это справедливо для любых температур, за исключением очень низких). Поэтому их целесообразно объединить, приписав им статистический вес g_i , равный числу всех включенных отдельных состояний, и считать, что величина g_i равна числу подуровней, на которые распадается данный уровень внутри-молекулярной энергии ϵ_i , т. е. ее можно рассматривать как мультиплетность („вырождение“) данного энергетического уровня, проявляющаяся вследствие каких-либо возмущающих факторов (например, действия соседних молекул). Таким образом, статистический вес является числом возможных квантовых состояний, имеющих одина-

ковую или почти одинаковую энергию; его можно рассматривать как вероятность состояния с энергией ε_i , так как в случае возможности осуществить это состояние g_i способами, оно будет в g_i раз вероятнее, чем при отсутствии мультиплетности.

Сумма состояний

Пренебрегая незначительной разностью энергии подуровней, т. е. считая для них члены $e^{-\varepsilon_i/kT}$ практически совпадающими, найдем, что число молекул, находящихся в данном энергетическом состоянии, равно $g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$. Так как число молекул на всех уровнях должно равняться общему числу их, то для одного моля получим

$$N = \sum n_i g_i = g_0 n_0 + g_1 n_0 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + g_2 n_0 e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} + g_3 n_0 e^{-\frac{\varepsilon_3}{kT}} + \dots, \quad (\text{XV}, 2)$$

где N — число Авогадро.

Величина

$$Q = \sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}, \quad (\text{XV}, 3)$$

характеризующая распределение молекул по энергетическим уровням, называется *суммой состояний* (или *функцией распределения*). Она служит основой излагаемого метода расчета; ниже будет показано, что вычисление термодинамических свойств сводится к нахождению Q и ее производных по температуре.

Для подсчета величины Q надо знать уровни энергии и статистические веса, которые определяются результатами спектроскопических исследований и структурой молекул. Поэтому прежде всего следует произвести спектроскопические наблюдения, затем принять квантово-механическую модель молекулы, расшифровать в соответствии с принятой моделью спектроскопические данные и, наконец, найти распределение энергии по уровням.

Для точного расчета требуется тщательное изучение спектра вещества (как по методу комбинационного рассеяния, так и в инфракрасной области), детальное и однозначное толкование всех линий спектра, распределение их в серии; подыскание формул для расчета частот колебаний и, наконец, — что является труднейшей задачей, разрешаемой с помощью методов статистической механики, — нахождение статистических весов уровней. Кроме того, необходим учет взаимного влияния различных энергетических уровней.

Для одноатомных и большинства двухатомных молекул точный расчет не вызывает затруднений. Для многоатомных (даже трехатомных) молекул почти всегда можно произвести лишь приближенный расчет, несмотря на существование специальных таблиц, значительно облегчающих некоторые вычисления. Однако приближенный метод расчета во многих случаях дает результаты, практически не отличающиеся от точных.

Мы ограничимся лишь кратким изложением приближенного метода, считая, что данные о строении молекул известны. Предположим также, что имеется спектр вещества и принята квантово-механическая модель молекулы, в соответствии с которой произведена расшифровка спектра и указаны энергетические уровни.

Для большинства молекул, начиная от $T \approx 50$ и вплоть до высоких температур (порядка 5000°K), можно принять, что

$$Q = Q_{\text{пост.}} \cdot Q_{\text{ви.}} = Q_{\text{пост.}} \cdot Q_{\text{эл.}} \cdot Q_{\text{вращ.-кол.}} \cdot Q_{\text{спин.}} \quad (\text{XV, 4})$$

т. е. взаимное влияние вращательно-колебательных, электронных и ядерных (эффект спина ядра) сумм состояния невелико. Более того, ввиду сложности учета взаимного влияния вращений и колебаний (в частности, влияния колебаний на величину моментов инерции молекул) будем считать это влияние незначительным, что, впрочем, большей частью приводит к небольшой погрешности. Следовательно, примем, что

$$Q = Q_{\text{пост.}} \cdot Q_{\text{эл.}} \cdot Q_{\text{вращ.}} \cdot Q_{\text{кол.}} \cdot Q_{\text{спин.}} \quad (\text{XV, 5})$$

Вид уравнений (XV, 4) и (XV, 5) определяется экспоненциальным характером функции Q [см. уравнение (XV, 3)]: сложению энергии отвечает перемножение сумм состояния. Таким образом, в соответствии с уравнением (XV, 5), мы приняли и аддитивность энергии, т. е.

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{пост.}} + \varepsilon_{\text{вращ.}} + \varepsilon_{\text{кол.}} + \varepsilon_{\text{эл.}} + \varepsilon_{\text{спин.}} + \varepsilon_0.$$

Наконец, почленное суммирование функции Q по различным степеням свободы для упрощения заменяют интегрированием. О других упрощениях будет сказано в каждом отдельном случае.

В силу принятой взаимонезависимости Q_i вычисления для каждой степени свободы производятся раздельно. Очевидно также, что, суммируя значения соответствующих термодинамических свойств, найденных по величинам Q_i , мы получим данное свойство газа в целом.

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗОВ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ПОСТУПАТЕЛЬНЫМ ДВИЖЕНИЕМ

Разделение энергии на энергию, обусловленную поступательным движением, и энергию, обусловленную внутримолекулярным движением удобно, во-первых, потому, что изменение энтропии, изохорного и изобарного потенциалов идеального газа с давлением обусловлено только поступательным движением; во-вторых, для любого многоатомного газа термодинамические свойства, соответствующие поступательным степеням свободы, равны термодинамическим свойствам одноатомного газа. В частности, для любого газа энергия поступательного движения $U_{\text{пост.}}^0$ равна полному значению U^0 одноатом-

ного газа, для которого в соответствии с тремя степенями свободы

$$U_{\text{пост.}}^0 = \frac{3}{2} RT = 2,981 T. \quad (\text{XV}, 6)$$

Тогда получим:

по уравнению (III, 9)

$$(C_V^0)_{\text{пост.}} = \frac{\partial U_{\text{пост.}}^0}{\partial T} = \frac{3}{2} R = 2,981; \quad (\text{XV}, 7)$$

по уравнению (II, 10)

$$H_{\text{пост.}}^0 = U_{\text{пост.}}^0 + PV = \frac{3}{2} RT + RT = 4,968 T; \quad (\text{XV}, 8)$$

по уравнению (III, 10)

$$(C_P^0)_{\text{пост.}} = \frac{\partial H_{\text{пост.}}^0}{\partial T} = \frac{5}{2} R = 4,968. \quad (\text{XV}, 9)$$

Энтропия одноатомного газа, если его молекулы находятся в энергетическом состоянии низшего электронного уровня и спин ядра отсутствует, выражается уравнением

$$S_{\text{пост.}} = R \left[\ln \frac{(2\pi kMT)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{5}{2}} V}{h^3 N} \right], \quad (\text{XV}, 10)$$

которое было выведено статистическим методом. Из этого уравнения следует, что

$$\begin{aligned} S_{\text{пост.}} &= \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P + \frac{5}{2} R - 7,282 = \\ &= 6,8635 \lg M + 11,4371 \lg T - 4,5757 \lg P - 2,313, \end{aligned} \quad (\text{XV}, 11)$$

откуда

$$S_{\text{пост.}}^0 = 6,8635 \lg M + 11,4371 \lg T - 2,313. \quad (\text{XV}, 12)$$

Точность уравнений (XV, 10—12) подтверждается сопоставлением экспериментальных и вычисленных значений химических постоянных для инертных газов и некоторых металлов (табл. 21, стр. 444), свойства которых удовлетворяют условиям вывода уравнения (XV, 11).

Связь между энтропией и истинными химическими постоянными может быть показана следующим образом.

Для случая, когда пар является одноатомным идеальным газом, уравнение

$$\lg P = -\frac{\Delta H_0}{4,575 T} + \frac{(C_P)_{\text{const}}^{\text{r}}}{1,987} \lg T + \frac{1}{4,575} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T [(C_P)_{\text{ф}}(T) - (C_P)_{\text{const}}^{\text{конд}}] dT + j$$

(XIII, 37), в соответствии с уравнением (XV, 9), примет вид:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{5}{2} \ln T + \frac{1}{R} \int \frac{dT}{T^2} \int C_P^{\text{r}} dT + 2,303j$$

или

$$\ln P = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{5}{2} \ln T + \frac{1}{RT} \int_0^T C_P^r dT - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{C_P^r dT}{T} + 2,303j. \quad (\text{XV}, 13) *$$

Определив величину ΔH_0 из уравнения

$$\Delta H = \Delta H_0 + \frac{5}{2} RT - \int_0^T C_P^r dT,$$

получающегося в соответствии с уравнением (XV, 9), найдем, что

$$\ln P = \frac{\Delta H}{RT} + \frac{5}{2} + \frac{5}{2} \ln T - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{C_P^r dT}{T} + 2,303j$$

или

$$\frac{\Delta H}{T} + \int_0^T \frac{C_P^r dT}{T} = \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P + \frac{5}{2} R + 4,575j. \quad (\text{XV}, 14)$$

Во всех уравнениях ΔH — теплота парообразования 1 моля конденсированной фазы. Левая часть уравнения (XV, 14) в соответствии с уравнениями

$$\Delta S = Q/T \text{ (IV, 8) и } S_T = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT \text{ (XIII, 49) представляет энтропию пара,}$$

находящегося в равновесии с твердым телом при температуре T . Считая попрежнему пар идеальным газом, будем иметь (см., например, уравнение (6) в решении примера 5, гл. VI, стр. 130):

$$S_T^r = \int \frac{C_P^r dT}{T} - R \ln P + S_0 = \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P + S_0, \quad (\text{XV}, 15)$$

где S_0 — энтропия, экстраполированная на абсолютный нуль. Приравняв правые части уравнений (XV, 14) и (XV, 15), получим

$$S_0 = \frac{5}{2} R + 4,575j$$

$$j = \frac{S_0 - \frac{5}{2} R}{4,575}. \quad (\text{XV}, 16)$$

Для многоатомных молекул уравнение (XV, 16) сохранит свой вид; разница будет только в том, что изменятся величины S_0 и C_P .

* Видоизменение члена $\frac{1}{R} \int \frac{dT}{T^2} \int C_P^r dT$ явилось результатом интегрирования по частям; так как

$$\int u dv = uv - \int v du,$$

то после подстановки $u = \int C_P^r dT$ и $dv = \frac{dT}{T^2}$

получим

$$\int \frac{dT}{T^2} \int C_P^r dT = -\frac{1}{T} \int C_P^r dT - \int \left(-\frac{1}{T}\right) C_P^r dT.$$

Изобарный потенциал обычно вычисляют сверх значения энергии (энтальпии) при абсолютном нуле. Введение $Z^0 - U_0^0 = Z^0 - H_0^0$ вместо Z^0 (или соответствующей разности вместо F^0) обусловлено тем, что в уравнениях $F = U - TS$ (V, 5) и $Z = H - TS$ (V, 19) остаются неопределенные постоянные U_0^0 и H_0^0 (они равны друг другу, а также величинам Z_0^0 и F_0^0 , вследствие независимости всех их от давления и объема).

В соответствии с уравнениями (XV, 6, 8, 11) и (V, 19)

$$(Z^0 - U_0^0)_{\text{пост.}} = (Z^0 - H_0^0)_{\text{пост.}} = \\ = -\frac{3}{2} RT \ln M - \frac{5}{2} RT \ln T + RT \ln P + 5,293 T \quad (\text{XV, 17})$$

или

$$\left(\frac{Z^0 - U_0^0}{T} \right)_{\text{пост.}} = \left(\frac{Z^0 - H_0^0}{T} \right)_{\text{пост.}} = \\ = -6,8635 \lg M - 11,4371 \lg T + 5,293. \quad (\text{XV, 18})$$

Удобство последней формы записи станет очевидным из дальнейшего.

Пример 1. Найти для C_2H_4 при $t = 25$ величины $U_{\text{пост.}}^0$, $(C_V^0)_{\text{пост.}}$, $H_{\text{пост.}}^0$, $(C_P^0)_{\text{пост.}}$, $S_{\text{пост.}}^0$ и $\left(\frac{Z^0 - H_0^0}{T} \right)_{\text{пост.}}$.

Решение. На основании уравнений (XV, 6, 7, 8, 9, 12, 18) соответственно получим:

$$(U^0)_{\text{пост.}} = 2,981 \cdot 298,2 = 889,$$

$$(C_V^0)_{\text{пост.}} = 2,981,$$

$$H_{\text{пост.}}^0 = 4,968 \cdot 298,2 = 1482,$$

$$(C_P^0)_{\text{пост.}} = 4,968,$$

$$S_{\text{пост.}}^0 = 6,8635 \lg 28,052 + 11,4371 \lg 298,2 - 2,313 = 36,021,$$

$$\left(\frac{Z^0 - H_0^0}{T} \right)_{\text{пост.}} = -6,8635 \lg 28,052 - 11,4371 \lg 298,2 + 5,293 = -32,361.$$

Пример 2. Вычислить значение истинной химической постоянной для ртути и сравнить с результатами решения примера 14, гл. XIII (стр. 445).

Решение. Из уравнения (XV, 11) следует, что

$$S_0 = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R - 7,282.$$

или в соответствии с уравнением (XV, 16)

$$j = \frac{3}{2} \lg M - 1,592.$$

Поэтому

$$j_{\text{нг}} = \frac{3}{2} \lg 200,61 - 1,592 = 1,862.$$

что отличается от экспериментальной величины на 1,7%.

3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗОВ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫМИ СТЕПЕНЯМИ СВОБОДЫ

Внутримолекулярная энергия, отнесенная к ее значению при абсолютном нуле U_0^0 , равна сумме произведений внутренней энергии отдельных видов молекул на их количество, т. е.

$$\begin{aligned} U_{\text{вн.}} - U_0^0 &= 0g_0n_0 + \varepsilon_1g_1n_0e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + \varepsilon_2g_2n_0e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} + \dots = \\ &= n_0 \sum \varepsilon_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}, \end{aligned} \quad (\text{XV, 19})$$

(так как в любом состоянии она получается умножением энергии каждой молекулы на число молекул в данном энергетическом состоянии).

Сочетая уравнения (XV, 2), (XV, 3) и (XV, 19) и принимая во внимание, что в соответствии с уравнением (XV, 3)

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{\sum \varepsilon_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{RT^2},$$

получим

$$\begin{aligned} (U^0 - U_0^0)_{\text{вн.}} &= (H^0 - H_0^0)_{\text{вн.}} = \frac{N \sum \varepsilon_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}} = \\ &= \frac{RT^2}{Q_{\text{вн.}}} \frac{dQ_{\text{вн.}}}{dT} = RT \frac{d \ln Q_{\text{вн.}}}{d \ln T}. \end{aligned} \quad (\text{XV, 20})$$

Из уравнения (XV, 20) и ранее приведенных общих термодинамических соотношений легко найти уравнения для расчета доли теплоемкости, энтропии и изобарного потенциала, обусловленных внутримолекулярными степенями свободы.

В соответствии с уравнением (III, 9)

$$C_V = \frac{1}{T} \frac{dU}{d \ln T}$$

* $(U^0)_{\text{вн.}} = (H^0)_{\text{вн.}}$ и $C_{\text{вн.}} = (C_{\text{вн.}}^0)_P = (C_{\text{вн.}}^0)_V$ в силу независимости этих величин от P и V .

или

$$C_{\text{вн.}}^0 = \frac{N}{kT^2} \left[\frac{\sum \epsilon_i^2 g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{\sum g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}} - \left(\frac{\sum \epsilon_i g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{\sum g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}} \right)^2 \right] =$$

$$= R \frac{d \ln Q_{\text{вн.}}}{d \ln T} + R \frac{d^2 \ln Q_{\text{вн.}}}{d (\ln T)^2}. \quad (\text{XV}, 21)$$

Так как

$$dS_{\text{вн.}}^0 = C_{\text{вн.}}^0 d \ln T,$$

то из уравнения (XV, 21) следует, что

$$dS_{\text{вн.}}^0 = R d \ln Q_{\text{вн.}} + R \frac{d \ln Q_{\text{вн.}}}{d \ln T}.$$

Так как при $(Q_{\text{вн.}})_0 = g_0$

$$\frac{d \ln (Q_{\text{вн.}})_0}{dT} = 0,$$

то, интегрируя найденное уравнение, получим

$$S_{\text{вн.}}^0 = R \ln Q_{\text{вн.}} + R \frac{d \ln Q_{\text{вн.}}}{d \ln T} + [(S_0^0)_{\text{вн.}} - R \ln g_0].$$

Так как $S_{T=0}^0 = S_0^0$ и $w = g_0$, то из уравнения $S = k \ln w$ (IV, 26) следует, что

$$S_{\text{вн.}}^0 = R \ln Q_{\text{вн.}} + R \frac{d \ln Q_{\text{вн.}}}{d \ln T}. \quad (\text{XV}, 22)$$

Наконец, в согласии с уравнением (XV, 20) получим

$$\left(\frac{Z^0 - H_0^0}{T} \right)_{\text{вн.}} = \left(\frac{F^0 - H_0^0}{T} \right)_{\text{вн.}} = -R \ln Q_{\text{вн.}} \quad (\text{XV}, 23)$$

Соответствующее сочетание уравнений (XV, 6—9, 12, 18) с уравнениями (XV, 20—23) дает суммарное значение термодинамических величин.

Из приведенных выше уравнений видно, что вычисление изобарного потенциала осуществляется легче, чем расчет других функций: много проще вычислить Q , чем производную $\frac{dQ}{dT}$, входящую в выражения для энергии, энтальпии и энтропии, и тем более вторую производную, входящую в уравнение для теплоемкостей. При точном расчете, когда производится суммирование Q и ее производных по T , вычисление не сложно для Q , но для $\frac{d \ln Q}{d \ln T}$ и особенно для $\frac{d^2 \ln Q}{d (\ln T)^2}$ весьма громоздко, так как члены суммы становятся исчезающе малыми не столь быстро.

Применение уравнений (XV, 20—23) к различным внутримолекулярным степеням свободы позволяет вычислить слагаемое в свойстве, обусловленное данной степенью свободы. Для этого надо знать $Q_{\text{вращ.}}$, $Q_{\text{рол.}}$ и т. д. Поэтому необходимо обратиться к расчету отдельных составляющих $Q_{\text{вн.}}$.*

Вращательная сумма состояний

Примем, что молекула является жестким ротатором, т. е. размеры ее не меняются.

Для двухатомной молекулы, которая обладает двумя равными моментами инерции, квантовая механика дает

$$\varepsilon_{\text{вращ.}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} r(r+1). \quad (\text{XV, 24})$$

В этом уравнении r — вращательное квантовое число, определяющее высоту вращательного уровня, I — момент инерции по отношению к двум взаимно перпендикулярным осям, проходящим через центр тяжести молекулы перпендикулярно ее оси.

Величины r принимают значения 0, 1, 2 ... и определяются угловым моментом инерции в различных вращательных состояниях.

Момент инерции для двухатомных молекул равен $ml^2/2$ (г/см²), где $m = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$ и l — равновесное расстояние между атомами. Момент инерции определяется либо рентгеноскопически, либо на основании спектроскопических данных — по расположению вращательных линий в инфракрасном спектре молекул.

Статистический вес данного вращательного уровня

$$g_{\text{вращ.}} = 2r + 1. \quad (\text{XV, 25})$$

Тогда в соответствии с уравнением (XV, 3)

$$Q_{\text{вращ.}} = \sum_{r=0}^{r=\infty} (2r+1) e^{-\frac{h^2 r(r+1)}{8\pi^2 I k T}} = \sum_{r=0}^{r=\infty} (2r+1) e^{-ar(r+1)}, \quad (\text{XV, 26})$$

где введенная с целью сокращения записи величина a равна

$$a = \frac{h^2}{8\pi^2 I k T}. \quad (\text{XV, 27})$$

При высоких температурах a мало, и суммирование можно заменить интегрированием. Тогда уравнение (XV, 26) примет вид

$$Q_{\text{вращ.}} \approx \int_0^{\infty} (2r+1) e^{-ar(r+1)} dr \approx \frac{1}{a} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2}. \quad (\text{XV, 28})$$

* Следует указать на то, что формулы для расчета свойств, обусловленных поступательным движением (раздел 2), можно было бы найти тем же путем, каким получены уравнения (XV, 20—23), если воспользоваться уравнением

$$Q_{\text{пост.}} = \frac{(2\pi M k T)^{3/2} e V}{h^3 N^{3/2}}.$$

Это выражение справедливо только для несимметричных двухатомных молекул (например, для CO, HCl). Для симметричных двухатомных и трех- и более атомных молекул следует учитывать наличие симметрии в строении, вследствие чего часть энергетических уровней выпадает, поэтому в расчетное уравнение в качестве делителя нужно вводить *число симметрии* σ^* . Оно указывает на число неразличимых положений при вращении молекулы на 360° и определяется на основании изучения пространственной модели молекулы. Для O_2 , CO_2 , C_2H_2 , например, $\sigma^* = 2$, так как при поочередном вращении каждой из молекул указанных газов вокруг их осей симметрии они два раза принимают одинаковое положение; для пирамидальной молекулы (например, $AsCl_3$) $\sigma^* = 3$, так как если вращать молекулу вокруг оси, проходящей через ядро As и центр треугольника, образованного ядрами Cl, то ее пространственное положение будет повторяться через каждые 120° ; для CH_4 $\sigma^* = 12$, так как вращение вокруг каждой из осей тетраэдра дает три совпадающие положения, т. е. $\sigma^* = 4 \times 3 = 12$.

Числа симметрии для некоторых газов приведены в табл. 31.

Таблица 31

Числа симметрии и моменты инерции некоторых газов

Газ	σ^*	$I \cdot 10^{40}$	Газ	σ^*	$I \cdot 10^{40} *$
Br ₂	2	342,5	CO ₂	2	70,2
Cl ₂	2	113,9	COS	1	13,7
F ₂	2	27,8	CS ₂	2	24,7
H ₂	2	0,463	HCN	1	18,7
J ₂	2	741,5	H ₂ O	2	1,784
N ₂	2	13,84	H ₂ S	2	3,63
O ₂	2	19,23	N ₂ O	1	66,1
CO	1	14,43	SO ₂	2	42,5
CN	1	14,62	C ₂ H ₂	2	23,51
HBr	1	3,26	NH ₃	3	3,22
HCl	1	2,65	PH ₃	3	7,97
HF	1	1,35	CCl ₄	12	—
HJ	1	4,31	CH ₄	12	5,30
NO	1	16,51	C ₂ H ₄	4	17,33
OH	1	1,50	C ₂ H ₆	18	14,7

В случае трех- и более атомных молекул приходится учитывать и различие в значениях моментов инерции вокруг трех координат-

ных осей и вследствие этого вводить в уравнение (XV, 28) дополнительное изменение.

Тогда, заменяя попрежнему суммирование интегрированием (здесь это приводит к еще меньшей погрешности, так как в силу увеличения размеров молекул моменты инерции возрастают и σ^* соответственно уменьшаются), получим аналогично уравнению (XV, 28) приближенные уравнения, которые сведены в табл. 32

Т а б л и ц а 32

Значения $Q_{\text{вращ.}}$ для различных типов молекул

Тип молекулы	Примеры	$Q_{\text{вращ.}}$
Симметричная двухатомная молекула	Cl_2, O_2	$\frac{1}{2} \frac{8\pi^2 k T}{h^2} I \quad (\text{XV, 29})$
Линейные многоатомные молекулы (осевая симметрия) $I_A = I_B = I_C \dots$	$\text{CO}_2, \text{C}_2\text{H}_2, \text{HCN}$	$\frac{1}{\sigma^*} \frac{8\pi^2 k T}{h^2} I \quad (\text{XV, 30})^*$
Нелинейные многоатомные молекулы: а) асимметричные молекулы $I_A \neq I_B \neq I_C \dots$	$\text{CH}_3\text{OH}, \text{H}_2\text{O}$	$\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma^*} \left(\frac{8\pi^2 k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (I_A \cdot I_B \cdot I_C)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{XV, 31})$
б) пирамидальная (бипирамидальная) форма $I_A = I_B > I_C \dots$	$\text{CHCl}_3, \text{NH}_3$	$\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma^*} \left(\frac{8\pi^2 k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} I_A \cdot I_C^{\frac{1}{2}} \quad (\text{XV, 32})$
в) тетраэдрическая — пространственная форма $I_A = I_B = I_C \dots$	$\text{CCl}_4, \text{CH}_4$	$\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma^*} \left(\frac{8\pi^2 k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} I^{\frac{3}{2}} \quad (\text{XV, 33})$
Симметричные бипирамиды со свободным вращением вокруг оси C—C $I_A = I_B, I_C = I_D$	C_2H_6	$\frac{\pi}{\sigma^*} \left(\frac{8\pi^2 k T}{h^2} \right)^2 I_A \cdot I_C \quad (\text{XV, 34})$

* Хотя это уравнение совпадает с уравнением (XV, 28), записанным для симметричных молекул, однако здесь $I = \sum m_i l_i^2$, где l_i — векторное расстояние i -того атома от центра масс, которое определяется из условия $\sum m_i l_i = 0$.

Комбинируя уравнение для $Q_{\text{вращ.}}$ с уравнениями (XV, 20—23), можно найти долю соответствующего термодинамического параметра, обусловленного вращением молекулы. Так, получим:

для двухатомных и линейных многоатомных молекул

$$(U^0 - H_0^0)_{\text{вращ.}} = (H^0 - H_0^0)_{\text{вращ.}} = RT, \quad (\text{XV, 35})$$

$$(C_V^0)_{\text{вращ.}} = (C_P^0)_{\text{вращ.}} = R, \quad (\text{XV, 36})$$

$$S_{\text{вращ.}}^0 = R \ln T + R \ln I - R \ln \sigma^* + 177,67 \quad (\text{XV, 37})$$

и

$$\left(\frac{Z^0 - H_0^0}{T} \right)_{\text{вращ.}} = -R \ln T - R \ln I + R \ln \sigma^* - 174,308; \quad (\text{XV, 38})^*$$

для многоатомных нелинейных молекул

$$(U^0 - H_0^0)_{\text{вращ.}} = (H^0 - H_0^0)_{\text{вращ.}} = \frac{3}{2} RT, \quad (\text{XV, 39})$$

$$(C_V^0)_{\text{вращ.}} = (C_P^0)_{\text{вращ.}} = \frac{3}{2} R, \quad (\text{XV, 40})$$

$$S_{\text{вращ.}}^0 = \frac{3}{2} R \ln T + \frac{1}{2} R \ln (I_A \cdot I_B \cdot I_C) - R \ln \sigma^* + 267,54 \quad (\text{XV, 41})$$

и

$$\left(\frac{Z^0 - H_0^0}{T} \right)_{\text{вращ.}} = -\frac{3}{2} R \ln T - \frac{1}{2} R \ln (I_A \cdot I_B \cdot I_C) + \\ + R \ln \sigma^* - 264,63 \quad (\text{XV, 42})^{**}$$

* Уравнения (XV, 35—38) получаются из сочетания уравнений (XV, 28—30) с уравнениями (XV, 20—23), так как очевидно, что

$$\ln Q_{\text{вращ.}} = \ln T + \ln I - \ln \sigma^* + \text{const},$$

$$\frac{d \ln Q_{\text{вращ.}}}{d \ln T} = 1 \quad \text{и} \quad \frac{d^2 \ln Q_{\text{вращ.}}}{d (\ln T)^2} = 0.$$

** Уравнения (XV, 39—42) найдены сочетанием уравнения (XV, 31) и уравнений (XV, 20—23), так как очевидно, что

$$\ln Q_{\text{вращ.}} = \frac{3}{2} \ln T + \frac{1}{2} \ln (I_A \cdot I_B \cdot I_C) - \ln \sigma^* + \text{const},$$

$$\frac{d \ln Q_{\text{вращ.}}}{d \ln T} = \frac{3}{2} \quad \text{и} \quad \frac{d^2 \ln Q_{\text{вращ.}}}{d (\ln T)^2} = 0.$$

Из уравнений (XV, 35—42) видно, что затруднение представляет только вычисление $S_{\text{вращ.}}^0$ и $\left(\frac{Z^0 - H_0^0}{T}\right)_{\text{вращ.}}$, так как в величины $(U^0 - H_0^0)_{\text{вращ.}}$ и $(C_P^0)_{\text{вращ.}}$ не входят моменты инерции. Если для симметричных молекул определение моментов инерции не трудно, то для сложных несимметричных молекул это удастся осуществить с помощью специальных методов. Не останавливаясь на этом вопросе (см., например, [В-7]), укажем лишь значения приведенных моментов инерции $I = \sqrt[3]{I_A \cdot I_B \cdot I_C}$ для некоторых газов (табл. 31).

Внутреннее вращение. В сложных молекулах необходимо учитывать вращение одной группы атомов относительно другой (например, вращение группы CH_3 вокруг связи $\text{C} - \text{C}$ в этане). Внутреннее вращение может быть не только свободным, но и заторможенными, так как в молекуле существует силовое поле, стремящееся ориентировать ту или иную группу атомов в определенное положение относительно других групп. Энергия, необходимая для поворота данной группы из положения, в котором сила, тормозящая вращение, минимальна, в положение, где она максимальна (различие обусловлено изменением расстояния с изменением угла поворота), называется *энергетическим* или *потенциальным барьером* (*потенциалом торможения*).

При наличии внутреннего вращения вращательная сумма состояний будет равна произведению $Q_{\text{вращ.}}$ на $Q_{\text{вн. вращ.}}$. Сумма состояний внутреннего вращения

$$Q_{\text{вн. вращ.}} = \left(\frac{8\pi^3 k T I}{h^2 \sigma_{\text{вн. вращ.}}^*} \right)^{1/2}, \quad (\text{XV, 43})$$

где I — приведенный момент инерции внутреннего вращения;
 $\sigma_{\text{вн. вращ.}}^*$ — число симметрии внутреннего вращения, равное числу положений максимального притяжения между атомами и вращающимися группами при вращении на 360° . (Для C_2H_6 , например, $\sigma_{\text{вн. вращ.}}^* = 3$, т. е. на протяжении одного оборота водородные атомы одной группы CH_3 трижды занимают положение, отвечающее минимальному расстоянию от атомов водорода другой группы CH_3 .)

Для случая двух групп, вращающихся относительно одной из осей молекул, I определяется уравнением

$$I = \frac{I_A \cdot I_B}{I_A + I_B}, \quad (\text{XV, 44})$$

где I_A и I_B — моменты инерции групп, вращающихся вокруг этой оси.

Значения $(U^0 - H_0^0)_{\text{вн. вращ.}}$, $(C_P^0)_{\text{вн. вращ.}}$, $S_{\text{вн. вращ.}}^0$ и $\left(\frac{Z^0 - H_0^0}{T}\right)_{\text{вн. вращ.}}$ определяются сочетанием уравнения (XV, 43) с уравнениями (XV, 20—23).

Термодинамические функции для заторможенного вращения определяются с помощью специально составленных таблиц. В этих таблицах (см., например, [Б-12], [В-7], [Г-19]) представлены величины $S_{\text{своб. вн. вращ.}}^0$, $S_{\text{зат. вн. вращ.}}^0$ и $C_{\text{зат. вн. вращ.}}^0$ и др. как функции $\frac{V}{RT}$ и $\frac{1}{Q_{\text{вн. вращ.}}}$ (или $\frac{n^2}{IV}$), где V — потенциал торможения, а n — число максимумов потенциала торможения на один полный оборот ($n = c_{\text{вн. вращ.}}^*$).

Величина потенциального барьера, препятствующего внутреннему вращению, составляет, как правило, несколько тысяч калорий (например, для $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ она равна 3150, для $\text{CH}_3\text{—OH}$ — 2700 кал/моль), причем для двойных и тройных связей внутреннее вращение почти нацело подавляется и его можно рассчитывать, как колебание (см. ниже).

Доля соответствующего термодинамического свойства, обусловленная внутренним вращением, прибавляется к термодинамическому свойству, обусловленному другими степенями свободы. Если молекула содержит несколько групп, совершающих внутреннее вращение, то производят подсчет для каждой из них, а затем найденные результаты суммируют.

Пример 3. Найти для C_2H_4 при $t = 25$ величины $(U^0 - H_0^0)_{\text{вращ.}}$, $(C_P^0)_{\text{вращ.}}$, $S_{\text{вращ.}}^0$ и $\left(\frac{Z^0 - H_0^0}{T}\right)_{\text{вращ.}}$.

Решение. Расчет производим по уравнениям (XV, 39—42):

$$(U^0 - H_0^0)_{\text{вращ.}} = 889,$$

$$(C_P^0)_{\text{вращ.}} = 2,981.$$

На основании данных табл. 31

$$S_{\text{вращ.}}^0 = \frac{3}{2} R \ln 298,2 + \frac{1}{2} R \ln (17,33 \cdot 10^{-40})^3 - R \ln 4 - 267,54 = 15,80,$$

$$\left(\frac{Z^0 - H_0^0}{T}\right)_{\text{вращ.}} = -\frac{3}{2} R \ln 298,2 - \frac{1}{2} R \ln (17,33 \cdot 10^{-40})^3 + R \ln 4 - 264,63 = -12,89.$$

Пример 4. Найти с помощью таблиц, приведенных в [Г-19], величины термодинамических функций, обусловленных заторможенным внутренним вращением для CH_3OH при $t = 25$, если $I_{\text{CH}_3} = 5,203 \cdot 10^{-40}$, $I_{\text{OH}} = 1,344 \cdot 10^{-40}$, $c_{\text{вн. вращ.}}^* = 3$ и $V = 2700$ кал/моль.

Решение. По уравнению (XV, 44)

$$I = \frac{(5,203 \cdot 10^{-40})(1,344 \cdot 10^{-40})}{5,203 \cdot 10^{-40} + 1,344 \cdot 10^{-40}} = 1,068 \cdot 10^{-40}.$$

Для $T = 298,2$, $I = 1,068 \cdot 10^{-40}$, $\sigma^* = 3$ и $V = 2700$

$$\frac{V}{RT} = 4,557 \text{ и } \frac{10^{-36} (\sigma_{\text{вн. вращ.}}^*)^2}{I \cdot V} = \frac{10^{-36} \cdot 3^2}{1,068 \cdot 10^{-40} \cdot 2700} = 31,2.$$

Интерполяцией {по табл. 14 ([Г-19], 130)} находим

$$S_{\text{овоб. вн. вращ.}} - S_{\text{зат. вн. вращ.}} \approx 0,92;$$

так как

$$S_{\text{зат. вн. вращ.}}^0 = S_{\text{вн. вращ.}}^0 - (S_{\text{вн. вращ.}}^0 - S_{\text{зат. вн. вращ.}}^0),$$

то в соответствии с уравнениями (XV, 22) и (XV, 43)

$$S_{\text{зат. вн. вращ.}}^0 = \frac{1}{2} R + R \ln Q_{\text{вращ.}} - (S_{\text{вн. вращ.}}^0 - S_{\text{зат. вн. вращ.}}^0) = 1,01.$$

Затем {по табл. 15 — 17 ([Г-19], 130 — 131)} вычисляем

$$Z_{\text{вн. вращ.}}^0 - Z_{\text{зат. вн. вращ.}}^0 = 0,67,$$

$$\frac{H_0 \text{ зат. вн. вращ.}}{T} = 0,75,$$

$$(C_P^0)_{\text{зат. вн. вращ.}} = 1,65.$$

Колебательная сумма состояний

Будем считать, что молекула состоит из независимых гармонических осцилляторов.

Из квантовой механики известно, что

$$\epsilon_{\text{кол.}} = (\epsilon_0)_{\text{кол.}} + (\epsilon_v)_{\text{кол.}} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu, \quad (\text{XV, 45})$$

где v — колебательное квантовое число, принимающее значение 0, 1, 2 ...;

ν — частота колебаний*.

Второй член правой части уравнения указывает, что даже в наиболее низком вибрационном состоянии ($T = 0$) сохраняется нулевая колебательная энергия $\left(\frac{1}{2} h\nu\right)$, которая обычно включается в нулевую энергию U_0^0 .

Для всех колебательных уровней у большинства молекул $g_{\text{кол.}} = 1$. Поэтому в соответствии с уравнением (XV, 3) для двухмерного

* При ангармоничности это уравнение примет вид

$$\epsilon_{\text{кол.}} = (v + 1/2) h\nu - (v + 1/2) x h\nu - \dots$$

где x — коэффициент ангармоничности. Однако ангармоничность сказывается лишь при очень высоких температурах.

осциллятора (двухатомная молекула) сумма состояний колебательной энергии, превышающей энергию нулевого состояния, равна

$$\begin{aligned} Q_{\text{кол.}} &= e^{-\frac{(0+1/2)\hbar\nu}{kT}} + e^{-\frac{(1+1/2)\hbar\nu}{kT}} + e^{-\frac{(2+1/2)\hbar\nu}{kT}} + \dots = \\ &= e^{-\frac{\hbar\nu}{2kT}} (1 + e^{-\frac{\hbar\nu}{kT}} + e^{-\frac{2\hbar\nu}{kT}} + \dots) = \\ &= \left(1 - e^{-\frac{\hbar\nu}{kT}}\right)^{-1} = \left(1 - e^{-\frac{\Theta}{T}}\right)^{-1}, \quad (\text{XV, 46})^* \end{aligned}$$

где Θ — характеристическая температура (см. гл. II, стр. 54).

Для многоатомных молекул

$$Q_{\text{кол.}} = \left(1 - e^{-\frac{\hbar\nu_1}{kT}}\right)^{-1} \left(1 - e^{-\frac{\hbar\nu_2}{kT}}\right)^{-1} \dots, \quad (\text{XV, 47})$$

где $\nu_1, \nu_2, \dots$ — характеристические частоты различных колебаний в данной молекуле.

Комбинируя уравнение (XV, 47) с уравнениями (XV, 20 — 23), получим:

$$(U^0 - H_0^0)_{\text{кол.}} = (H^0 - H_0^0)_{\text{кол.}} = RT \sum_i \frac{\Theta_i/T}{e^{\Theta_i/T} - 1}, \quad (\text{XV, 48})$$

$$(C_V^0)_{\text{кол.}} = (C_P^0)_{\text{кол.}} = R \sum_i \frac{e^{\Theta_i/T} (\Theta_i/T)^2}{(e^{\Theta_i/T} - 1)^2}, \quad (\text{XV, 49})^{**}$$

$$S_{\text{кол.}}^0 = R \sum_i \left[\frac{\Theta_i/T}{e^{\Theta_i/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\Theta_i/T}) \right] \quad (\text{XV, 50})$$

и

$$\left(\frac{Z^0 - H_0^0}{T} \right)_{\text{кол.}} = R \sum \ln(1 - e^{\Theta/T}). \quad (\text{XV, 51})^{***}$$

Суммирование для многоатомных линейных молекул распространяется на $3m - 5$ колебаний, для многоатомных нелинейных молекул — на $3m - 6$ колебаний, где m — число атомов в молекуле.

Обычно частоты колебания ν из соображений удобства выражают в *волновых числах* (величины, обратные длине волны), имеющих

* При $x \ll 1$ $1 + x + x^2 + \dots = \frac{1}{1 - x}$.

** При $i = 3$ уравнение (XV, 49) совпадает с уравнением (III, 12).

*** Уравнения (XV, 48 — 51) получаются из уравнений (XV, 20 — 23) на том основании, что

$$\frac{d \ln Q_{\text{кол.}}}{d \ln T} = \frac{\Theta}{e^{\Theta/T} - 1} \quad \text{и} \quad \frac{d^2 \ln Q_{\text{кол.}}}{d (\ln T)^2} = \frac{\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 e^{\Theta/T}}{(e^{\Theta/T} - 1)^2} - \frac{\Theta}{e^{\Theta/T} - 1}.$$

размерность см^{-1} . Так как $\Theta = h\nu/k = \frac{hc}{k} \frac{1}{\lambda}$, то для пересчета слугит множитель

$$\frac{hc}{k} = \frac{(6,6242 \cdot 10^{-27}) \cdot (2,99776 \cdot 10^{10})}{1,38048 \cdot 10^{-16}} = 1,4374 \text{ см} \cdot \text{град},$$

где c — скорость света.

Расчет облегчается наличием таблиц, в которых приводятся свойства, обусловленные колебательными степенями свободы. См., например, Приложение 3 (стр. 585), в котором приведены значения свойств, приходящиеся на одну степень свободы.

При наличии внутренних вращений число сомножителей в уравнении (XV, 47) уменьшится на n , где n — число свободных или заторможенных вращений (или число вращательных колебаний) отдельных групп молекул. Соответственно изменятся и правые части уравнений (XV, 48 — 51).

Для учета ангармоничности колебаний и влияния колебаний на величину вращательных уровней были предложены соответствующие уравнения и вычислены поправки к уравнению (XV, 46) для подсчета $Q_{\text{кол.}}$. Составлены также таблицы, дающие возможность непосредственно найти

$$C_{\text{кол.-вращ.}}^0, S_{\text{кол.-вращ.}}^0 \text{ и } \left(\frac{Z^0 - H_0^0}{T} \right)_{\text{кол.-вращ.}}.$$

В этих таблицах (см., например, [Г-19]) соответствующие величины приводятся как функции $\frac{\Theta}{T}$ и коэффициента ангармоничности x .

Пример 5. Найти для C_2H_4 при $t = 25$ величину $S_{\text{кол.}}^0$ на основании приведенных ниже значений Θ .

Решение. Вычисление $\sum (S_{\text{кол.}}^0)_{293}$ можно произвести либо по уравнению (XV, 50), либо с помощью данных, приведенных в Приложении 5. Для сокращения вычислений изберем второй путь. Тогда получим следующие результаты:

Θ	$\frac{\Theta}{298,16}$	$(S_i^0)_{\text{кол.}}$	Θ	$\frac{\Theta}{298,16}$	$(S_i^0)_{\text{кол.}}$
1186	3,977	0,189	2076	6,962	0,015
1350	4,527	0,123	2333	7,825	0,007
1366	4,581	0,115	4295	14,404	0,000
1366	4,581	0,115	4340	14,555	0,000
1581	5,302	0,063	4412	14,797	0,000
1929	6,469	0,023	4461	14,961	0,000

Суммируя значения $(S_i^0)_{\text{кол.}}$, получим $\sum (S_i^0)_{\text{кол.}} = 0,650$.

Пример 6. Найти C_P^0 для CH_4 в интервале 300 — 1500° К (через каждые 200°). Значения Θ заимствовать из Приложения 5 (стр. 590),

Решение. В соответствии с уравнениями (XV, 9) и (XV, 40)

$$C_P^0 = 7,949 + \sum C_{\text{кол.}}^0.$$

С помощью данных Приложения 5 вычисляем значения $\sum C_{\text{кол.}}^0$.

Θ 1870 (3) 2170 (2) 4320 (3) 4400

$T = 300$

$\frac{\Theta}{T}$ 6,233 7,233 14,400 14,667

$(C_{\text{кол.}}^0)_i$. . . $3 \cdot 0,154 + 2 \cdot 0,075 + 3 \cdot 0,000 + 0,000 = 0,812$

$T = 500$

$\frac{\Theta}{T}$ 3,740 4,340 8,640 8,800

$(C_{\text{кол.}}^0)_i$. . . $3 \cdot 0,693 + 2 \cdot 0,501 + 3 \cdot 0,027 + 0,023 = 3,185$

$T = 700$

$\frac{\Theta}{T}$ 2,671 3,100 6,171 6,286

$(C_{\text{кол.}}^0)_i$. . . $3 \cdot 1,132 + 2 \cdot 0,943 + 3 \cdot 0,160 + 0,148 = 5,590$

$T = 900$

$\frac{\Theta}{T}$ 2,078 2,522 4,800 4,889

$(C_{\text{кол.}}^0)_i$. . . $3 \cdot 1,403 + 2 \cdot 1,201 + 3 \cdot 0,383 + 0,361 = 8,121$

$T = 1100$

$\frac{\Theta}{T}$ 1,700 1,973 3,927 4,000

$(C_{\text{кол.}}^0)_i$. . . $3 \cdot 1,570 + 2 \cdot 1,452 + 3 \cdot 0,628 + 0,604 = 10,102$

$T = 1300$

$\frac{\Theta}{T}$ 1,438 1,670 3,323 3,384

$(C_{\text{кол.}}^0)_i$. . . $3 \cdot 1,678 + 1 \cdot 1,584 + 3 \cdot 0,851 + 0,826 = 11,581$

$T = 1500$

$\frac{\Theta}{T}$ 1,247 1,446 2,880 2,933

$(C_{\text{кол.}}^0)_i$. . . $3 \cdot 1,748 + 2 \cdot 1,675 + 3 \cdot 1,039 + 1,016 = 12,727$

Значения теплоемкостей приведены ниже:

T . . .	300	500	700	900	1100	1300	1500
C_P^0 . . .	8,761	11,134	13,539	16,070	18,051	19,530	20,776

Из полученных данных следует, что уровни $\Theta = 4320$ и 4400 возбуждаются лишь при высоких температурах.

Сопоставление полученных результатов с опытом дает в области низких температур, где значения C_P^0 , вычисленные по экспериментальным данным, наиболее надежны, отклонение менее 0,2%.

Электронная сумма состояний

Статистический вес каждого электронного уровня равен

$$g_{эл.} = 2j + 1.$$

Поэтому в соответствии с уравнением (XV, 3)

$$Q_{эл.} = (2j_0 + 1) + (2j_1 + 1)e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}} + (2j_2 + 1)e^{-\frac{\epsilon_2}{kT}} + \dots, \quad (\text{XV, 52})$$

где j_i — квантовое число уровней энергии электронов, равное орбитальному квантовому числу плюс результирующий спин электронов.

Для расчета $(U^0 - H_0^0)_{эл.} = (H^0 - H_0^0)_{эл.}$, $C_{эл.}^0$, $S_{эл.}^0$ и $[(Z^0 - H_0^0)/T_{эл.}]$ применяются формулы (XV, 20 — 23) с заменой в них Q на $Q_{эл.}$.

Таблица 33

Статистические веса и частоты колебаний для некоторых элементов в состоянии одноатомного идеального газа

Элемент	Низший (основной) уровень		Высшие уровни					
	символ *	статистический вес	символ *	статистический вес	частота колебаний см ⁻¹	символ *	статистический вес	частота колебаний см ⁻¹
Br	$2P_{3/2}$	4	$2P_{1/2}$	2	3 685	$4P_{5/2}$	6	63 430
C	$3P_0$	1	$3P_1$	3	148	$1P$	5	10 192
Cl	$3P_{3/2}$	4	$2P_{1/2}$	2	881	$4P_{5/2}$	6	71 954
F	$2S_{3/2}$	4	$2P_{1/2}$	2	407	$4P_{5/2}$	6	102 412
H	$2S_{1/2}$	2	—	—	82 258,3	—	—	97 481,4
J	$2P_{3/2}$	4	$2P_{1/2}$	2	7 680	$3P_2$	5	42,3
N	$4P_{3/2}$	4	—	—	>27 400	—	5	—
O	$3P_2$	5	$3P_1$	3	158	$3P_0$	1	227
P	$4S_{3/2}$	4	—	—	15 700	—	—	—
S	$3P_2$	5	$2P_1$	3	398	$3P_0$	1	572

* Буква в символе обозначает состояние атома: S при $L=0$, P при $L=1$, D при $L=2$... где L — результирующий вектор моментов орбитального движения электронов, принимающий целочисленные значения в единицах $\frac{h}{2\pi}$.

Верхний индекс, равный $2s_{эл.} + 1$, дает число подуровней, обусловленных спином электронов, где $s_{эл.}$ — результирующий вектор моментов спинов, принимающий значения 0, 1, 2... при четном числе электронов и $1/2, 3/2, 5/2$... при нечетном.

Нижний индекс равен квантовому числу уровней электронов j .

Как правило, электронные уровни соответствуют очень большой энергии, т. е. лишь ничтожная доля молекул находится в возбужденном состоянии (влияние второго члена заметно лишь при $T > \hbar\nu/4k$). Только при очень высоких температурах, когда имеет место оптическое возбуждение молекул, надо помимо основного электронного уровня учитывать и другие. Однако даже в этом случае можно ограничиться лишь двумя-тремя членами выражения $Q_{эл.}$.

Следовательно, ввиду отсутствия мультиплетных электронных уровней у большинства многоатомных газов (немногие исключения составляют Cl_2 , O_2 , NO и некоторые другие газы при $T > 2000$) можно сделать вывод, что $j = 0$, $g_{эл.} = 1$ и $Q_{эл.} = 1$.

Необходимые для расчета данные приведены в табл. 33.

Спин ядра

При наличии спина ядра в уравнениях (XV, 28—34) следует ввести множитель, учитывающий его влияние на вращательные уровни. При принятой независимости $Q_{вращ.}$ и $Q_{спин.}$ друг от друга получим

$$Q_{вращ.-спин.} \approx Q_{вращ.} Q_{спин.} = Q_{вращ.} (2s_1 + 1)(2s_2 + 1) \dots, \quad (XV, 53)$$

где s_i — спиновое квантовое число.

Число сомножителей вида $(2s_i + 1)$ в уравнении (XV, 53) равно числу атомов в молекуле.

Спин ядра равен сумме спинов частиц, его составляющих. Поэтому, если сумма протонов и нейтронов равна четному числу, то спин равен целому числу (или нулю); в обратном случае спин является полуцелым числом. Значения спиновых квантовых чисел для некоторых элементов указаны в табл. 34.

Так как $Q_{спин.} \neq \varphi(T)$, то, как это следует из уравнений (XV, 20, 21), эффект спина ядра не влияет на величины U , H , C_p и C_p . Однако наличие ядерного спина, в соответствии с уравнениями (XV, 22, 23), изменит энтропию и изобарный потенциал. В связи с этим различают полную (абсолютную или спектроскопическую) энтропию и практическую (термодинамическую). Последняя равна общей за вычетом «энтропии спина», т. е.

$$S_{практ.}^0 = S_{абс.}^0 - R \Sigma \ln(2s + 1). \quad (XV, 54)$$

Можно считать, что каждый атом обладает одинаковым спином, независимо от того, находится он в изолированном (свободном) состоянии или входит в химическое соединение. Поэтому при вычислении ΔS^0 и ΔZ^0 , а значит, и при расчете равновесия составляющие спина взаимно уничтожаются. Учет спина ядра необходим лишь при

Таблица 34

Спиновые квантовые
числа некоторых
элементов

s	Элементы
0	C, He, O, ...
$1/2$	F, H, P, ...
1	D, N, ...
$3/2$	As, Na, ...
$5/2$	Cl, ...

очень низких температурах (для водорода — ниже 0°C , для дейтерия — ниже 70°C , для других же веществ — при еще более низких температурах).

Эффект изотопии. При наличии изотопов изменяются лишь те уравнения, в которые входят масса, моменты инерции и частоты колебаний; поэтому наличие (смешение) изотопов не отразится на энергии и энтальпии (отсчитанных от абсолютного нуля), а также на теплоемкости. Энтропия же и изобарный потенциал для смеси изотопов будут другими, так как смешение изотопов вызовет независимые от температуры изменения энтропии

$$S_{\text{изот.}}^0 = R \sum N_i \ln N_i$$

и функции изобарного потенциала

$$\left(\frac{Z^0 - H_0^0}{T} \right)_{\text{изот.}} = -R \sum N_i \ln N_i.$$

При приближенном методе вычисления можно вместо учета эффекта изотопии пользоваться соответствующим образом „усредненными“ значениями атомных весов. Так как энтропия смешения изотопов будет постоянной для каждого моля атомов, как в исходных веществах, так и в продуктах реакции, то она выпадает из расчета. Лишь при расчете процессов разделения и перераспределения изотопов необходимо учитывать этот эффект.

Совокупность свойств

При расчете термодинамических свойств одноатомного газа следует учитывать $Q_{\text{пост.}}$ и $Q_{\text{эл.}}$. Для многоатомных газов надо применять выражение для Q , содержащее все множители. Однако, как было указано выше, в большинстве случаев можно пренебречь электронной составляющей и спином ядер, т. е. учитывать лишь величины $Q_{\text{пост.}}$, $Q_{\text{вращ.}}$ и $Q_{\text{хол.}}$.

Для того чтобы на основании найденных таким образом свойств идеальных газов определить свойства реальных газов, необходимо, — что также указывалось выше, — воспользоваться соответствующими уравнениями (см. гл. VI). Располагая значениями теплоты фазовых превращений и теплоемкостей, можно найти свойства веществ в жидком и твердом агрегатных состояниях.

Следует еще раз отметить, что для сложных молекул можно произвести только приближенный расчет, причем приходится принимать ряд допущений. Источником возможных ошибок может явиться обычно применяемый метод определения величины энергетического барьера путем сопоставления суммарной энтропии или изобарного потенциала с вычислением на основании экспериментальных данных. Кроме того, невозможно точно учесть внутреннее вращение в молекулах с длин-

ными цепями. В таких случаях надежнее производить экстраполяцию значений свойств низших гомологов с помощью данных, приведенных в Приложении 2. Частоты колебаний приходится подбирать иногда с таким расчетом, чтобы найденные по ним энтропии, теплоемкости и изобарные потенциалы были близки к полученным непосредственным измерением.

Пример 7. На основании данных, приведенных в табл. 33 и 34, найти для атомарного кислорода сумму состояний при температурах 298, 1000, 2000, 3000, 4000 и 5000° К. Оценить роль метастабильных уровней (в табл. 33 не указаны), состоящих из термов $^1D_2$ ($g=5$) и $^1S_0$ ($g=1$) с частотами колебаний соответственно 15 807 и 33 662 см⁻¹.

Решение. Кислородный атом не обладает спином ядра (табл. 34) и для него $s=0$. Поэтому $Q_{\text{спин.}}=1$ и $Q=Q_{\text{эл.}}$.

Тогда в соответствии с данными табл. 33 и уравнением (XV, 3) получим (в расчете на 1 г-атом)

$$Q = 5 + 3e^{-\frac{227,3}{T}} + e^{-\frac{320,4}{T}} + 5e^{-\frac{22\,700}{T}} + e^{-\frac{48\,405}{T}}.$$

Числитель показателя степени найден умножением соответствующих частот колебаний на 1,4374 (см. стр. 540).

Из приведенных ниже результатов вычисления видно, что последние два уровня можно в расчет не принимать, так как их доля в величине Q при $T < 3000$ меньше 0,04%.

Энергия сверх
нулевой,
кал/г-атом

нулевой, кал/2-атом	0	451,6	648,8	45 159	96 205					
$g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{RT}} = g_0 e^{-\frac{0}{RT}} + g_1 e^{-\frac{\epsilon_1}{RT}} + g_2 e^{-\frac{\epsilon_2}{RT}} + g_3 e^{-\frac{\epsilon_3}{RT}} + g_4 e^{-\frac{\epsilon_4}{RT}} = \sum g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{RT}}$										
$Q_{298,2} =$	5	+	1,400	+	0,335	+	10^{-33}	+	10^{-71}	$= 6,735$
$Q_{1000} =$	5	+	2,390	+	0,722	+	10^{-9}	+	10^{-21}	$= 8,112$
$Q_{2000} =$	5	+	2,684	+	0,849	+	0,000	+	10^{-11}	$= 8,533$
$Q_{3000} =$	5	+	2,781	+	0,896	+	0,003	+	10^{-8}	$= 8,680$
$Q_{4000} =$	5	+	2,834	+	0,922	+	0,017	+	10^{-6}	$= 8,773$
$Q_{5000} =$	5	+	2,866	+	0,937	+	0,053	+	10^{-4}	$= 8,856$

Пример 8. На основании результатов решения предыдущего примера найти термодинамические свойства атомарного кислорода при $T=298,16$.

Решение. По уравнениям (XV, 6) и (XV, 20)

$$\begin{aligned} (U^0 - U_0^0)_{298} &= (U_{\text{пост.}}^0)_{298} + (U_{\text{эл.}})_{298} = \\ &= 2,981 \cdot 298,2 + \frac{451,6 \cdot 1,400 + 648,8 \cdot 0,335}{6,735} = 882,9 + 125,8 = 1008,7. \end{aligned}$$

По уравнениям (XV, 8) и (XV, 20) в соответствии с предыдущим

$$(H^0 - U_0^0)_{298} = (H_{\text{пост.}}^0)_{298} + (H_{\text{эл.}})_{298} = 4,968 \cdot 298,2 + 125,8 = 1607,2.$$

Если относить энергию к 1 *г-атому*, то по уравнениям (XV, 7) и (XV, 21)

$$\begin{aligned}(C_V^0)_{298} &= 2,981 + \frac{1}{1,987 \cdot 298,2^2} \times \\ &\times \left(\frac{451,6^2 \cdot 1,400 + 648,8^2 \cdot 0,335}{6,735} - \frac{451,6 \cdot 1,400 + 648,8 \cdot 0,335}{6,735} \right) = \\ &= 2,981 + \frac{63058 - 15832}{176692} = 2,981 + 0,267 = 3,248.\end{aligned}$$

По уравнениям (XV, 9) и (XV, 21) в соответствии с предыдущим

$$(C_P^0)_{298} = 4,968 + 0,267 = 5,235.$$

Так как в уравнения для C_V^0 и C_P^0 входят члены, содержащие ϵ^2 , то уровень $^1D_2$ следует учитывать при вычислении теплоемкости уже при $T > 1000$.

По уравнениям (XV, 12) и (XV, 21)

$$\begin{aligned}S_{298}^0 &= (S_{\text{пол.т.}}^0)_{298} + (S_{\text{эл.}}^0)_{298} = (6,8635 \cdot \lg 16 + 25,991) + \\ &+ 4,5757 \lg 6,735 \frac{(451,6 \cdot 1,400 + 648,8 \cdot 0,335)}{298,2 \cdot 6,735} = 34,256 + 4,207 = 38,463.\end{aligned}$$

По уравнениям (XV, 18) и (XV, 23)

$$\begin{aligned}\left(\frac{Z^0 - H_0^0}{T} \right)_{298} &= 6,8635 \lg 16 - 11,4391 \lg 298,2 - 4,5757 \cdot \lg 6,735 + 7,282 = \\ &= -8,265 - 28,306 - 3,790 + 7,282 = -33,079.\end{aligned}$$

Пример 9. Вычислить стандартную энтропию этилена без учета и с учетом эффекта спина ядер.

Решение. Стандартная энтропия этилена будет складываться из $S_{\text{пост.}}^0$, $S_{\text{вращ.}}^0$ и $S_{\text{кол.}}^0$. Заимствуя соответствующие величины из решения примеров 1, 3 и 5, получим

$$S_{298}^0 = 36,02 + 15,80 + 0,65 = 52,47.$$

Найденная величина находится в полном согласии с значениями $52,75 \pm 0,1$ и $52,44 \pm 0,10$, полученными при пересчете „термохимических“ энтропий на стандартное состояние. Второе значение (см. пример 17, гл. XIII), повидимому, является наиболее точным.

Полная энтропия этилена, т. е. S_{298}^0 , с учетом эффекта спина ядер водорода, в соответствии с уравнением (XVI, 54) и данными табл. 34, равна

$$S_{298}^0 = 52,47 + 4R \ln \left(2 \cdot \frac{1}{2} + 1 \right) = 52,47 + 4 \cdot 1,377 = 57,98 \text{ э. е.}$$

4. РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЯ

Обозначая через $\Delta U_0^0 = \Delta H_0^0$ изменение энергии (энтальпии) для гипотетической стандартной реакции, протекающей при $P=1$ и абсолютном нуле, можно записать:

$$\Delta Z^0 = \Delta Z^0 - \Delta H_0^0 + \Delta H_0^0 \text{ или } \frac{\Delta Z^0}{T} = \Delta \left(\frac{Z^0 - H_0^0}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^0}{T},$$

откуда, в сочетании с уравнением (XIV, 8), получим

$$R \ln K_P = - \left[\Delta \left(\frac{Z^0 - H_0^0}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^0}{T} \right]. \quad (\text{XV}, 55)$$

Из этого уравнения видно, что для расчета равновесия необходимо знать величины $\frac{Z^0 - H_0^0}{T}$ для всех реагентов и гипотетический тепловой эффект ΔH_0^0 реакции газообразных реагентов при абсолютном нуле.

Значения $\frac{Z^0 - H_0^0}{T}$ определяются на основании спектроскопических данных по соответствующим формулам предыдущих разделов. Эти величины для ряда веществ представлены в табл. 35. Более обширные таблицы приведены в справочниках; для углеводов их можно найти в [Б-4].

Прежде чем обратиться к расчету величин ΔH_0^0 (они также приведены в табл. 35), укажем на следующее. Для молекул одного вида величины H_0^0 , включающие нулевые, электронные и колебательные уровни, определить невозможно; однако это не является существенным, так как вследствие выпадения H_0^0 из окончательного результата расчета выбор нулевого состояния безразличен. Для химической же реакции величины H_0^0 превращаются в ΔH_0^0 , которые легко вычислить.

Существует несколько способов определения ΔH_0^0 .

1. С помощью таблиц функций $\frac{Z^0 - H_0^0}{T}$ для всех реагентов:

а) если известно одно значение K_P (или ΔZ_T^0), то по уравнению (XV, 55);

б) если известны значения ΔH_T^0 и S_T^0 для всех реагентов, то по уравнению

$$\Delta H_0^0 = T \left[\Delta \left(- \frac{Z^0 - H_0^0}{T} \right) - \Delta S_T^0 \right] + \Delta H_T^0, \quad (\text{XV}, 56)$$

получающемуся сочетанием уравнения (XV, 55) с уравнениями $\Delta Z^0 = -RT \ln K_P$ и $\Delta Z_T^0 = \Delta H_T - T \Delta S_T^0$ (XIII, 67).

2. На основании значений $H_T^0 - H_0^0$ для каждого из реагентов по уравнениям (XV, 23) и (XV, 35) или (XV, 39) и (XV, 48) в сочетании с теплотами реакции ΔH_T^0 с помощью уравнения

$$\Delta H_0^0 = \Delta H_T^0 - \Delta (H_T^0 - H_0^0). \quad (\text{XV}, 57)$$

Обычно расчет ведут на $T = 298,16$. Значения $H^0 - H_0^0$ для некоторых веществ приведены в табл. 36.

Таблица 35

Значения $-\frac{Z^0 - H_0^0}{T}$ и ΔH_0^0 для графита и некоторых газов *

Вещество	Температура, °K							ΔH_0^0 ккал
	298,16	400	600	800	1000	1200	1500	
C	0,5172	0,8245	1,477	2,138	2,771	3,365	4,181	0
Cl ₂	45,951	48,148	51,297	53,614	55,453	56,979	58,870	0
H ₂	24,423	26,422	29,203	31,186	32,738	34,012	35,590	0
N ₂	38,817	40,861	43,688	45,711	47,306	48,629	50,284	0
O ₂	42,081	44,104	46,964	49,044	50,697	52,079	53,810	0
S ₂	47,242	49,379	52,437	54,688	56,479		59,823	0
CO	40,350	42,393	45,222	47,254	48,860	50,196	51,884	-27,18
CO ₂	43,555	45,828	49,238	51,895	54,109	56,019	58,461	-93,949
COS	47,39	49,81	53,50	55,37	58,75	60,79	63,40	-22,2
CS ₂	48,28	50,90	54,89	57,97	60,51	62,57	65,44	-3,6
HCl	37,734	39,771	42,588	44,597	46,171	47,472	49,096	-21,984
H ₂ O	37,172	39,508	42,768	45,131	47,018	48,605	50,622	-57,108
H ₂ S	41,174	43,53	46,83	49,27	51,24	52,92	55,06	-19,62
NH ₃	37,989	40,380	43,826	46,450	48,634		53,033	
NO	42,985	45,141	48,100	50,214	51,878	53,259	54,979	21,579
SO ₂	50,95	53,49	57,21	60,05	62,39	64,37	66,91	-85,86
SO ₃	51,94	54,81	59,31	62,98	66,12	68,87		-22,7
CH ₄ , метан . . .	36,46	38,86	42,39	45,21	47,65	49,86	52,84	-15,96
C ₂ H ₂ , ацетилен . .	40,01	42,29	46,38	49,50	52,14		57,43	53,44
C ₂ H ₄ , этилен . . .	44,05	46,7	50,8	54,4	57,5		64,2	14,51
C ₂ H ₆ , этан	45,25	48,20	53,06	57,28	61,12		69,49	-16,48
C ₃ H ₆ , пропилен . .	54,3	57,6	63,3	68,3	72,9		82,8	8,58
C ₃ H ₈ , пропан . . .	52,83	56,62	63,13	69,00	74,44		86,3	-19,44
C ₄ H ₈ , 1-бутилен . .	62,0	66,3	73,9	80,6	86,8		100,3	5,49
C ₄ H ₈ , <i>изо</i> -бутилен .	57,0	61,6	69,4	76,3	82,5		95,9	
C ₄ H ₈ , <i>цис</i> -2-бутилен	60,0	64,3	71,7	78,4	84,4		97,5	3,65
C ₄ H ₈ , <i>транс</i> -2-бутилен	59,4	63,7	71,1	77,8	83,8		96,9	2,70
C ₄ H ₁₀ , <i>н</i> -бутан . . .	58,54	63,56	72,16	79,93	87,12		102,65	-23,25
C ₄ H ₁₀ , <i>изо</i> -бутан . .	56,14	60,85	69,21	70,90	83,99		99,54	-24,52
C ₅ H ₁₂ , <i>н</i> -пентан . .	64,19	70,32	80,89	90,51	99,37		118,49	-27,03
C ₅ H ₁₂ , <i>изо</i> -пентан . .	64,70	70,40	80,63	90,12	98,87		118,01	-28,45
C ₅ H ₁₂ , <i>нео</i> -пентан . .	56,28	61,87	72,18	81,71	90,55		109,96	-31,07
C ₆ H ₆ , бензол	52,98	56,75	63,81	70,42	76,66		90,60	
C ₆ H ₁₄ , <i>н</i> -гексан . .	69,86	77,12	89,69	101,15	111,68		134,40	-31,05

* Более обширные таблицы, охватывающие больший интервал температур, можно найти, например, в [Б-4].

Таблица 36

Значения $H^0 - H_0^0$ для графита и некоторых газов в ккал/моль

Вещество	Температура, °K					
	298,16	400	600	800	1000	1500
C	0,252	0,503	1,198	2,082	3,075	5,814
H ₂	2,023	2,731	4,129	5,537	6,966	10,694
N ₂	2,072	2,782	4,198	5,669	7,203	11,254
O ₂	2,070	2,792	4,279	5,854	7,497	11,776
CO	2,073	2,784	4,210	5,700	7,257	11,359
CO ₂	2,238	3,195	5,322	7,689	10,222	17,004
H ₂ O	2,365	3,190	4,873	6,666	8,580	13,876
H ₂ S	2,386	3,22	4,99	6,92	9,01	14,79
NH ₃	2,407	3,299	5,266	7,572	10,123	17,460
NO	2,206	2,923	4,385	5,834	7,584	11,701
SO ₂	2,53	3,53	5,75	8,17	10,70	17,29
SO ₃	2,77	4,10	7,22	10,78	14,63	
CH ₄ , метан	2,397	3,323	5,549	8,321	11,560	21,130
C ₂ H ₂ , ацетилен	2,392	3,54	6,13	11,33	12,09	20,54
C ₂ H ₄ , этилен	2,59	4,75	10,15	16,87	24,64	
C ₂ H ₆ , этан	2,865	4,27	8,03	12,78	18,37	34,56
C ₃ H ₆ , пропилен	3,20	6,36	14,49	24,75	36,62	
C ₃ H ₈ , пропан	3,535	5,59	11,06	17,91	25,92	48,77
C ₄ H ₆ , бутadiен	3,64	5,84	11,51	18,41	26,16	45,87
C ₄ H ₈ , 1-бутилен	4,22	6,69	13,01	20,86	29,83	55,59
C ₄ H ₈ , <i>изо</i> -бутилен	4,06	6,52	12,75	20,50	29,37	55,01
C ₄ H ₈ , <i>цис</i> -2-бутилен	3,94	6,14	12,01	19,51	28,23	53,61
C ₄ H ₈ , <i>транс</i> -2-бутилен	4,19	6,58	12,70	20,35	29,19	54,71
C ₄ H ₁₀ , <i>н</i> -бутан	4,66	7,43	14,63	23,68	34,13	63,74
C ₄ H ₁₀ , <i>изо</i> -бутан	4,29	7,08	14,39	23,50	34,00	64,00
C ₅ H ₁₂ , <i>н</i> -пентан	5,68	9,12	18,04	29,21	42,08	78,42
C ₅ H ₁₂ , <i>изо</i> -пентан	5,17	8,63	17,70	28,98	41,91	78,69
C ₅ H ₁₂ , <i>нео</i> -пентан	5,05	8,56	17,81	29,37	42,54	79,50
C ₆ H ₆ , бензол	3,325	5,76	12,29	20,61	30,16	57,36
C ₆ H ₁₄ , <i>н</i> -гексан	6,71	10,83	21,46	34,76	50,04	93,10
C ₆ H ₁₄ , метилпентан	5,96	10,1	20,5	33,6	48,7	75,09
C ₇ H ₁₆ , <i>н</i> -гептан	7,71	12,41	23,86	39,59	56,89	101,9

3. По высокотемпературным калориметрическим величинам в сочетании со спектроскопическими данными по уравнению

$$\Delta H_0^0 = \Delta H - \Delta \left(RT \frac{d \ln Q_{\text{вн.}}}{d \ln T} + \frac{5}{2} RT \right), \quad (\text{XV}, 58)$$

получаемому сочетанием уравнений (XV, 20) и (XV, 8) для каждого из реагентов.

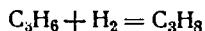
4. По спектроскопическим данным, если известны различные состояния возбуждения молекул вплоть до диссоциации ее на атомы.

5. Комбинацией значений ΔH_0^0 для других реакций.

Если величины $H_0 - H_0^0$ и $\frac{Z^0 - H_0^0}{T}$, найденные спектроскопическим путем, отличаются высокой точностью, то, будучи найдены на основании калориметрических измерений теплот реакций (по теплотам сгорания или образования), они не достаточно точны; в этом — возможный источник недоверия значений ΔH_0^0 .

Следует учесть, что в таблицах иногда приводится неоднородный материал, т. е. для одних реагентов значения $\frac{Z^0 - H_0^0}{T}$ даются с учетом спина ядер, а для других — без учета их. В таких случаях, прежде чем приступить к расчету равновесия, необходимо получить для всех веществ однородные величины. Так, если для какого-либо вещества, содержащего водород (например, для углеводорода), даются значения $\frac{Z^0 - H_0^0}{T}$ с учетом спина ядра, то для исключения этой величины следует отнять от значения $\frac{Z^0 - H_0^0}{T}$, в соответствии с уравнением (XV, 54) и табл. 34 (стр. 543), на каждый атом водорода $R \ln 2$.

Пример 10. Найти при $i = 327$ константу равновесия реакции



и сравнить с величиной $\lg K_P = 3,79$, найденной на основании экспериментального изучения равновесия.

Решение. По данным табл. 35 находим

$$\Delta H_0^0 = (\Delta H_0^0)_{\text{C}_3\text{H}_8} - [(\Delta H_0^0)_{\text{C}_3\text{H}_8} + (\Delta H_0^0)_{\text{H}_2}] = -19\,440 - (8580 + 0) = -28\,020.$$

По табл. 35 при $T = 600$

$$\begin{aligned} \Delta \left(\frac{Z^0 - H_0^0}{T} \right) &= \left(\frac{Z^0 - H_0^0}{T} \right)_{\text{C}_3\text{H}_8} - \left[\left(\frac{Z^0 - H_0^0}{T} \right)_{\text{C}_3\text{H}_8} + \left(\frac{Z^0 - H_0^0}{T} \right)_{\text{H}_2} \right] = \\ &= -63,13 - [(-63,3) + (-29,203)] = 29,373. \end{aligned}$$

В соответствии с уравнением (XV, 55)

$$R \ln K_P = - \left[29,373 + \left(\frac{-28\,020}{600} \right) \right] = 17,327$$

и

$$\lg K_P = + \frac{17,327}{4,575} = 3,787.$$

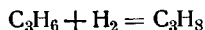
Расчет подтверждает достоверность опытных данных.

Пример 11. На основании данных, приведенных в табл. 35 и 36, найти стандартный тепловой эффект гидрирования пропилена.

Решение. По закону Гесса

$$\Delta H_T^0 = \Sigma [(H_T^0 - H_0^0) + \Delta H_0^0]_{\text{прод.}} - \Sigma [(H_T^0 - H_0^0) + \Delta H_0^0]_{\text{исх.}}$$

С помощью данных, приведенных в табл. 35 и 36, получим для реакции



$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= [(H_{298}^0 - H_0^0)_{\text{C}_3\text{H}_6} + (\Delta H_0^0)_{\text{C}_3\text{H}_6}] - \{[(H_{298}^0 - H_0^0)_{\text{C}_3\text{H}_8} + (\Delta H_0^0)_{\text{C}_3\text{H}_8}] + \\ &+ [(H_{298}^0 - H_0^0)_{\text{H}_2} + (\Delta H_0^0)_{\text{H}_2}]\} = [3,535 + (-19,44)] - [(3,20 + 8,58) + \\ &+ (2,023 + 0)] = -29,708 \text{ ккал/моль.} \end{aligned}$$

По непосредственно измеренной теплоте гидрирования ΔH_{355} было найдено $\Delta H_{298}^0 = -29\,800$ [Г-19], что отличается от результатов вычисления на величину, лежащую в пределах ошибок опыта и расчета.

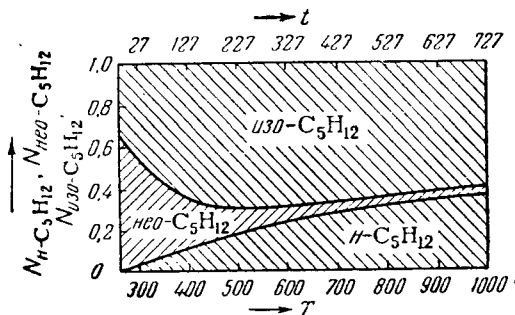


Рис. 170. Зависимость равновесного состава от температуры при изомеризации пентана.
(См. пример 12.)

Пример 12. На основании данных, приведенных в табл. 35, найти состав равновесной смеси, получающейся при изомеризации пентана. Расчет произвести в интервале 300—1000° K (через каждые 100°). При каких температурах следует вести процесс, чтобы добиться максимального выхода изопентана?

Решение. Произведем расчет для $T = 400$. На основании данных табл. 35 по уравнению (XV, 55) получаем

$$(K_P)_{\text{C}_5\text{H}_{12}} = 1, (K_P)_{\text{изо-C}_5\text{H}_{12}} = 6,21 \text{ и } (K_P)_{\text{нео-C}_5\text{H}_{12}} = 2,30.$$

Затем определяем состав смеси:

C_5H_{12}	1,0	моль =	10,5%
изо- C_5H_{12}	6,21	" =	65,4%
нео- C_5H_{12}	2,30	" =	24,1%
	9,51	моля =	100%

Произведя такие же вычисления для других температур, получим результаты, представленные на рис. 170, из которого видно, что для получения максимального выхода изопентана в реакционной зоне необходимо поддерживать $T \approx 500$. При этой температуре в равновесной смеси должно содержаться $\sim 69\%$ *изо*- C_5H_{12} .

Результаты расчета подтверждают отмеченный на стр. 485 факт преобладания в продуктах переработки нефти нормальных углеводородов над их изомерами.

Как видно из изложенного, достоинства статистического метода расчета термодинамических свойств и химического равновесия настолько велики, что в тех случаях, когда имеются необходимые для расчета точные данные и когда можно преодолеть трудности вычисления, этот способ следует предпочесть любому другому. Значительно помогают в вычислениях многочисленные уравнения и таблицы, применение которых весьма облегчает многие этапы расчета.

Статистический метод расчета позволяет учесть эффекты, которые не поддаются обработке методами классической термодинамики (эффекты спина ядра, изотопии и т. д.).

Применение спектроскопического метода дает возможность найти достоверные значения теплового эффекта реакции и теплоемкостей. Это особенно важно, когда термодинамические данные недостаточно надежны или отсутствуют. В последнем случае обычно практикуется замена неизвестной величины (например, теплоемкости) значением ее для близкого по свойствам вещества. Такой прием, разумеется, не может дать точных результатов. Поэтому естественно, что при составлении табл. 1 (стр. 43) и 5 (стр. 59) и Приложения 1 при наличии спектроскопических данных предпочтение отдавалось им.

Статистический метод, в отличие от калориметрического, можно применять для получения точных данных при практически недоступных температурах. Он приложим к таким частицам, которые не могут быть химически изолированы, но играют большую роль в высокотемпературных газовых реакциях (OH, SO и т. д.). Это объясняется тем, что свободные радикалы не успевают исчезнуть за время акта испускания (или поглощения) света, и спектры их могут быть сфотографированы.

Расчет равновесия статистическим методом очень прост, а результаты вычисления отличаются высокой точностью, так как отпадает основная причина погрешности вычислений способами, изложенными в гл. XIII, — недостоверность тепловых эффектов (в частности, значений теплоты образования соединений из простых веществ). В тех немногочисленных случаях, когда тепловые эффекты достаточно надежны, спектроскопические расчеты все же позволяют получить более точные результаты, так как при них исключается неточность температурной зависимости теплоемкости.

Однако не следует преувеличивать значение этого метода. Будучи теоретически безупречным, он, при практической реализации для сложных газообразных молекул, а также для твердых и жидких веществ, почти всегда требует сочетания с термическими методами.

ЛИТЕРАТУРА

Звездочкой отмечены источники, в которых дана достаточно полная литература по рассматриваемому вопросу. В скобках указаны те главы настоящего курса, к которым относится данная работа.

А. Учебники

1. Ван-дер-Ваальс П. Д. и Констамм Ф., Курс термостатики, ч. I и II, Госхимиздат, 1936.
- 1-а. Вукалович М. П. и Новиков И. И., Техническая термодинамика, Госэнергоиздат, 1952.
2. Гуггенгейм Э. А., Современная термодинамика, Госхимиздат, 1941.
- 3*. Додж Б. Ф., Химическая термодинамика, Иноиздат, 1950.
4. Капустинский А. Ф., Термодинамика химических реакций и ее применение в неорганической технологии, изд. 2-е, Гл. Ред. л-ры по цветн. металлам, 1936.
5. Ландау Л. и Лифшиц Е., Статистическая физика, Гостехтеоретиздат, 1951.
6. Леонтович М. А., Введение в термодинамику, изд. 2-е, Гостехтеоретиздат, 1951.
- 7*. Льюис Г. и Рендалл М., Химическая термодинамика, ОНТИ, Химтеорет, 1936.
8. Путнлов К. А., Лекции по термодинамике, вып. I—V, Всесоюзное химическое об-во им. Д. И. Менделеева, 1936.
9. Робертс Дж., Теплота и термодинамика, Гостехтеоретиздат, 1950.
10. Эпштейн П. С., Курс термодинамики, Гостехтеоретиздат, 1948.
11. Glasston S., Thermodynamics for Chemists, Нью-Йорк, 1947.
- 12*. Partington J. R., An advanced treatise on physical chemistry, т. I, 1949; т. II, 1951; т. III, 1952.
13. Rossini F. D., Chemical Thermodynamics, Нью-Йорк, 1950.
14. Steiner L. E., Introduction to Chemical Thermodynamics, Нью-Йорк, 1941.

Б. Литература по отдельным разделам

- 1*. Аносов В. Я. и Погодин С. А., Основные начала физико-химического анализа, Издательство АН СССР, 1947. (IX—XI).
2. Бриджмен П. В., Новейшие работы в области высоких давлений, Госиноиздат, 1948 (VI, VII, IX, XIII).
3. Бродский А. И., Современная теория электролитов, Госхимтехиздат, 1934, гл. 1—4. (XII).
4. Введенский А. А., Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности, Гостоптехиздат, 1949. (III, VI, XIII, XIV, XV).
- 4-а. Вукалович М. П., Кириллин В. А., Ремизов С. А., Склецкий В. С., Тимофеев В. Н., Термодинамические свойства газов, Машгиз, 1953. (III, VI, XV).
5. Вукалович М. П. и Новиков И. И., Уравнения состояния реального газа, Госэнергоиздат, 1948. (VI).
6. Герш С. Я., Глубокое охлаждение, „Советская наука“, 1947. (VI).
7. Гильдебрандт Дж. Г., Растворимость неэлектролитов, ГОНТИ, Ред. хим. лит., 1938. (VIII, IX).
8. Грушвицкий В. Е., Физико-химический анализ в галургии, ОНТИ, Химтеорет, 1937. (XI).
9. Грязнов В. М. и Фрост А. В., Статистические методы в термодинамике, Всесоюзное химическое об-во им. Д. И. Менделеева, 1950. (XV).

10. Еремина Б. Г., Растворимость одноатомных газов и азота, Издательство Ленинградского государственного университета, 1950. (IX).
- 11*. Есин О. А. и Гельд П. В., Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. I, Metallurgizdat, 1950. (XIII, XIV).
- 12*. Коробов В. В. и Фрост А. В., Свободные энергии органических соединений, Всесоюзное химическое об-во им. Д. И. Менделеева, 1950. (XIII).
- 13*. Кричевский И. Р., Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, Госхимиздат, изд. 2-ое, 1952. (VII—X).
14. Нагиев М. Ф., Термодинамические расчеты процессов переработки нефти и данные по свойствам химических соединений, Гостоптехиздат, 1950. (III, XIII, XIV).
15. Паркс Г. и Хаффман Г., Свободная энергия органических соединений, ОНТИ, Гл. ред. хим. лит., 1936. (XIII, XIV).
16. Розенгарт М. И., Принципы и методы лабораторной ректификации, Усп. хим., 17, 204 (1948). (X).
17. Ростовцев С. Т., Теория металлургических процессов, Metallurgizdat, 1944. (XIII, XIV).
18. Семенченко В. К., Физическая теория растворов, Гостехиздат, 1941. (XII).
19. Сторонкин А., Об условиях равновесия многокомпонентных систем, Издательство Ленинградского государственного университета, 1948. (VIII).
20. Татевский В. М., Химическое строение углеводов и закономерности в их физико-химических свойствах, Изд. Московского Университета, 1953. (III).
- 20-а. Трегубов А. М., Теория перегонки и ректификации, изд. 3-е, Гостоптехиздат, Баку, 1946. (X).
21. Фастовский В. Г., Разделение газовых смесей, Гостехиздат, 1947. (IV, VII, X).
- 21-а. Харриед Г. и Оуэн Б., Физическая химия растворов электролитов, Иноиздат, 1952. (XII).
- 22*. Циклис Д. С., Исследования при высоких давлениях, Усп. хим., 14, 476 (1945). (VI, VII, IX, X, XIII).
- 23*. Яцимирский К. Б., Термохимия комплексных соединений, Издательство АН СССР, 1952. (III).
24. Edmister W. C., Application of Thermodynamics to Hydrocarbons Processing, Petrol. Refiner, 26 (1947), 27 (1948).
25. Hildebrand J. H., Scott R. L., The Solubility of Nonelectrolyts, изд. 3-е, Нью-Йорк, 1950. (VIII, IX).
- 26*. Justi E., Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase, Берлин, 1938. (VI, XV).
- 27*. Newitt D. M., The design of high pressures and the properties of fluids at high pressures, гл. VII—XIV, XVIII, Оксфорд, 1940. (VI).
- 28*. Ruheman M., The Separation of Gases, Оксфорд, 1940.
- 29*. Sage B. H., Lacey W. N., Volumetric and phase behavior of hydrocarbons, 1939. (X).
30. Williamson A. T., Trans. Farad. Soc., 40, 421 (1944). (VIII).
- 31*. Zeise H., Thermodynamik auf den Grundlagen der Kwantentheorie, Kwantenstatistik und Spektroskopie, т. I, Лейпциг, 1944. (XV).
См. также [B-2, 3, 6, 7; Г-7, 19].

В. Задачники и руководства к расчетам

1. Бесков С. Д., Введение в термохимические расчеты, Госхимиздат, 1950. (II, III, IV, XIII, XIV).
2. Веннер Р. Р., Термохимические расчеты, Иноиздат, 1950. (VI—VIII, XIII, XV).
3. Викторов М. М., Графические расчеты в технологии солей, Госхимиздат, 1949. (XI).

4. Карапетьянц М. Х., Примеры и задачи по химической термодинамике, Госхимиздат, 1950. (I—XI, XIII—XV).
5. Плетенев С. К. и Скляренко С. И., Сборник примеров и задач по физической химии, изд. 3-е, ОНТИ, Гл. ред. хим. лит., 1936. (II—IV, VII, X, XIII, XIV).
6. Хоуген О. и Ватсон К., Физико-химические расчеты в технике, Госхимиздат, 1941. (III, VI, VII, IX, X, XIV).
7. Hoogen O. A., Watson K. M., Chemical Process Principles, I—II, 1948. (III, VI, VII, IX, X, XIV, XV).
См. также [А-3, 7, 10, 11, 13, 14; Б-4, 8, 15].

Г. Справочная литература

1. Справочники по общим вопросам

1. Виноградов Г. В., Номограммы пересчета концентраций, Госхимиздат, 1948. (VIII).
2. Виноградов Г. В. и Красильщиков А. И., Атлас номограмм по физической химии, Гостехиздат, 1940.
3. Курбатов В. Я., Известия технологического ин-та, I, 1 (1927); Труды Ленинградского химико-технологического ин-та, 13, 3 (1947). (III, VII).
- 4*. Перри Д. Г., Справочник инженера-химика, т. I, отд. I, 7, Госхимиздат, 1937.
- 4-а. Справочник химика, т. I—III, Госхимиздат, 1951—1952.
- 5*. Стэлл Д. Р., Таблицы давления паров индивидуальных веществ, Иноиздат, 1949. (VII).
- 6*. Техническая энциклопедия, Справочник физических, химических и технологических величин, т. I—X, 1927—1933.
- 7*. Хорсли Л., Таблицы азеотропных смесей, Иноиздат, 1951. (X).
8. Чернобаев Д. О. и Животовский А. Г., Теплоемкость газов, Киев, 1938. (III, XIII).
9. Davis D. S., Chemical Engineering Nomographs, 1944.
- 10*. Landolt — Börnstein — Scheel — Rohrt, Physikalisch-Chemische Tabellen, Hw. I, II (1923), Eg. (1927), II (1931), III (1935—6).

2. Неорганические вещества

- 11*. Герасимов Я. И. и Крестовников А. Н., Химическая термодинамика в цветной металлургии, вып. I—III, Государственное издательство черной и цветной металлургии, 1933—1934. (XIII).
- 12*. Крестовников А. Н. и Шахов А. С., Термодинамические и физико-химические свойства редких металлов, т. I—2, Металлургиздат, 1939—1943.
- 13*. Термические константы неорганических веществ. Составители: Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. М. Шамоновский, Л. Г. Ченцова, Б. И. Анваер, Издательство АН СССР, 1949.
- 14*. Bichowsky F. R., Rossini F. D., The Thermochemistry of Chemical Substances, 1936.
- 15*. Kelley K. K., High-Temperature Specific Heat Equation for Inorganic Substances, U. S. Bur. Mines, Bull., 371 (1934).
- 16*. Kelley K. K., The Entropies of Inorganic Substances, U. S. Bur. Mines, Bull., 434 (1941).
17. Kelley K. K., High-Temperature Heat-Content, Heat-Capacity and Entropy Data for Inorganic Compounds, U. S. Bur. Mines, Bull. 476 (1949).
- 17-а. Rossini F. D. и др., Selected values of chemical thermodynamic properties, Natl. Bur. Stand. Circ. 500, 1952.
См. также [Б-4-а, 10, 23, 25, 26, 27].

3. Органические вещества

- 18*. Оболенцев Р. Д., Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, изд. 2-е, Гостоптехиздат, 1953.
 19*. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, Гостоптехиздат, вып. 1, 1945; вып. 2, 1947; вып. 3, 1951; вып. 4, 1953.
 20*. Doss M. P., Physical Constants of Principal Hydrocarbons, изд. 4-е, 1943. См. также [Б-4-а, 12, 14, 15, 24, 26].

Д. Термодинамические свойства некоторых чистых веществ и смесей

- 1*. Азот. Большаков П. Е., Журн. физ. хим., **18**, 121 (1944).
 2*. Азото-водородная смесь. Кричевский И. Р., Казарновский Я. С. и Левченко Г. Т., Журн. физ. хим., **19**, 314 (1945).
 3*. Азото-водородо-аммиачная смесь. Казарновский Я. С., Журн. физ. хим. **17**, 392 (1945).
 4*. Аммиак. Казариновский Я. С. и Карапетьянц М. Х., Журн. физ. хим., **17**, 172 (1943).
 5. Водород. Wooley H. S., Scott R. R. and Brichwedde F. G., J. Res. Natl. Bur. Stand., **41**, 379 (1948).
 Водород и другие газы. Кэртис Г., Связанный азот, гл. VIII, ОНТИ, Госхимиздат, 1934.
 6. Водяной пар. а) Вукалович М. П., Термодинамические свойства водяного пара, Машгиз, 1951.
 б) Тимрот Д. Л., Варгафтик Н. Б., Ривкин С. Л., Известия ВТИ, № 4 (1945).
 7*. Метанол. Smith J. M., Chem. Eng. Progress, **44**, 521 (1948).
 8*. Смесии углеводородов. См. Ind. Eng. Chem., 1939—1952.
 9*. Углеводороды. [Б-4, Г-18, 19, 20], Rossini F. D. и др., Selected Values of Properties of Hydrocarbons, 1947.

Е. Равновесие некоторых химических реакций

Сводка экспериментальных данных (вплоть до 1927 г.) и их обработка для важнейших реакций приведена в III части [А-7].

1. Горение и газификация угля; гидрирование углеводородов; полимеризация, алкилирование и ароматизация (циклизация); гидратация олефинов; образование спиртов, альдегидов и кислот из водорода и окиси углерода. Образование сложных эфиров и дегидрирование спиртов до эфиров, альдегидов и кетонов [Б-4].
 2. Различные соединения серы
 а* Капустинский А. Ф., Докл. Ак. Наук СССР, **28**, 160 (1940).
 б* Kelley K. K., U. S. Bur. Mines, Bull., 406 (1937).
 в* Danmani F. F., Decry R. F., Bradley W. E., Ing. Eng. Chem., **36**, 329 (1941).
 2-а*. $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{SO}_3$. Капустинский А. Ф., Докл. Ак. Наук СССР, **53**, 723 (1946).
 3. $\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2 = \text{NH}_3$. Stephenson C. C., Mchoc H. O., J. Am. Chem. Soc., **61**, 437 (1939).
 4*. $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$. Поспехов Д. А., Хим. пром., № 7, 18 (1945).

Приложения.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Теплосмкости, стандартные теплоты образования, изобарные потенциалы и энтропии некоторых элементов, простых веществ и соединений *

1. Элементы и простые вещества

Вещество	Теплоемкость						ΔH_{298} ккал/моль	ΔZ_{298} ккал/моль	S_{298}^0
	Коэффициенты уравнения $C_p = a + b \cdot 10^3 + c' \cdot 10^{-5} + c \cdot 10^6$ (T)				Вероятная ошибка %	$(C_p)_{298}$			
	Рекомендуе- мый темпера- турный интервал °K								
	a	b · 10 ³	c', 10 ⁻⁵	c · 10 ⁶					
Ag (т)	5,73	1,263	— 0,06	—	273—1234	0,5	6,092	0	10,206
Al (т)	4,94	2,96	—	—	273— 931,7	0,5	5,817	0	6,769
As (т)	5,23	2,22	—	—	298—1100	3	5,97	0	8,4
As ₂ (г)							8,366	29,6	57,3
Au (т)	5,66	1,24	—	—	298—1336	0,5	6,03	0	11,32
B (т)	1,54	4,40	—	—	298—1200	3	2,86	0	1,56
Ba (т)							6,30	0	16,0
Be (т)	3,40	2,90	—	—	273—1173	1	4,26	0	2,28
Bi (т)	4,49	5,40	—	—	298— 544	1	6,1	0	13,6
Br (г)	4,97	—	—	—	—	—	4,968	26,71	41,805
Br ₂ (г)	8,4228	0,9739	—	— 0,3555	300—1500	0,71 **	8,60	7,34	58,639
Br ₂ (ж)							8,5	0	36,4
C (т) алмаз	2,18	3,16	— 1,48	—	298—1200	2,5	1,449	0,4532	0,5829
C (т) графит	4,10	1,02	— 2,10	—	298—2300	2,5	2,066	0	1,3609
Ca-α (т)	5,24	3,50	—	—	298— 673	1	6,28	0	9,95
Cd-α (т)	5,46	2,466	—	—	273— 594	1	6,19	0	12,3
Ce (т)	4,40	6,00	—	—	298— 800	3	6,19	0	13,8

Cl (r)	4,97	—	—	—	—	4,97	29,012	25,192	39,457
Cl ₂ (r)	8,82	—0,68	—	—	298—3000	8,11	0	0	53,286
Co (r)	4,72	—	—	—	298—718	6,11	0	0	6,8
Cr (r)	5,84	—0,88	—	—	298—1823	5,58	0	0	5,68
Cs (r)	1,96	—	—	—	273—301,5	7,42	0	0	19,8
Cu (r)	5,41	—	—	—	298—1357	5,848	0	0	7,96
D (r)	4,968	—	—	—	—	4,968	52,982	49,358	29,456
D ₂ (r)	6,830	—	0,468	—	298—1500	6,98	0	0	34,602
F (r)	8,29	—	—	—	273—2000	5,44	18,3	14,2	37,92
F ₂ (r)	3,37	—0,30	—	—	273—1033	7,52	0	0	48,6
Fe-α (r)	5,70	—0,43	—	—	100—302,9	6,03	0	0	6,49
Ga (r)	4,62	—	—	—	273—713	6,35	0	0	10,2
Ge (r)	4,969	—	—	—	—	6,24	0	0	10,14
H (r)	6,9469	—	—	—	300—1500	4,97	52,089	48,58	27,39
H ₂ (r)	6,991	—0,1999	0,4808	—	298—1500	6,892	0	0	31,211
HD (r)	—	—0,274	0,598	—	—	6,98	0,037	—0,391	34,341
Hf (r)	6,61	—	—	—	273—634	6,15	0	0	13,1
Hg (ж)	—	—	—	—	—	6,65	0	0	18,5
J (r)	9,59	—	—	—	298—386,8	4,968	25,482	16,766	43,184
J ₂ (r)	8,89	—	—	—	456—1500	13,14	0	0	27,9
In (r)	5,81	—	—	—	273—429,5	8,81	14,878	4,63	62,28
Ir (r)	5,56	—	—	—	298—1800	6,55	0	0	12,5
						5,9	0	0	8,7

* В настоящую таблицу включены также значения стандартных теплот образования, изобарных потенциалов и энтропий некоторых новых (стр. 579—581).

** Максимальная ошибка; средняя ошибка примерно вдвое меньше максимальной.

Приложение 1 (продолжение)

Вещество	Теплоемкость						ΔH_{298} ккал/моль	ΔZ_{298} ккал/моль	S_{298}^0	
	Коэффициенты уравнения $C_p = \varphi(T)$			Рекомендуемый температурный интервал °K	Вероятная ошибка %	$(C_p)_{298}$				
	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$							
										$c \cdot 10^6$
K (т)	6,04	3,12	—	—	298—336,6	1	6,97	0	0	15,2
Li (т)	3,30	8,20	—	—	273—459	2	5,65	0	0	6,70
Mg (т)	6,14	1,50	—0,78	—	298—923	1	5,71	0	0	7,77
Mn- α (т)	5,70	3,38	—0,38	—	298—1000	1	6,29	0	0	7,59
Mo (т)	5,48	1,30	—	—	298—1800	0,5	5,61	0	0	6,83
N (г)							4,968	85,565	81,471	36,615
N ₂ (г)	6,66	1,02	—	—	298—2500	1	6,960	0	0	45,767
Na (т)	5,00	5,36	—	—	298—371	1	6,79	0	0	12,2
Ni- α (т)	4,06	7,04	—	—	298—633	0,5	6,16	0	0	7,12
Ni- β (т)	6,00	1,80	—	—	633—1725	0,5	—	0	—	—
O ₂ (г)	$\left\{ \begin{array}{l} 8,643 \\ 8,186 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,202 \\ 0,594 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -1,030 \\ -2,972 \end{array} \right.$	—	$\left\{ \begin{array}{l} 298-1500 \\ 600-3000 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,13^* \\ 0,5 \end{array} \right.$	7,017	0	0	49,003
O ₃ (г)	9,86	2,46	1,32	—	298—2000	1	9,13	34,0	39,06	57,07
Os (г)	5,69	0,88	—	—	298—1900	0,5	5,9	0	0	7,8
P (т), бел.	5,55	—	—	—	273—317	5	5,55	0	0	10,6
P (т), красн.	4,74	3,90	—	—	298—800	5	5,55	—4,4	2,0	15,1
P (г)	4,97	—	—	—		—	4,968	75,18	66,71	38,98
P ₂ (г)	8,643	0,202	—1,030	—	298—1500	0,13^*	7,63	33,82	24,60	52,13
P ₄ (г)	19,27	0,509	—2,975	—	298—1500	0,18^*	16,0	13,12	5,82	66,90
Pb (т)	6,17	1,60	—	—	273—600,5	1	6,41	0	0	15,51
Pd (т)	5,80	1,38	—	—	298—1828	0,5	6,3	0	0	8,9

Pt (т)	5,74	1,34	1,10	—	298—1800	0,5	6,35	0	0	10,0
Rb (т)	3,27	13,1	—	—	273—312,1	2	7,27	0	0	16,6
S (т), монокл.	3,56	6,96	—	—	368,6—392	0,5	5,65	0,071	0,023	7,78
S (т), ромб.	3,58	6,24	—	—	298—368,6	0,5	5,40	0	0	7,62
S (т)	8,54	0,28	—0,79	—	298—2000	0,5	5,66	53,25	43,57	40,085
S ₂ (т)	8,54	0,28	—0,79	—	298—2000	0,5	8,67	31,020	19,35	54,41
Sb (т)	5,51	1,74	—	—	298—903	1	6,08	0	0	10,5
Se (т)	4,53	5,50	—	—	273—490	2	6,06	0	0	10,15
Se (т)							4,968	48,37	38,77	42,21
Se ₂ (т)							8,445	33,14	21,15	60,22
Si (т)	5,551	0,8785	—0,90737	—	298—1600		4,823	0	0	4,47
Sn (т), бел.	4,42	6,80	—	—	298—505	1	6,30	0	0	12,3
Sn (т), сер.							6,16	0,6	1,1	10,7
Sr (т)	8,70	0,16	—0,74	—	298—2000	0,5	6,0	0	0	13,0
Te (т)	5,69	1,50	—	—	298—600	3	6,15	0	0	11,88
Th (т)	6,40	3,06	0,35	—	298—1500	3	7,7	0	0	13,6
Tl (т)	5,25	2,52	—4,33	—	298—1150	3	6,01	0	0	7,24
Tl-α (т)	5,26	3,46	—	—	298—505,5	1	6,35	0	0	15,4
U-α (т)	3,39	8,02	0,70	—	298—935	0,5	6,57	0	0	12,03
V (т)	5,4	2,09	—0,152	—	273—1828	1,5	5,85	0	0	7,05
W (т)	5,74	0,76	—	—	298—2000	0,5	5,97	0	0	8,00
Zn (т)	5,35	2,40	—	—	298—692,7	0,5	5,99	0	0	9,95
Zr (т)	4,26	4,14	0,56	—	298—900	3	6,186	0	0	9,29

* Максимальная ошибка; средняя ошибка примерно вдвое меньше максимальной.

Приложение 1 (продолжение)

III. Неорганические соединения

Вещество	Теплоемкость					$(C_p)_{298}^*$	ΔH_{298} ккал/моль	ΔZ_{298} ккал/моль	S_{298}^0	
	Коэффициенты уравнения $C_p = a + bT + cT^2$			Рекомендуе- мый темпера- турный интервал °K	Вероятная ошибка %					
	a	b · 10 ³	c' · 10 ⁻⁵							c · 10 ⁶
AgBr (т)	7,93	15,40	—	—	298—703	5	12,52	— 23,78	— 22,93	25,60
AgCl (т)	14,88	1,00	— 2,70	—	298—728	1	12,14	— 30,362	— 26,224	22,97
AgF (т)							11,4**	— 48,5	— 44,2	20
AgI (т)	5,82	24,10	—	—	298—423	5	13,01	— 14,91	— 15,85	27,3
AgNO ₃ (т)	18,83	16,0	—	—	273—433	2	22,24	— 29,43	— 7,69	33,68
Ag ₂ CO ₃ (т)							26,8	— 120,97	— 104,48	40,0
Ag ₂ O (т)							15,67	— 7,306	— 2,586	29,09
Ag ₂ S-α (т)	10,13	26,40	—	—	298—452	2	(18,0)	— 7,60	— 9,62	34,8
Ag ₂ SO ₄ (т)	21,8	—	—	—	448—597	5	31,4	— 170,50	— 147,17	47,8
AlCl ₃ (т)	13,25	28,00	—	—	273—465,6	2	21,3	— 166,2	— 152,2	40,0
Al ₂ O ₃ -α (т), корунд	27,43	3,06	— 8,47	—	298—1800	0,5	18,88	— 399,09	— 376,77	12,186
Al ₂ O ₃ · SiO ₂ (т), кнаит	45,32	2,34	— 16,00	—	298—1700	2	29,10			20,02
Al ₂ O ₃ · SiO ₂ (т), силлиманит	40,09	2,93	— 10,13	—	298—1600	2	30,45	— 648,9	— 615,0	27,0
Al ₂ O ₃ · SiO ₂ (т), андалузит	46,24	12,53	—	—	298—1600	2	32,14	— 642,7	— 607,8	25,0
3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ (т), мулит	87,55	14,96	— 26,68	—	298—1100	0,5	(62,0)	— 1804	— 1580**	57,2
Al ₂ (SO ₄) ₃ (т)	88,09	14,80	— 27,12	—	298—1100	1,0	62,00	— 820,98	— 738,99	78,2
AsCl ₃ (г)	19,62	0,24	— 1,42	—	298—1100	2	(18,0)	— 71,5	— 68,5	39**
AsH ₃ (г)	10,03	5,44	— 2,17	—	298—2000	2	(9,21)	41,0		

$\text{As}_2\text{O}_3(\tau)$	8,37	48,6	—	—	—	22,86	—148	(—128,6)	25,6
$\text{As}_2\text{O}_5(\tau)$						27,85	—218,6	—184,6	25,2
$\text{As}_2\text{O}_6(\tau)$						45,72	—313,94	—275,36	51,2
$\text{BCl}_3(\tau)$	16,86	2,86	—2,44	—	298—1100	14,97	—94,5	—90,9	69,29
$\text{B}_2\text{O}_3(\tau)$	8,73	25,40	—1,31	—	298—723	15,05	—302,0	—283,0	12,87
$\text{B}_4\text{C}(\tau)$	22,99	5,40	—10,72	—	298—1700	12,55			6,47
$\text{BaCl}_2(\tau)$	17,0	3,34	—	—	273—1198	18,0	—205,56	—193,8	30
$\text{BaCO}_3(\tau)$, вентрит	26,29	2,10	—	—5,80	298—1083	20,40	—291,3	—272,2	26,8
$\text{BaF}_2(\tau)$	13,98	10,20	—	—	298—850	17,02	—286,9	—274,5	23,0
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2(\tau)$. . .	30,05	35,70	—4,01	—	298—1300	36,1	—237,06	—190,4	51,1
$\text{BaO}(\tau)$	33,80	—	—8,43	—	298—1200	11,34	—133,4	—126,3	16,8
$\text{BaSO}_4(\tau)$		4,00	—3,17	—	298—800	24,32	—350,2	—323,4	31,6
$\text{BeH}(\tau)$	8,45	8,00	—	—	298—1000	6,956	78,1	71,3	40,84
$\text{BeO}(\tau)$	24,74	2,30	—3,60	—		6,07	—143,1	—136,1	3,37
$\text{BiCl}_3(\tau)$						27,2	—90,61	—76,23	45,3
$\text{Bi}_2\text{O}_3(\tau)$						30	—137,9	—118,7	36,2
$\text{Bi}_2\text{S}_3(\tau)$	23,34					19,94	—43,8	—39,4	35,3
$\text{CCl}_4(\tau)$						18,73	—25,5	—15,3	74,03
$\text{CCl}_3\text{F}(\tau)$							—162,5	—151,8	74,06
$\text{CF}_4(\tau)$	6,60	1,24	—	—	298—2000	6,96			62,7
$\text{CN}(\tau)$	14,90	3,20	—2,04	—	298—2000	13,60	73,60	70,81	48,40
$\text{C}_2\text{N}_2(\tau)$					290—2500	6,965	—26,416	—32,808	57,56
$\text{CO}(\tau)$	{ 6,3424	{ 1,8363	—0,11	—	{ 300—2000	8,874	—94,052	—94,260	47,301
	{ 6,79	{ 0,98			{ 298—2500	14,51	—53,30	—50,31	51,061
$\text{CO}_2(\tau)$	{ 6,85	{ 8,533	—2,04	—	298—1000				69,13
	{ 10,55	{ 2,16	—2,159	—					
$\text{COCl}_2(\tau)$	16,051	2,894							

* В скобках указаны значения $(\text{Cr})_{\text{эв}}$, вычисленные на основании приведенных в настоящей таблице коэффициентов.

** Рассчитано автором.

Приложение 1 (продолжение)

Приложение 1 (продолжение)

Вещество	Теплоемкость					$(C_p)_{298}^*$	ΔH_{298} ккал/моль	ΔZ_{298}^0 ккал/моль	S_{298}^0
	Коэффициенты уравнения $C_p = \varphi(T)$			Рекомендуе- мый темпера- турный интервал °К	Вероятная ошибка %				
	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$						
COS (г)	11,33	2,18	— 1,83	—	298—1800	1	9,92	— 32,80	55,34
CS ₂ (г)	12,45	1,60	— 1,80	—	298—1800	1	10,91	27,55	56,84
CaC ₂ ·α (г)	16,40	2,84	— 2,07	—	298—720	2	14,90	— 15,0	16,8
CaC ₂ ·β (г)	15,40	2,00	—	—	720—1300	2	—	—	—
CaCO ₃ (г), кальцит	24,98	5,24	— 6,20	—	298—1200	2	19,57	— 288,45	22,2
CaCl ₂ (г)	17,18	3,04	— 0,60	—	298—1055	1	17,36	— 190,0	27,2
CaF ₂ ·α (г)	14,3	7,28	0,47	—	298—1424	0,5	16,02	— 290,3	16,46
CaH ₂ (г)	—	—	—	—	—	—	—	— 45,1	10
CaO (г)	11,67	1,08	1,56	—	298—1800	1	10,23	— 151,9	9,5
CaO · Al ₂ O ₃ (г)	33,23	9,24	— 2,47	—	298—1700	3	(33,2)	— 620	— 590**
CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ (г), анортит	64,42	13,70	— 16,89	—	298—1700	0,5	(49,6)	— 1098	— 1050**
3CaO · Al ₂ O ₃ (г)	53,35	13,18	— 3,36	—	298—1600	3	(53,5)	—	—
2CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ (г), геленит	53,73	17,68	— 0,89	—	298—1600	1,5	(58)	—	—
CaO · B ₂ O ₃ (г)	31,02	9,76	— 8,07	—	298—1435	0,5	24,85	— 483,3	25,1
2CaO · B ₂ O ₃ (г)	43,75	11,50	— 10,69	—	298—804	0,5	35,16	— 651,6	34,7
3CaO · SiO ₂ (г)	49,85	8,62	— 10,15	—	298—1800	1,5	41,08	— 235,80	31,4
Ca(OH) ₂ (г)	21,4	—	—	—	276—373	—	20,2	— 214,33	18,2
CaMg(SiO ₃) ₂ (г), диоксид	52,87	7,84	— 15,74	—	298—1600	1	(37,5)	—	—
Ca(NO ₃) ₂ (г)	29,37	36,80	4,13	—	298—800	0,5	35,69	— 224,00	46,2
CaS (г)	—	—	—	—	—	—	11,33	— 115,3	13,5

CaSO ₄ (т), прир. ангидрит . . .	18,52	21,97	— 1,568	—	273—1373	5	23,8	—342,42	—315,56	25,5
CaSO ₄ ·2H ₂ O (т), селенит . . .								—483,06	—429,19	46,36
CaSiO ₃ (т), волла- стонит . . .	26,64	3,60	— 6,52	—	298—1450	0,5	20,38	—378,6	—358,2	19,6
Ca ₂ SiO _{4-α} (т) . .	27,16	19,60	—	—	298—948	1,5	30,74	—986,2	—929,7	30,5
Ca ₃ (PO ₄) _{2-α} (т) .	48,24	39,68	— 5,00	—	298—1373	1,5	55,35	—75,15	—70,14	31,9
CdBr ₂ (т) . . .								—178,7	—160,2	25,2
CdCO ₃ (т) . . .	18,30	4,30	— 1,75	—	273—871	3	(17,6)	—93,00	—81,88	28,3
CdCl ₂ (т) . . .	9,65	2,08	—	—	273—1800		10,38	—60,86	—53,79	13,1
CdO (т) . . .								—133,26	—112,46	22,8
Cd(OH) ₂ (т) . . .								—34,5	—33,6	17
CdS (т) . . .	12,9	0,90	—	—	273—1273		13,12	—221,36	—195,99	32,8
CdSO ₄ (т) . . .								24,7	29,5	59,6
ClO ₂ (т) . . .	11,90	1,24	— 2,07	—	298—2000	1	(9,94)	18,2	22,4	63,70
Cl ₂ O (т) . . .	12,71	0,80	— 1,86	—	298—2000	0,5	10,9	—	—	25,4
CoCl ₂ (т) . . .	14,41	14,60	—	—	298—1000	3	18,8	—77,8	—67,5	25,4
CoS (т) . . .	10,6	2,51	—	—	273—1373		11,3	—22,77	—22,96	15,0
CoSO ₄ (т) . . .								—207,5	—182,1	27,1
CrCl ₂ (т) . . .								—94,56	—85,15	27,4
Cr ₂ O ₃ (т) . . .	28,53	2,20	— 3,74	—	298—1800	0,5	28,38	—269,7	—250,2	19,4
Cr ₄ C (т) . . .	29,35	7,40	— 5,02	—	298—1700	0,5	25,89	—16,4	—16,8	25,3
CsCl (т) . . .								—103,5	—97,5**	24**
CuBr (т) . . .								—25,1	—23,81	21,9
CuCl (т) . . .	10,50	9,70	—	—	273—695	3	(13,4)	—32,2	—28,4	20**
CuCl ₂ . . .	16,80	8,50	—	—	273—773	5	(19,3)	—53,4	—39,8**	15,6**
CuJ (т) . . .								—16,2	—16,62	23,1

* В скобках указаны значения (C_p)₂₉₈, вычисленные на основании приведенных в настоящей таблице коэффициентов.

** Рассчитано автором.

Приложение 1 (продолжение)

Вещество	Теплоемкость					$(C_p)_{298}^*$	ΔH_{298} ккал/моль	ΔZ_{298} ккал/моль	S_{298}^0
	Коэффициенты уравнения $C_p = \varphi(T)$			Рекомендуе- мый темпера- турный интервал °K	Вероятная ошибка %				
	Теплоемкость								
	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^6$					
$\text{CuCO}_3(\tau)$	9,27	4,80	—	—	298—1250	1	—142,2	—123,8	21
$\text{CuO}(\tau)$	10,6	2,64	—	—	273—1273	5	—37,1	—30,4	10,2
$\text{CuS}(\tau)$, ковеллин	25,70	4,30	—2,15	—	273—873	5	—11,6	—11,7	15,9
$\text{CuSO}_4(\tau)$	11,75	38,40	—	—	298—703	5	—184,00	—158,2	27,1
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\tau)$.	14,90	5,70	—	—	298—1200	1	—544,45	—449,3	73,0
$\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\tau)$	9,38	31,2	—	—	273—376	3	—68,6	(—60,4)	41,6
$\text{Cu}_2\text{O}(\tau)$	—	—	—	—	298—1200	1	—39,84	—34,0	22,44
$\text{Cu}_2\text{S}(\tau)$	—	—	—	—	273—376	3	—19,0	—20,6	28,9
$\text{D}_2\text{O}(\tau)$	—	—	—	—	298—1200	1	—59,563	—56,057	47,379
$\text{D}_2\text{O}(\text{ж})$	—	—	—	—	273—376	1	—70,413	—58,206	18,162
$\text{F}_2\text{O}(\tau)$	12,05	1,24	—2,07	—	298—2000	1	5,5	9,7	58,95
$\text{FeCO}_3(\tau)$, сидерит	11,63	26,8	—	—	298—885	1	—178,70	—161,06	22,2
$\text{FeCl}_2(\tau)$	18,94	2,08	—1,17	—	298—950	1	—81,5	—72,2	28,6
$\text{FeO}(\tau)$	38	1,62	—0,738	—	298—1200	1	—63,7	(—61,4)	14,2
$\text{Fe}(\text{OH})_2(\tau)$	—	—	—	—	298—1200	1	—135,8	—115,57	19
$\text{FeS-}\alpha(\tau)$	2,03	39,0	—	—	273—412	5	—22,72	—23,32	16,1
$\text{FeS-}\beta(\tau)$	10,95	3,80	—	—	412—1468	2	—21,35	—21,0**	—
$\text{FeS}_2(\tau)$, пирит . .	10,70	13,36	—	—	273—773	2	—42,52	—39,84	12,7
$\text{FeSO}_4(\tau)$	—	—	—	—	298—1200	2	—221,3	—191,5	25,7
$\text{FeSi}(\tau)$	10,72	4,30	—	—	298—900	2	—19,2	—19,5**	—
$\text{FeTiO}_3(\tau)$	27,87	4,36	—4,79	—	298—1640	0,5	—288,5	—288,9	25,3
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\tau)$, гематит	233,6	17,24	—3,08	—	298—1100	2	—196,5	—177,1	21,5
$\text{Fe}_2\text{SiO}_4(\tau)$	40,71	6,76	—9,77	—	298—1400	2	—343,7	—319,8	35,4

Fe ₃ C-α (т), цементит	21,55	15,06	—	—	273—463	1	25,3	5,0	3,5	25,7
Fe ₃ C-β (т)	27,01	1,46	—	—	463—1026	1	—	5,5	4,5**	35,0
Fe ₃ O ₄ (т), магнетит	39,92	18,86	—10,01	—	298—1100	2	34,28	—267,0	—242,4	47,38
HBr (г)	6,25	1,40	0,26	—	298—1600	0,5	6,96	—8,66	—12,72	48,23
HCN (г)	8,92	3,10	—1,12	—	298—2000	1	8,58	31,2	28,7	44,17
HCl (г)	6,34	1,10	0,26	—	298—2000	0,5	6,96	—22,063	—22,769	41,47
HF (г)	6,43	0,82	—	—	273—2000	0,5	6,95	—64,2	—64,7	49,14
HJ (г)	7,1873 6,29	{ 2,3733 1,42 }	{ — 0,22 }	—	298—2000	1	6,97	6,20	0,31	37,19
HNO ₃ (ж)	7,17	2,56	0,08	—	298—2500	0,5	26,26	—41,404	—19,10	45,105
H ₂ O (г)	7,02	3,68	—	—	298—1800	0,5	17,996	—57,798	—54,636	16,716
H ₂ O ₂ (ж)	7,59	3,50	—0,31	—	298—2000	0,5	19,67	—45,20	—28,23	24,44
H ₂ S (г)	7,02	3,68	—	—	298—1800	0,5	8,12	—4,815	—7,892	49,15
H ₂ SO ₄ (ж)	7,59	3,50	—0,31	—	298—2000	0,5	31,27	—191,4	(—164,2)	37,49
H ₂ Se (г)	7,59	3,50	—0,31	—	298—2000	0,5	8,22**	20,5	17,0	52,9
H ₂ Te (г)	7,59	3,50	—0,31	—	298—2000	0,5	8,35**	36,9	33,1	56
HgBr ₂ (т)	11,05	3,70	—	—	273—798	3	18,4**	—40,70	—38,8	38,9
HgCl (т)	15,3	10,3	—	—	273—553	3	12,15	—31,6	(—17,2)	23,5
HgCl ₂ (т)	17,41	4,00	—	—	273—403	3	17,64	—53,4	—42,2	34,5
HgI ₂ (т)	17,41	4,00	—	—	273—403	3	18,71	—25,3	(—23,6)	40,8
HgO (т), красн. . .	17,41	4,00	—	—	273—403	3	10,93	—21,68	—13,99	16,8
HgS (т), краси. . .	17,41	4,00	—	—	273—403	3	12,0	—13,90	—11,67	18,6
Hg ₂ Br ₂ (т)	17,41	4,00	—	—	273—403	3	—	—49,42	—42,71	50,9
Hg ₂ CO ₃ (т)	17,41	4,00	—	—	273—403	3	24,7**	—132,24	—112,00	44,0
Hg ₂ Cl ₂ (т)	17,41	4,00	—	—	273—403	3	24,3	—63,32	—50,35	46,8
Hg ₂ I ₂ (т)	17,41	4,00	—	—	273—403	3	25,3	—28,91	—26,60	57,2
Hg ₂ SO ₄ (т)	17,41	4,00	—	—	273—403	3	31,55	—177,34	—149,12	47,98

* В скобках указаны значения (C_p)₂₉₃, вычисленные на основании приведенных в настоящей таблице коэффициентов.

* Р ассчитано автором.

Приложение I (продолжение)

Вещество	Теплоемкость						$(C_p)^*_{298}$	ΔH_{298} ккал/моль	ΔZ^0_{298} ккал/моль	S^0_{298}
	Коэффициенты уравнения $C_p = \varphi(T)$			Рекомендуемый температурный интервал °К	Вероятная ошибка %					
	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$			$c \cdot 10^6$				
KAl(SO ₄) ₂ (т) . .	55,96	19,68	-13,96	—	298—1100	2	46,12	-589,24	-534,29	48,9
KAlSi ₃ O ₈ (т) . .	63,83	12,90	-17,05	—	298—1400	1	—	-908	-820**	—
KBr (т)	11,56	3,32	—	—	298—1000	2	12,82	-93,73	-90,63	23,05
KCl (т)	9,89	5,20	0,77	—	298—1043	2	12,31	-104,175	-97,592	19,76
KCl · MgCl ₂ (т) . .	25,92	17,60	—	—	298—760	3	(31,2)	-260,7	243,7**	—
KClO ₃ (т)	—	—	—	—	—	—	23,96	-93,50	-69,29	34,17
KF (т)	12,70	1,11	-1,214	—	273—1130	2	11,73	-134,46	-127,42	15,91
KJ (т)	—	—	—	—	—	—	13,16	-78,31	-77,03	24,94
KMnO ₄ (т)	—	—	—	—	—	—	28,5	-194,4	-170,6	41,04
KNO ₃ (т)	14,55	28,40	—	—	298—401	3	23,01	-117,76	-93,96	31,77
K ₂ Cr ₂ O ₇ (т)	36,66	54,80	—	—	298—671	3	5,5	-488,5	—	—
K ₂ SO ₄ (т)	28,77	23,80	-4,26	—	298—856	0,5	31,1	-342,66	-314,62	42,0
LiCl (т)	11,0	3,39	—	—	273—887	—	12,2	-97,7	-91,8**	13**
LiNO ₃ (т)	14,98	21,20	—	—	298—523	2	19,9	-115,28	-91,7**	17**
Li ₂ CO ₃ (т)	—	—	—	—	—	—	23,28	-290,54	-270,66	21,6
Li ₂ SO ₄ (т)	—	—	—	—	—	—	—	-342,83	-339,4**	—
MgCO ₃ (т), магнетит	18,62	13,80	-4,16	—	298—750	0,5	18,05	-266	-246	15,7
MgCl ₂ (т)	18,90	1,42	-2,06	—	298—927	0,5	17,04	-153,40	-141,57	21,4
MgF ₂ (т)	16,93	2,52	-2,20	—	298—1536	0,5	14,72	-263,5	-250,8	13,68
Mg(NO ₃) ₂ (т)	10,68	71,20	1,79	—	298—600	0,5	33,94	-188,72	-140,63	39,2
MgO (т)	10,18	1,74	-1,48	—	298—2100	2	8,94	-143,84	-136,13	6,4
Mg(OH) ₂ (т)	10,40	27,00	—	—	273—500	2	18,41	-221,0	-199,27	15,09

MgSO ₄ (τ)					23,01	—305,5	—278,5**	22,8**
MgSiO ₃ (τ), клино- статит	24,55	4,74	— 6,28	—	19,56	—357,9	—337,2	16,2
MgSiO ₄ (τ)	28,29	3,28	— 6,53	—	28,21	—488,2	—459,8	22,7
MgTiO ₃ (τ)					21,93			17,8
MnCO ₃ (τ), родо- хрозит	21,99	9,30	— 4,69	—	19,48	—213,9	—195,4	20,5
MnCl ₂ (τ)	18,04	3,16	— 1,37	—	17,42	—115,3	—105,5	28,0
MnO(τ)	11,11	1,94	— 0,88	—	10,54	— 92,0	— 86,7	14,27
MnO ₂ (τ)	16,60	2,44	— 3,88	—	12,91	—124,5	—111,4	12,7
MnS(τ)	10,21	6,56	— 2,42	—	11,94	— 48,8	— 49,9	18,7
MnSO ₄ (τ)	29,26	8,92	— 7,04	—	23,94	—254,24	—228,48	26,8
MnSiO ₃ (τ)	26,42	3,88	— 6,16	—	20,64	—302,5	—283,3	21,3
Mn ₃ C(τ)	25,26	5,60	— 4,07	—	22,34	— 1	—1	23,6
NH ₃ (τ)	6,189	7,887	—	—0,728	8,523	— 11,04	—3,976	46,01
NH ₄ Al(SO ₄) ₂ (τ) . .	79,77	—	—22,80	—	(54)	—561,24	—485,95	51,7
NH ₄ Cl(τ)	11,80	32,00	—	—	20,1	— 75,38	—48,73	22,6
NH ₄ HCO ₃ (τ)			—	—	(34,2)	—203,84	(—160,3)	28,3
NH ₄ HSO ₄ (τ)	10,00	81,00	—	—	34,0	—244,64	—290,46	15,0
NH ₄ H ₂ PO ₄ (τ) . . .					41	—346,75		36,32
NH ₄ NO ₃ (τ)	24,77	67,20	—	—	44,81	— 87,13	—215,19	52,65
(NH ₄) ₂ SO ₄ (τ) . . .	7,03	0,92	— 0,14	—	7,137	21,60	20,719	50,339
NO(τ)	10,26	2,04	— 1,61	—	9,06	8,091	12,390	57,47
NO ₂ (τ)	10,73	1,84	— 1,66	—	9,29	12,57	15,86	63,0
NOCl(τ)	10,92	2,06	— 2,04	—	9,251	19,49	24,76	52,58
N ₂ O(τ)	20,05	9,50	— 3,56	—	18,90	2,309	23,491	72,73
N ₂ O ₄ (τ)					25,81	0,6	(26)	82

* В скобках указаны значения (C_p)₂₉₃, вычисленные на основании приведенных в настоящей таблице коэффициентов.

** Рассчитано автором.

*** Максимальная ошибка; средняя ошибка примерно вдвое меньше максимальной.

NiS(т)	9,25	3,40	—	—	273—597	3	10,8	—18,6	—18,2***	18,6
NiSO ₄ (т)							33,4	—213,0	—184,9	43,888
OH(т)	6,45	0,88	0,38	—	298—3000	0,5	7,141	10,06	8,93	83,11
PBr ₃ (г)	18,154	2,045	—0,153	—	298—800	0,05 ***	18,6	—34,9	—40,2	74,79
PCl ₃ (г)	20,068	0,289	—2,706	—	298—1000	0,34 ***	(17)	—73,22	—68,42	84,3
PCl ₅ (г)	4,739	107,328	—	—119,20	298—500	1	(26,2)	—95,35	—77,59	64,12
PF ₃ (г)	17,18	1,92	—3,88	—	298—2000	1	(13,4)			50,2
PH ₃ (г)	4,496	14,372	—	40,72	298—1500	0,29 ***	8,63	2,21	4,36	77,59
POCl ₃ (г)	22,12	3,60	—2,69	—	298—1000	0,5	27,3	—134,3	—123,1	38,6
P ₄ O ₁₀ (т)	16,75	108,0	—	—	298—631	1	(49,0)	—720	—652	31,3
PbBr ₂ (т)	18,59	2,20	—	—	298—761	2	19,15	—66,21	—62,24	32,6
PbCO ₃ (т), церусит	12,39	28,6	—	—	298—800	2	20,9	—167,3	—149,7	29
PbCl ₂ (т)	15,96	8,00	—	—	298—771	2	18,4	—85,85	—75,04	42,3
PbF ₂ (т)	18,00	4,70	—	—			17,4**	—158,5	—148,1	16,6
PbI ₂ (т)	9,05	6,40	—	—	298—1000	1	(19,4)	—41,85	—41,53	16,2
PbO(т), желт.	10,60	4,00	—	—	298—900	1	(11,8)	—52,07	—45,25	21
PbO(т), красн.			—	—				—52,40	—100,6	18,3
Pb(OH) ₂ (т)	12,7	7,8	—	—			15,4	—66,12	—52,34	21,8
PbO ₂ (т)	10,66	3,92	—	—	298—900	3	11,83	—22,54	—22,15	35,2
PbS(т)	10,96	31,00	4,20	—	298—1100	5	24,9	—219,5	—193,89	50,5
PbSO ₄ (т)							35,14	—177,5	—147,6	84,45
Pb ₃ O ₄ (т)							61,2	—620,3	—581,4	69,5
Pb ₃ (PO ₄) ₂ (т)	31,89	4,20	—9,81	—	298—2000	1	21,57	—262	—237	53,04
SF ₆ (г)								19,02	12,78	59,40
SO(г)	10,38	2,54	—1,42	—	298—1800	1	9,51	—70,96	—71,79	74,6
SO ₂ (г)							18,51	—82,04	—74,06	
SO ₂ Cl ₂ (г)	12,84	19,00	—	—	298—500	1				

* В скобках указаны значения $Cr_{1/2}$, вычисленные на основании приведенных в настоящей таблице коэффициентов.

** Рассчитано автором.

*** Максимальная ошибка; средняя ошибка примерно вдвое меньше максимальной.

Приложение I (продолжение)

Вещество	Теплоемкость					$(C_p)_{298}^*$	ΔH_{298} ккал/моль	ΔZ_{298} ккал/моль	S_{298}^0	
	Коэффициенты уравнения $C_p = a + bT + cT^2$			Рекомендуемый температурный интервал °K	Вероятная ошибка %					
	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$							$c \cdot 10^6$
SO ₂ (г)	13,70	6,42	— 3,12	—	298—1200	1	12,10	— 94,45	— 88,52	61,24
SbCl ₃ (г)	10,3	51,1	—	—	273— 346		25,5	— 91,34	— 77,62	44,5
Sb ₂ O ₃ (г)							28,1	— 234,4	— 200,5	29,9
Sb ₄ O ₆ (г)	19,1	17,1	—	—	273— 929		48,46	— 336,8	— 298	58,8
Sb ₂ S ₃ (г), оранже.	24,2	13,2	—	—	273— 821		28,62	— 35,7	— 36,93	39,6
SeF ₆ (г)	5,79	0,56	— 1,09	—				— 246	— 222	75,10
SiBr ₄ (г)	25,19	0,64	— 1,94	—	298—1000	0,5	(23,2)			
SiC (г)	8,93	3,00	— 3,07	—	298—1700	3	6,37	— 26,7	— 26,1	39,35
SiCl ₄ (г)	24,25	1,64	— 2,75	—	298—1000	0,5	21,7	— 145,7	— 136,2	79,2
SiF ₄ (г)	22,95	2,65	— 4,72	—	298—2000	1	17,56	— 370	— 360	67,77
SiH ₄ (г)	11,05	8,78	— 3,05	—	298—1800	2	10,24	— 14,8	— 9,4	48,7
SiO ₂ (г), α-кварц .	11,22	8,20	— 2,70	—	298— 848	0,5	10,62	— 205,4	— 192,4	10,00
SiO ₂ (г), β-кварц .	14,41	1,94	—	—	848—2000	0,5	—			
SiO ₂ (г), α-кристобаллит	4,28	21,06	—	—	298— 523	1	10,56			10,19
SiO ₂ (г), β-кристобаллит	14,40	2,04	—	—	523—2000	0,5	10,66	— 205,0	— 192,1	10,40
SiO ₂ (г), α-тридимит	3,27	24,80	—	—	298— 390	1	(10,7)			10,36
SiO ₂ (г), β-тридимит										
SiO ₂ , стекло	13,64	2,64	—	—	390—2000	2	10,66	— 204,8	— 191,9	11,2
Si ₃ N ₄ (г)	13,38	3,68	— 3,45	—	298—2000	2	10,60	— 202,5	— 190,9	22,4
	16,83	23,6	—	—	298— 900	5	(23,9)	— 179,3	— 154,7	
SnCl ₂ (г)	16,2	9,26	—	—	273— 520		(19,0)	— 83,6	— 73,9**	

SnCl ₄ (ж)	25,57	0,20	—1,87	—	298—1000	1	39,5	—130,3	—113,3	61,8
SnO (т)	9,40	3,62	—	—	273—1273		10,6	—68,4	—61,5	13,5
SnO ₂ (т)	17,66	2,40	—5,16	—	298—1500	3	12,57	—138,8	—124,2	12,5
Sn(OH) ₂ (т)								—138,3	—117,6	23,1
SnS (т)	12,1	1,65	—	—	273—1153		12,6	—18,6	—19,7	23,6
SrCO ₃ (т)							19,46	—291,2	—271,9	23,2
SrCl ₂ (т)							18,9	—198,0	—186,7	28
SrO (т)	10,49	0,32	—	—			10,76	—141,1	—133,8	13,0
SrSO ₄ (т)							24,8	—345,3	—318,9	29,1
ThCl ₄ (т)	15,84	2,88	—1,60	—	298—1800	1	20,38	—285	—263,1**	46,8**
ThO ₂ (т)	11,83	0,80	—3,58	—	298—1800	0,5	8,04	—292	—272,5**	
TiC (т)	25,45	0,24	—2,36	—	298—2000	0,5	22,88	—	—53	5,8
TiCl ₄ (т)	10,57	3,60	—1,86	—	298—1264	1	9,55	—	—	8,31
TiO (т)	17,97	0,28	—4,35	—	298—1800	1	13,16	—218	—203,8	12,01
TiO ₂ (т), рунит . . .	12,56	0,88	—	—	273—700	5	13,67	—48,99	—44,19	25,9
TiCl (т)								—41,2	—39,7	28,6
TiBr (т)							15,3	—259,2	—246,6	18,63
UO ₂ (т)	9,18	3,30	—1,95	—	298—1600	1	7,97	—	—	6,77
VC (т)	22,99	3,92	—1,68	—	298—900	1	22,27	—137	—120	31,3
VCl ₃ (т)	29,35	4,76	—5,42	—	298—1800	1	24,83	—290	—271	23,58
V ₂ O ₃ (т)							19,48	—200,84	—182,47	19,90
WO ₃ (т)								—	—	
ZnCO ₃ (т), смитсонит							19,16	—194,2	—174,8	19,7
ZnCl ₂ (т)	11,71	1,22	—	—2,18	298—1600	1	18,3	—99,40	—88,26	25,9
ZnO (т)	12,16	1,24	—1,36	—	298—1200	3	9,62	—83,17	—76,05	10,5
ZnS (т)	17,07	20,80	—	—	298—1000	5	10,8	—48,5	—47,4	13,8
ZnSO ₄ (т)	32,85	—	—3,82	—	298—550	2	28	—233,88	—208,31	29,8
ZrCl ₄ (т)							28,65	—230	—208,7	44,5

* В скобках указаны значения ($Ср$)_{вз}, вычисленные на основании приведенных в настоящей таблице коэффициентов.
 ** Рассчитано автором.

III. Органические соединения

Вещество	Теплосмкость						$(C_p)_{298}^*$ ккал/моль	ΔH_{298}^0 ккал/моль	ΔZ_{298}^0 ккал/моль	S_{298}^0	
	Коэффициенты уравнения $C_p = \varphi(T)$			Рекомендуемый температурный интервал °K	Вероятная ошибка %						
	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$								
						$c \cdot 10^6$					
а) Углеводороды											
CH_4 (г), метан	3,422	17,845	—	—4,165	291—1500	0,71 *	8,536	—17,889	—12,140	44,50	
C_2H_2 (г), ацетилен . . .	12,13	3,84	—2,46	—	298—2000	1	10,50	54,190	50,000	48,00	
C_2H_4 (г), этилен	2,706	29,160	—	—9,059	291—1500	1,46 *	10,41	12,498	16,295	52,45	
C_2H_6 (г), этан	1,375	41,852	—	—13,827	291—1000	0,76 *	12,59	—20,236	—7,860	54,85	
C_3H_4 (г), метилацетилен	4,41	37,61	—	14,38			14,50	44,320	46,50	59,30	
C_3H_4 (г), пропадиен . .	3,62	33,17	—	—12,16			14,10	45,920	48,37	58,30	
C_3H_6 (г), пропилен . . .	2,974	45,024	—	—11,376	270—510	0,16 *	15,27	4,880	14,99	63,8	
C_3H_6 (г), циклопропан .							13,27	12,4	24,6	56,75	
C_3H_8 (г), пропан	0,410	64,71	—	—22,582	298—1500	0,73 *	17,57	—24,82	—5,61	64,51	
C_4H_6 (г), 1, 3-бутадиен .	2,31	58,28	—	20,95			19,08	26,75	36,73	66,87	
C_4H_6 (г), диметилацетилен							18,63	35,37	44,72	67,71	
C_4H_8 (г), 1-бутилен . . .	5,132	6,760	—	—19,322	298—1500	2,25	21,35	0,28	17,22	73,48	
C_4H_8 (г), <i>цис</i> -2-бутилен .	2,047	64,311	—	19,834	298—1500	1,51 *	18,86	—1,360	16,05	71,90	
C_4H_8 (г), <i>транс</i> -2-бутилен	4,967	59,961	—	—18,147	298—1500	1,14 *	20,99	—2,400	15,31	70,86	
C_4H_8 (г), 2-метилпропилен	5,331	60,246	—	—18,140	298—1500	1,64 *	21,30	—3,340	14,58	70,17	
C_4H_{10} (г), <i>н</i> -бутан . . .	4,357	72,552	—	—22,145	298—1500	1,74 *	23,61	—29,810	—3,750	74,10	
C_4H_{10} (г), <i>изо</i> -бутан . .	2,296	82,407	—	—38,792	298—1500	0,54 *	23,14	—31,450	—4,300	70,42	

C_6H_{12} (г), 2-метилбутан .	-0,283	47,936	—	-26,26	298—1500	4,99 *	28,83	-36,92	-3,50	81,98
C_6H_{12} (г), 2, 2-диметил-пропан	6,076	98,954	—	-35,369	300—1500	0,16 *	29,07	-39,67	-3,64	72,23
C_6H_{12} (г), <i>n</i> -пентан . . .	3,140	100,532	—	-35,560	298—1500	0,32 *	29,30	-35,000	-1,96	83,27
C_6H_6 (г), бензол	-5,04	95,63	—	-40,6			19,54	19,82	30,850	64,457
C_6H_6 (ж), бензол							32,3	11,720	29,670	41,411
C_6H_{12} (г), циклогексан . .	-7,701	125,675	—	-41,584	298—1500	2,66	25,40	-29,43	7,59	71,28
C_6H_{12} (ж), циклогексан . .							37,4	-37,34	5,91	48,84
C_6H_{14} (г), <i>n</i> -гексан	7,313	104,906	—	-32,397	298—1500	1,85 *	35,06	-39,96	0,05	92,45
C_7H_8 (г), толуол	4,74	113,46	—	-46,7			24,80	11,95	29,23	76,42
C_7H_8 (ж), толуол							37,3	2,87	27,31	52,4
C_7H_{16} (г), <i>n</i> -гептан	5,401	136,29	—	-48,771	298—1500	0,23 *	40,82	-44,89	2,09	101,64
C_8H_{10} (г), этилбензол (стирол)	-3,13	130,4	—	-52,9			29,18	35,11	51,1	82,48
C_8H_{10} (ж), этилбензол . . .							44,56	-2,98	28,62	60,95
C_8H_{10} (г), 1,2-диметил-бензол (<i>o</i> -ксилол)	4,603	104,476	—	-33,616	298—1500	2,63 *	31,85	4,54	29,18	84,31
C_8H_{10} (ж), 1,2-диметил-бензол (<i>o</i> -ксилол)										
C_8H_{10} (г), 1,3-диметил-бензол (<i>m</i> -ксилол)	1,956	109,147	—	-35,583	298—1500	3,16 *	30,49	4,12	28,41	85,49
C_8H_{10} (ж), 1,3-диметил-бензол (<i>m</i> -ксилол)							43,8	-6,08	25,65	60,5
C_8H_{10} (г), 1,4-диметил-бензол (<i>p</i> -ксилол)	1,846	108,594	—	-35,200	298—1500	2,84 *	30,32	4,29	28,95	84,23

* Максимальная ошибка; средняя ошибка примерно вдвое меньше максимальной.

Приложение I (продолжение)

Вещество	Теплоемкость					$(C_p)_{298}^*$	ΔH_{298} ккал/моль	ΔZ_{298}^0 ккал/моль	S_{298}^0	
	Коэффициенты уравнения $C_p = \varphi(T)$				Рекомендуемый температурный интервал °К					Вероятная ошибка %
	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^6$						
C_8H_{16} (ж), 1,4-диметил-бензол (<i>p</i> -ксилол) . . .	0,231	155,942	—	—55,857	298—1500	0,24 *	43,9	—5,84	26,27	59,2
C_8H_{18} (г), <i>n</i> -октан . . .							46,58	—49,82	4,14	110,82
$C_{10}H_8$ (г), нафталин . . .							39,5	18,03	47,5	39,9
$C_{12}H_{10}$ (т), дифенил . . .							47,1	24,53	61,7	49,2
$C_{14}H_{10}$ (т), антрацен . . .							49,7	16,9	54,5	49,6
$C_{14}H_{10}$ (т), фенантрен . .							56,0	26,65	64,0	50,6
6) Спирты, эфиры, альдегиды, кетоны, кислоты										
CH_4O (ж), метиловый спирт							19,5	—57,02	—39,73	30,3
CH_4O (г), метиловый спирт	4,88	24,78	—	—5,889	300—700		10,8	—48,08	38,69	56,8
C_2H_6O (ж), этиловый спирт							26,64	—66,356	—41,77	38,4
C_2H_6O (г), этиловый спирт	3,578	46,847	—	16,991	300—1000	0,28 *	17,59	—56,24	—40,3	67,4
C_3H_8O (г), пропиловый спирт	—0,62	74,67	—	25,22			34,9	—62,5	—40,9	46,1
C_3H_8O (ж), <i>изо</i> -пропиловый спирт							39,0	—76,4	—44	43,0
C_3H_8O (г), <i>изо</i> -пропиловый спирт								—64,2	—41,91	73,2

C ₄ H ₁₀ O (ж), этиловый эфир						40,2	-65,13	-28,3
C ₄ H ₁₀ O (г), этиловый эфир							-45,60	-28,1
CH ₂ O (г), формальдегид	4,498	13,953	—	-3,730	291—1500	1,90 *	-27,7	-26,3
C ₂ H ₄ O (г), ацетальдегид	7,422	29,029	—	-8,742	298—1500	2,00 *	-39,76	-31,96
C ₇ H ₆ O (ж), бензальдегид							-19,6	-36,5
C ₃ H ₆ O (г), ацетон	5,371	48,227	—	-15,182	298—1500	1,74 *	-51,79	-36,5
CH ₃ CO ₂ (ж), муравьиная кислота							-97,8	-82,7
CH ₃ CO ₂ (г), муравьиная кислота	7,33	21,32	—	-8,255	300—700		-86,67	-80,24
C ₂ H ₄ O ₂ (ж), уксусная кислота							-116,4	-93,8
C ₂ H ₄ O ₂ (г), уксусная кислота	5,20	46,16	—	-18,35	300—700		-104,3	-91,2
C ₂ H ₂ O ₄ (г), щавелевая кислота							-197,6	-166,8
C ₇ H ₆ O ₂ (г), бензойная кислота							-91,91	-58,70
						34,7		40,8

в) Галогидсодержащие, азотсодержащие и пр.

CHBr ₃ (г)	18,00	6,20	-2,50	—	273—600	1	6	3,8	79,18
CHCl ₃ (г)	7,052	35,598	—	-21,68'	273—773	0,69 *	-24	-16	70,62
CHF ₃ (г)	3,616	18,239	—	-2,035	298—600	0,89 *			53,50
CH ₂ Br ₂ (г)	14,80	7,60	-2,50	—	273—600	1	-1	-1,4	70,16
CH ₂ ClF (г)	4,292	27,025	—	-10,605	250—600	0,57 *			

* Максимальная ошибка; средняя ошибка примерно вдвое меньше максимальной.

Приложение 1 (продолжение)

Вещество	Теплоемкость						(Cp) ²⁹⁸ *	ΔH ₂₉₈ ккал/моль	ΔS ₂₉₈ ккал/моль	S ₂₉₈ ⁰
	Коэффициент уравнения Cp = a + bT + cT ² + dT ³				Рекомендуе- мый tempera- турный интервал °K	Вероятная спгешка %				
	a	b · 10 ³	c' · 10 ⁻⁵	c · 10 ⁷						
CH ₂ Cl ₂ (г)							12,28	-21	-14	64,68
CH ₂ F ₂ (г)	4,203	21,633	—	4,088	0,95 *	250—600	10,24			
CH ₃ Br (г)	10,70	8,50	-2,70	—	2	273—1200	10,18	-8,5	-6,2	58,74
CH ₃ Cl (г)	3,562	22,998	—	-7,541	0,64 *	273—773	9,75	-19,6	-14,0	55,97
CH ₃ F (г)							8,95			53,30
CH ₃ I (г)	4,105	24,487	—	-9,733	0,14 *	298—600	10,55	4,9	5,3	60,85
CH ₄ ON ₂ (т), мочевины							22,26	-79,634	-47,12	25,00
C ₂ H ₅ Cl (г), хлористый этил										
C ₆ H ₅ Cl (ж), хлорбен- зол							15	-25,1	-12,7	65,90
C ₆ H ₇ N (ж), анилин							34,8	27,80	27,8	47,2
C ₆ H ₅ NO ₂ (ж), нитробен- зол							45,6	8,44	36,62	45,8
C ₆ H ₅ O (т), фенол							44,4	5,3	34,95	53,6
							32,2	-37,26	-9,74	34,0

* Максимальная ошибка; средняя ошибка примерно вдвое меньше максимальной.

Приложение 1 (продолжение)

IV. Ионы (водные)

Ион	ΔH_{298}^0 ккал/г-ион	ΔZ_{298}^0 ккал/г-ион	S_{298}^0	Ион	ΔH_{298}^0 ккал/г-ион	ΔZ_{298}^0 ккал/г-ион	S_{298}^0
Ag ⁺	25,31	18,430	17,67	Ce ⁺⁺⁺			-44
Ag(CN) ₂ '	64,5	72,05	49,0	Cd ⁺⁺⁺			-14,6
Al ⁺⁺⁺	-125,4	-115,0	-74,9	Cl'		-40,023	13,17
AsO ₄ ^{'''}	-208	-152	-34,6	ClO'		25,8	10,3
AuCl ₄ '	-77,8	-56,2	61	ClO ₂ '		16,5	24,0
Au(CN) ₂ '	58,4	51,5	99	ClO ₃ '		-23,5	39,0
Ba ⁺⁺	-128,67	-134,0	3	ClO ₄ '		-31,41	43,5
Be ⁺⁺	-84,4	-78,76	2,7 *	Co ⁺⁺		16,1	-37,1
Br'	-28,90	-24,574	19,29	Cr ⁺⁺		-43,2	-17,6
BrO ₃ '	-9,6	10,9	38,9	Cr ⁺⁺⁺		-64,6	-65
CH ₃ COO'	-117,5	-89,79		CrO ₄ ^{''}		-206,3	9,2
CN'	36,1	39,6	28,2	Cr ₂ O ₇ ^{''}		-349,1	(51,1)
CO ₃ ^{''}	-161,63	-126,22	-12,7	Cs ⁺		-59,2	31,8
C ₂ O ₄ ^{''}	(-202,6)	-166,38	9,6	Cu ⁺		12,4	-7,3
Ca ⁺⁺	-127,77	-132,18	-13,2	Cu ⁺⁺		15,39	-24

* Вычислено по методу Капустинского (стр. 465).

Приложение 1 (продолжение)

Ион	ΔH_{298}^0 ккал/2-ион	ΔZ_{298}^0 ккал/2-ион	S_{298}^0	Ион	ΔH_{298}^0 ккал/2-ион	ΔZ_{298}^0 ккал/2-ион	S_{298}^0
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{++}$	— 36,1	— 41,2	133,3	HSeO_4'	— 143,1	— 108,2	22,0
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$	— 79,9	— 61,2	192,8	$\text{H}_2\text{AsO}_4'$	— 216,2	— 178,9	28
F'	— 78,66	— 66,08	— 2,3	$\text{H}_2\text{BO}_3'$	— 251,8	— 217,63	7,3
Fe^{++}	— 21,0	— 20,30	— 27,1	$\text{H}_2\text{PO}_4'$	— 311,3	— 271,3	21,3
Fe^{+++}	— 11,4	2,52	— 70,1	Hg^{++}	41,59	39,38	— 6,3
Ga^{+++}	— 50,4	— 36,6	— 83	Hg_2^{++}	40,2	36,85	17,7
H'	0	0	0	In^{+++}	— 23,7	— 32,0	— 62
HAsO_4''	— 214,8	— 169	0,9	J'	— 13,37	— 12,35	26,14
HCOO'	— 98,0	— 80,0	21,9	JO_8'	— 55,0	— 32,4	27,7
HCO_3'	— 165,18	— 140,31	22,7	J_3'	— 12,4	— 12,31	24,5
HCrO_4'	— 212,8	— 177,5	16,5	K'	— 60,04	— 67,466	— 44
HPO_4''	— 310,4	— 261,5	— 8,6	La^{+++}	— 176,2	— 172,9	3,4
HS'	— 4,22	3,01	14,6	Li'	— 66,554	— 70,22	— 28,2
HSC_3'	— 150,09	— 126,03	31,64	Mg^{++}	— 110,41	— 108,99	— 20
HSO_4'	— 211,70	— 179,94	30,32	Mn^{++}	— 52,3	— 53,4	— 24
HSe'	24,6	23,57	42,3	Mn^{+++}	— 21	— 25	— 24
HSeO_3'	— 123,5	— 98,3	30,4	MnC_4'	— 123,9	— 101,6	45,4

Приложение 1 (продолжение)

Ион	ΔH_{298}^0 ккал/г-ион	ΔZ_{298}^0 ккал/г-ион	S_{298}^0	Ион	ΔH_{298}^0 ккал/г-ион	ΔZ_{298}^0 ккал/г-ион	S_{298}^0
NH ₄ ⁺	— 31,74	— 19,00	26,97	S ₂ O ₃ ²⁻	— 154	— 127,2	29
NO ₂ ⁺	— 25,4	— 8,45	29,9	S ₂ O ₄ ²⁻	— 164	— 138	57
NO ₃ ⁺	— 49,372	— 26,41	35,0	S ₄ O ₆ ²⁻	— 290	— 246,3	62
Na ⁺	— 57,279	— 62,589	14,4	Sc ³⁺	— 148,8	— 143,7	(— 56)
Ni ²⁺	— 15,3	— 11,1	— 38,1	Se ²⁺	31,6	37,2	20,0
OH ⁻	— 54,957	— 37,95	— 2,519	SeO ₃ ²⁻	— 122,39	— 89,33	3,9
PO ₄ ³⁻	— 306,9	— 245,1	— 52	SeO ₄ ²⁻	— 145,3	— 105,42	5,7
Pb ²⁺	0,39	— 5,81	5,1	Sn ²⁺	— 2,1	— 6,275	— 4,9
PtCl ₄ ²⁻	— 123,4	— 91,9	42	Sr ²⁺	— 130,8	— 133,2	— 9,4
PtCl ₆ ²⁻	— 167,4	— 123,1	52,6	Tl ⁺	1,38	—	30,4
Ra ²⁺	— 126	— 134,5	13	Tl ³⁺	27,7	50,0	— 35 *
Rb ⁺	— 58,9	— 67,45	29,7	U ³⁺	— 123,0	— 124,4	— 30
S ²⁻	10,0	20,0	5,3	U ⁴⁺	— 146,7	— 138,4	— 78
SO ₃ ²⁻	— 149,2	— 118,8	10,4	UO ₂ ²⁺	— 247,4	— 237,6	12
SO ₄ ²⁻	— 216,9	— 177,34	4,1	Zn ²⁺	— 36,43	— 35,184	— 25,45

* Вычислено по методу Капустинского (стр. 465).

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Поправки для приближенного расчета стандартных теплот образования, теплоемкостей и энтропий (в идеализированном газообразном состоянии) [В-7]

А. Свойства основных веществ

Вещество	ΔH_{298}^0 ккал/моль	Коэффициенты уравнения $C_p = \varphi(T)$			S_{298}^0
		a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^5$	
Метан	—17,9	3,42	17,85	— 4,16	44,5
Циклопентан	—21,4	2,62	82,67	—24,72	70,7
Бензол	18,1	0,23	77,83	—27,16	64,4
Нафталин	35,4	3,15	109,40	—34,79	80,7
Метиламин	— 7,1	4,02	30,72	— 8,70	57,7
Диметиламин	— 7,8	3,92	48,31	—14,09	65,2
Триметиламин	—10,9	3,93	65,85	—19,48	—
Диметиловый эфир	—46,0	6,42	39,64	—11,45	63,7
Формамид	—49,5	6,51	25,18	— 7,47	—

Б. Поправки на первичное замещение водорода группами CH_3

Основная группа	$\Delta (\Delta H_{298}^0)$ ккал/моль	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^5$	ΔS_{298}^0
Метан	— 2,2	—2,04	24,00	—9,67	10,4
Циклопентан					
а) Увеличение кольца	— 9,3	—1,04	19,30	—5,79	0,7
б) Первое замещение	— 5,2	—0,07	18,57	—5,77	11,5
в) Второе замещение:					
орто	—12,2				—
мета	— 8,4	—0,24	46,56	—5,05	—
пара	— 7,1				—
г) Третье замещение	— 7,0	—	—	—	—
Бензол и нафталин					
а) Первое замещение	— 4,5	0,36	17,65	—5,88	12,0

Приложение 2 (продолжение)

Основная группа	$\Delta(\Delta H_{298})$ ккал/моль	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^3$	ΔS_{298}^0
б) Второе замещение:					
орто	-6,3	5,20	6,02	1,18	8,1
мета	-6,5	1,72	14,18	-3,76	9,2
пара	-8,0	1,28	14,57	-3,98	7,8
в) Третье замещение . .	—	0,57	16,51	-5,19	8,0
Метиламин	-5,7				—
Диметиламин	-6,3	-0,10	17,52	-5,35	—
Триметиламин	-4,1				—
Формамид	-9,0	6,11	-1,75	4,75	—

В. Поправки на вторичные замещения водорода группами CH_3

(A)	(B)	$\Delta(\Delta H_{298})$ ккал	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^3$	ΔS_{298}^0
1	1	-4,5	-0,97	22,86	-8,75	9,8
1	2	-5,2	1,11	18,47	-6,85	9,2
1	3	-5,5	1,00	19,88	-8,03	9,5
1	4	-5,0	1,39	17,12	-5,88	11,0
1	5	-6,1	0,10	17,18	-5,20	10,0
2	1	-6,6	1,89	17,60	-6,21	5,8
2	2	-6,8	1,52	19,95	-8,57	7,0
2	3	-6,8	1,01	19,69	-7,83	6,3
2	4	-5,1	2,52	16,11	-5,88	6,0
2	5	-5,8	0,01	17,42	-5,33	2,7
3	1	-8,1	-0,96	27,47	-12,38	2,7
3	2	-8,0	-1,19	28,77	-12,71	4,8
3	3	-6,9	-3,27	30,96	-14,06	5,8
3	4	-5,7	-0,14	24,57	-10,27	1,7
3	5	-9,2	0,42	16,20	-4,68	1,3
1	0					
В сложных или простых эфирах		-7,0	-0,01	17,58	-5,33	14,4
Замена Н- группы OH с образованием сложного эфира		+9,5	0,44	16,63	-4,95	16,7

Г. Поправки на замещение одинарных связей сложными

Тип А связи В	$\Delta (\Delta H_{298})$ ккал	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^3$	ΔS_{298}^0
1 = 1	32,8	1,33	-12,69	+ 4,77	- 2,1
1 = 2	30,0	1,56	-14,87	+ 5,57	0,8
1 = 3	28,2	0,63	-23,65	+13,10	2,2
2 = 2	28,0	0,40	-18,87	+ 9,89	- 0,9
2 = 2, <i>цис</i>	28,4	0,40	-18,87	+ 9,89	- 0,6
2 = 2, <i>транс</i>	27,5	0,40	-18,87	+ 9,89	- 1,2
2 = 3	26,7	0,63	-23,65	+13,10	- 1,6
3 = 3	25,5	-4,63	-17,84	+11,88	—
Дополнительная поправка на каждую пару сопря- женных двойных связей	- 3,8	Приблизительно 0			-10,4
1 $\equiv$ 1	74,4	5,58	-31,19	+11,19	- 6,8
1 $\equiv$ 2	69,1	6,42	-36,41	+14,53	- 7,8
2 $\equiv$ 2	65,1	4,66	-36,10	+15,28	- 6,3
Поправка на двойную связь, смежную с ароматиче- ским кольцом	- 5,1	Приблизительно 0			- 4,3

Д. Поправки на группы, замещающие группу CH_3

Группа	$\Delta (\Delta H_{298})$ ккал	Δa	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	ΔS_{298}^0
-Br	10,0	2,81	-19,41	6,33	3,0*
-CN	39,0	3,64	-13,92	4,53	4,0
-COOH	-87,0	8,50	-15,07	7,94	15,4
-C ₆ H ₅	32,3	-0,79	53,63	-19,21	21,7
-Cl	0 для первого Cl у углерода; 4,5— для каждого последующего	2,19	-18,85	6,26	0
-F	-35,0	2,24	-23,61	11,79	- 1,0*
-J	24,8	2,73	-17,37	4,09	5,0*
-NH ₂	12,3	1,26	- 7,32	2,23	- 4,8
-NO ₂	1,2	6,3	-19,53	10,36	2,0
=O (альдегид)	-12,9	3,61	-55,72	22,72	-12,3
=O (кетон)	-13,2	5,02	-66,08	30,21	- 2,4
-OH (алифатические, мета, пара)	-32,7	3,17	-14,86	5,59	2,6
-OH (орто)	-47,7	—	—	—	—
-SH	15,8	4,07	-24,96	12,37	5,2

* К вычисленным поправкам на энтропию галоидов для метильных производных следует прибавить единицу. Например, энтропия хлористого метила равна 44,5 (основная группа) + 10,4 (первичное замещение группой CH_3) - 0,9 (замещение хлором) + 1,0.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Термодинамические величины для одномерного гармонического осциллятора (функции Эйнштейна)

$\frac{\theta}{T}$	$\ln Q_{\text{к.л.}}$	C	$\frac{U - U_0}{T} = \frac{1}{T} \int_0^T C dT$	S	$-\frac{Z - U_1}{T} = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C dT$
0	—	1,986	1,986	∞	∞
0,10	—	1,983	1,888	6,560	4,67
0,15	—	1,981	1,841	5,730	3,89
0,20	—	1,979	1,761	5,190	3,39
0,25	—	1,976	1,747	4,740	2,99
0,30	—	1,974	1,702	4,390	2,68
0,35	—	1,967	1,659	4,080	2,42
0,40	—	1,960	1,615	3,820	2,20
0,45	—	1,952	1,572	3,600	2,02
0,50	—	1,945	1,531	3,380	1,85
0,55	0,8603	1,938	1,490	3,200	1,709
0,60	0,7959	1,928	1,449	3,031	1,581
0,65	0,7382	1,918	1,410	2,877	1,467
0,70	0,6863	1,908	1,371	2,736	1,364
0,75	0,6394	1,896	1,334	2,604	1,270
0,80	0,5966	1,884	1,297	2,482	1,185
0,85	0,5576	1,871	1,260	2,369	1,108
0,90	0,5218	1,858	1,224	2,262	1,037
0,95	0,4890	1,844	1,191	2,162	0,972
1,00	0,4587	1,829	1,156	2,068	0,911
1,05	0,4307	1,814	1,123	1,979	0,856
1,10	0,4048	1,798	1,090	1,895	0,804
1,15	0,3807	1,782	1,058	1,815	0,756
1,20	0,3584	1,765	1,027	1,740	0,712
1,25	0,3376	1,747	0,997	1,668	0,671
1,30	0,3182	1,729	0,968	1,600	0,632
1,35	0,3001	1,711	0,939	1,535	0,596
1,40	0,2832	1,692	0,911	1,437	0,563
1,45	0,2673	1,673	0,883	1,414	0,531
1,50	0,2525	1,659	0,856	1,358	0,502
1,55	0,2386	1,633	0,829	1,304	0,474
1,60	0,2255	1,612	0,804	1,252	0,448
1,65	0,2132	1,592	0,779	1,203	0,424
1,70	0,2017	1,570	0,755	1,156	0,401
1,75	0,1909	1,549	0,731	1,111	0,379
1,80	0,1807	1,527	0,708	1,067	0,359
1,85	0,1711	1,505	0,686	1,026	0,340
1,90	0,1620	1,483	0,664	0,986	0,322
1,95	0,1535	1,461	0,633	0,948	0,305
2,00	0,1454	1,439	0,622	0,911	0,289
2,10	0,1306	1,393	0,582	0,842	0,259
2,20	0,1174	1,348	0,545	0,778	0,233

Приложение 3 (продолжение)

$\frac{\theta}{T}$	$\ln Q_{\text{кол.}}$	C	$\frac{U-U_0}{T} = \frac{1}{T} \int_0^T C dT$	S	$-\frac{Z-U_0}{T} = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C dT$
2,30	0,1056	1,302	0,510	0,719	0,210
2,40	0,0951	1,256	0,476	0,665	0,189
2,50	0,0857	1,210	0,444	0,614	0,170
2,60	0,0772	1,164	0,414	0,568	0,153
2,70	0,0696	1,119	0,386	0,525	0,138
2,80	0,0627	1,074	0,360	0,485	0,125
2,90	0,0566	1,030	0,336	0,448	0,112
3,00	0,0511	0,986	0,312	0,414	0,102
3,10	0,0461	0,943	0,291	0,382	0,092
3,20	0,0416	0,901	0,270	0,353	0,083
3,30	0,0376	0,860	0,251	0,326	0,075
3,40	0,0339	0,820	0,233	0,301	0,067
3,50	0,0307	0,781	0,217	0,277	0,061
3,60	0,0277	0,744	0,201	0,256	0,055
3,70	0,0250	0,707	0,187	0,236	0,050
3,80	0,0226	0,672	0,173	0,218	0,045
3,90	0,0205	0,637	0,160	0,201	0,041
4,00	0,0185	0,604	1,148	0,185	0,037
4,20	0,0151	0,542	0,127	0,157	0,030
4,40	0,0124	0,484	0,109	0,133	0,025
4,60	0,0101	0,431	0,0927	0,113	0,020
4,80	0,0083	0,383	0,0790	0,096	0,016
5,00	0,0068	0,339	0,0673	0,081	0,014
5,20	0,0055	0,300	0,0573	0,068	0,011
5,40	0,0045	0,262	0,0487	0,058	0,009
5,60	0,0037	0,232	0,0413	0,049	0,007
5,80	0,0030	0,204	0,0353	0,041	0,006
6,00	0,0025	0,178	0,0297	0,035	0,005
6,40	0,0016	0,136	0,0251	0,024	0,003
6,80	0,0011	0,103	0,0151	0,017	0,002
7,20	0,0007	0,077	0,0107	0,014	0,001
7,60	0,0005	0,057	0,0076	0,009	0,001
8,00	0,0003	0,0427	0,0053	0,006	0,001
8,40	0,0002	0,032	0,0038	0,004	0,000
8,80	0,0002	0,023	0,0030	0,003	
9,20	0,0001	0,017	0,0018	0,002	
9,60	0,0001	0,012	0,0013	0,001	
10,0		0,009	0,0009	0,001	
11		0,004	0,0004		
12		0,0017	0,0001		
13		0,0007			

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

а) Таблица функций Тарасова *

$\frac{\theta}{T}$	C_1									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	5,958	5,953	5,938		5,910		5,886		5,846	
1	5,793	5,774	5,726	5,695	5,651	5,618	5,666	5,517	5,472	5,421
2	5,368	5,319	5,261	5,208	5,152	5,093	5,038	4,970	4,916	4,865
3	4,791	4,733	4,660	4,601	4,540	4,481	4,416	4,359	4,299	4,246
4	4,182	4,123	4,068	4,013	3,953	3,901	3,844	3,795	3,739	3,689
5	3,640	3,592	3,542	3,494	3,442	3,383	3,345	3,287	3,249	3,206
6	3,166	3,117	3,074	3,030	2,989	2,948	2,909	2,870	2,831	2,793

$\frac{\theta}{T}$	C_2									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	5,958	5,957	5,952		5,902		5,846		5,79	
1	5,73	5,70	5,63	5,56	5,51	5,44	5,38	5,30	5,24	5,16
2	5,09	5,01	4,93	4,84	4,77	4,68	4,60	4,51	4,43	4,34
3	4,25	4,17	4,07	3,98	3,90	3,82	3,74	3,66	3,57	3,49
4	3,41	3,33	3,24	3,18	3,09	3,02	2,95	2,88	2,81	2,74
5	2,68	2,61	2,54	2,49	2,42	2,37	2,30	2,24	2,19	2,15
6	2,09	2,04	1,98	1,95	1,89	1,85	1,80	1,76	1,72	1,69

$\frac{\theta}{T}$	C_1	C_2	$\frac{\theta}{T}$	C_1	C_2	$\frac{\theta}{T}$	C_1	C_2
7	2,758	1,65	10	1,961	0,860	16	1,226	0,336
8	2,458	1,34	12	1,634	0,597	18	1,089	0,265
9	2,175	1,061	14	1,401	0,439	20	0,981	0,215

* Подробнее см. Н. А. Черноплеков, Журн. физ. хим., 25, 878—883 (1951). Значения функций Тарасова для расчета других свойств см. Н. А. Черноплеков, Журн. физ. хим., 27, 1090—1102 (1953).

б) Таблицы функций Дебая

$\frac{\theta}{T}$	C_V									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	5,961	5,96	5,95	5,94	5,92	5,89	5,86	5,82	5,78	5,74
1	5,676	5,62	5,55	5,49	5,42	5,35	5,27	5,19	5,10	5,01
2	4,919	4,83	4,74	4,65	4,55	4,44	4,34	4,24	4,14	4,04
3	3,945	3,84	3,74	3,65	3,55	3,45	3,36	3,27	3,18	3,09
4	2,999	2,91	2,83	2,75	2,67	2,59	2,51	2,43	2,35	2,27
5	2,200	2,13	2,06	2,00	1,94	1,88	1,82	1,76	1,70	1,64
6	1,583	1,53	1,48	1,43	1,38	1,34	1,30	1,26	1,22	1,18
7	1,138	1,103	1,068	1,034	1,001	0,969	0,938	0,908	0,880	0,854
8	0,831	0,811	0,791	0,771	0,751	0,732	0,713	0,694	0,675	0,656
9	0,637	0,618	0,599	0,580	0,561	0,542	0,524	0,506	0,487	0,469
10	0,451	0,435	0,421	0,409	0,398	0,388	0,378	0,368	0,359	0,351
11	0,343	0,335	0,327	0,319	0,311	0,303	0,295	0,287	0,280	0,273
12	0,267	0,261	0,255	0,249	0,243	0,237	0,231	0,225	0,220	0,215
13	0,210	0,205	0,200	0,196	0,192	0,188	0,184	0,180	0,176	0,172
14	0,168	0,164	0,161	0,158	0,155	0,152	0,149	0,146	0,143	0,140
15	0,137	0,134	0,131	0,128	0,125	0,123	0,121	0,119	0,117	0,115

$\frac{\theta}{T}$	C_V	$\frac{\theta}{T}$	C_V	$\frac{\theta}{T}$	C_V
16	0,113	21	0,0499	26	0,0262
17	0,094	22	0,0433	27	0,0234
18	0,079	23	0,0380	28	0,0211
19	0,067	24	0,0335	29	0,0189
20	0,058	25	0,0296	30	0,0172

$$\frac{U - U_0}{T} = \frac{1}{T} \int_0^T C_V dT$$

$\frac{\theta}{T}$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	5,961	5,739	5,526	5,317	5,115	4,917	4,726	4,540	4,362	4,190
1	4,021	3,858	3,699	3,549	3,402	3,262	3,126	2,995	2,867	2,742
2	2,626	2,516	2,409	2,307	2,207	2,110	2,019	1,931	1,846	1,766
3	1,689	1,615	1,544	1,477	1,413	1,353	1,295	1,239	1,185	1,133
4	1,083	1,037	0,994	0,953	0,913	0,874	0,837	0,801	0,766	0,732

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Значение характеристических температур для некоторых газов

Газ	θ	$\Gamma_{из}$	θ_1	θ_2	θ_3	θ_4	θ_5
Br_2	461	CCl_4	341 (2)	440 (3)	630	1114 (3)	
CO	3085	CH_4	1870 (3)	2170 (2)	4320 (3)	4400	
Cl_2	801	COS	746 (3)	1230	2936		
F_2	1533	CO_2	960 (2)	1830	3380		
HBr	4200	CS_2	568 (2)	939	2194		
HCl	4130	C_2H_2	859 (2)	1044 (2)	2828	4693 (3)	4826
HF	5790	C_2N_2	730 (2)	1060 (2)	1230 (2)	3080	3340
HJ	3245	HCN	1020 (2)	2290	4710		
H_2	6130	H_2O	2290	5730	5510		
J_2	305	H_2S	1810	3750 (2)			
NO	2705	NH_3	1357	2336 (2)	4176	4776 (2)	
N_2	3350	N_2O	844 (2)	1842	3195		
O_2	2224	SO_2	750	1650	1950		

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

Сравнение важнейших обозначений, применяемых различными авторами

	Теплота, подведенная к системе	Работа, совершенная системой	Внутренняя энергия	Энтальпия	Изохорный потенциал	Изобарный потенциал
Проект стандарта			U	$I, H (W)^*$	F	$\Phi (Z)$
Принято в данной книге	Q	A	U	H	F	Z
Бродский А. И., Физическая химия, Госхимиздат, 1948 г.	q	A	U	H	F	Φ
Ван-дер-Ваальс П. Д. и Констамм Ф. [A-1]	Q	U	ϵ	χ	ψ	ζ
Гетман Ф. и Даниельс Ф., Основы физической химии, Госхимиздат, 1941	q	w	E	H	A	F
Гуггенгейм Э. А. [A-2]	q	$-w$	E	H	F	G
Додж Б. Ф. [A-3]	Q	A	U	H	F	Z
Капустинский А. Ф. [A-4]	Q	A	U	H	F	(F)
Киреев В. А., Курс физической химии, Госхимиздат, 1952	q	A	U	H	F	Z
Колосовский Н. А., Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1932	Q	W	U	H	F	Φ
Льюис Г. и Рендалл М. [A-7]	q	w	E	H	A	F
Планк М., Термодинамика, ГИЗ, 1925	Q	$-A$	U	W	F	ΦT
Путилов К. А. [A-8]	Q	A	U	H	F	Φ
Раковский А. В., Введение в физическую химию, Госхимиздат, 1938	Q	A	U	H	F	Z
Улих Г., Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1933	Q	$-A$	U	W	F	G
Glasston S., [A-11]	Q	W	E	H	A	F
Partington J. K. [A-12]	q	w	E	H	F	G
Steiner L. E. [A-14]	q	w	E	H	A	F

* В скобках указаны запасные буквенные обозначения.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютные**
 нуль температур 14, 20
 — принцип недостижимости 453
 температура 27, 80
 шкала температур 14
 энтропия 451 сл., 458
- Авогадро**
 закон 125
 число 27, 93, 130, 403, 525
- Аддитивность**
 давлений 126, 127, 594
 критических температур 323
 парахоров 210
 парциальных давлений 126 сл., 137, 296
 парциальных объемов 126 сл.
 теплоемкостей 61 сл., 252
 энергий связи 45
 энтальпий 252, 257, 493
 энтропий 464
- Адиабатные**
 процессы 35, 74, 128
 расширение 73, 75
 — насыщенного пара 214
 сжатие 73
 — насыщенного пара 214
 химические реакции 501
- Азеотропные смеси** 300 сл., 302
- влияние**
 давления 310
 температуры 309 сл.
 третьего компонента 310
 второй закон Коновалова 301
 законы Вревского 309
 условия
 образования 300, 303
 разделения 305
- Аккумулятор**
 процессы зарядки и разрядки 19 сл.
 термодинамический анализ процесса 413 сл.
- Активности коэффициент** 27, 142, 171, 385 сл., см. также **Активность**
 в смесях электролитов 402 сл.
 — вычисление по растворимости солей (график) 402
 газов (летучести коэффициент) 142, 171, 505
 — зависимость от приведенных давления и температуры (график) 174, 313
- Активности коэффициент**
 газов
 — таблица значений 172 сл.
 газообразных углеводородов, зависимость от приведенных температуры и давления 312
 ионов (таблица) 402
 компонента раствора 386, 400
 неэлектролитов 388 сл., 405
 электролитов 386, 394 сл.
 — зависимость от ионной силы 404, 405
 — методы расчета 394 сл. см. также **Активность**
 — **средний** 404
 — **таблица значений** 396 сл.
 — **уравнение** 403
- Активность** 384 сл.
 ионов среднегеометрическая 389
 компонента идеального раствора 251
 коэффициент см. **Активности коэффициент**
 неэлектролитов 388
 — расчет по активности другого компонента 391
 — расчет по давлению пара 389
 — расчет по зависимости давления пара от состава раствора 389
 — расчет по закону распределения 388
 — расчет по понижению температуры отвердевания 392, 393, 395
 связь с давлением и температурой 388
 чистого вещества, расчетное уравнение 143
 электролитов 394 сл.
 — расчет по давлению пара 394
 — расчет по коэффициенту распределения 394
 — расчет по понижению температуры отвердевания 394 сл.
 — расчет по э. д. с 498 сл.
 — расчет по уравнению Дебая-Гюккеля 403 сл.

- Алексеева* правило прямой средней линии 328 сл.
- Бекетов*
закон действия масс 407
принцип максимальной работы 408
тепловой закон 436
- Бертело* принцип см. Принцип максимальной работы
- Бесконечно разбавленные растворы 256 сл., 268 сл., 283 сл., 291 сл., 294 сл.
- влияние
давления на растворимость 283 сл.
концентрации на температуры отвердевания и кипения 268
температуры на растворимость 268
- закон Генри 259 сл.
- летучесть
растворенного вещества 260
растворителя 259
- осмотическое давление 262
- парциальное давление растворенного вещества 257
- парциальные молярные величины 257 сл.
- растворимость
газов 284 сл., 291 сл.
паров в сжатых газах 294
- температура
кипения 282
отвердевания 268
- Бинодальная кривая 361
- Битти* — *Бриджмена* уравнение состояния 134, 137, 149
- константы уравнения (таблица) 135
- Бойля* — *Мариотта* закон 125
- Больцмана* постоянная 27, 93, 130, 403
- Ван-дер-Ваальса* уравнение состояния 133, 137, 147, 151 сл., 206
- Вант-Гофф*
закон 262
принцип подвижного равновесия 500
уравнение 418
— приближенное интегрирование 420 сл.
— точное интегрирование 424 сл.
- Вариантность 119
- условная 120
- Вероятность
математическая 90
- Вероятность
термодинамическая 90 сл., 130 сл., 451
— связь с энтропией 92 сл., 451
- Вечный двигатель
второго рода 77
первого рода 30
третьего рода 453
- Взаимные пары 337, 380 сл.
- Влажный (мокрый) пар 206, 297
- Внешняя среда 11
- Внутренние
давление 124, 151
энергия см. Энергия
- Водная диаграмма 378 сл
- Возгонка 190
- Волновое число 539
- Вращение внутреннее 536 сл.
- Вревского* законы 309 сл., 332
- Второе начало термодинамики 9, 72 сл., 434, 453
аналитическое выражение для обратимых процессов 82
математическая формулировка 87
несамопроизвольный процесс 72
обоснование 90 сл.
самопроизвольный процесс 72
сочетание с первым 87, 97
статистическое обоснование 90 сл.
формулировки 72, 73, 75, 76, 77, 80, 81, 82
- Газовая постоянная, универсальная 27, 125 сл.
- Газовые смеси 124 сл.
давление 126 сл., 137 сл.
— критическое 168, 317 сл.
— псевдокритическое 168
идеальные 126 сл.
реальные 136 сл.
— коэффициент сжимаемости 158
— объем 137
— расслаивание 328 сл.
— точность некоторых уравнений состояния 139
температура критическая 168, 317
— псевдокритическая 168
- Газы см. Идеальные газы, Реальные газы
- Гей-Люссака* закон 125
- Гельмгольца* функция см. Изохорный потенциал
- Генри* закон 259 сл., 284 сл., 326
- Гесс*
закон 37 сл., 45, 69, 248, 249, 259, 423, 426, 427, 447, 459
первое начало термодинамики 29

Гесс

принцип максимальной работы
408

Гетерогенные

переход от пара к жидкости
204

реакции

применение теплового закона
442 сл.

расчет равновесного превращения
494 сл.

системы

двухкомпонентные 263 сл.

однокомпонентные 187 сл.

трехкомпонентные 338 сл.

четырекомпонентные 372 сл.

Гиббс

метод изображения состава 334

парадокс 128

постулат 115

правило фаз 119

функция 100

химический потенциал 112

Гиббса — *Гельмгольца* уравнение 101,
410 сл., 418

Гиббса — *Дюгема* уравнения 236 сл.,
257, 259, 305

Гомогенные

газовые реакции 442 сл., 490 сл.

— применение теплового закона
442 сл.

— расчет равновесного превращения
490 сл.

переход от пара к жидкости 204

реакции в растворах, расчет равновесного превращения 423

системы

многокомпонентные 230 сл.

однокомпонентные 124 сл.

Давление 26, 504 сл.

аддитивность 126, 127, 296

влияние

на полноту реакции 504 сл.

на растворимость 260, 283

на состав азеотропной смеси
310

на тепловой эффект реакции
166 сл.

на теплоемкость 88

на теплоемкость газов 156, 158,
177, 180

на теплоемкость жидкостей
184

на энтальпию газов 156, 162,
171 сл., 175, 176

на энтальпию жидкостей 181

Давление

влияние

на энтропию газов 162, 177

на энтропию жидкостей 182

внутреннее 124, 151

газовой смеси 126 сл., 137 сл.

зависимость от объема и температуры 168 сл.

критическое 168, 203 сл., 316 сл.,
323 сл.

— таблица значений 208 сл.

насыщенного пара см. Давление

пара раствора, Давление пара

чистого вещества

осмотическое 262

парциальное см. Парциальное
давление

приведенное 27, 167

псевдокритическое 168

расчет по графику $z = \varphi(\pi, \tau)$
170

Давление пара раствора

идеальный раствор 255, 297 сл.

неидеальный раствор 305 сл.

ограниченно растворимые жидкости 325 сл.

Давление пара чистого вещества

влияние

кривизны поверхности 228 сл.

общего давления 225 сл.

природы инертного газа 227

температуры 192 сл.,

— график $\lg P = \varphi(T^{-1})$ 194

методы сравнительного расчета
196 сл.

— расчет по методу выпрямления
197 сл.

— расчет по методу Киреева
200 сл.

— расчетные уравнения 188, 191,
192, 193, 195, 198, 200, 203, 446

Дальтона закон 127, 137, 226, 235,

293, 296, 305, 307, 331, 417

Двойные соли 351 сл., 376 сл.

Двухкомпонентная двухфазная система, общие уравнения 238 сл.

Дебай

уравнение теплоемкости 55, 455

функции 56

— таблицы значений 588 сл.

Дебая-Гюккеля уравнение 403 сл.

Десублимация 189, 192

Джоуля закон 124

Диаграммы фазовые

давление — состав, двухкомпонентные системы

идеальные растворы 297

Диаграммы фазовые

- давление — состав, двухкомпонентные системы
- несмешивающиеся жидкости 331
- ограниченно растворимые жидкости 325, 326
- полностью растворимые жидкости 261, 289, 304, 321
- смеси газов 328
- давление — состав, трехкомпонентные системы
- идеальные растворы 366
- давление — температура
- бинарная система 318
- чистое вещество 189, 192
- однокомпонентные системы
- давление — объем 204
- давление — объем — температура 188, 190
- плотность — температура 207
- пространственная
- бинарная смесь 320
- чистое вещество 188, 190
- равновесия
- жидкость — пар, схематическое изображение 304
- растворимости
- двух одноионных солей 344, 348, 350, 352, 354, 355, 358
- трех жидкостей 361, 363, 365
- трех одноионных солей 373, 375, 376, 377
- четыре солей, образующих взаимные пары 381, 382
- состав пара — состав жидкости 304, 311, 325
- состояния
- изоморфные системы 264
- неизоморфные системы 275
- температура — давление — состав 320
- температура — состав (изобара), бинарные системы
- неизоморфные системы 267, 270, 273
- неизоморфные системы, образующие химическое соединение 275, 277, 278, 279
- несмешивающиеся жидкости 332
- ограниченно растворимые жидкости 325, 326, 327
- полностью растворимые жидкости 299, 304, 307, 317
- температура — состав, тройные системы 368

Дифференциальные

- дроссельный эффект 154
- перегонка 308
- теплота
- разбавления 247
- растворения 245, 265
- Дифференцирование графическое 158
- Дросселирование 149 сл.
- адиабатное 150, 151, 155, 179
- изотермическое 156
- инверсионная кривая 156
- качественные выводы 152 сл.
- Дроссельный эффект 27, 150 сл., 179 сл.
- дифференциальный 150 сл.
- вычисление 151, 161
- графическое определение 154
- зависимость от давления и температуры для аммиака 163
- зависимость знака от условий 151
- инверсия 152 сл.
- интегральный 151
- Дюлонга и Пти правило 61, 62
- Жидкость
- давление насыщенного пара см.
- Давление пара
- летучесть 143 сл.
- непрерывный переход в пар 205
- графики 188, 204
- обобщенный метод расчета свойств 167 сл., 181, 182, 184, 186
- поверхностное натяжение 210
- сжимаемость см. Сжимаемость
- жидкости
- стандартное состояние 143
- теплоемкость 58, 61 сл., 184 сл., см. также Теплоемкость
- теплота парообразования см. Теплота парообразования
- Жидкость — пар равновесие 187 сл., 325 сл.
- в ограниченно растворимых бинарных смесях 325 сл.
- в однокомпонентных системах 187 сл.
- в полностью растворимых бинарных смесях 330
- критические явления 316
- при высоком давлении 311 сл.
- при низком давлении 296 сл.
- в тройных системах 366 сл.
- для двух несмешивающихся жидкостей 330 сл.

Законы см. также Правила

- Авогадро 125
- Амага 127
- Бойля—Мариотта 125
- Вант-Гоффа 262
- Вревского 309 сл., 332
- Гей-Люссака 125
- Генри 259 сл., 284 сл., 326
- Гесса 37 сл., см. также Гесса закон
- Дальтона 127, 137, 226, 235, 293, 296, 305, 307, 331, 417
- действия масс 407 сл., 416
- Джоуля 124
- Коновалова
 - второй 301
 - первый 297, 303
- Ломоносова 9, 29
- Максвелла — Больцмана 524
- Нернста — Шилова 371
- постоянства состава 407
- равновесия фаз см. Правило фаз
- распределения 371, 384
- Рауля см. Рауля закон
- сохранения и превращения энергии 29
- тепловой см. Тепловой закон

- Идеальные газы 20, 41, 124 сл., 492, 523 сл.
- смесь 126 сл., 253
- химическое равновесие 417, 492
- чистый газ 124 сл.
- одноатомный газ 526 сл.
- стандартное изменение энтальпии 547 сл.
- теплоемкость 126

- Идеальные растворы 250 сл., 265 сл., 281, 293, 296 сл., 493
- аддитивность свойств 251
- активность компонентов 251
- взаимосвязь между давлением и составом 283
- взаимосвязь между температурой и составом 265, 281
- диаграмма плавки 267
- зависимость $\lg N$ от $1/T$ 226
- уравнение Шредера 265, 341
- газообразные 253
- давление пара 255, 297 сл.
- летучесть компонента 251
- объем компонента 251
- осмотическое давление 262
- парциальный мольный изобарный потенциал компонента 254
- распределение вещества между двумя фазами 370

Идеальные растворы

- теплоемкость компонента 251
- химическое взаимодействие 417 сл., 492 сл.
- Изобарная теплоемкость 51 сл., 156 сл., 177 сл., 558 сл., см. также Теплоемкость
- аммиака, зависимость от температуры и давления 162
- газов, зависимость от приведенных давления и температуры 177
- жидкостей, зависимость от приведенных давления и температуры 184
- зависимость
 - от давления 156, 158, 161
 - от температуры 52 сл.
 - интерполяционные уравнения 58
 - таблицы 59, 558 сл.
- идеальных газов 57 сл., 61, 126
- парциальная мольная 238, 243 сл., 251
- реальных газов 156, 161
- Изобарно-изотермический потенциал см. Изобарный потенциал
- Изобарно-изотропный потенциал 97
- Изобарного потенциала изменение в идеальном растворе 254, 265, 283
- в различных процессах 105
- графическое изображение 109
- зависимость
 - от давления 255
 - от температуры 255, 423 сл., 437 сл.
- и тепловой эффект 101
- как максимальная полезная работа 101
- парциальный мольный 114, 234, 254, 257, 263 сл., 282, 286, 292, 386 сл., 416 сл., 429 сл.
- при изотермическом изменении состояния 140 сл.
- при химическом взаимодействии 407 сл.
- в конденсированных системах 434 сл., 437 сл.
- график 483
- зависимость от величины поверхности 508
- зависимость от температуры 423, 439, 441
- и направление процесса 481 сл.

- Изобарного потенциала изменение при химическом взаимодействии
— получение алмаза из графита (график) 506
— связь с тепловым эффектом 409, 411 сл.
— связь с э. д. с. 410 сл.
— уравнение изотермы реакции 415 сл.
- Изобарного стандартного потенциала изменение при химическом взаимодействии, см. также Константа химического равновесия
- аддитивность 432 сл.
зависимость от температуры
— приближенные уравнения 423 сл., 473 сл., 480
— точное уравнение 424 сл.
и константа равновесия 417
и направление процесса 483 сл.
и точность расчета равновесия 519 сл.
методы расчета 410, 458 сл., 473 сл., 479 сл., 546
при 25° 429
— влияние структуры 430, 431
— таблица значений 430, 558
- Изобарный потенциал 100 сл., 107, 114, 452, 529 сл.
абсолютное значение 100, 142
зависимость от давления 101
зависимость от температуры 101
— вблизи абсолютного нуля 452
идеального газа
— внутримолекулярные степени свободы 531
— вращательное движение 534
— колебательное движение 539
— поступательное движение 529
— таблица значений 548
— эффект изотопии 544
как характеристическая функция 107
парциальный мольный 114
стандартный 143
- Изобарный тепловой эффект реакции 37, 418 сл., 439 сл., см. также Тепловые эффекты реакций, Теплота, Термохимические закономерности
- зависимость от давления 41, 166
— для синтеза аммиака 166 сл.
зависимость от температуры 63 сл.
— график для некоторых реакций 64
— графические методы расчета 65, 420, 440
- Изобарный тепловой эффект реакции зависимость от температуры
— в конденсированных системах 439, 441
методы расчета 66 сл., 413, 420, 425, 439, 441, 446, 480
связь с изохорным тепловым эффектом 38
- Изобара реакции см. Уравнение Вант-Гоффа
- Изолированная система 11, 20, 82 сл.
изменение энтропии 83
условия равновесия 115
- Изотермические
изменение изохорного потенциала 99
испарение растворов
бинарные системы 274, 275
тройные системы 342, 344 сл., 348 сл., 352 сл., 359
четверные системы 373 сл., 380 сл.
потенциалы 98, 100
- Изотерма
идеального газа 129
растворимости см. Диаграммы фазовые
химической реакции, уравнение 416, 417
- Изохорно-изотермический потенциал см. Изохорный потенциал
- Изохорно-изоэнтروпийный потенциал см. Энергия внутренних
- Изохорный потенциал 98 сл.
газа, вычисление 161
зависимость
от объема 98
от температуры 98
изменение 98
— как максимальная полезная работа 98
— как максимальная работа 99
— как характеристическая функция 106 сл.
— связь с тепловым эффектом 98
- Изохорный тепловой эффект 98
- Изохора реакции, уравнение см. Уравнение Вант-Гоффа
- Изоэнергетический процесс 124
- Изоэнтروпийные потенциалы 97
- Инверсионные
кривая дроссельного эффекта 155
температура (точка) дроссельного эффекта 153, 155
температура (точка) равновесной теплоемкости 213
- Инверсия
дроссельного эффекта 153, 154

- Инверсия
 теплоемкости насыщенного пара 213
 Инертный газ 507
 влияние
 на давление насыщенного пара 213
 на степень полноты реакции 507
 Инконгруэнтная система 278
 двойная 278
 тройная 353
 Интегральные
 дроссельный эффект 151
 теплота растворения 245 сл.
 — таблица значений 246
 Интервал превращения 357
 Ионная сила 401, 498
 правило 404
 связь с коэффициентом активности 404
 Ионы
 активность 386 сл.
 коэффициент активности 394 сл.
 стандартного изобарного потенциала изменение, таблица значений 579 сл.
 энтальпия 468
 энтропия стандартная 462, 468
 — таблица значений 579 сл.
 Испарение
 изотермическое см. Изотермическое испарение
 обратное 317
 однократное 306

 Калорические коэффициенты 106
 Капиллярная конденсация 229
Капустинский
 метод расчета теплот образования неорганических веществ 47
 метод расчета энтропии ионов 465
 постулат 452
Карно
 теорема 75, 80, 85
 цикл 72 сл., 78, 83, 84
Карно—Клаузиуса теорема 73 сл., 80, 85
 Квантово-статистический расчет термодинамических функций 523 сл.
 Квантовые числа
 вращательное 532
 колебательное 538
 спиновое 543
 — таблица значений 543
 электронное 542

Киреев
 метод расчета равновесия однотипных реакций 462 сл.
 метод расчета энтропии 479
 уравнение для расчета давления пара 200
 уравнение для расчета состава неразгонной смеси 303
Кирхгофа уравнение 63 сл., см. также Тепловые эффекты реакции, Теплота
 константа интегрирования 67
 приближенное решение 70
 точное решение 67 сл.
Клапейрона уравнение см. Уравнение Менделеева — Клапейрона
Клапейрона — Клаузиуса уравнение 187 сл., 215, 226 см. также Давление пара чистого вещества
Клаузиуса постулат 72, 74
 Компоненты 117
 Конгруэнтная система
 двойная 276
 тройная 351
 Конденсация
 капиллярная 229
 обратная (ретроградная) 322
 однократная 306
 при изохорном нагревании 206
 Конденсированные системы 434 сл.
 изменение
 изобарного потенциала 437 сл.
 энтальпии 437 сл.
 энтропии 435 сл.
Коновалов
 второй закон 301
 первый закон 297, 303
 правило 326
 уравнение для расчета теплот сгорания 46
 Константы см. также Коэффициенты, Постоянные, Числа
 Генри 260, 284
 — зависимость от давления 285, 287
 — зависимость от температуры 284
 распределения 370
 уравнения состояния Битти-Бриджмена для некоторых газов 135
 фазового равновесия 296, 311 сл.
 — номограмма для углеводородов 312
 химического равновесия 416, 417, 483 см. также Изобарного стандартного потенциала изменение

Константы

- химического равновесия
 - влияние величины поверхности 509
 - влияние давления 418
 - влияние температуры 418 сл., 442 сл., 445, 474, 547
 - для гетерогенных систем 494
 - для гомогенных систем 490, 493
 - зависимость $\lg K_p = \varphi(T^{-1})$ (график) 420
 - зависимость от состава для идеального раствора 490
 - методы расчета 425, 433, 442 сл., 445, 473 сл., 547
 - определение равновесного состава системы 490

Концентрация

- весовая 231
- идеального раствора насыщенного
 - зависимость от давления 283
 - зависимость от температуры 265, 341
- компонента реагирующей смеси 417, 493
- малорастворимого вещества в жидкости
 - зависимость от давления 284
 - зависимость от температуры 268
- мольные доли 230
- номограмма Виноградова для пересчета 232
- объемная 231
- пара в сжатых газах 227, 254, 294
- процентная 231
- раствора насыщенного
 - зависимость от давления 282
 - зависимость от температуры 264 сл.

Коэффициенты см. также Константы, Постоянные, Числа

- активности см. Активности коэф-фициент
- аигармоничности 538
- вириальный 133
- Генри см. Константа Генри
- давления 25
- калорические 106
- летучести, см. Активности коэф-фициент
- полезного действия
 - машины Карно 75
 - паровой машины 75

Коэффициенты

- распределения см. Константа фа-зового равновесия
- расширяемости 25
- сжимаемости газов 27, 157, 168
- зависимость от приведенных давлений и температуры 169
- средний для смеси 158
- сжимаемости жидкостей 181
- зависимость от приведенных давлений и температуры (гра-фик) 182

Кривые

- бинодальная 361
- возгонки 188, 189
- инверсии дроссельного эффекта 155, 181
- кипения 297
- конденсации 297
- кристаллизации 267
- растворимости жидкостей в жид-костях 327, 328
- точек складки 319
- Криогидрат 271, 272
- Криоскопическая постоянная 268
- Критическая опалесценции 206
- Критические

- давление 133, 203 сл., 208 сл., 210, 316 сл., 322 сл.
 - таблица значений 208 сл.
- изотерма 204, 205
- объемы 206 сл., 210
- таблица значений 208 сл.
- параметры, методы расчета 210
- состояние
 - раствора 316
 - чистого вещества 203 сл.
- температура 133, 203 сл., 208 сл., 220, 323 сл.
 - таблица значений 208 сл.
- точка 203, 281, 327, 362
- изотермического растворения 362
- растворения 327, 328
- смеси 317

явления в бинарных смесях 316

- Кричевского — Казарновского уравнение для расчета раство-ренности газов в жидкостях 286
- уравнение состояния 138

Круговой процесс (цикл) 12**Курнаков**

- физико-химический анализ 263
- эвтоническая точка 343

Летучесть

- газов 140 сл., 161, 171, 286, 491
- в стандартном состоянии 142 сл.

Летучесть

газов

— зависимость от давления 141

— методы расчета 145 сл., 161, 171

жидкостей 143

и расчет фазового равновесия 286 сл., 311 сл.

и расчет химического равновесия 489 сл.

компонента газовой смеси 235, 253, 289, 489

— правило летучести 253, 289

компонента идеального раствора 251 сл.

компонента раствора в зависимости от концентрации 250

конденсированной фазы 143

растворенного вещества 260, 286 сл., 291 сл.

растворителя 259

углеводородов (график) 314

Ле-Шателье принцип 122 сл., 255, 412, 419, 482, 502, 504*Ломоносов*

закон 9, 29

направленность процессов 72

об абсолютном нуле температур 453

об отклонении от закона Бойля--Мариотта 132

природа теплоты 32 сл.

Льюис

активность 142

летучесть 141

парциальные мольные величины 234

Макросостояние системы 90, 451

Максвелла — *Больцмана* закон распределения 524

Максимальная работа см. Работа максимальная

Максимальная полезная работа см. Работа максимальная полезная

Менделеев

критическая температура 203

о растворах 234

соответственные состояния 167

Менделеева — *Клапейрона* уравнение состояния 125, 127, 141, 145, 191, 226, 262, 384, 523

Методы

выпрямления 197 сл.

изображения состава

Гиббса 334*Розебума* 334*Шрейнемекера* 335

Методы

коэффициентов отклонения 160

наименьших квадратов 60

средних значений (подбор коэффициентов уравнений) 61

Механический эквивалент теплоты 29

Микросостояние системы 90, 451

Минимальная работа см. Работа минимальная

Мокрый (влажный) пар 206, 297

Мольные величины 234, 241, 257

парциальные см. Парциальные мольные величины

Мольность 231

Момент инерции 532

таблица значений 534

Насыщенный пар см. Давление пара

Неизоморфные системы 269 сл.

диаграммы состояния 270, 273, 275, 277 сл.

Необратимость термодинамическая 17

Неравновесный процесс 17

Нернст

расчеты газовых и гетерогенных реакций 442 сл.

— приближенные методы 445 сл.

— точный метод 442 сл.

уравнение для расчета давления пара 446 сл., 451

тепловой закон (теорема) 434

Нернста — *Шилда* закон распределения 371

Нулевая энтропия 456

Обратимость

термодинамическая 17, 482

химическая 482

Объем

аддитивность 126, 251

критический 206 сл.

— расчет 210

— таблица значений 208 сл.

«нулевой» 452

остаточный 27, 158 сл., 235

парциальный 126 сл.

— аддитивность 126, 251

парциальный мольный 237, 286

— кажущийся 286, 290, 291

приведенный 27, 167

расчет по графику $z = \varphi(\pi, \tau)$ 170

расчет по изобарной теплоемкости 165

Одновременно протекающие реакции 510 сл.

Однокомпонентные гомогенные системы 124 сл.

- Осмотическое давление 262
Осуществимость процесса 481 сл.
 влияние катализатора 481
 и величина ΔZ 481 сл.
 и величина ΔZ^0 483 сл.
- Пар
 влажный 206, 297
 — степень сухости 207
 непрерывный переход в жидкость 205
 перегретый 204, 323, 332
 переход в твердое состояние 192
- Парадокс Гиббса 128
- Параметры
 критические 205 сл.
 — таблица значений 208 сл.
 переход от одних к другим (пример) 23
 приведенные 167
 псевдокритические 168
 состояния, уравнения 21 сл.
- Парашор 210
 таблица значений 210
- Парообразования теплота 216 сл.
 ассоциированных веществ 220
 зависимость от температуры 212 сл.
 правило Трутона 219
 расчет по методу Карапетянца 218, 220 сл.
 — график 223
 — приближенные уравнения 221
 расчет по уравнению Кудрявцева 217
 расчетные уравнения 215, 216, 217, 219, 220
- Парциальное давление
 аддитивность 126 сл., 137, 196
 зависимость от состава раствора 255, 296, 308
 зависимость от состава смеси 298
 растворенного газа 260
- Парциальные молярные величины 234 сл., 236, 241, 257 сл.
 второго типа 257
 зависимость от состава 237 сл.
 — в бесконечно разбавленном растворе 257 сл.
 методы расчета 240 сл.
 первого типа 257
 уравнения Гиббса — Дюгема 237
- Парциальный объем 126, 137, 158
- Первое начало термодинамики 9, 28 сл., 434
 круговые процессы 28 сл.
 некруговые процессы 30 сл.
- Первое начало термодинамики
 применение к различным процессам 35 сл.
 формулировки 34, 36
- Перегонка 307 сл.
- Плавление
 температура 266
 теплота 189, 225, 266
- Планк
 постоянная 27, 52
 постулат 451, 452, 456 сл., 458
 термодинамический потенциал 106
- Плотность
 кипящей жидкости 207
 сухого насыщенного пара 207
- Поверхностное натяжение жидкости 210, 223, 508
- Поверхность
 термодинамическая 15
 характеристическая 15
- Полезная работа см. Работа полезная
- Политермы растворимости
 двух веществ 270, 278
 трех веществ 338, 342, 364
- Постоянно кипящие смеси см. Азеотропные смеси
- Постоянные см. также Константы.
 Коэффициенты, Числа
 Больцмана 27, 93, 130, 403
 газовая универсальная 27, 125 сл.
 криоскопическая 268
 Планка 27, 52
 Фарадея 26, 89, 99, 410 сл., 497 сл.
 химические
 истинные 443, 527 сл.
 — таблица значений 444
 условные 446
 — таблица значений 446
 эбуллиоскопическая 282
- Постулаты
 Гиббса 115
 Капустинского 452
 Клаузиуса 72, 74
 Планка 451, 452, 456 сл., 458
- Потенциалы
 изобарно-изотермический 100
 изобарно-изоэнтروпийный 97
 изобарный см. Изобарный потенциал
 изохорно-изотермический 98
 изохорно-изоэнтропийный 97
 изохорный, см. Изохорный потенциал
 изоэнтропийные 97
 термодинамические см. Термодинамические потенциалы

Потенциалы

- торможения 536
- химический см. Химический потенциал
- электродные стандартные 498
- таблица значений 499
- электродный 498 сл.

Правила см. также Законы

- Алексеева 328 сл.
- Дюлонга и Пти 61, 62
- ионной силы 400 сл., 404
- Кобозева 480
- Коновалова 326
- летучести 253, 257, 289
- максимальной теплоты см. Принцип максимальной работы
- прямолинейного диаметра 206
- рычага (отрезков) 207, 297 сл., 335, 336, 340 сл., 374
- соединительных прямых 335
- Страуса — Павлевского 323
- Тарасенкова 363
- Томсона 411
- треугольника 352
- Трутона 219
- фаз 119 сл., 187, 203, 225, 263
- в случае изменения числа параметров 121, 225
- в случае тождественного состава фаз 121, 362
- для двухкомпонентных систем 119
- для однокомпонентных систем 187 сл.
- для трехкомпонентных систем 369
- для четырехкомпонентных систем 374
- центра тяжести 335, 365
- Хомутова 413

Практическая полнота реакции 521 сл.

Приведенные

- давление 27, 167
- объем 167
- температура 27, 167
- теплота 80
- уравнение состояния 206

Принципы

- Бертело см. Принцип максимальной работы
- Ле-Шателье см. Принцип смещения равновесий
- максимальной работы 407, 408 сл., 436 сл.
- для конденсированной системы 409
- недостижимости абсолютного нуля 453

Принципы

- подвижного равновесия Вант-Гоффа 500
- смещения равновесий 122 сл., 255, 412, 419, 482, 504
- соответственных состояний, общепринятый метод расчета свойств газа 167 сл.

Простая перегонка 308

- Процессы, см. также Реакции
- адиабатный 35, 74, 128, 501
- изобарно-изотермический 101
- изобарный 34, 35
- изотермический 99
- изохорно-изотермический 98
- изохорный 35, 98
- изоэнергетический 124
- изоэнтропийный 86
- круговые 29 сл., 72
- направление 72, 481 сл.
- некруговые 30 сл.
- необратимый 16 сл.
- изменение энтропии 81
- невозможность графического изображения 21
- неравновесный 17
- обратимый 17 сл.
- схематическое изображение 18
- обратимый изотермический 99
- псевдоравновесный 21
- равновесный 16
- термодинамический 16
- электродный 498
- Псевдокритические
- давление 168
- температура 168

Работа 15 сл., 18, 29 сл.

- графическое изображение 73, 81
- изобарно-изотермического процесса 100
- изотермического процесса 99
- как форма передачи энергии 33
- кругового процесса 73
- кругового изотермического процесса 77
- максимальная 18, 99
- максимальная полезная 27, 97
- зависимость от температуры 409
- минимальная 19
- некругового процесса 30 сл.
- необратимого процесса 18 сл., 19, 98, 100
- обратимого процесса 18, 19, 97, 99
- полезная 27, 97
- превращение в теплоту 73

Равновесия

- бинарный раствор — чистый компонент 263 сл.
- в однокомпонентных гетерогенных системах 187 сл.
- в системах с ограниченно растворимыми жидкостями 325 сл.
- в тройных системах 338 сл.
- в четверных системах 372 сл.
- газ — газ 328 сл.
- газовая смесь — чистый компонент 293 сл.
- жидкость — жидкость 327 сл.
- жидкость — пар см. Жидкость — пар равновесие
- жидкость — твердая фаза
 - в двухкомпонентных системах 265 сл.
 - в трехкомпонентных системах 338 сл.
 - в четырехкомпонентных системах 372 сл.
- заторможенное 13, 481
- истинное (незаторможенное) 122, 482
- критерии 82 сл., 100, 102 сл., 114 сл., 416
- механическое 118
- неустойчивое (лабильное) 115 сл.
- относительное (метастабильное) 116
- принцип Вант-Гоффа 500
- принцип смещения 122 сл.
- раствор — газ 281 сл., 283 сл.
- раствор — раствор в бинарных смесях 296 сл.
- раствор — твердый компонент 265 сл., 283
- термическое 118
- условия 97 сл., 114 сл., 118
- устойчивое (стабильное) 115 сл.
- фаз 116 сл.
- химическое см. Химическое равновесие

Равновесия константа см. Константа химического равновесия, Химическое равновесие

Равновесные

- выход, зависимость от давления 504
- превращения 481 сл.
- в изотермических и адиабатных условиях 501
- гетерогенные реакции 494 сл.
- гомогенные газовые реакции 490
- зависимость от типа газовых реакций 509 сл.

Равновесные

- превращения
 - расчет 489 сл.
 - реакции в растворах 493
- процесс 16
- состояние 16
- сосуществование фаз 116 сл.
- Разделение компонентов раствора 307 сл.
- Распределение растворенного вещества между двумя фазами 369 сл.
- Растворимость
 - вещества в сжатых газах 227, 294 сл.
 - газов 281, 283 сл., 328 сл.
 - в жидкостях под давлением 284 сл.
 - зависимость от давления 260, 283
 - минимум 281
 - ограниченная взаимная 328 сл.
 - двойной соли в зависимости от температуры 356
 - двух жидкостей в зависимости от температуры 327
 - инконгруэнтная 278, 352
 - компонента газовой смеси 291 сл.
 - конгруэнтная 276, 351, 354
 - политерма 364
 - твердых веществ
 - зависимость от давления 260, 283
 - зависимость от природы растворителя 254
 - зависимость от степени дисперсности 295
 - зависимость от температуры 266, 274
 - трех жидкостей 360 сл.
 - зависимость от температуры 365
- Растворы 230 сл.
 - активность компонента см. Активность
 - бесконечно разбавленные см. Бесконечно разбавленные растворы
 - взаимосвязь между давлением и концентрацией 283 сл.
 - взаимосвязь между температурой и концентрацией 263 сл.
 - газообразные см. Газовые смеси
 - идеальные, см. Идеальные растворы
 - испарение изотермическое 274, 275, 342, 343, 352, 448
 - коэффициент активности 251

Растворы

- кривая кипения 297
- летучесть компонента 235
- неидеальный в жидкой фазе — смесь идеальных газов в паровой фазе 298 сл.
- основные понятия и определения 230 сл.
- парциальное давление компонентов 255
- правильные (регулярные) 256
- разделение компонентов 307 сл.
- разноионных солей (взаимные пары) 380
- способы выражения концентраций 230 сл.
- температура кипения 281
- теплоемкость 243 сл.
- уравнение Гиббса — Дюгема 23 сл., 257, 259, 305
- электролитов 394 сл.
- ионная сила 498
- экстенсивное свойство 234
- зависимость от состава 234
- энтальпия 244 сл.

Рауля закон 251, 255, 259, 260, 526

- для газовых смесей 253
- отрицательные отклонения 293, 300, 302
- положительные отклонения 298, 300, 301, 303

Реакции см. также Процессы

- адиабатные 501
- в газовой фазе 442 сл., 490
- приближенный расчет 445
- точный расчет 442
- в гальваническом элементе 410 сл.
- в конденсированных системах 434 сл.
- в растворах 493 сл.
- гетерогенные 442 сл., 494 сл.
- приближенный расчет 445
- точный расчет 442
- гомогенные 442 сл.
- изменение энтропии 89, 458 сл.
- изотерма 415
- изотермические 501
- изохора 419
- максимальная степень превращения 507
- максимальный выход 507
- направление 481 сл.
- неосуществимость 485
- одновременно протекающие 510
- однотипные, расчет равновесия 479 сл.
- осуществимость 481, 485

Реакции

- скорость 505, 522
- степень полноты 500 сл., 521 сл.
- влияние давления 504 сл.
- влияние инертного газа 507
- влияние соотношения между реагентами 507 сл.
- влияние степени дисперсности 508 сл.
- влияние температуры 500 сл., 521 сл.
- степень превращения максимальная 507, 521
- теплота см. Тепловой эффект реакции
- электрохимические 497

Реальный газ 132 сл.

- дросселирование 149 сл.
- зависимость $P-V-T$ 133 сл., 168
- летучесть 140 сл.
- расчет свойств

- на основании обработки экспериментальных данных 156 сл.
- на основании принципа соответственных состояний 167 сл.

- стандартное состояние 142 сл.
- теплоемкость 158 сл., 177 сл.
- график $C_p = \varphi(\pi, \tau)$ 180
- уравнение состояния 132 сл., 137, 157
- энтальпия 156, 162, 171 сл.
- график $(H^0 - H)/T_{кр.} = \varphi(\pi, \tau)$ 175, 176
- энтропия 162, 177
- график $S^* - S = \varphi(\pi, \tau)$ 178

Ректификация 308 сл.

Свободная энергия 99 сл. см также

Изохорный потенциал

Свойства 12 сл., 24

- интенсивные 12
- конденсированных фаз вблизи абсолютного нуля 451
- парциальные мольные 235 сл.
- экстенсивные 12, 26

Системы

- безвариантные 119
- вариантность 119
- условная 120
- гетерогенные 11, 15, 187 сл.
- двухкомпонентные 263 сл.
- однокомпонентные 187 сл.
- трехкомпонентные 338 сл.
- четырехкомпонентные 372 сл.
- гомогенные 11, 15, 124 сл.
- двухвариантные 119

Системы

- двухкомпонентные 230 сл.
- изолированные 11, 20, 82 сл.
- инконгруентные 278
- конгруентные 276
- конденсированные 409, 434 сл.
- макросостояние 90, 451
- микросостояние 90, 451
- неизоморфные 269 сл.
- одновариантные 119
- однокомпонентные 124 сл., 187 сл.
- равновесное состояние 11
- равновесный состав 490
- термодинамические 11
- трехкомпонентные 334 сл.
- четырёхкомпонентные 336 сл., 372 сл.

Смеси см. также Системы

- azeотропные см. Азеотропные смеси
- газовые см. Газовые смеси
- идеальных газов 126 сл.
- неизоморфные 269 сл.
- нераздельно кипящие см. Азеотропные смеси
- эвтектические 271
- эвтонические 343

Состояния

- критическое 203 сл., 316 сл.
- лабильное (неустойчивое) 115 сл.
- макроскопическое 90, 451
- метастабильное 116
- микроскопическое 90, 451
- стандартное см. Стандартное состояние
- устойчивое (стабильное) 115

Спин ядра 457, 543 сл.

Спиновые числа (таблица) 543

Средние

- коэффициент активности 385
- молекулярный вес 231
- теплоемкость 51

Стандартные

- вещество 197
- изобарный потенциал 429, 430 сл., 479, 558 сл.
- изменение см. Изобарного стандартного потенциала изменение, Константа химического равновесия
- состояния 41, 142 сл., 147, 385, 387, 429 сл.
- растворенного вещества 387
- растворителя 387
- твердых компонентов 493
- чистого газа 142
- чистой конденсированной фазы 143

Стандартные

- тепловой эффект 41 сл., 418 сл.
- теплоты образования некоторых соединений 43 сл.
- таблица значений 43, 558
- теплоты сгорания 42
- таблица значений 44
- теплоемкости 60, 527, 531 сл., 539
- таблицы значений 59, 558
- электродные потенциалы 499
- таблица значений 499
- энтропии см. Энтропия

Статистический вес 524 сл.

Степень дисперсности

- влияние на растворимость 295

Степень диссоциации 386 сл.

Степень полноты реакций 500 сл.

- влияние
- давления 504 сл.
- величины поверхности 508 сл.
- инертного газа 507
- соотношения между реагентами 507 сл.
- температуры 500 сл.

Сублимация, расчет процесса 192

Сумма состояний 525 сл.

- внутреннего вращения 536
- вращательная 532
- колебательная 538 сл.
- спин ядра 543 сл.
- электронная 542 сл.

Сухой насыщенный пар 207

Тарасов

- уравнение для расчета теплоемкости 56 сл., 455
- функции 56, 587

Твердые тела

- растворимость в сильно сжатых газах 227
- стандартное состояние 143
- теплоемкость 52 сл., 61

Телесный комплекс 117

Температура 18

- абсолютная 14, 20, 80
- как интегрирующий делитель 80
- влияние
- на давление насыщенного пара 192, 196 сл.
- на растворимость 263 сл.
- на состав азеотропной смеси 309 сл.
- на степень полноты реакции 500 сл.

Температура

влияние

на тепловой эффект реакции
41, 63 сл.

на э. д. с. 411 сл.

газа, определение по графику
 $z = \varphi(\pi, \tau)$ 170

горения теоретическая 502

диссоциации 449

изменение при дросселировании
газа 151 сл., 179

инверсии

— дроссельного эффекта 153, 155

— равновесной теплоемкости па-
ра 213

кипения раствора 281 сл.

критическая 15, 133, 323 сл.

— таблица значений 208 сл.

отвердевания 274, 341, 395

— зависимость от концентрации
(график) 269

плавления криогидрата (эвтекти-
ки) 272

приведенная 27, 167

псевдокритическая 168

характеристическая 27, 54, 539

— таблица значений 590

эмпирическая шкала 14

Теоремы

Карно 75, 80, 85

Карно — Клаузиуса 73 сл., 80, 85

Нернста см. Тепловой закон

о полном дифференциале 22

Теоретическая полнота реакции 521
сл.

«Тепловая смерть» 95 сл.

Тепловой закон 434 сл.

как третий закон термодинамики
440

применение к газовым и гетеро-
генным реакциям 442 сл.

— приближенное решение 445 сл.,
450

— точное решение 442 сл.

— точность расчета 450 сл.

применение к конденсированным
системам 438 сл.

Тепловые эффекты реакций 37 сл.,
см. также Изобарный тепловой

эффект, Теплота, Термохими-
ческие закономерности

зависимость от температуры 41,
63 сл., 215, 424

— аналитические методы расчета
67 сл.

— график для некоторых реак-
ций 64

Тепловые эффекты реакций

зависимость от температуры

— графические методы расчета
66, 438 сл., 440 сл.

и закон Гесса 37 сл.

изохорные 98

обратимых процессов 89, 98, 101,
414

при абсолютном нуле 439

расчеты 38 сл., 45 сл., 420 сл.

— по константам равновесия 420
сл., 476

— по теплотам образования 38
сл.

— по теплотам сгорания 39 сл.

— по э. д. с. 413

— по энергиям связей 45 сл.

связь Q_p с Q_u 38

стандартные 41 сл.

токообразующего процесса 411

Теплоемкость 33, 37 сл., 51 сл., 177

см. также Изобарная тепло-
емкость

адиабатная 51

аддитивность 61 сл., 252

аллотропных модификаций 61

атомная 61

газа

обусловленная внутренним вра-
щением 537

обусловленная внутримолекуляр-
ными степенями свободы 591

обусловленная вращательным
движением 57, 533

обусловленная колебательным
движением 57, 539, 585, 586

обусловленная поступательным
движением 57, 527

жидкостей 53, 61, 164 сл.

— зависимость от приведенных
давления и температуры 184 сл.

зависимость

от давления 88

от температуры 52 сл.

— при низких температурах
54

— расчетные уравнения 53, 56,
57, 58, 156, 177, 184, 531, 539

изобарная см. Изобарная тепло-
емкость

изотермическая 51

изохорная 51

— идеальных газов 57, 126, 527,
531

истинная 51

квантовая теория 52 сл.

кипящей жидкости 213

Теплоемкость

- компонентов идеального раствора 251
- компонентов смеси идеальных газов 127
- насыщенного пара 212 сл.
- некоторые закономерности 61 сл.
- парциальная мольная 238, 243 сл., 251
- растворов 62, 243, 252
- расчет
 - по дроссельному эффекту 166
 - по экспериментальным данным 156, 160
- связь между C_p и C_v 52, 55, 126, 161
- сосуществующих фаз 212 сл.
- сплавов 62
- средняя 51
 - связь с истинной 51
- стандартная, поправки для приближенного расчета (таблица) 582
- стекол 62
- твердых веществ 61 сл.
 - уравнение Дебая 55 сл.
 - уравнение Тарасова 56
 - уравнение Эйнштейна 52
- удельная 61
- шлаков 62
- элементов 61
 - правило Дюлонга и Пти 61, 62

Теплоотдатчик 73

Теплоприемник 73

Теплосодержание см. Энтальпия

Теплота 15 сл., 29 сл. см. также

- Тепловые эффекты реакций, Термохимические закономерности возгонки 190
- графическое изображение в обратимых процессах 81
- диссоциации 449
- изобарного расширения 105
- изомеризации 40
- изотермического сдвливания 106
- изохорного сдвливания 106
- испарения см. Парообразования
- теплота
 - как форма передачи энергии 32, 33
- конденсации 281
- механический эквивалент 29
- образования 47 сл., 245
 - газообразных веществ 45
 - зависимость от порядкового номера 47
 - ионов 42
 - кристаллических неорганических соединений 47

Теплота

- образования
 - органических соединений 47
 - расчет по энергиям связей 45 сл.
 - таблицы 43, 558 сл.
- парообразования см. Парообразования
- теплота
 - плавления 225, 266
 - превращение в работу 73
 - предел 76
- приведенная 80
- разбавления 247
 - дифференциальная 247, 265
 - интегральная 247
- разложения карбонатов (график) 449
- растворения
 - дифференциальная 245, 247, 257, 264
 - жидкостей в жидкостях 327
 - интегральная 245 сл.
 - таблица значений 246
 - «первая» 245
 - «последняя» 245
 - расчет 247, 265
- сгорания 48 сл.
 - таблица значений 44
- «скрытая» 37
- стандартная 558 сл.
 - поправки для приближенного расчета (таблица) 582
- фазовых превращений 191, 212 сл., 412 сл.
 - зависимость от температуры 215

Теплотворность 42

Термические коэффициенты 106

Термодинамика 9, 86, 434

- достоверность выводов 9
- значение в химии 10
- и скорость процесса 9
- и статистическая механика 9
- метод функций 13
- метод циклов 13
- общая (физическая) 10
- предмет и метод 9 сл.
- статистическая 9, 523
- техническая 10
- химическая 10
- Термодинамические
 - вероятность состояния 90 сл., 130 сл., 451
 - величины, связь между ними 103 сл.
 - константа равновесия 416
 - неустойчивость 484, 485
 - обратимость 482

- Термодинамические
 обратимость
 — отличие от химической 482
 параметры состояния 12
 поверхность 108 сл.
 потенциалы 97 сл., 101 сл.
 свойства 12
 — метод графического изображе-
 ния 108 сл.
- Термохимические закономерности 45
 сл.
- Томсон (Кельвин)
 правило 481
 уравнение зависимости давления
 пара от кривизны поверхности
 228
- Топливный элемент 413
- Точки
 инверсии
 дроссельного эффекта 153
 теплоемкости насыщенного пара
 213
 критическая 203 сл., 317
 росы 332
 складки 318
 тройная 190
 фигуративная 15
 эвтектическая 267
 эвтоническая 343
- Третий закон термодинамики, см.
 Тепловой закон
- Трутона правило 219
- Уравнения, см. также Уравнения со-
 стояния
 Вант-Гоффа 418 сл.
 Веннера 467
 Герца 468
 Гиббса — Гельмгольца 101, 410
 сл., 416
 Гиббса — Дюгема 236 сл., 257 сл.,
 305
 Горбачева 229
 Дебая 55 сл., 455
 Дебая — Гюккеля 403 сл.
 закона действия масс 416
 изобары реакции 418, см. также
 уравнение Вант-Гоффа
 изотермы реакции 415 сл., 490
 изохоры реакции 419
 Истмэна 465
 Карапетянца 48, 62, 217, 220,
 469, 480
 Караша 49
 Киреева 200, 303
 Кирхгофа 63 сл., 215, 424
 Клапейрона — Клаузиуса 187 сл.,
 215, 226
- Уравнения
 Кобозева 480
 Козлова 219
 Коновалова 48
 Кричевского 290
 Кричевского — Казарновского 286
 Кудрявцева 217
 Литвинова 306
 Россини 243
 Стрелкова 467
 Тарасова 56 сл., 455
 термодинамической поверхности
 108
 Томсона (Кельвина) 228
 Шиллера 228
 Шредера 265, 269, 271, 341
 Эйнштейна 52, 57
 Яцимирского 465
- Уравнения состояния 14 сл., 88, 108,
 136, 181, 205
 Бартлетта 138
 Бертело Д. 133, 459
 Битти 137
 Битти — Бриджмена 134 сл., 149
 — константы для некоторых га-
 зов 135
 Ван-дер-Ваальса 133, 137, 147,
 151, 153, 155, 206
 газовых смесей 137 сл.
 Кричевского — Казарновского 138
 Кричевского — Маркова 138
 Менделеева — Клапейрона 125,
 127, 141, 145, 191, 226, 262,
 384, 523
 приведенное 206
 Розена 134
 со вторым вириальным коэффи-
 циентом 138, 139
- Фаз правило см. Правило фаз
- Фаза 11
- Фазовые
 диаграмма см. Диаграммы фазо-
 вые
 превращения
 второго рода 190
 первого рода 190
 теплоты 215 сл.
 пространство 90 сл.
 равновесие 10, 113, 325 сл., 496
 — константа 296
 распределение, схематическое
 изображение 91
- Фактор
 емкости 112, 113, 125
 интенсивности 112, 125
- Фарадея постоянная 26, 89, 99, 410
 сл., 497 сл.

Фигуративная точка 15
 Флуктуации 94 сл., 116
 Формулы см. Уравнения
 Фугитивность см. Летучесть
 Функции

α 145

Δ 159

Гельмгольца 98

Гиббса см. Изобарный потенциал

Дебая 56

— таблица значений 588

распределения см. Сумма состояний

Тарасова 56

— таблица значений 587

характеристические 97, 106 сл., 109, 115

Эйнштейна 55, 58, 585 сл.

— таблица значений 585 сл.

Характеристические

поверхность 15

температура 54, 58, 539

— таблица значений 590

частоты 539

функции 97, 106 сл., 109, 115

Химические

инертность 481

обратимость, отличие от термодинамической 482

постоянные истинные 442

— и нулевая энтропия 528

— таблица значений 444

постоянные условные 446

— таблица значений 446

потенциал 27, 97 сл., 111 сл., 119, 187

— как критерий равновесия 112

— компонента идеального раствора 254

сродство 407

— мера 408

Химическое равновесие 407 сл.

в газовой фазе 417, 490 сл.

— при высоком давлении 490

— при низком давлении 491

в гетерогенной системе 496 сл.

в жидкой фазе 493

влияние

величины поверхности 508 сл.

давления 504 сл.

инертного газа 507

соотношения реагентов 507 сл.

температуры 67, 418 сл., 509 сл.

источники ошибок при расчете 518 сл.

Химическое равновесие

константа см. Константа химического равновесия

при одновременном протекании нескольких реакций 510 сл.

— примеры расчета 512 сл.

расчет

квантово-статистический 523

косвенным путем 429 сл.

однотипных реакций 479 сл.

по абсолютным энтропиям 458

по методу Темкина — Шварцмана 476 сл.

по приближенным методам 473 сл.

реакций

диссоциации карбонатов 449

изомеризации пентана 531 сл.,

конверсии метана 513 сл., 556

$C + CO_2 = 2CO$ 495 сл., 556

$CH_4 = C + 2H_2$ 421, 422

$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$ 426, 478

$CO + 2H_2 = CH_3OH$ 432, 491, 503

$CO + H_2O = CO_2 + H_2$ 422 сл., 447 сл.

$C_2H_4 = 2C + 2H_2$ 369, 556

$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ 433, 556

$C_3H_6 + H_2 = C_3H_8$ 550, 556

$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$ 427, 447 сл.

$N_2 + \frac{3}{2}H_2 = 2NH_3$ 507

$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 = SO_3$ 556

Цикл Карно 72 сл.

Частота колебаний 27

— таблица 542

Числа, см. также Константы, Коэффициенты, Постоянные

Азотатро 27, 93, 130, 403, 525

волновое 539

квантовое см. Квантовое число

компонентов 117, 121

симметрии 533

— таблица значений 534

спиновые (таблица) 543

степеней свободы 119

— в критической точке 203

— при тождественном составе фаз 121, 302

Шкала температур

абсолютная 14, 26

эмпирическая 14

Шредера уравнение 265, 269, 271, 341

- Эбуллиоскопическая постоянная 282
 Эвтектика 271 сл.
 влияние давления на температу-
 ру плавления 272
 тройная 338
 Эвтектические
 расплав 271
 смесь 271 сл.
 точка 267
 Эвтоника 382
 двойная 380
 инконгруэнтная 382
 конгруэнтная 382
 тройная 380, 383
 Эвтонические
 кривая 359
 точка 343
 — инконгруэнтная 376, 381
 — конгруэнтная 376
 Эйштейн
 уравнение 52 сл., 57
 функции 55, 58
 — таблица значений 585 сл.
 Экстракция 371
 Электродвижущая сила гальваниче-
 ского элемента
 зависимость от температуры 411
 и изменение энтропии 471
 и константа равновесия 497
 и тепловой эффект реакции 413
 Электродные потенциалы 498
 стандартные 498
 — таблица значений 499
 Энергия 29 сл., 31
 аддитивность 45
 внутренняя 12, 27, 31, 99, 111
 внутримолекулярная (химическая)
 31, 523
 внутриядерная 31
 газа
 зависимость от температуры 124
 обусловленная внутримолекуляр-
 ными степенями свободы 524
 обусловленная вращательным
 движением 523, 535
 обусловленная колебательным
 движением 523
 — таблица значений 524
 обусловленная поступательным
 движением 522
 гравитационная 14, 31
 изменение
 для гипотетической стандартной
 реакции 546
 как полный дифференциал 34
 как потенциал 103
 как характеристическая функция
 106, 108 сл.
 Энергия
 кинетическая 31
 механическая 112
 нулевая колебательная 523, 538
 «объемная» 112
 поверхностная 14, 112
 потенциальная 31, 112
 разрыва некоторых связей (та-
 блица) 46
 свободная см. Изохорный потен-
 циал
 «связанная» 99
 связи, аддитивность 45
 смеси идеальных газов 128
 спинов 523
 Энтальпия 12, 36, 97, 171, 177
 аддитивность 252
 газа
 вычисление 156, 158
 зависимость от давления 162 сл.
 зависимость от приведенных да-
 вления и температуры 175 сл.
 изменение при сжатии 176
 обусловленная внутримолекуляр-
 ными степенями свободы 530
 обусловленная вращательным
 движением 534 сл.
 обусловленная колебательным
 движением 539 сл.
 обусловленная поступательным
 движением 527
 жидкости, зависимость от приве-
 денных давления и темпера-
 туры 183, 184
 зависимость
 от давления 88
 от температуры 67 сл., 163,
 437 сл.
 изменение
 при изотермическом расшире-
 нии газа 144
 при изотермическом сжатии
 газа 281
 при экзотермических реакциях
 36, 409
 как потенциал 103
 как характеристическая функция
 106
 компонента газовой смеси 127
 идеального раствора 251
 конденсированной системы 437
 сл.
 относительная 247
 паров 281
 парциальная мольная 244 сл.
 растворителя 281
 Энтропия 79 сл., 451 сл., см. также
 Энтропия стандартная

Энтропия

- абсолютная 451 сл., 458
- аддитивность 464
- газа
 - зависимость от давления 162
 - зависимость от приведенных давлений и температуры 178
- жидких соединений 469
- жидкости, изменение с давлением 182
- зависимость от давления 87
- зависимость от объема 87
- и истинная химическая постоянная 528
- и термодинамическая вероятность 90 сл., 130 сл., 451
- изменение
 - аддитивность 479
 - вблизи абсолютного нуля 435
 - в изолированной системе 82 сл.
 - в необратимых процессах 81, 86
 - в нормальной точке кипения 220
 - в обратимых процессах 79 сл.
 - в физических процессах 88 сл.
 - в химических реакциях 89
 - и принцип максимальной работы 409
 - как критерий равновесия 82
 - при конденсации переохлажденного пара (пример расчета) 131 сл.
 - при парообразовании 218
 - при переходе элемента в состояние идеального газа 462 сл.
- при растворении 254
- при смешении идеальных газов 128
- расчет по величинам ΔH и ΔZ 459 сл.
- расчет по зависимости э. д. с. от температуры 460

Энтропия

- изменение
 - расчет по уравнению Кобозева 480
 - с изменением молекулярной структуры 468
 - сравнение величин, найденных различными методами 458, 460
 - как фактор емкости «тепловой энергии» 112
 - калориметрическая 458
 - компонента
 - идеального раствора 254
 - смеси идеальных газов 128
 - нулевая 456
 - приближенные методы расчета 462 сл.
 - при сверхвысоком давлении 452
 - раствора 456
 - связь с другими термодинамическими параметрами 86
 - смесь изотопов 544
 - спектроскопическая 458
 - спина 543
- Энтропия стандартная 458 сл.
- газов
 - обусловленная внутримолекулярными степенями свободы 531
 - обусловленная вращательным движением 534 сл.
 - обусловленная колебательным движением 539
 - обусловленная поступательным движением 527
 - ионов
 - расчет по методу Капустинского 465
 - таблица значений 579 сл.
 - неорганических соединений 462 сл.
 - методы расчета 462 сл., 469 сл.
 - органических соединений 467 сл.
 - методы расчета 467 сл.
 - таблица значений 460, 558 сл.
 - ядерного спина 457

Редактор *Л. Е. Лурье*.

Техн. редактор *М. С. Лурье*

Подписано к печати 1/X 1953 г. Т-06'86. Бумага 60X92/₁₆=19,125 бумажных — 8,95 печ. листов
(в т. ч. 3 вкл.). Уч.-издат. листов 11,74. Типо р. знаков в 1 печ. листе 43 071. Тираж 20 000 экз.
Заказ № 494. Цена 16 р. 10 к.

1-я типография им. Евг. Соколовой Союзполиграфпрома Главлита Министерства культуры СССР.
Ленинград, Измайловский пр., 29.

