

**М. Х. Карапетьянц**

**ХИМИЧЕСКАЯ  
ТЕРМОДИНАМИКА**

**М. Х. КАРАПЕТЬЯНЦ**



**ХИМИЧЕСКАЯ  
ТЕРМОДИНАМИКА**



**ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ,  
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ**

*Допущено Министерством высшего и среднего  
специального образования СССР  
в качестве учебного пособия для студентов  
химических специальностей вузов*



**МОСКВА**

**ИЗДАТЕЛЬСТВО „ХИМИЯ“ 1975**

**Карапетьянец М. Х.**

**К 21** Химическая термодинамика. Изд. 3-е, перераб. и доп. М., «Химия», 1975.

584 с., 40 табл.; 192 рис.: 159 примеров; список литературы 262 ссылки.

Книга является третьим изданием (второе издание вышло в 1953 г.) учебного пособия по химической термодинамике для студентов химико-технологических специальностей высших учебных заведений. В ней изложены первое начало термодинамики и его приложение к термохимии, второе начало, термодинамические потенциалы и общие условия равновесия, свойства однокомпонентных гомогенных и гетерогенных систем, характеристика растворов и фазовые равновесия в них, химическое равновесие и основы статистического расчета термодинамических функций по спектроскопическим данным.

Книга представляет интерес и для студентов университетов и педагогических вузов, для преподавателей, а также инженеров, научных работников и проектировщиков, работающих в различных отраслях химической промышленности.

К  $\frac{20503-018}{050(01)-75}$  18-75

541

## СОДЕРЖАНИЕ

Из предисловия к первому изданию . . . . .	8
Предисловие к третьему изданию . . . . .	10
<b>Глава I. Введение</b>	
§ 1. Предмет и метод термодинамики . . . . .	11
§ 2. Основные понятия и определения . . . . .	13
1. Системы и их классификация . . . . .	13
2. Термодинамические параметры . . . . .	14
3. Работа и теплота . . . . .	17
4. Обратимые и необратимые процессы . . . . .	18
5. Математические соотношения, связывающие параметры состояния . . . . .	23
§ 3. Термины и обозначения . . . . .	27
<b>Глава II. Первое начало термодинамики</b>	
§ 1. Содержание первого начала . . . . .	30
1. Круговые процессы . . . . .	30
2. Некруговые процессы. Внутренняя энергия . . . . .	31
§ 2. Энтальпия . . . . .	36
<b>Глава III. Тепловые эффекты и теплоемкости</b>	
§ 1. Закон Гесса . . . . .	39
§ 2. Стандартные тепловые эффекты . . . . .	42
§ 3. Некоторые способы расчета тепловых эффектов . . . . .	47
1. Теплоты образования . . . . .	47
2. Теплоты сгорания . . . . .	50
3. Сравнительный расчет тепловых эффектов . . . . .	52
§ 4. Теплоемкость . . . . .	52
1. Теплоемкость при различных процессах . . . . .	52
2. Зависимость теплоемкости от температуры . . . . .	55
3. Некоторые закономерности . . . . .	63
§ 5. Зависимость теплового эффекта от температуры . . . . .	66
1. Уравнение Кирхгофа . . . . .	66
2. Уравнение $\Delta H = f(T)$ в конечном виде . . . . .	69
3. Тепловой баланс . . . . .	75
<b>Глава IV. Второе начало термодинамики</b>	
§ 1. Содержание второго начала . . . . .	77
1. Цикл Карно . . . . .	77
2. Термодинамическая шкала температур . . . . .	81
3. Невозможность вечного двигателя . . . . .	81

§ 2. Энтропия	83
1. Изменение энтропии в обратимых процессах	84
2. Изменение энтропии в необратимых процессах	86
3. Изменение энтропии как критерий равновесия и самопроизвольности процессов	86
4. Связь энтропии с другими термодинамическими параметрами и некоторые соотношения между производными функциями	90
§ 3. Обоснование второго начала	93
1. Термодинамическая вероятность состояния	93
2. Фазовое пространство	93
3. Связь энтропии с термодинамической вероятностью	95
4. Флуктуации	97
5. Несостоятельность «теории тепловой смерти» вселенной	98

## Глава V. Термодинамические и химический потенциалы и общие условия равновесия

§ 1. Термодинамические потенциалы	101
1. Изменение термодинамического потенциала как критерий равновесия и самопроизвольности процессов	105
2. Различные термодинамические соотношения	107
§ 2. Характеристические функции	110
§ 3. Химический потенциал	114
§ 4. Общие условия равновесия	117
1. Устойчивое и неустойчивое равновесия	118
2. Равновесное сосуществование фаз. Правило фаз Гиббса	119
3. Принцип смещения равновесия	124

## Глава VI. Однокомпонентные гомогенные системы

§ 1. Идеальный газ	126
§ 2. Уравнения состояния реального газа	133
§ 3. Фугитивность	141
1. Стандартное состояние	142
2. Зависимость фугитивности от температуры	144
3. Методы расчета фугитивности	145
§ 4. Дросселирование	149
§ 5. Расчет свойств газов по экспериментальным данным	155
1. Расчет по зависимости $P-V-T$ и $C_P = \varphi(T)$	156
2. Расчет по зависимости $C_P = \varphi(P, T)$ или $H = \varphi(P, T)$ и $V_T' = \varphi(P)$	162
3. Расчет по $\mu$ и $C_P$	163
4. Влияние давления на тепловой эффект реакции	163
§ 6. Обобщенный метод расчета некоторых свойств газов и жидкостей под давлением	164
1. Газы	164
2. Жидкости	178

## Глава VII. Однокомпонентные гетерогенные системы

§ 1. Взаимосвязь между температурой и давлением при сосуществовании фаз	184
1. Уравнение Клапейрона — Клаузуса	184
2. Приближенные соотношения	187
§ 2. Методы сравнительного расчета зависимости давления насыщенного пара от температуры	192
1. Метод выпрямления	192
2. Метод сравнения температур кипения данного и стандартного веществ при равных давлениях паров	193
3. Метод сравнения давления паров различных веществ при равных температурах кипения	194

4. Метод сравнения давления паров различных веществ при равных приведенных температурах кипения . . . . .	196
§ 3. Критическое состояние . . . . .	196
§ 4. Теплоемкости сосуществующих фаз и теплоты фазовых превращений . . . . .	205
1. Теплоемкость сосуществующих фаз . . . . .	205
2. Теплоты фазовых превращений . . . . .	208
§ 5. Влияние общего давления на давление насыщенного пара . . . . .	218
§ 6. Влияние кривизны поверхности на давление насыщенного пара . . . . .	221
§ 7. Фазовые переходы второго рода . . . . .	222

## Глава VIII. Растворы

§ 1. Основные понятия и определения . . . . .	224
§ 2. Парциальные мольные величины . . . . .	227
1. Основные уравнения . . . . .	229
2. Методы расчета . . . . .	232
§ 3. Теплоемкости и энтальпии растворов . . . . .	234
1. Парциальные мольные теплоемкости . . . . .	234
2. Парциальные мольные энтальпии . . . . .	236
§ 4. Идеальные растворы . . . . .	241
§ 5. Бесконечно разбавленные растворы . . . . .	246
1. Парциальные мольные величины . . . . .	247
2. Закон Генри . . . . .	249

## Глава IX. Равновесие бинарный раствор — чистый компонент

§ 1. Взаимосвязь между температурой и концентрацией . . . . .	252
1. Равновесие раствор — кристаллический компонент . . . . .	254
2. Анализ диаграмм растворимости . . . . .	258
3. Равновесие раствор — газ . . . . .	269
§ 2. Взаимосвязь между давлением и концентрацией . . . . .	270
1. Равновесие раствор — кристаллический компонент . . . . .	271
2. Равновесие раствор — газ . . . . .	272
§ 3. Равновесие газовая смесь — чистый компонент . . . . .	280
§ 4. Влияние степени дисперсности на растворимость . . . . .	281

## Глава X. Равновесие раствор — раствор в бинарных смесях

§ 1. Равновесие жидкость — газ для полностью смешивающихся жидкостей при низких давлениях . . . . .	282
1. Идеальный раствор — смесь идеальных газов . . . . .	282
2. Неидеальный раствор — смесь идеальных газов . . . . .	285
3. Разделение компонентов раствора . . . . .	293
§ 2. Равновесие жидкость — газ для полностью смешивающихся жидкостей при высоких давлениях . . . . .	295
1. Критические явления . . . . .	301
§ 3. Равновесие в системах с ограниченно растворимыми жидкостями . . . . .	307
1. Равновесие жидкость — газ . . . . .	307
2. Равновесие жидкость — жидкость . . . . .	309
3. Равновесие газ — газ . . . . .	310
§ 4. Равновесие жидкость — газ для несмешивающихся жидкостей . . . . .	312

## Глава XI. Равновесие в трех- и четырехкомпонентных системах

§ 1. Изображение состава . . . . .	315
1. Трехкомпонентные системы . . . . .	315
2. Четырехкомпонентные системы . . . . .	317
§ 2. Равновесие жидкость — твердая фаза в трехкомпонентных системах . . . . .	318
1. Системы из веществ, не образующих соединений . . . . .	318

2. Системы из веществ, образующих соединения . . . . .	321
3. Изотермы водных растворов двух одноионных солей . . . . .	322
§ 3. Взаимная растворимость трех жидкостей . . . . .	339
§ 4. Равновесие жидкость — газ в тройных системах . . . . .	343
1. Изотерма . . . . .	343
2. Изобара . . . . .	344
§ 5. Распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкостями . . . . .	346
§ 6. Четырехкомпонентные системы . . . . .	349
1. Раствор трех солей с общим ионом . . . . .	349
2. Раствор разноионных солей (взаимные пары) . . . . .	356

## Глава XII. Активности

§ 1. Основные понятия и определения . . . . .	359
§ 2. Методы расчета активностей . . . . .	362
1. Неэлектролиты . . . . .	363
2. Электролиты . . . . .	367

## Глава XIII. Константа химического равновесия и изменение энергии Гиббса

§ 1. Введение . . . . .	380
§ 2. Определение $\Delta G$ по э. д. с. . . . .	382
§ 3. Связь между изменением энергии Гиббса и константой равновесия . . . . .	387
§ 4. Влияние температуры на константу равновесия . . . . .	390
1. Приближенное интегрирование . . . . .	391
2. Точное интегрирование . . . . .	396
§ 5. Косвенный расчет равновесия . . . . .	406
1. Стандартные энергии Гиббса . . . . .	406
2. Расчет константы равновесия . . . . .	408
§ 6. Химическое равновесие и тепловой закон . . . . .	409
1. Реакции в конденсированных системах . . . . .	409
2. Уравнения $\Delta H = \varphi(T)$ и $\Delta G = \varphi(T)$ для конденсированных систем . . . . .	413
3. Газовые и гетерогенные реакции . . . . .	417
§ 7. Расчет равновесия по абсолютным значениям энтропий . . . . .	424
1. Абсолютные значения энтропии . . . . .	424
2. Расчет равновесия по абсолютным значениям энтропии . . . . .	446
3. Приближенные методы расчета равновесия по стандартным данным . . . . .	449

## Глава XIV. Равновесное превращение

§ 1. Направление процесса . . . . .	458
§ 2. Расчет равновесного превращения . . . . .	466
1. Реакции в газовой фазе . . . . .	467
2. Реакции в растворах . . . . .	469
3. Гетерогенные реакции . . . . .	470
4. Электрохимические реакции . . . . .	473
§ 3. Влияние различных факторов на степень протекания реакции . . . . .	476
1. Температура . . . . .	476
2. Давление . . . . .	479
3. Присутствие инертного газа . . . . .	482
4. Соотношение между реагентами . . . . .	482
5. Изменение величины поверхности . . . . .	483
6. Тип реакции . . . . .	485
§ 4. Равновесие в сложных химических системах . . . . .	485
§ 5. Источники ошибок при расчете равновесия . . . . .	492
1. Ошибки, обусловленные неточностью экспериментальных данных . . . . .	492
2. Ошибки, связанные с обработкой экспериментальных данных . . . . .	493
§ 6. Теоретическая и практическая степени протекания реакции . . . . .	494

**Глава XV. Основы квантостатистического расчета термодинамических функций и химического равновесия по спектроскопическим данным**

§ 1. Введение . . . . .	496
§ 2. Термодинамические свойства газов, обусловленные поступательными степенями свободы . . . . .	499
§ 3. Термодинамические свойства газов, обусловленные внутримолекулярными степенями свободы . . . . .	502
1. Вращательная сумма состояний . . . . .	503
2. Колебательная сумма состояний . . . . .	508
3. Электронная сумма состояний . . . . .	511
4. Спин ядра . . . . .	512
5. Эффект изотопии . . . . .	513
6. Совокупность свойств . . . . .	513
§ 4. Расчет химического равновесия . . . . .	515
<i>Литература</i> . . . . .	522
Приложения . . . . .	537
Предметный указатель . . . . .	570



## ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Настоящее учебное пособие предназначено прежде всего для будущих инженеров, поэтому автор старался избежать абстрактности и излишней теоретизации изложения, которая могла бы привести к тому, что сущность материала и его практическое значение остались бы скрытыми за формально-математическими выкладками, за обилием формул и уравнений. Это не означает, конечно, что курс сведен к набору рецептов, поскольку 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 уделено термодинамике газовых систем; термодинамика растворов рассмотрена менее полно, а растворов электролитов еще меньше.

Известно, что многие чисто термодинамические уравнения не имеют практической ценности, так как содержат величины, которые либо вовсе не известны, либо оценены приближенно. Отсюда — невозможность в этих случаях довести анализ конкретной задачи хотя бы до приблизительной оценки значения искомой величины. Поэтому, отдавая должное теории, автор вместе с тем приводит много различных приближенных полуэмпирических и эмпирических закономерностей, позволяющих быстро и с достаточной для практической цели точностью получить необходимые или предсказать отсутствующие данные.

Для технолога плодотворное овладение термодинамикой мыслимо лишь тогда, когда он видит применение теории к решению различных практических задач. Поэтому в настоящем пособии много примеров; они способствуют закреплению теоретических знаний и приобретению устойчивых навыков расчета.

Большая часть расчетных примеров связана с технологией неорганических производств и химической переработки топлива. Расчеты подобраны по возможности так, чтобы можно было сопоставить их результаты с экспериментальными данными.

Почти все рисунки и примеры составлены автором на конкретном материале справочников и журнальных статей (некоторые заимствованы из монографий, учебников и задачников), что позволяет использовать их данные в расчетах.

В книге много таблиц, содержащих важнейшие свойства различных веществ. Данные этих таблиц приведены не только в качестве иллюстрации каких-либо закономерностей, а могут использоваться и для вычислений.

В конце книги помещен краткий список литературы, в которой, в свою очередь, можно найти более обширный перечень источников по данному вопросу. На некоторые источники ссылки приведены непосредственно в тексте.

В конце первой главы есть список наиболее часто встречающихся обозначений с указанием единиц измерения. Последние в тексте опущены; они приводятся лишь в тех случаях, когда отличаются от указанных в списке.

1949 г.

## ПРЕДИСЛОВИЕ К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ

При подготовке учебного пособия к новому изданию у автора возникают два противоположных стремления: с одной стороны, сохранить книгу по возможности неизменной, с другой — внести в нее новый материал, отражающий перемены в науке и накопленный (прежде всего автором) опыт преподавания. Чем значительнее интервал между изданиями, тем сильнее второе стремление. С момента выхода второго издания настоящей книги прошло более двадцати лет. Однако автор не считал необходимым коренным образом перерабатывать книгу, хотя и внес значительные изменения, добавил новый материал, пересмотрел данные всех таблиц (а в связи с этим и ряд расчетов), существенно расширил список литературы.

Опыт преподавания физической химии и химической термодинамики приводит к убеждению, что «химизация» этих курсов способствует их усвоению и их использованию. С другой стороны, многолетнее чтение курса общей и неорганической химии убедило автора в необходимости его термодинамизации, что не только способствует повышению научного уровня этого курса, но и подготавливает студента к восприятию материала термодинамических разделов курса физической химии и курса самой химической термодинамики, повышая тем самым уровень преподавания фундаментальных химических дисциплин в целом и обеспечивая их эффективность. Все это побудило несколько усилить элементы «эмпирической термодинамики» в предлагаемом издании. В частности, отражена связь термодинамических свойств с природой веществ, с периодическим законом Д. И. Менделеева, даны некоторые дополнительные примеры использования приближенных методов расчета. Ограничения объема книги не позволили, однако, осуществить это в должной мере. В достаточной степени это было сделано лишь для энтропии, понимание смысла которой обычно вызывает у студентов затруднения.

Автор с сердечной признательностью вспоминает проф. В. А. Киреева, которому он многим обязан, его постоянную доброжелательность и ценные советы, сделанные при рецензировании книги.

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность канд. техн. наук М. Л. Карапетьянц за помощь в работе.

## ВВЕДЕНИЕ

### § 1. ПРЕДМЕТ И МЕТОД ТЕРМОДИНАМИКИ

Физические и химические явления в термодинамике исследуются главным образом с помощью двух основных законов, называемых *первым и вторым началами термодинамики*. Первое начало следует из закона сохранения энергии и вещества. Второе начало, характеризующее направление процессов, было сформулировано в XIX в. К нынешнему столетию относится открытие *третьего закона термодинамики*, который не столь широк и всеобъемлющ, как первый и второй, но имеет важное значение для теоретического анализа химических процессов.

Совокупность закономерностей, выведенных математическим путем на основе логического развития указанных законов термодинамики, является содержанием *классической (феноменологической) термодинамики*. Она построена по чисто дедуктивному принципу: законы термодинамики рассматривают как опытные обобщения и из них выводят следствия для различных частных случаев.

Термодинамика — наука о макросистемах. Отдельные частицы (молекулы, атомы, электроны и т. д.) или небольшое их число не являются предметом ее изучения. Состояние рассматриваемых объектов в термодинамике определяется непосредственно измеряемыми величинами, характеризующими вещества; структура вещества и механизм процесса не рассматриваются.

Слияние некоторых разделов термодинамики и статистической механики привело к возникновению *статистической термодинамики*; с ее помощью удалось 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.

Термодинамика позволяет а priori определить принципиальную невозможность того или иного процесса и тем самым избежать постановки опытов, обреченных на неудачу. Однако термодинамический анализ, определяя «движущую силу» процесса, позволяет указать только его направление. Для нахождения скорости протекания процесса необходимо знать величину сопротивления,

определение которого связано с рассмотрением механизма процесса, а последний термодинамикой не изучается. В силу этого при исследовании явлений, подобных диффузии и теплопередаче, термодинамический метод неприменим\*.

Исторически сложившееся название предмета не отвечает его содержанию; в термодинамике процесс «движения теплоты» не рассматривается; поэтому аналогия в терминах «термодинамика» и «гидродинамика» («аэродинамика») лишь словесная.

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

В *общей* термодинамике излагаются теоретические основы термодинамики, ее законы 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; главная ее цель — разработка теории тепловых двигателей для рационального их конструирования и эксплуатации.

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

- 1) тепловые балансы процессов, включая тепловые эффекты физических и химических процессов;
- 2) фазовые равновесия для индивидуальных веществ и смесей;
- 3) химическое равновесие.

Тепловые балансы составляют на основе первого начала термодинамики. Анализ фазового и химического равновесий осуществляют на основе второго и третьего начал в термодинамике.

Изучение законов, которые описывают химические и физические равновесия, имеет особое значение в химической термодинамике; их знание позволяет решать, не прибегая к опыту, многие важнейшие задачи, встречающиеся в производственной, проектной и научно-исследовательской работе. Главными задачами являются следующие:

- 1) определение условий, при которых данный процесс становится возможным (без совершения работы извне);
- 2) нахождение пределов устойчивости изучаемого вещества (совокупности веществ) 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;

---

\* В последние десятилетия получила развитие термодинамика необратимых процессов, в которой анализируется течение различных процессов во времени (см. [Б 24, 25, 37, 60, 80, 84, 88]).

4) выбор оптимального режима процесса (температуры, давления, концентрации реагентов) и т. д.

Экспериментальным путем остается лишь найти условия, благоприятствующие протеканию процесса с достаточной скоростью (если термодинамический расчет указывает на принципиальную его осуществимость).

Следующие два примера могут служить иллюстрацией значения термодинамики в химии.

1. Восстановление окиси железа в доменном процессе можно представить суммарным уравнением  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} = 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2\uparrow$ . Отходящие газы содержат много окиси углерода. Решив, что причиной неполноты восстановления является недостаточное время соприкосновения угля с рудой, в прошлом столетии стали строить более высокие печи. Были затрачены огромные средства, однако результаты оказались отрицательными — содержание CO практически не уменьшилось. Позднее термодинамическим расчетом было установлено, что эта реакция в условиях доменной печи может протекать лишь до определенного предела, и значительное содержание окиси углерода неизбежно.

2. В конце прошлого века были предприняты попытки получения алмаза из графита, но безуспешно. После того, как удалось определить свойства обеих модификаций углерода, выяснилось, что получение искусственного алмаза осуществлялось в условиях, в которых более устойчивым являлся графит.

## § 2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

### 1. Системы и их классификация

Термодинамическому анализу предпосылают выделение рассматриваемой совокупности тел, называемой *системой*. Она обычно ограничена физическими, т. е. естественными, границами; иногда удобно условное ограничение системы произвольными воображаемыми поверхностями. Остальная часть пространства образует *внешнюю (окружающую) среду*.

Совокупность тел, могущих энергетически взаимодействовать между собой и с другими телами и обмениваться с ними веществом, называется *термодинамической системой*. Взаимодействие термодинамической системы (в дальнейшем будем называть ее просто системой) с внешней средой связано с передачей теплоты и совершением работы.

Термодинамическая система, которая не обменивается энергией и веществом с другими системами, называется *изолированной*.

Любая система характеризуется определенным состоянием; если оно не изменяется во времени, т. е. в системе отсутствуют потоки вещества и энергии и ее неизменность не обусловлена никакими внешними процессами, то система находится в *равновесном состоянии*.

Система называется *гетерогенной*, если она состоит из различных по своим свойствам частей, разграниченных поверхностями раздела. Система, в которой нет поверхностей раздела, называется *гомогенной*. Гомогенные системы однородны, но иногда обладают неоднородностью, обусловленной непрерывным (от точки к точке) изменением свойств во всем объеме (пример — столб воздуха).

Совокупность частей гетерогенной системы, разделенных поверхностями раздела и характеризующихся в отсутствие внешнего поля сил одинаковыми физическими свойствами во всех своих точках, называется *фазой*.

## 2. Термодинамические параметры

Состояние термодинамической системы характеризуется совокупностью величин, называемых *термодинамическими параметрами*. Термодинамическим параметром может быть любое свойство системы, если оно рассматривается как одна из независимых переменных, определяющих состояние системы. Среди свойств системы различают *экстенсивные*, зависящие от количества вещества, например объем, и *интенсивные*, не зависящие от количества вещества: температура, мольный (удельный) объем, концентрация и т. д. Значение экстенсивного свойства равно сумме значений этого же свойства отдельных частей системы.

Параметры состояния, поддающиеся непосредственному определению, принято считать основными. К ним относятся температура, давление, плотность, мольный (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.

Важно подчеркнуть, что термодинамические параметры состояния системы характеризуют лишь данное ее состояние, никак не свидетельствуя о предшествующих состояниях. *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 можно 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 вследствие медленности протекания в них структурных преобразований, вызванных изменением внешних условий. Поэтому твердое тело, падающее в результате различных процессов в одни и те же условия (например, в первоначальные), может обладать различными свойствами. Так, 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. Подвергнув, например, термообработке закаленную сталь, удастся привести ее частично (путем отпуска) или полностью (путем отжига) в термодинамически устойчивое состояние.

Хотя нередко приходится иметь дело с системами, находящимися в состоянии заторможенного равновесия (таковы силикаты, высокая вязкость которых препятствует достижению равновесия), 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 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. Ведь в химии и химической технологии осуществляются процессы, в результате которых система из одного состояния переходит в другое, отличное от исходного. По отношению к практическому применению химического процесса принцип цикла нерационален. Поэтому часто пользуются *методом функций*, основанным на независимости изменения свойств системы от характера процесса, тем более, что он проще метода 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. Это параметр состояния, определяемый силой, действующей в теле на единицу площади поверхности по нормали к ней. Если система находится в равновесии, то давление одинаково во всех ее частях и равно 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 термического 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 — система переходит к состоянию термического равновесия.



Для количественного определения температуры может служить любое свойство вещества, изменение которого связано с изменением температуры (объем, электрическое сопротивление, термоэлектродвижущая сила и т. д.). При измерении температуры чаще всего используют изменение 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.

Значение градуса температуры и начало ее отсчета, вообще говоря, произвольны. 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 иное число частей.

Такая произвольность исчезает, если пользоваться так называемой *термодинамической (абсолютной) шкалой* температур, основанной на втором начале термодинамики (см. гл. IV). Начальной точкой этой универсальной шкалы является значение предельно низкой температуры — *абсолютный нуль*, равный  $-273,15^{\circ}\text{C}$ . 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 освобождается от индивидуальных особенностей термометрического вещества. Связь между свойствами веществ получает наиболее простое выражение.

### Уравнение состояния

Свойства, совокупностью которых определяется состояние системы, связаны друг с другом: с изменением одного из них изменяется по крайней мере еще одно. Это взаимосвязь находит выражение в функциональной зависимости термодинамических параметров. Уравнение, связывающее термодинамические параметры системы в равновесном состоянии, называется *уравнением состояния*. Так, уравнение  $\varphi(P, V, T) = 0$  является уравнением состояния чистого вещества, если отсутствуют электрическое и магнитное поля, можно пренебречь энергиями гравитационной и поверхностной, объем равномерно заполнен и 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 (см. гл. VII, § 6), 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). Вообще при изучении различных свойств высокодисперсных систем следует учитывать влияние размера частиц. Так, теплоемкость мельчайших ( $\sim 200 \text{ \AA}$ ) кристаллов  $\text{MgO}$  на 7% больше теплоемкости крупных кристаллов.

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, соответствующее любой точке на любой из изотерм Ван-дер-Ваальса при температуре ниже критической и участку кривой, на которой  $(\partial P/\partial V)_T > 0$  (см. с. 83).

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

Графически уравнение  $\varphi(P, V, T) = 0$  является уравнением поверхности, построенной на трех взаимно перпендикулярных осях, каждая из которых соответствует одному термодинамическому параметру. Поэтому любое равновесное состояние системы, определяемое некоторой совокупностью числовых значений 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.

### 3. Работа и теплота

Работа и теплота являются количественными характеристиками двух форм обмена энергией между системой и окружающей средой. *Работа процесса* — это энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии, не зависящая от температуры этих тел и не связанная с переносом вещества от одного тела к другому.

*Работа ( $A$ )*, совершаемая системой, обусловлена взаимодействием между системой и внешней средой, в результате которого преодолеваются внешние силы, нарушившие равновесие в системе. Работа 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 рассматривать, если особо не оговорено, системы, подверженные действию только давления, и почти не будем касаться тех случаев, когда работа не может быть выражена через  $\int P dV$ .

Положительной в термодинамике принято считать работу, производимую системой над средой (например, при расширении газа, паробразовании, диссоциации). В случаях, когда работа производится внешними силами (например, при сжатии газа), ее считают отрицательной.

Энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии, зависящая лишь от температуры этих тел и не связанная с переносом вещества от одного тела к другому, называется *теплотой процесса*. Выделение или поглощение теплоты ( $Q$ ) системой является результатом нарушения термического равновесия между системой и внешней средой. Теплоту, подводимую к системе, в термодинамике принято считать положительной, а отданную ею — отрицательной. Так, тепловой эффект экзотермической химической реакции является отрицательным, а эндотермической — положительным. Процесс, при котором система не получит теплоты извне и не отдает ее, называется *адиабатным*.

#### 4. 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 непрерывные бесконечно малые воздействия, в результате которых она проходит последовательный ряд равновесных состояний; если при этом совершается максимально возможная работа, то в системе протекает *равновесный процесс*.

Из определения следует, что характерными особенностями равновесного процесса являются следующие.

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 ма-

лая разность их значения). 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 моль которого  $PV = RT$

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

При неравновесном 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 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 в термодинамике является несущественной (поскольку длительность процесса в ней не рассматривается), она имеет большое практическое значение.

Если равновесный процесс протекает бесконечно медленно, то обратное утверждение в общем случае не верно. Так, разрядка конденсатора через очень большое сопротивление происходит весьма медленно, однако равновесным процессом не является. Возможны и противоположные случаи, когда процесс протекает с конечной скоростью, но является равновесным (быстрые процессы, происходящие в условиях, когда силы трения практически отсутствуют). Однако и те, и другие случаи — редкое исключение. Процесс, при котором система проходит через неравновесные состояния, называется *неравновесным процессом*. Он является следствием конечного воздействия на систему, находящуюся в 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, начавшись, 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 (например, на трение) 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*. Поэтому *обратимым* называется термодинамический процесс, после которого система и взаимодействующие с ней системы (окружающая среда) могут возвратиться в начальное состояние.

Если же они не могут возвратиться в начальное состояние, т. е. в результате протекания процесса в прямом и обратном направлениях в окружающей среде или в самой системе останутся какие-либо изменения, то процесс называют *необратимым* \*.

Очевидно, что необратимы не только неравновесные, но и *псевдоравновесные* процессы, при 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, находящегося под поршнем в цилиндре с абсолютно теплопроводными стенками (цилиндр находится в термостате). Если давление газа уравнивается некоторым конечным числом одинаковых грузов конечного веса, то в результате последовательного (по одному) снятия с поршня этих грузов объем газа каждый раз будет изменяться на определенную величину. После снятия каждого груза происходит резкий спад давления и расширение газа. Как только объем газа достигнет значения, отвечающего новому весу, в системе наступит равновесие. Затем снимают следующий груз. В координатах  $P - V$  описанный процесс изобразится нисходящей ломаной линией (рис. 1а), число ступенек которой равно числу снятых с поршня грузов.

Наоборот, накладывание каждого груза вызывает резкое повышение давления и уменьшение объема; 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 ломаной линией. Очевидно, что и прямой, и обратный процессы необратимы.

\* Понятие термодинамической обратимости и необратимости не следует путать с соответствующими понятиями химии.

\*\* 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». Но так как достаточным условием обратимости процессов является их равновесность, то в дальнейшем в основном будем применять только термины «обратимость» и «необратимость».

Проведем тот же эксперимент, заменив грузы на более мелкие (рис. 1б). Хотя в этом случае больше точек соприкосновения обеих линий (характеризующих равновесное состояние системы), однако процесс по-прежнему будет необратимым.

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

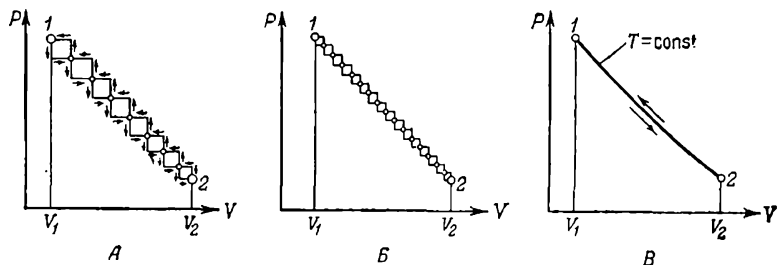


Рис. 1. Схема необратимых (А, Б) и обратимого (В) процессов

Работа необратимого процесса равна

$$A_{\text{необр}} = \sum_{V_1}^{V_2} P_i \Delta V_i$$

где  $P_i$  — внешнее давление;  $\Delta V_i$  — изменение объема, отвечающее данному давлению (при снятии соответствующего груза).

С уменьшением степени необратимости, т. е. по мере приближения процесса к равновесному, число членов этой суммы растет, а значения  $\Delta V_i$  уменьшаются, в соответствии с чем растет и работа, производимая системой. В пределе, когда процесс становится обратимым и число членов  $P_i \Delta V_i$  увеличивается до бесконечности, а каждое слагаемое становится бесконечно малым (так как  $\Delta V_i \rightarrow 0$ ), работа достигает максимальной величины

$$A_{\text{обр}} = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

Из рис. 1 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 кривой на рис. 1В меньше, чем площадь под восходящими ломаными линиями на рис. 1А и Б).

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

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 потерями, связанными с трением, теплопередачей, диффузией, лучеиспусканием и т. д. \*

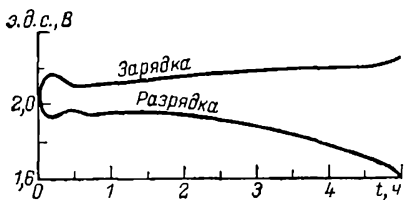


Рис. 2. Кривые зарядки и разрядки свинцового аккумулятора.

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 температуры 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  $\pm 10^{-6}$  В, заставляют реакцию в элементе протекать в прямом или в обратном направлении.

Однако термодинамика, успешно применяемая к техническим проблемам, является наукой именно об обратимых процессах.

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 других, т. е. различных предельных представлений.

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

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

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). Да и графически изобразить необратимые процессы невозможно; 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 сильнее отличается состояние системы от равновесия, будет заключать в себе совокупность точек, охватывающую некоторый интервал равновесных состояний. Поэтому графически можно изобразить только обратимый процесс. Следовательно, рис. 1а и б 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 (см. гл. IV).

**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 расстоянии друг от друга, 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 противодействие). Для того чтобы процесс стал обратимым, надо стержни заменить грузом и постепенно загружать поршень, подводя одновременно теплоту, эквивалентную совершаемой газом работе.

## 5. Математические соотношения, связывающие параметры состояния

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

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

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

$$dz = (\partial z / \partial x)_y dx + (\partial z / \partial y)_x dy \quad (1, 2)$$



Сравнивая (I, 1) и (I, 2), видим, что

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

отсюда

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

Но значение производных не зависит от порядка дифференцирования, поэтому

$$(\partial M / \partial y)_x = (\partial N / \partial x)_y \quad (I, 5)$$

Так доказывается первая теорема о полном дифференциале.

Если в уравнении (I, 1)  $M$  и  $N$  не удовлетворяют (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 подынтегральная 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. если*

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

*то подынтегральная величина представляет собой полный дифференциал.*

В предыдущих уравнениях фигурировали лишь две переменные; мы ограничиваемся лишь этим случаем, поскольку он, как будет видно из дальнейшего, является наиболее распространенным.

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

$$(\partial z / \partial x)_y (\partial x / \partial y)_z (\partial y / \partial z)_x = -1 \quad (I, 8)$$

\* Выражение (I, 2) при  $z = \text{const}$  примет вид:

$$0 = (\partial z / \partial x)_y (\partial x)_z + (\partial z / \partial y)_x (\partial y)_z \\ \text{или } 0 = (\partial z / \partial x)_y (\partial x / \partial y)_z + (\partial z / \partial y)_x$$

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

Это соотношение, позволяющее найти любую из производных, когда известны остальные, и отвечающее функциональной зависимости  $\varphi(x, y, z) = 0$ , можно записать по-разному, так как в качестве первого сомножителя можно взять любую частную производную. Если при этом обратить внимание на закономерность в перемещении букв, отвечающих трем переменным в уравнении (1, 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 (1, 2)

$$dU = (\partial U / \partial V)_T dV + (\partial U / \partial T)_V dT$$

и

$$dV = (\partial V / \partial P)_T dP + (\partial V / \partial T)_P dT$$

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  $dz = xdy + ydx$  является полным дифференциалом.

*Решение.* Из (1, 5) непосредственно следует, что  $dz$  является полным дифференциалом. Это же 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. Поэтому суммарное изменение  $z$  при перемещении из 1 в 2 по какой-либо кривой и при возвращении в исходную точку по другому пути должно быть согласно (1, 7) равно нулю.

Конкретизируем расчет.

Представим, что в качестве системы рассматривается 1 моль газа, например, метана, а в качестве переменных  $x$ ,  $y$  и  $z$  взяты соответственно температура,

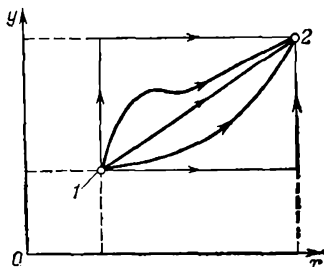


Рис. 3. Независимость изменения свойств от характера процесса.

К примеру 3

давление и свойство, называемое энтальпией  $H$  (см. с. 36). 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  $P_2$ ;

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 получить числовой результат, надо располагать зависимостью  $(\partial H/\partial T)_P$  от  $T$  и  $(\partial H/\partial P)_T$  от  $P$ . Эти производные (см. с. 53 и 91) равны  $(\partial H/\partial T)_P = C_P$  и  $(\partial H/\partial P)_T = V - T(\partial V/\partial T)_P$  ( $C_P$  — изобарная теплоемкость). 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, 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 которого имеются экспериментальные данные. Так как значения  $C_P = \varphi(T)$  сжатых газов мало доступны и не всегда достаточно надежны (их измерение и расчет весьма затруднительны), целесообразно выбрать первый путь.

**Пример 4.** Показать с помощью уравнения (1, 8), что модуль упругости тела  $m = -[\partial P/(\partial V/V)]_T$  равен  $\gamma/\alpha P$ , где

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \text{ — изобарный коэффициент расширения}$$

и

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

**Решение.** В соответствии с (1, 8)

$$(\partial P/\partial T)_V = -(\partial P/\partial V)_T (\partial V/\partial T)_P$$

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  $(\partial P/\partial T)_V = \gamma P$ , то  $m = \gamma P/\alpha$ .

### § 3. ТЕРМИНЫ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

В связи с тем, что вопрос о механизме превращения в термодинамике не рассматривается, уравнения, которыми записываются процессы, связывают лишь исходное (левая часть уравнения) и конечное (правая часть уравнения) состояния системы. Каждая химическая формула будет обозначать не только природу вещества, но и количество его (один моль).

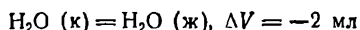
Концентрацию вещества в смеси (растворе) в подавляющем большинстве случаев выражают в *мольных долях*

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

т. е. числом молей данного вещества  $n_i$ , отнесенным к общему числу молей  $n_1 + n_2 + \dots + n_k$  (см. также с. 224).

В скобках у химической формулы 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 его уравнение будет сопровождаться записью  $\Delta X$ , что означает приращение свойства  $X$  при переходе системы из исходного состояния в конечное, т. е.  $\Delta X = \sum X_{\text{кон}} - \sum X_{\text{исх}}$  (в расчете на 1 моль). Так, запись



означает, что плавление 1 моль льда, происходящее при атмосферном давлении и  $0^\circ\text{C}$ , сопровождается уменьшением объема, равным 2 мл.

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

Список важнейших обозначений с указанием единиц измерения приведен ниже.

В тексте единицы измерения опущены и приводятся лишь в тех случаях, когда не совпадают с указанными в списке. Таким образом, определенной величине всегда будет соответствовать одна и та же единица измерения. Например,  $P$  и  $T$  соответствуют абсолютному давлению в физических атмосферах и температуре в градусах абсолютной шкалы. Экстенсивные величины выражаются дробью, знаменатель которой отвечает одному молю; например, единицы измерения  $V$  и  $S$   $\text{см}^3/\text{моль}$  и  $\text{кал}/(\text{моль} \cdot \text{K})$ . В тех случаях, когда рассматривают не мольные величины, а экстенсивные свойства безотносительно к количеству вещества, никакие новые

обозначения не вводят, а подразумевают лишь, что данная величина отвечает общему количеству вещества (в ряде случаев это оговаривается).

### СПИСОК ВАЖНЕЙШИХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- $A$  — работа, произведенная системой (кал/моль);  
 $A'$  — полная работа, за вычетом работы против внешнего давления (кал/моль);  
 $a$  — активность;  
 $C$  — теплоемкость [кал/(моль·К)];  
 $E$  — электродвижущая сила (В);  
 $F$  — энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал) (кал/моль);  
 $-\Delta F_T$  — максимальная работа (кал/моль);  
 $\bar{F}$  — постоянная Фарадея;  
 $f$  — фугитивность (атм): число степеней свободы;  
 $G$  — энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) (кал/моль);  
 $-\Delta G_{P,T}$  — максимальная полезная работа (кал/моль);  
 $g$  — статистический вес;  
 $H$  — энтальпия (кал/моль);  
 $h$  — постоянная Планка;  
 $I$  — постоянная интегрирования уравнения  $\Delta G^\circ = f(T)$ ;  
 $i$  — 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 Генри; число компонентов;  
 $k$  — постоянная Больцмана;  
 $M$  — молекулярный вес;  
 $m$  — моляльность;  
 $N_A$  — число Авогадро;  
 $N_i$  — мольная доля  $i$ -того компонента;  
 $n$  — число молей;  
 $P$  — давление (атм);  
 $Q$  — теплота (кал/моль); сумма состояний;  
 $R$  — универсальная газовая постоянная\*;  
 $S$  — энтропия [кал/(моль·К)];  
 $T$  — абсолютная температура (К)\*\*;  
 $t$  — температура (°C);  
 $U$  — внутренняя энергия (кал/моль);  
 $V$  — объем (см<sup>3</sup>/моль);  
 $X$  — экстенсивное свойство;  
 $z$  — коэффициент сжимаемости;  
 $\alpha$  — «остаточный» объем ( $RT/P - V$ );  
 $\gamma$  — коэффициент активности; коэффициент фугитивности;  
 $\Delta$  — конечное изменение свойства (положительная величина означает увеличение);  
 $\rho$  — плотность (моль/см<sup>3</sup>);  
 $\Theta$  — характеристическая температура (К);  
 $\mu$  — химический потенциал; дифференциальный дроссельный эффект (атм/К); ионная сила;

\* Величина  $R$  в книге принята равной 1,987 кал/К =  $8,314 \cdot 10^7$  эрг/(моль·К) = 0,848 кгм/(моль·К) = 82,06 мл·атм/(моль·К).

\*\* Величина  $T_{00C}$  в числовых примерах принята равной 273,2 К.

- $\delta$  — отношение объема к критическому объему (приведенный объем);
  - $\nu$  — частота колебаний;
  - $\pi$  — отношение давления к критическому давлению (приведенное давление);
  - $\tau$  — отношение абсолютной температуры к абсолютной критической температуре (приведенная температура);
  - $\Phi$  — число фаз; кажущаяся молярная величина.
- Верхние индексы** (как правило, относятся к фазе):
- $^{\circ}$  — свойство вещества в стандартном состоянии или свойство чистого вещества;
  - $*$  — свойство вещества, когда система находится в идеализированном состоянии, отвечающем бесконечно малому давлению или бесконечно большому разбавлению;
  - $г$  — газообразное состояние;
  - $ж$  — жидкое состояние;
  - $к$  — кристаллическое состояние.
- 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;
  - $O$  — свойство вещества (системы) при  $T = 0$ ;
  - $X$  — свойство системы при постоянном параметре  $X$ ;
  - $1$  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.
- Ссылки на литературу даны в квадратных скобках, причем буква означает раздел списка, помещенного в конце книги, а цифры — порядковый номер.

# ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

## § 1. СОДЕРЖАНИЕ ПЕРВОГО НАЧАЛА

Первое начало термодинамики — частный случай закона сохранения и превращения энергии в применении к процессам, сопровождающимся выделением, поглощением или преобразованием теплоты.

Закон сохранения энергии для различных форм механического движения неоднократно формулировался в качественном (Декарт, 1640 г.) и количественном (Лейбниц, 1697 г.) видах. Первостепенное значение имели исследования М. В. Ломоносова (1745—1746 г.), в которых он подошел к обобщенному определению принципа сохранения вещества и движения, получившего в дальнейшем признание в качестве общего закона природы. Трудami Г. И. Гесса (1836 г.), Майера (1842 г.), Джоуля (1847 г.) и Гельмгольца (1847 г.) закон сохранения энергии был доказан для взаимного превращения теплоты в работу.

Закон сохранения и превращения энергии выражает неуничтожимость движения не только в количественном, но и в качественном смысле\*, т. е. свидетельствует о беспредельной способности к превращению одной формы движения в другую.

### 1. 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 теплот всех процессов, протекающих в  $i$ -той системе;  $\sum A_i$  — алгебраическая сумма всех работ, производимых  $i$ -той системой против всех действующих на нее сил (давление, электродвижущая сила и др.); const — механический эквивалент теплоты, числовое значение которого зависит от единиц измерения  $Q$  и  $A$ ; при одинаковых единицах измерения он равен единице.

\* Энгельс Ф. Диалектика природы. М., 1952. См. с. 16.

Уравнение (II, 1) устанавливает эквивалентность теплоты и работы.

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

Запишем уравнение (II, 1) в обобщенном виде:

$$Q = A \quad \text{или} \quad Q - A = 0$$

где

$$Q = \sum Q_i \quad \text{и} \quad A = \sum A_i \quad (\text{II, 2})$$

Из (II, 2) непосредственно следует, что невозможно построить такую машину, которая 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*\*.

## 2. Некруговые процессы. Внутренняя энергия

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). 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 (II, 2) могут быть представлены уравнениями

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

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 величина  $Q - A$  не зависит от пути перехода, а определяется только начальным и конечным состояниями системы.

\* Французская Академия наук еще в 1775 г. перестала принимать к рассмотрению какие-либо проекты вечного двигателя. Они отсекались резолюцией «Считать, что не представлено», накладывавшейся на титульных листах подобных проектов.

\*\* 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 *внутренней энергией* (или энергией). Это — функция состояния системы, характеризующаяся тем, что ее приращение в любом процессе равно сумме теплоты, сообщенной системе, и работы, произведенной над ней.

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. При желании можно вести отсчет от любого состояния системы, приписав ему условно значение энергии, равное нулю.

В общем случае энергия системы является функцией состояния системы и 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 перемещении 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.

В этом случае 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

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

(Здесь, как и везде, предполагается, что  $Q$ ,  $A$  и  $\Delta U$  выражены в одинаковых единицах.)

Для круговых процессов  $\Delta U = 0$ , и уравнение (II, 3) превращается в (II, 2).

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

Хотя уравнение (II, 3) справедливо лишь при допущении, что за счет подведенной теплоты система не становится подвижной, но его можно распространить и на случаи, когда это допущение нарушается, так как различия в кинетической энергии между ис-

ходным и конечным состояниями системы даже при значительном изменении скорости обычно не существенны. Например, расход теплоты на приобретение скорости даже в 40 м/с составляет всего лишь 0,19 ккал/кг. Однако для процессов, протекающих в турбинах, где скорости перемещения рабочего тела составляют несколько сот метров в секунду, пренебрегать кинетической энергией потока нельзя.

Энергия системы, как уже говорилось, складывается из энергий составных ее частей. 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 представляют разные формы передачи 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. Ведь если бы работа определялась только начальным и конечным состояниями системы, то для любого кругового процесса — а двигатели представляют периодически действующие машины — она равнялась бы нулю.

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

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 языке и которых не избежал и автор, остались в наследство от вещественной теории теплоты, объясняющей тепловые явления присутствием особой субстанции — теплорода. Полагали, что количество теплорода не меняется, а лишь происходит перераспределение его между телами, вступающими в теплообмен.

Немало способствовала утверждению теории теплорода возникшая во второй половине XVIII в. калориметрия, позволившая, как казалось, измерить теплоту. Именно тогда были введены термины — «теплоемкость» и «скрытая теплота» (т. е. теплота изотермического процесса). Сейчас вместо нерекоммендуемого словосочетания «скрытая теплота парообразования» говорят «теплота парообразования», но термин «теплоемкость», несмотря на его внутреннюю противоречивость, сохранился и поныне.

Честь открытия истинной природы теплоты принадлежит М. В. Ломоносову (1745 г.), опередившему современную ему науку на целое столетие. В работе «Рассуждение о твердости и жидкости тел» (1760 г.), подводя итоги прежним своим исследованиям, он 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 колдоватном движении»

частиц, а особенно самой материи тела составляющих...\*. 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 были 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 лишь 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.

Однако этим их сходство ограничивается. Работа есть *макрофизическая*, т. е. упорядоченная, форма передачи энергии от системы, совершающей работу, к системе, над которой она совершается; теплота же является *микрофизической*, 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 без преобразования ее в работу может пополнять только 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 (см. с. 28) не свидетельствует об их тождестве.

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

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

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + P dV + \delta A' \quad (II, 4)$$

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

\* Меншуткин Б. Н. Труды М. В. Ломоносова по физике и химии. М., Изд-во АН СССР, 1936. См. с. 254.

\*\* Следует отметить условность этого прилагательного, так как не исключены процессы, в которых оно утрачивает свой буквальный смысл,

Такой формой записи подчеркивается, что если *бесконечно малое изменение энергии есть полный дифференциал*, то  $\delta Q$  и  $\delta A$  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.

Хотя функции  $Q$  от  $V$  и  $T$  не существует, величина  $(\delta Q/\delta T)_V$ , например, имеет определенное значение, так как в данном случае характер изменения определен. То же можно сказать и о выражении  $A_P = \varphi(V)$ : если путь задан, то работа определяется только исходными и конечными состояниями системы (в данном случае величинами  $V_1$  и  $V_2$ ). Но вследствие ограничения ( $V = \text{const}$  или  $P = \text{const}$ ) величины  $\delta Q_V$  и соответственно  $\delta A_P$  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 (II, 4) примет вид:

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

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  $\delta Q$  не является полным дифференциалом.

**Решение.** Комбинируя (II, 5) и

$$dU = (\partial U/\partial T)_V dT + (\partial U/\partial V)_T dV$$

получаем

$$\delta Q = (\partial U/\partial T)_V dT + [(\partial U/\partial V)_T + P] dV$$

Если бы  $\delta Q$  было полным дифференциалом, то согласно (I, 5) имело бы место равенство

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \quad \text{или} \quad \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = 0$$

что в общем случае является абсурдным.

## § 2. ЭНТАЛЬПИЯ

При *адиабатном* процессе ( $\delta Q = 0$ ) уравнение (II, 5) переходит в  $-dU = PdV$  или  $\int_1^2 P dV = U_1 - U_2$ , т. е. 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 совершаться теплообменом и характеризоваться равенством  $Q = 0$  лишь потому, что получение и отдача теплоты на различных стадиях процесса взаимно компенсируют друг друга.

Равенство  $Q = \text{const}$ , являющееся математическим следствием равенства  $\delta Q = 0$ , разумеется, не определяет адиабатности процесса, так как  $Q$  не есть функция состояния и  $\delta Q$  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.  $\delta Q_P$  есть дифференциал функции состояния системы  $H$

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

которая по определению равна величине внутренней энергии  $U$ , сложенной с произведением объема на давление.

Функция  $H$  носит название *энтальпии* (от греч. *θαλλος* — «нагреваться»; этот термин ввел Каммерлинг-Оннес, 1909)\*. Так как произведение  $P$  на  $V$  равно потенциальной энергии,  $H$  можно было бы назвать «энергией расширенной системы».

Для конечного процесса

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

Дифференцируя уравнения (II, 10) и комбинируя полученное выражение с (II, 5), получим

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

и для конечного изменения

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

---

\* Термин-синоним «теплосодержание» использовать не рекомендуется, так как он противоречит правильному представлению о природе теплоты (говорить о содержании теплоты в теле нельзя!).

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  $\Delta U$  и  $\Delta H$  не зависят от пути процесса, то индексы в левой части уравнений (II, 6—9, 14, 15) имеют смысл  $X = \text{const}$ , а в правой части  $X_1 = X_2$ .

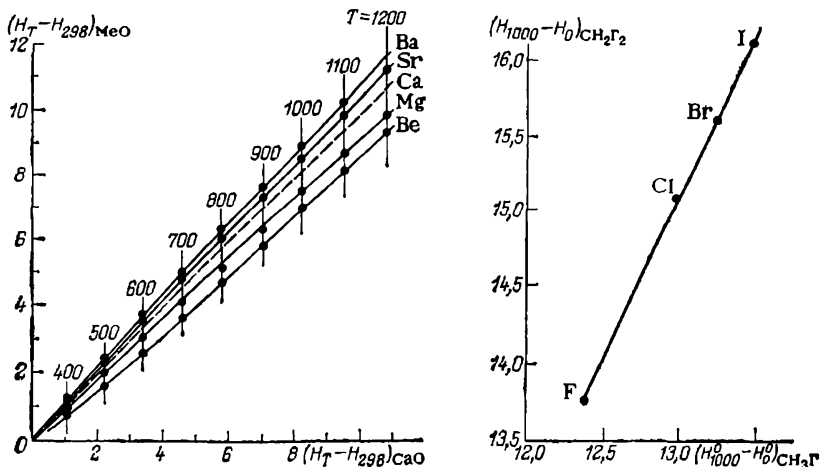


Рис. 4. Взаимосвязь между энтальпиями  $\text{CaO}$  и оксидов других элементов IIA-подгруппы.

Точки для  $\text{BeO}$  ложатся на искривленную прямую — сказывается некоторое выпадение свойств соединений элемента 2-го периода.

Рис. 5. Взаимосвязь между энтальпиями  $\text{CH}_3\Gamma$  (г) и  $\text{CH}_2\Gamma_2$  (г) ( $\Gamma = \text{F, Cl, Br, I}$ )

Из уравнения (II, 15) следует, что энтальпия особенно важна при избранных процессах. Однако ясно, что в любом процессе

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$$

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

В соответствии с (II, 10) нагревание вызывает увеличение  $H$  (см. также с. 53 сл.). Симбатность роста  $H$  с  $T$  для двух сходных веществ  $M$  и  $N$  позволяет в пределах неизменности их агрегатного состояния воспользоваться приближенным линейным соотношением

$$(H_T - H_{T_0})_N \approx A(H_T - H_{T_0})_M + B \quad (\text{II, 16})$$

в котором при равных температурах сопоставлены их энтальпии  $H_T$ , отсчитанные от энтальпии при базисной температуре  $T_1$  (в частности,  $T_1 = 298,15$  К; рис. 4). Наклон прямых [ $A$  в (II, 16)] меняется закономерно с изменением порядкового номера элемента; это позволяет оценить температурную зависимость энтальпии  $RaO$ , не располагая какими-либо экспериментальными данными.

Можно воспользоваться и соотношением

$$\left(\frac{H_T - H_{T_1}}{T}\right)_N \approx A \left(\frac{H_T - H_{T_1}}{T}\right)_M + B \quad (\text{II, 17})$$

аналогичным предыдущему, а также зависимостью (рис. 5)

$$(H_T - H_{T_1})_{II} \approx A (H_T - H_{T_1})_I + B \quad (\text{II, 18})$$

(часто  $T_1 = 0$  или  $298,15$  К).

Эти зависимости представляют собой частные примеры соответственно четвертого [(II, 16) и (II, 17)] и первого [(II, 18)] методов сравнительного расчета [БЗ1].

## ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ И ТЕПЛОЕМКОСТИ

## § 1. ЗАКОН ГЕССА

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

Термин «тепловой эффект» процесса не является синонимом термина «теплота процесса». В соответствии с уравнением (II, 3) теплота процесса зависит от пути его протекания, а тепловой эффект в соответствии с уравнениями (II, 8) и (II, 15) не зависит. Однако во многих случаях (иногда и в настоящей книге) для краткости пользуются термином «теплота процесса».

Независимость теплового эффекта процесса от пути его протекания была установлена опытным путем русским академиком Г. И. Гессом в 1836 г. Математическая формулировка *закона Гесса*, иногда называемого *законом постоянства сумм тепла*, 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 этом подразумевается, что 1) единственной работой, совершаемой системой, является работа против сил внешнего давления; 2) давление или объем в течение всего процесса остаются неизменными (для калориметрических определений это отвечает проведению их в открытом сосуде или в закрытой бомбе); 3) процесс термодинамически необратим. Второе ограничение обусловлено тем, что если изменение промежуточных давлений (объемов) не сказывается на значениях  $\Delta H (\Delta U)$ , то величина  $Q$  претерпевает изменения.

Ввиду того что в химии и химической технологии чаще всего встречаются изобарные процессы, в дальнейшем будем пользоваться (если особо не оговорено) исключительно изобарными тепловыми эффектами, т. е.  $\Delta H$ .

Связь изобарного и изохорного тепловых эффектов выражается уравнением

$$Q_p - Q_v = \Delta U_p + P \Delta V - \Delta U_v$$



которое получается при комбинации уравнений (II, 8), (II, 10) и (II, 15). 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  $P \Delta V$ . Может показаться, что  $Q_P$  всегда больше  $Q_V$ . Однако 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 (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, в частности для всех реакций между жидкими и твердыми телами, значение  $\Delta$  составляет лишь доли процента от  $\Delta U$ , 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 по значению 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.

4. *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:

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

5. *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:

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

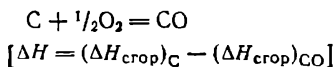
---

\* Часто вместо термина «теплота образования», т. е. изобарного теплового эффекта химической реакции образования данного вещества из соответствующих простых веществ, применяют термин «энтальпия образования», являющийся условным сокращением выражения «изменение энтальпии при реакции образования».

Эти два следствия проиллюстрированы на рис. 6. 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. Укажем на две из них.

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



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 обычно ведется по значениям  $\Delta H_{\text{сгор}}$ . Однако в силу несоизмеримости теплоты реакции и теплоты сгорания реагентов результаты расчета могут оказаться неудовлетворительными. Ошибки измерения  $\Delta H_{\text{сгор}}$  даже в десятки доли процента могут привести к огромной погрешности в теплоте реакции. Примерами подобных реакций могут служить процессы изомеризации. Так, для перехода *n*-гептана в 3-этилпентан  $\Delta H \approx 0,1\% \Delta H_{\text{сгор}}$ . Если принять, что погрешность экспериментальных данных не превышает 0,02—0,03% (с такой высокой точностью в настоящее время измерена теплота сгорания немногих веществ), то ошибка определения  $\Delta H$  достигает 20—30%. В подобных случаях целесообразно обратиться к непосредственному измерению тепловых эффектов, так как в силу сравнительно небольших значений их (если достигнуть той же относительной точности, что и при определении  $\Delta H_{\text{сгор}}$ ) можно получить значительно меньшую абсолютную погрешность. Например, удалось определить с большой точностью теплоты изомеризации и гидрирования некоторых углеводородов.

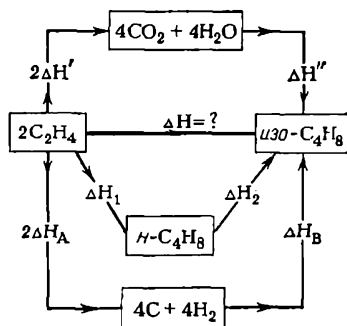


Рис. 6. Примеры применения закона Гесса:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 2\Delta H_A + \Delta H_B =$$

$$= -(\Delta H_{\text{обр}})_{iso\text{-C}_4\text{H}_8} - 2(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{C}_2\text{H}_4} =$$

$$= 2\Delta H' + \Delta H'' = 2(\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{C}_2\text{H}_4} -$$

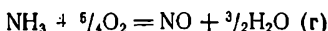
$$-(\Delta H_{\text{сгор}})_{iso\text{-C}_4\text{H}_8}$$

(присоединение и отнятие кислорода опущено).

Применение закона Гесса основано на том, что с термохимическими уравнениями, т. е. с уравнениями реакций, для которых указываются числовые 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; производя 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 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 неиспользованные реакции перевести в конечные продукты. Вопрос об осуществимости промежуточных реакций в данном случае, конечно, не играет никакой роли.

**Пример 1.** Рассчитать тепловой эффект реакции



по следующим данным:

- 1)  $\text{H}_2\text{O} (\text{г}) = \text{H}_2\text{O} (\text{ж}), \Delta H_1 = -10519$
- 2)  $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 = \text{NH}_3, \Delta H_2 = -11040$
- 3)  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} (\text{ж}), \Delta H_3 = -68315$
- 4)  $\text{NO} = \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2, \Delta H_4 = -21570$

*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, приравняв и их тепловые эффекты, получим  $\Delta H = -\Delta H_2 - \Delta H_4 + \frac{3}{2}\Delta H_3 - \frac{3}{2}\Delta H_1 = -54084$

## § 2. СТАНДАРТНЫЕ ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ

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

Обычно используют значения тепловых эффектов при  $P = 1$  и  $t = 25$ , причем предполагают, что газы обладают свойствами,

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

присущими им при  $P \rightarrow 0$ . Эти значения тепловых эффектов называются *стандартными*\* и обозначаются  $\Delta H_{298}^{\circ}$ .

Введение дополнительного условия продиктовано необходимостью учесть неодинаковость свойств разных газов при  $P = 1$  и  $t = 25^{\circ}\text{C}$ , так как в этих условиях они, 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. 7. 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 стандартных условиях совпадают со свойствами идеального газа; в случае большого отклонения газа от идеального состояния необходимо внесение поправки. Как правило, поправка очень мала, но если вещество парообразно 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 прецизионных расчетах ее необходимо учитывать.

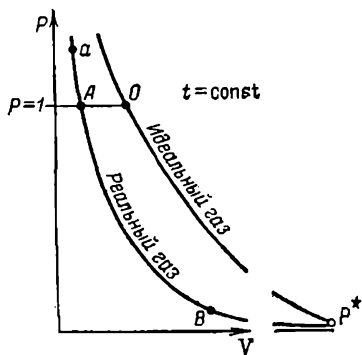


Рис. 7. Изотермы реального и идеального газов. К понятию стандартный тепловой эффект.

Следует отметить, что энтальпия газа за исключением некоторой области состояний мало изменяется с изменением давления и в этих случаях поправка незначительна.

Выбор в качестве стандартной температуры  $25^{\circ}\text{C}$  объясняется тем, что многие важнейшие характеристики процессов определены именно при этой температуре. Кроме того, при этой температуре обычно проводят и калориметрические измерения. Ранее в некоторых справочниках приведены тепловые эффекты при  $P = 1$  и  $t = 18$ , но разность в семь градусов практически не влияет на тепловой эффект.

Стандартные теплоты образования относятся к тем состояниям простых веществ или элементов, которые являются *устойчивыми*

\* В дальнейшем неоднократно будут применяться различные стандартные величины с индексом «°». Запись  $\Delta H_{T=298,15}^{\circ}$  заменяется для краткости записью  $\Delta H_{298}^{\circ}$ .

при стандартных условиях (графит, ромбическая сера, белое олово, жидкий бром, кристаллический иод и т. д.). Стандартные теплоты образования ионов в растворе отнесены к  $\gamma$ -ионной концентрации, равной единице, причем предполагается, что раствор обладает свойствами бесконечно разбавленного раствора; при этом теплота образования иона водорода условно принята равной нулю. Эта условность исчезает при суммировании теплот образования; так, сумма  $(\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{K}^+}(\rho) + (\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{NO}_3^-}(\rho)$  равна действительной теплоте образования этих ионов в водном растворе, т. е. теплоте образования соединения в растворе при полной его диссоциации.

Стандартная теплота сгорания, если особо не оговорено, отвечает сгоранию С до  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  до  $\text{H}_2\text{O}$  (ж). Для остальных веществ в каждом случае указываются продукты их окисления.

Значения  $(\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{обр}}$  в настоящее время известны примерно для 8000 объектов (химические соединения, свободные атомы, радикалы, ионы), в том числе примерно для 2000 органических веществ. Данных о  $(\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{сгор}}$  гораздо меньше.

В табл. 1 и 2 и Приложении 1 приведены значения стандартных теплот образования и сгорания некоторых веществ. Наиболее полную сводку различных термодимических величин можно найти в справочниках (см. с. 530 сл.).

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

**Пример 2.** Вывести формулу для приближенного расчета высшей теплотворной способности топлива состава (в весовых процентах): С% углерода, Н% водорода, S% серы, O% кислорода.

*Решение.* Допустим, что каждая из горючих составных частей находится в элементарном виде, вследствие чего теплотворная способность 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 связана в воду и что для расчета высшей теплотворной способности следует принять во внимание тепловой эффект конденсации воды, то искомая величина в соответствии с данными табл. 1 выразится формулой

$$-Q = 78,3\text{C} + 341,59 \left( \text{H} - \frac{\text{O}}{8} \right) + 22,16\text{S} \text{ ккал/кг}$$

**Пример 3.** Найти теплоту образования  $\text{MgCl}_2(\text{к})$ , если его теплота растворения в бесконечно большом количестве воды равна  $-36,8$  ккал/моль, а теплоты образования ионов  $\text{Mg}^{2+}(\rho)$  и  $\text{Cl}^-(\rho)$  равны соответственно  $-110,41$  и  $-39,94$  ккал/ $\gamma$ -ион.

*Решение.* В соответствии с законом Гесса  $\Delta H = 36,8 + (-110,40 + 2(-39,94)) \approx -153$  ккал/моль.

Таблица 1. Стандартные тепловые эффекты образования (в ккал/моль) некоторых веществ\*

Вещество	$\Delta H_{298}^{\circ}$	Вещество	$\Delta H_{298}^{\circ}$	Вещество	$\Delta H_{298}^{\circ}$	Вещество	$\Delta H_{298}^{\circ}$
Неорганические вещества							
AgCl (к)	-30,73	FeO (к)	-63,3	H <sub>2</sub> O (г)	-57,796	NaCl (к)	-98,26
AlCl <sub>3</sub> (к)	-168,3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (гематит)	-196,5	H <sub>2</sub> O (ж)	-68,315	PbO <sub>2</sub> (к)	-66,10
C (алмаз)	-0,437	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (магнетит)	-267,0	H <sub>2</sub> S (г)	-5,0	PbSO <sub>4</sub> (к)	-220,04
CO (г)	-26,416	FeS, $\alpha$ (к)	-24,0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ж)	-194,6	S (монокл.)	0,071
CO <sub>2</sub> (г)	-94,052	FeS <sub>2</sub> (к)	-39,0	Mg <sup>2+</sup> (р)	-110,41	S <sub>2</sub> (г)	30,477
CaCO <sub>3</sub> (кальцит)	-288,45	HCl (г)	-22,06	MgCl <sub>2</sub> (к)	-153,35	SO <sub>2</sub> (г)	-70,96
CaO (к)	-151,79	HCl (р)	-39,94	NH <sub>3</sub> (г)	-11,04	SO <sub>3</sub> (г)	-94,61
Cl <sup>-</sup> (р)	-39,94	HNO <sub>3</sub> (ж)	-41,62	NO (г)	21,570	XeF <sub>4</sub> (монокл.)	-60
Органические соединения							
CH <sub>4</sub> (г)	-17,88	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (г)	4,88	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (ж)	11,72	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	92,05
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г)	54,02	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (г)	-24,82	CH <sub>3</sub> OH (ж)	-57,23	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (к)	-79,53
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г)	12,54	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (г)	-29,810	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ж)	-66,19	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> (ж)	7,43
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	-20,25	изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (г)	-30,15	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH (к)	-39,44	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> (к)	-531,1

\* См. также Приложение 1.

Таблица 2. Стандартная теплота сгорания (в ккал/моль) некоторых органических веществ\*

Вещество	$\Delta H_{298}^{\circ}$ сгор	Вещество	$\Delta H_{298}^{\circ}$ сгор
<b>Углеводороды</b>		$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ (ж)	-381,60
$\text{CH}_4$ (г)	-212,80	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (ж)	-534,98
$\text{C}_2\text{H}_2$ (г)	-310,44	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ (ж)	-650,98
$\text{C}_2\text{H}_4$ (г)	-337,27	<b>Спирты</b>	
$\text{C}_2\text{H}_6$ (г)	-372,80	$\text{CH}_3\text{OH}$ (ж)	-173,45
$\text{C}_3\text{H}_6$ (г)	-491,98	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ж)	-326,86
$\text{C}_3\text{H}_8$ (г)	-530,60	$(\text{CH}_2\text{OH})_2$ (ж)	-284,32
$\text{C}_4\text{H}_{10}$ (г)	-687,55	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ (ж), глицерин	-395,62
<i>изо</i> - $\text{C}_4\text{H}_{10}$ (г)	-685,63	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (к)	-279,82
$\text{C}_6\text{H}_{12}$ (г)	-845,15	<b>Альдегиды, кетоны, эфиры</b>	
$n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}$ (г) } $n = 6 \div 20$	-57,909—157,44 <i>n</i>	$\text{CH}_2\text{O}$ (г)	-134,67
$n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}$ (ж) }	-57,430—156,25 <i>n</i>	$\text{CH}_3\text{CONH}_2$	-278,83
$\text{C}_6\text{H}_6$ (ж)	-780,98	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	-427,8
<i>цикло</i> - $\text{C}_6\text{H}_{12}$ (ж)	-936,86	<b>Серусодержащие соединения</b>	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (ж)	-934,39	$\text{COS}$ (г)	-154,76
<i>n</i> - $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ (ж)	-1088,15	$\text{CS}_2$ (ж)	-304,64
$\text{C}_{10}\text{H}_8$ (к), нафталин	-1232,44	<b>Азотсодержащие соединения</b>	
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ (к), фенантрен	-1686,06	$\text{C}_2\text{N}_2$	-261,94
<b>Кислоты</b>		$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (к)	-151,05
$\text{HCOOH}$ (ж)	-60,67	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (ж)	-738,90
$\text{CH}_3\text{COOH}$ (ж)	-209,03	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (ж)	-810,84
$(\text{COOH})_2$ (к)	-60,12	<b>Прочие</b>	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (к)	-770,26	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (к), глюкоза	-669,80
$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ (к)	-2696,0	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (к), камфора	-1408,94
<b>Галогенпроизводные</b>		$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (к), сахароза	-1348,99
$\text{CCl}_4$ (ж)	-62,3		
$\text{CHCl}_3$ (ж)	-102,31		
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (г)	-181,63		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (ж)	-743,38		

\* Конечные продукты:  $\text{CO}_2$  (г),  $\text{H}_2\text{O}$  (ж),  $\text{N}_2$  (г),  $\text{HCl}$  (р),  $\text{SO}_2$  (г).

### § 3. НЕКОТОРЫЕ СПОСОБЫ РАСЧЕТА ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ

По теплотам образования и сгорания непосредственно можно найти тепловые эффекты сравнительно немногих реакций ввиду небольшого числа имеющихся калориметрических данных. В связи с этим представляют интерес различные способы расчета стандартных теплот образования и сгорания.

#### 1. Теплоты образования

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 \*

$$\Delta H_{\text{обр}} = \left[ \sum (n_i E_i)_{\text{исх}} + \sum s_i (\Delta H_{\text{субл}})_i \right] - \left( \sum m_i E_i \right)_{\text{прод}} \quad (\text{III}, 2)$$

где  $n_i$  и  $m_i$  — число связей данного вида в исходных веществах и в соединении;  $E_i$  — энергия  $i$ -той связи;  $s_i$  — число различных атомов кристаллических элементов;  $(\Delta H_{\text{субл}})_i$  — соответствующие им теплоты сублимации (атомизации).

Значения энергий разрыва некоторых связей приведены в табл. 3. Эти величины найдены из теплот образования и сгорания соединений, а также из спектроскопических данных; их погрешность  $\sim 1$ —2 ккал. Тепловой эффект первых 2—3 членов гомологического ряда значительно отклоняется от аддитивного. По-видимому, у низших гомологов неравноценность одинаковых связей и взаимное их влияние проявляются сильнее, чем в высших членах ряда.

Для кольцевых структур, особенно для сложных молекул, такой расчет приводит к неудовлетворительным результатам. Рассмотренный метод является приближенным, так как помимо недостоверности значения теплоты сублимации углерода ( $\sim 171$  ккал/г-атом), невысокой точности данных, положенных в основу вычисления  $E_i$ , есть причина принципиального характера, заключающаяся в том, что аддитивность нарушается даже в случае самых простых соединений \*\*.

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 Д. И. Менделеева, отнесенные к одному грамм-эквиваленту, являются в первом приближении линейной функцией логарифма порядкового номера этих

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

\*\* В. М. Татевский разработал 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 77, 78]).



элементов. Эта закономерность, установленная А. Ф. Капустинским (1948 г.), отвечает уравнению

$$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} / \omega \approx a \lg z + b \quad (\text{III, 3})$$

где  $\omega$  — валентность;  $z$  — порядковый номер;  $a$  и  $b$  — эмпирические постоянные.

Таблица 3. Энергия разрыва некоторых химических связей  $E$   
(в ккал/моль)

Связь	Молекула	$E$	Связь	Молекула	$E$
As—As	As <sub>4</sub>	15,1	C—N	Амины, нитроалканы	65,9
As—Br	AsBr <sub>3</sub>	51,8	C≡N	HCN, (CN) <sub>2</sub>	207,9
As—Cl	AsCl <sub>3</sub>	60,3	C—O	Спирты, простые эфиры	79,6
As—H	AsH <sub>3</sub>	47,5	C=O	RCHO, RCOR'	168,7
As—I	AsI <sub>3</sub>	33,1		CO <sub>2</sub>	191,0
C—Br	Алкилбромиды	63,3	C≡O	CO	255,8
C—C	Алканы	79,3	N—H	NH <sub>3</sub> , амины	92,0
	RCHO, RCOR'	83,8	N—N	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	42,5
	Бензольное кольцо	116,4	N=O	Нитроалканы	103,9
C=C	Алкены	140,5	N≡O	NO	149,4
C≡C	Алкины	196,7	O—Cl	Cl <sub>2</sub> O	48,9
C—Cl	Алкилхлориды	76,0	O—F	F <sub>2</sub> O	45,0
	CCl <sub>4</sub> , CHCl <sub>3</sub>	75,8	O—H	H <sub>2</sub> O	109,4
	COCl <sub>2</sub>	74,4		Спирты	104,7
C—H	Алканы	98,7	O—O	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	33,3
	Алкены	99,4	S—Cl	S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	71,0
	Алкины, CHCl <sub>3</sub> , HCN	96,3	S—H	H <sub>2</sub> S	86,8
	Бензол	100,7	S=O	SO <sub>2</sub>	125,9
C—I	Алкилиодиды	47,2	S—S	S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	19,0

Если исключить соединения элементов, находящихся в начале периодов менделеевской системы элементов (например, Na<sub>2</sub>O в ряду окислов первой группы), то совпадение с экспериментальными данными часто достаточно удовлетворительно для ориентировочной оценки теплот образования еще не изученных соединений.

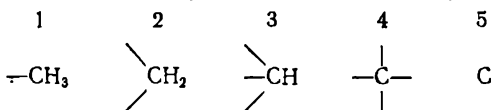
Теплоты образования *органических соединений* в идеальном газообразном состоянии могут быть найдены суммированием поправок, приписываемых различным группам, входящим в молекулу соединения [B24]. Каждое вещество принимается состоящим из основной группы, которая видоизменяется замещением составляющих ее атомов на другие группы. Во втором

столбце таблиц Приложения 2 даны необходимые для расчета величины:

А) теплоты образования основных веществ;

Б) поправки на замещение первичного атома Н группой  $\text{CH}_3$ ;

В) поправки на замещение вторичного Н группой  $\text{CH}_3$  (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:



в бензольном или  
нафталиновом кольце

При наличии нескольких соседних атомов углерода выбирают поправку для того атома, «типовое число» которого максимально.];

Г) поправки на замещение одинарных связей кратными;

Д) дополнительные поправки;

Е) поправки на группы, замещающие группу  $\text{CH}_3$ .

Расчет  $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$  в общем случае производят следующим путем. Выбирают вещество, лежащее в основе рассматриваемого соединения, находят для него  $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$  и добавляют поправки, являющиеся результатом всех замещений водородных атомов группами  $\text{CH}_3$ , необходимых 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 прибавляют поправки на дополнительные замещения водорода в других группах группами  $\text{CH}_3$ . Затем вносятся поправки на связи и на замещение групп  $\text{CH}_3$  другими группами.

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

**Пример 4.** На основании данных, приведенных в Приложении 2, вычислить стандартную теплоту образования: 1) о-диметилфталата  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_3)_2$  и 2) 2,2,3,3-тетраметилбутана (в газообразном состоянии).

*Решение.*

1. Основное вещество (бензол)	19,82;	табл. А
Замещение первичного Н группой $\text{CH}_3$	-7,87	» Б
Замещение Н группой $\text{CH}_3$ в орто-положении	-7,41	» Б
Замещение группы $\text{CH}_3$ группой $\text{COOH}$	-87,0	» Е
Замещение группы $\text{CH}_3$ группой $\text{COOH}$	-87,0	» Е
Замещение Н в $\text{COOH}$ группой $\text{CH}_3$	9,50	» В
Замещение Н в $\text{COOH}$ группой $\text{CH}_3$	9,50	» В

-150,46 ккал/моль

Расчет по теплоте сгорания дает значение  $\sim -150$  ккал/моль

2. Основное вещество (метан)	-17,89;	табл. А
Замещение первичного Н группой $\text{CH}_3$	-2,50	» Б
Замещение вторичного Н группой $\text{CH}_3$ (табл. В)	(А) (Б)	
Группы $\text{CH}_3$ в четырехчленной углеродной цепи	{ 1 1 -4,75	
	{ 1 2 -4,92	
Боковые группы $\text{CH}_3$ (по часовой стрелке)*	2 2 -6,33	
	2 3 -5,25	
	3 3 -5,19	
	3 4 -4,94	

-51,77 ккал/моль

Это значение отличается от наиболее достоверной величины  $-53,99$  [Б72] на 2,22 ккал.

## 2. Теплота сгорания

Для газообразных веществ Д. П. Коновалов (1924 г.) предложил приближенное уравнение

$$(\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{сгор}} \text{ (в ккал/моль)} = -(48,80t + 10,60n + x). \quad (\text{III}, 4)$$

где  $t$  — стехиометрическое 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  $(\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{сгор}}$  функцией числа электронов, переходящих при горении к атомам кислорода, получим приближенную формулу Караша (1929 г.) для жидких и органических веществ

$$(\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{сгор}} \text{ (в ккал/моль)} = -26,050(4C + H - p) + \sum k_i \Delta_i \quad (\text{III}, 5)$$

где 26,050 ккал/(моль·электрон) — теплота разрыва связей C—C и C—H и последующего образования  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $4C + H$  — число перемещающихся электронов для  $n$ -алканов;  $p$  — число частично смещенных электронов в молекуле вещества (например, в  $\text{C}_2\text{H}_6$   $p = 0$ , в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$   $p = 2$ );  $k_i$  — число одинаковых заместителей;  $\Delta_i$  — соответствующая данному заместителю тепловая поправка, учитывающая изменение электронной структуры  $n$ -алканов вследствие поляризации, вызываемой введением заместителя.

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

Уравнение (III, 5) справедливо при допущении, что действие вновь вводимого в молекулу заместителя не зависит от наличия

\* При рассмотрении боковых групп против часовой стрелки получатся несколько иные значения.

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

Характер группировок, заместителей и связей	$\Delta_i$ , ккал
Альдегидная группа в ароматических (алифатических) * соединениях, $\text{Ar}(\text{R})-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$	-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, $\text{R}-\text{Br}$	-13
Бром в ароматических соединениях, $\text{Ar}-\text{Br}$	-13
Вторичные алифатические амины, $\text{R}-\text{NH}-\text{R}$	-19,5
Вторичные алифатические спирты	-6,5
Вторичные ароматические амины, $\text{Ar}-\text{NH}-\text{Ar}$	-13
Группа $-\text{C}\equiv\text{C}-$ , не связанная с водородом	-33,1
Изонитрильная группа в алифатических соединениях, $\text{R}-\text{N}=\text{C}$	-33,1
Иод в алифатических и ароматических соединениях	-40,1
Кетонная группа в алифатических (ароматических) соединениях, $\text{R}(\text{Ar})-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{Ar}(\text{R}) \end{matrix}$	-6,5
$\alpha$ -Кетокислоты	-13
Нитрогруппа в алифатических (ароматических) соединениях, $\text{R}(\text{Ar})-\text{NO}_2$	-13
Оксикислоты	-6,5
Первичные алифатические амины, $\text{R}-\text{NH}_2$	-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, $\text{R}-\text{Ar}$	3,5
Связь между ароматическим амином и ароматическим (алифатическим) радикалом, $\text{ArN}=\text{Ar}(\text{R})$	3,5
Связь между ароматическими радикалами, $\text{Ar}-\text{Ar}$	6,5
Связь между ароматическим радикалом и винильным или ацетиленовым радикалом, $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}_2(-\text{C}\equiv\text{CH}_2)$	6,5
Связь между ароматическим радикалом и гидроксильной группой, $\text{Ar}-\text{OH}$	-3,5
Связь между первичным алифатическим радикалом и гидроксильной группой, $\text{R}-\text{OH}$ (первичный спирт)	-13
Связь между углеродом и нитрильной группой в алифатических (ароматических) соединениях, $\text{R}(\text{Ar})-\text{C}\equiv\text{N}$	-16,5
Сложные алифатические эфиры, $\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{O}-\text{R} \end{matrix}$	-16,5
Сульфогруппа в алифатических соединениях, $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$	23,4
Третичные алифатические амины, $\text{R}_3\text{N}$	-26
Третичные алифатические спирты	-3,5
Третичные ароматические амины, $\text{Ar}_3\text{N}$	-19,5
Хиноны	-33,1

\* R—алифатический радикал; Ar—ароматический радикал.

Характер группировок, заместителей и связей	$\Delta_f$ , ккал
Хлор в алифатических соединениях, R—Cl	-13
Хлор в ароматических соединениях, Ar—Cl	-6,5
Этиленовая связь, =C=C=	-13
Этиленовая связь в замкнутом цикле	-6,5
Эфиры простые алифатические и ароматические, R(Ar)—O—R(Ar)	-19,5

в молекуле других заместителей. Следовательно, предполагается, что каждый из заместителей увеличивает или уменьшает значение  $(\Delta H_{298}^\circ)_{\text{сгор}}$  на некоторую постоянную величину, т. е. игнорируется индуцирование заместителем смещения электронов в молекуле.

### 3. Сравнительный расчет тепловых эффектов

Для приближенного вычисления  $\Delta H$  в различных реакциях (в том числе для расчета  $\Delta H_{\text{обр}}$  и  $\Delta H_{\text{сгор}}$ ) можно воспользоваться методами сравнительного расчета [БЗ1], в частности первым из них, т. е. соотношением

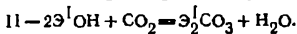
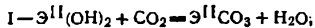
$$\Delta H_{\text{II}} \approx A_1 \Delta H_{\text{I}} + B_1 \quad (\text{III}, 6)$$

в котором при данных условиях сопоставлены теплоты соответствующих процессов в двух рядах (I и II) сходных веществ (реакций). Так, приближенное уравнение

$$(\Delta H_{298}^\circ)_{\text{КХ}} \approx 1,692 (\Delta H_{298}^\circ)_{\text{АгХ}} - 53,15$$

описывает взаимосвязь между стандартными теплотами образования галогенидов серебра и калия со средней по-

Рис. 8. Взаимосвязь между стандартными теплотами реакций



грешностью 0,4 ккал/моль. Рис. 8 показывает применение (III, 6) на примере двух рядов сходных химических процессов.

## § 4. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

### 1. Теплоемкость при различных процессах

Средняя теплоемкость гомогенной системы определяется отношением

$$C_{T_1+T_2} = Q/(T_2 - T_1) \quad (\text{III}, 7)$$

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 бесконечно малому изменению температуры, т. е.

$$c \equiv \delta Q/dT \quad (\text{III, 8})$$

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

Средняя и истинная теплоемкости связаны уравнением

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

Так как количество сообщенной теплоты зависит от характера процесса, то для определения теплоемкости газов необходимо указать условия его проведения. Для кристаллических и в большинстве случаев для жидких тел указание на режим нагревания (охлаждения) не обязательно; для определения их теплоемкости обычно 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, 8) к практически наиболее важным процессам, получаем:

для изохорного процесса в соответствии с (II, 7)

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

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

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

Из уравнения (III, 10) вытекает соотношение

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

выражающее расход теплоты на изобарное нагревание 1 моль 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.

Расширяя этот температурный интервал до  $0^\circ\text{K} - T$  и учитывая возможность фазовых превращений, получаем вместо (III, 10a) уравнение

$$Q_P = \Delta H_P = H_T - H_0 = \int_0^{T_{\text{пр}}} C_{P_I}^k dT + \Delta H_{\text{пр}} + \int_{T_{\text{ар}}}^{T_{\text{пл}}} C_{P_{II}}^k dT + \\ + \Delta H_{\text{пл}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} C_P^* dT + \Delta H_{\text{пар}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T C_P^* dT \quad (\text{III, 10б})$$

Эта форма записи предполагает, что в процессе нагревания вещество последовательно переходит из одной кристаллической модификации в другую, затем плавится, кипит, после чего насыщенный

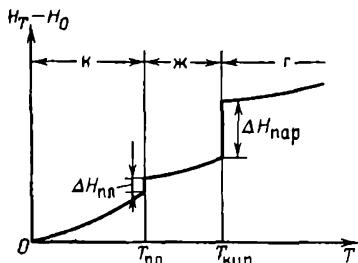


Рис. 9. Температурная зависимость энтальпии этилена.

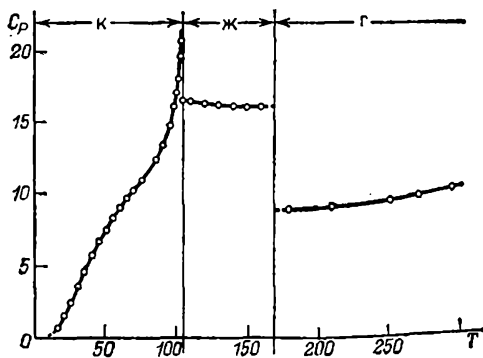


Рис. 10. Температурная зависимость теплоемкости этилена.

пар перегревается. В (III, 10б) нечетные члены выражают увеличение энтальпии за счет нагревания данной фазы, а четные — за счет агрегатного превращения. На рис. 9 зависимость (III, 10б) показана на конкретном примере (этот график построен на основе рис. 10). Очевидно, (III, 10a) является частным случаем (III, 10б).

Уравнение (III, 10б) служит основой для построения различных тепловых диаграмм и таблиц для чистых веществ, смесей и растворов.

Средние изохорную и изобарную теплоемкости можно выразить уравнением (III, 7) с заменой  $Q$  на  $Q_V = \Delta U_V$  или  $Q_P = \Delta H_P$ .

Из уравнений (III, 9), (III, 10) и (II, 10) находим связь между  $C_P$  и  $C_V$ :

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

Приняв за независимые переменные  $V$  и  $T$ , получим:

$$dU = (\partial U / \partial T)_V dT + (\partial U / \partial V)_T dV$$

откуда

$$(\partial U / \partial T)_P = (\partial U / \partial T)_V + (\partial U / \partial V)_T (\partial V / \partial T)_P$$

Поэтому окончательно

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

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.

## 2. Зависимость теплоемкости от температуры

### Кристаллы

Уравнение Эйнштейна. Согласно квантовой теории энергии, которой обладает линейный осциллятор, выражается уравнением

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

где  $\beta = h/k$ ;  $h$  — постоянная Планка;  $\nu$  — характерная для каждого вещества частота колебаний;  $k$  — константа Больцмана.

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

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

Дифференцируя это уравнение по  $T$ , получим уравнение Эйнштейна

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

из которого следует, что с повышением температуры  $C_V$  увеличивается.

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

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

которое получается в предположении, что амплитуда колебания частиц, составляющих кристалл, с повышением температуры



быстро возрастает, пока не достигнет расстояния между отдельными частицами; тогда начинается разрушение кристалла, т. е. плавление вещества.

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

$$\lim_{\beta v/T \rightarrow 0} C_V = 3R$$

С уменьшением температуры  $C_V$  падает, причем

$$\lim_{\beta v/T \rightarrow \infty} C_V = 0$$

Сопоставление с опытными данными показывает, что 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  $T$  по мере приближения к абсолютному нулю происходит не так быстро, как требует (III, 12). Эти расхождения обусловлены принятым при выводе уравнения (III, 12) допущением о том, что атомы кристаллических тел колеблются независимо друг от друга; это допущение, особенно при низких температурах, не может быть оправдано вследствие близкого расположения колеблющихся частиц. Поэтому  $C_V$  следовало бы подсчитывать по уравнению, представляющему многочлен, каждый из членов которого отвечает группе атомов, обладающих одинаковой частотой колебаний. 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 (III, 12), в которое вместо  $v$  введено  $v/2$ , дает примерно на столько же увеличенный результат, на сколько уменьшен результат расчета по (III, 12).

Обозначим величину  $\beta v$  через  $\theta$ ; она имеет размерность температуры \*\* и называется *характеристической температурой*, так как в нее входит характерная для данного вещества частота колебаний. Чем мягче вещество, тем меньше  $\theta$ ; для твердых веществ ее значение велико: так,  $\theta_{\text{Pb}} = 87,2$ , а  $\theta_{\text{C(алм)}} = 1860$  К.

Из (III, 12) следует, что теплоемкость является однозначной функцией  $T/\theta$ , т. е. при равных значениях этой безразмерной величины теплоемкости различных веществ должны совпадать. Поэтому если для каждого вещества зависимость теплоемкости от температуры изображается своей кривой (рис. 11), то при выражении температуры в долях от  $\theta$  получается одна кривая для

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

\*\*  $\beta v = \frac{h\nu}{k} = \frac{|\text{эрг} \cdot \text{с}| |\text{с}^{-1}|}{|\text{эрг} \cdot \text{К}^{-1}|} = \text{К}$

всех веществ, следующих (III, 12) (рис. 12). К этому выводу можно прийти чисто эмпирически: при рассмотрении графика  $C_V = \varphi(T)$  (рис. 11) заметен сходный характер кривых, что указывает на воз-

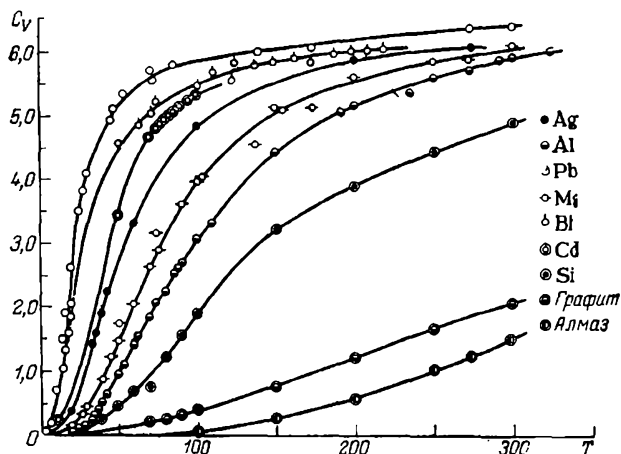


Рис. 11. Температурная зависимость теплоемкости некоторых кристаллических веществ при низких температурах.

можность их совмещения при надлежащем выборе масштаба на оси абсцисс, т. е. при переходе от обычных температур к «приведенным». График  $C_V = \varphi(T/\theta)$  значительно упрощает вычисления:

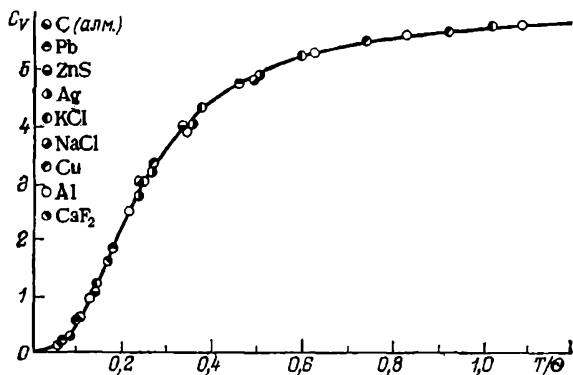


Рис. 12. Зависимость теплоемкости некоторых кристаллических веществ от  $T/\theta$ .

располагая единственным значением  $C_V$ , по нему легко определить  $T/\theta$ , а затем и  $\theta$ ; после этого обратным расчетом можно найти значения  $C_V$  при любой температуре. При вычислении удобнее пользоваться таблицами функций Эйнштейна (см. Приложение 3),

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

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

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 он ведет себя как абсолютно упругое тело, т. е. вещество можно считать сплошной средой (континуумом) и не принимать во внимание его атомистической природы. Тесное взаимодействие частиц приводит к спектру частот от минимального значения  $\nu = 0$  до предельной, характерной для каждого вещества величины  $\nu$ . Вычислив энергию, а затем теплоемкость такой системы (заменив при этом интегрирование разложением в ряд и оставив только первый член ряда), после преобразований и упрощений получим *уравнение Дебая*

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

Оно точнее (III, 12) и наиболее надежно при экстраполяции в область низких температур до абсолютного нуля [средняя погрешность расчета при  $\theta/T > 12$  для веществ, для которых справедливо (III, 14), составляет около 1%].

Для расчетов можно пользоваться таблицами *функций Дебая*, в которых, подобно таблицам функций Эйнштейна, дана зависимость  $C_V$  от  $\theta/T$  (см. Приложение 4).

Уравнения Тарасова. Для слоистых структур (плоских кристаллов) и одномерных кристаллов (цепных структур), как показал В. В. Тарасов, при низких температурах справедливы соответственно уравнения

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

и

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

К слоистым структурам относится слюда; одномерными кристаллами являются линейно полимеризованные молекулы, например

каучук, кварц, многоатомные неразветвленные углеводороды и др. \*

Значения функций Тарасова приведены 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 еще недавно осуществлялось методом подбора с помощью суммы функций Эйнштейна и (или) Дебая. По характеру зависимости  $C_V = \varphi(T)$  можно выяснить структуру соединения, что особенно важно для веществ, находящихся в стеклообразном состоянии, так как для них рентгеновский и электронографический анализы не всегда дают однозначные результаты.

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

**Пример 5.** Теплоемкость  $As_2O_3$  при  $t = -213,0$  равна 5,839, а при  $-130,2^\circ C = 13,80$  кал/(моль·К). Определить на основании этих данных структуру вещества.

**Решение.** Примем, что при столь низких температурах справедлив предельный закон вида  $C_V = aT^n$  т. е.  $\lg C_V = \lg a + n \lg T$ . Из уравнений  $\lg 5,839 = \lg a + n \lg 60,2$  и  $\lg 13,80 = \lg a + n \lg 143,0$  находим что,  $a = 19,65$  и  $n = 0,994 \approx 1$ . Следовательно,  $As_2O_3$  обладает цепной структурой.

## Г а з ы

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

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

Составляющая  $C_{\text{пост}}$  для любого газа равна  $\frac{3}{2}R$ . Поскольку энергия вращательного движения у газов достигает предельного значения (исключение составляют водород и дейтерий при очень низких температурах), то  $C_{\text{вращ}}$  рассчитывают, исходя из принципа равного распределения энергии. Тогда для двух- и многоатомных линейных молекул  $C_{\text{вращ}} = \frac{2}{2}R$ , а для трех- и многоатомных 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 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  $C_{\text{кол}}$ , в принципе, устраняет эти противоречия, причем для газов в отличие от кристаллических тел это уравнение дает хорошее совпадение с опытом, так как ввиду большого

\* Линейность температурного хода теплоемкости каучука вплоть до 400—500 К объясняется тем, что его характеристическая температура  $\theta_1$  очень высока (3200 К).

расстояния между молекулами их колебания можно считать взаимонезависимыми.

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

В результате получаем уравнение (если давление невелико)

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

где  $m$  — общее число атомов в молекуле;  $n$  — число вращательных степеней свободы;  $v$  — характеристическая для данной связи частота колебаний.

Для газов с линейной структурой молекул (двухатомные газы,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CS}_2$  и др.) число слагаемых  $C_{\text{кол}}$  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 (см. Приложение 3).

Числовые значения  $\theta$  для различных колебательных степеней свободы (частот) определяют из анализа спектра молекул либо, при отсутствии таких данных, подбором из экспериментально найденных температурных зависимостей теплоемкости. Для некоторых газов они приведены в Приложении 5.

При точных расчетах следует принять во внимание возможность возбуждения электронных уровней при очень высоких температурах, а также возможность вращения одних групп относительно других у сложных молекул (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 с. 64, 65).

### Интерполяционные уравнения

Найденная тем или иным способом зависимость  $C_p$  от  $T$  обычно выражается эмпирическими уравнениями вида

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

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , ... — характерные для данного вещества постоянные (число членов зависит от требуемой степени точности и величины температурного интервала).

В последнее время получили распространение уравнения другого типа, в частности

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

В табл. 5 и Приложении 1 дана сводка уравнений  $C_p = \varphi(T)$  для некоторых веществ.

Таблица 5. Значения коэффициентов уравнений (III, 19) и (III, 20)

Вещество	a	b · 10 <sup>3</sup>	c' · 10 <sup>-5</sup>	c · 10 <sup>6</sup>	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 <sub>4</sub>	5,34	11,5	—	—	273—1200	2
CO	6,60	1,20	—	—	273—2500	2
CO <sub>2</sub>	6,369	10,100	—	-3,405	300—1500	2,07 **
H <sub>2</sub>	6,62	0,81	—	—	273—2500	2
	6,88	0,066	—	0,279	—	—
H <sub>2</sub> O (г)	8,22	0,15	—	1,34	300—2500	1,5
NH <sub>3</sub>	5,92	8,965	—	-1,764	—	—
	8,04	0,7	—	5,1	—	—
NO	8,05	0,233	—	1,563	300—5000	2
N <sub>2</sub>	6,30	1,819	—	-0,345	—	—
O <sub>2</sub>	8,27	0,258	-1,877	—	273—5000	1,5
	6,26	2,746	—	-0,770	—	—
SO <sub>2</sub>	8,12	6,828	—	-2,103	—	—
SO <sub>3</sub> (г)	3,603	36,310	—	-28,828 + 8,649 · 10 <sup>-9</sup> T <sup>3</sup>	—	—

\* См. также Приложение 1.

\*\* Максимальная ошибка.

Уравнение (III, 20) в общем случае лучше передает температурную зависимость  $C_p$  от  $T$  при высоких температурах (особенно для кристаллических веществ, теплоемкость которых при комнатной температуре ниже значения, отвечающего закону равного распределения энергии). Действительно, так как вклад третьего члена в (III, 20) в общую сумму при высоких температурах уменьшается, а  $c' < 0$ , в соответствии с экспериментальными данными зависимость теплоемкости от температуры становится почти линейной; наоборот, при сравнительно низких температурах  $c'/T^2$  возрастает, и в соответствии с опытными данными рассматриваемая зависимость становится криволинейной. Поэтому небольшая экстраполяция за пределы рекомендованного температурного интервала как в сторону высоких, так и низких температур не связана с большой

погрешностью. В случае уравнения (III, 19) даже небольшая экстраполяция может привести к значительным ошибкам, поскольку при высоких температурах удельный вес величины  $cT^2$  становится столь велик, что это может привести либо к преувеличенным результатам, либо (если  $c < 0$ ) к появлению максимума, не имеющего физического смысла.

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

Кроме того, если до  $t = 200 \div 300$  эмпирические уравнения, предложенные различными авторами, удовлетворительно воспроизводят опытные данные и совпадают друг с другом, то при 1000—1500 °C 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  $C_P$ , вычисленная по уравнению (III, 20), будет отрицательной), а лишь экстраполяционной постоянной (см. рис. 11). Наиболее распространенные трехчленные уравнения  $C_P = \varphi(T)$  справедливы со средней ошибкой в 1—3% при температурах от 0 до 1000—2000 °C (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  $C_{P=1}$  значительно 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 конденсации даже до  $P = 5 \div 10$ ); при высоких давлениях изменение  $C_P$  с  $P$  становится уже значительным, а в некотором интервале  $P$  и  $T$  очень большим (см. рис. 35, с. 159 и рис. 44, с. 176).

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.

Поскольку экспериментальные данные не абсолютно точны (всегда имеются постоянные, систематические и случайные ошибки), нужно найти зависимость между функцией (в данном случае теплоемкостью) и аргументом (температурой), содержащую минимум погрешностей. Это означает, как доказывается в теории вероятности, что нужно выбрать коэффициенты 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  $\Delta_i$ , 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

$$[\partial\varphi(a, b)/\partial a]_b = \sum 2 [(C_p)_i - a - bT_i] (-1) = 0$$

$$[\partial\varphi(a, b)/\partial b]_a = \sum 2 [(C_p)_i - a - bT_i] (-T_i) = 0$$

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  $\Delta_i$  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 функции известны для равноотстоящих значений аргумента (например,  $C_p$  через каждые 10 или 100 градусов), для подбора коэффициентов уравнения целесообразно применить метод П. Л. Чебышева (см., например, [Б9]).

### 3. Некоторые закономерности

#### Кристаллы

Мольную теплоемкость 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. 13. Можно воспользоваться также правилом, согласно которому мольная теплоемкость химически подобных кристаллических соединений примерно одинакова (если вещество образует несколько аллотропных модификаций, наиболее плотная из них имеет меньшую теплоемкость).

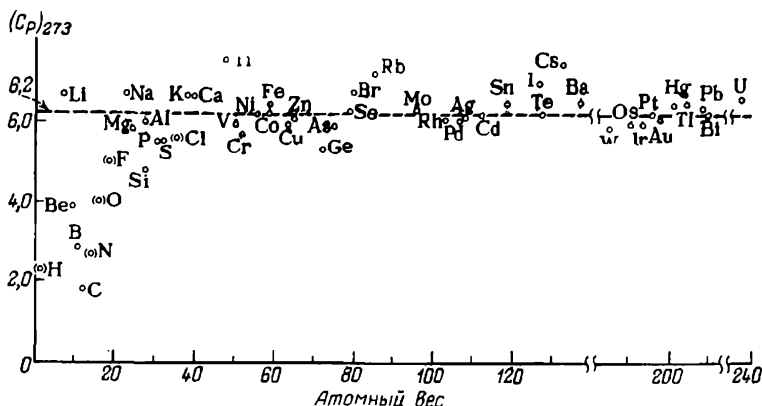
#### Газы

Теплоемкость  $C_p$  можно вычислить на основании метода тепловых поправок, аналогичного методу, рассмотренному ранее (см. с. 49); данные, необходимые для вычисления коэффициентов  $a, b$  и  $c$  уравнения (III, 19), приведены в таблицах Приложения 2.



## Жидкости

Теплоемкость жидкостей обычно несколько больше теплоемкости кристаллических веществ. Температурным ходом теплоемкости во многих случаях можно пренебречь, так как нагревание (охлаждение) обычно происходит в сравнительно незначительном интервале температур. Приблизительно можно считать удельную теплоемкость жидкостей равной 0,4—0,6 кал/(г·К). Из исследованных веществ исключение составляют  $H_2O$  и  $NH_3$  [ $\sim 1$  кал/(г·К)],  $Hg$  ( $\sim 0,03$ ),  $SiCl_4$  ( $\sim 0,2$ ), галогенпроизводные углеводородов жирного и ароматического рядов ( $0,15 \div 0,35$ ). Для сходных веществ интервал значений удельной теплоемкости жидкости, по-видимому, 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 кал/(г·К)



**Рис. 13.** Теплоемкости некоторых элементов.  
Проверка правила Дюлонга и Пти;  $C_p \approx 6,2$ .

при средней погрешности 2,4% и максимальной — 6%; для 20 предельных углеводородов при  $t = 25$  та же величина равна 0,525 (ошибки равны соответственно 1,5 и 4,7%).

В уравнении  $C_p = a + bt$  величина  $b/a$  для различных веществ примерно одинакова и для большинства органических соединений близка к 0,0022.

При отсутствии каких-либо непосредственных или косвенных данных для определения удельной теплоемкости сплавов, шлаков, стекол и растворов может быть использована приближенная формула

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

где  $g_1, g_2, \dots$  — весовые проценты соответствующих составных частей смеси;  $c_1, c_2, \dots$  — их удельные теплоемкости.

При значительных теплотах смешения (растворения) это уравнение дает завышенный результат.

### Сравнительный расчет теплоемкости

Для приближенного вычисления теплоемкости различных веществ можно воспользоваться методами сравнительного расчета

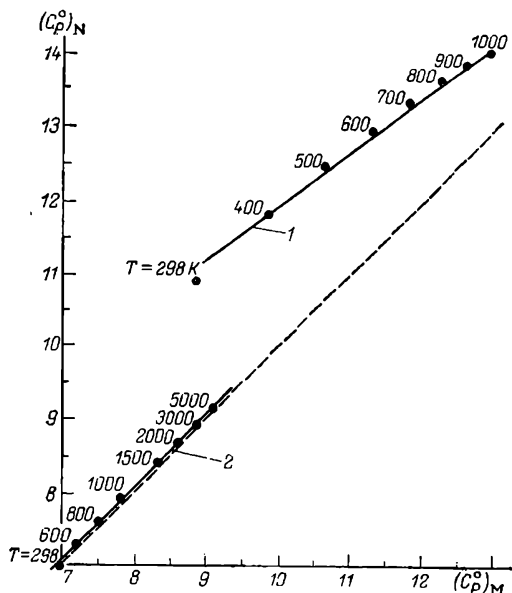


Рис. 14. Взаимосвязь между теплоемкостями:  
1 —  $\text{CO}_2$  и  $\text{CS}_2$ , 2 —  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}$ .

[БЗ1], в частности первым из них, т. е. соотношением

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

Так, приближенное уравнение  $(C_p)_{\text{NaX}} \approx 1,40(C_p)_{\text{KX}} - 5,4$  описывает взаимосвязь между изобарными теплоемкостями галогенидов калия и натрия при  $t = 25$  со средней ошибкой 0,1 кал/(моль·К).

Можно применить и четвертый метод сравнительного расчета в виде соотношения

$$(C_p)_N \approx A(C_p)_M + B \quad (\text{III, 21a})$$

в котором при равных температурах сопоставлены теплоемкости двух веществ — аналогов (рис. 14)\*. Часто в (III, 21a)  $B \approx 0$ ; в этом случае из (III, 21a) следует (II, 16).

## § 5. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

### 1. 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 дав-

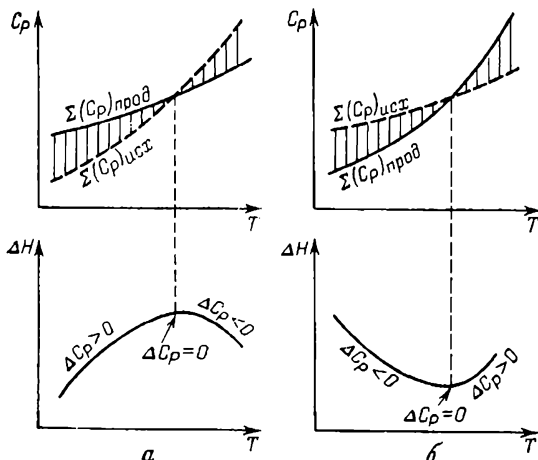


Рис. 15. Схема зависимостей  $C_p$  ( $\Delta C_p$ ) и  $\Delta H$  от температуры.

ления. Поэтому можно изучать зависимость  $\Delta H$  реакции от каждого из этих факторов в отдельности. Впрочем, как уже отмечалось, изменение  $\Delta H$  с изменением  $P$  велико лишь при очень высоких давлениях (см. также с. 163—174) и значительно больший практический интерес представляет вопрос о влиянии температуры на тепловой эффект реакции.

Изменение теплового эффекта реакции с изменением температуры в соответствии с уравнением (III, 10) выражается уравнением Кирхгофа (1858 г.)

$$[\partial(\Delta H)/\partial T]_P = \Delta(\partial H/\partial T)_P = \sum (C_p)_{\text{прод}} - \sum (C_p)_{\text{исх}} = \Delta C_p \quad (\text{III, 22})$$

где  $\Delta C_p$  — разность молярных 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.

Из (III, 22) следует, что чувствительность  $\Delta H$  к изменению  $T$  определяется абсолютным значением  $\Delta C_p$ , а знак температурного коэффициента теплового эффекта определяется знаком  $\Delta C_p$ ; при  $\Delta C_p > 0$  тепловой эффект реакции растет с увеличением температуры,

\* Из прямой 2 следует сходство окиси углерода и азота — точки лежат на прямой, почти совпадающей с биссектрисой координатного угла.

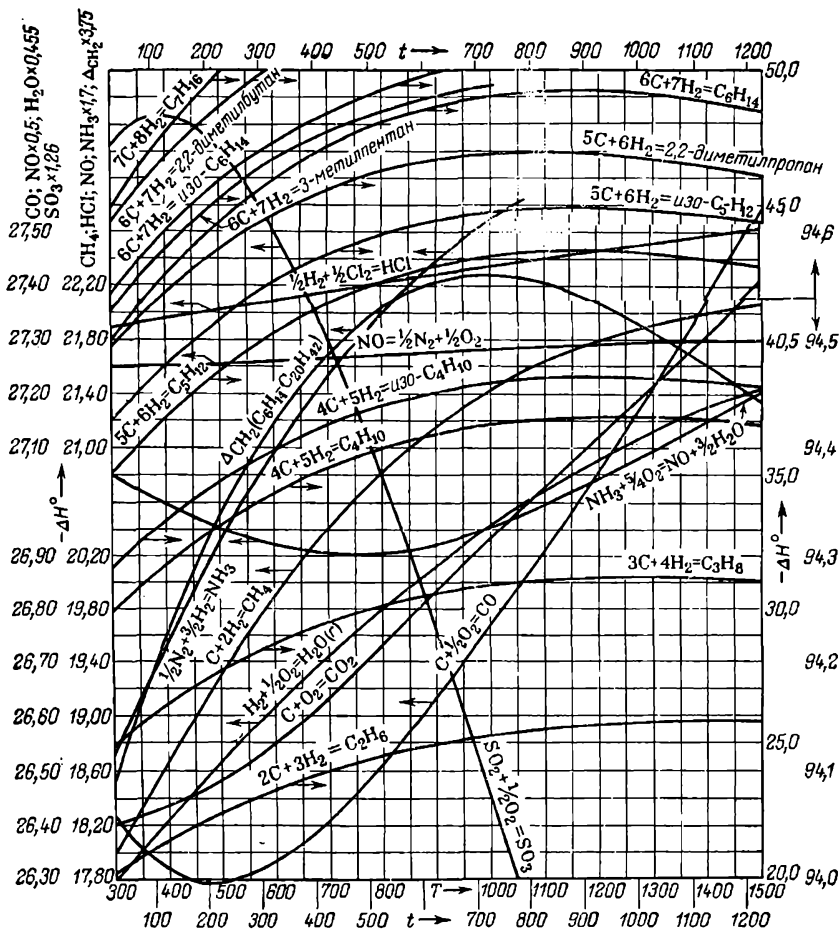


Рис. 16. Зависимость теплового эффекта некоторых реакций от температуры. Для определения  $\Delta H^\circ$  образования CO, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, HCl, NO, NH<sub>3</sub> и NO (из NH<sub>3</sub>) надо отсчитанное на оси ординат против соответствующих соединений значение разделить на указанный в левом верхнем углу коэффициент. То же относится к газообразным углеводородам (от C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> до C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>), для которых даны значения  $\Delta C_{p,1}$ , равные приращению  $\Delta H^\circ$  образования при переходе от данного гомолога к соседнему.

при  $\Delta C_p < 0$  уменьшается, при  $\Delta C_p = 0$  не зависит от температуры. Следует обратить внимание на то, что знак  $\Delta C_p$  связан и с выбором знака тепловых эффектов. Это видно из следующего примера:

$$\begin{aligned} (\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1}) / (T_2 - T_1) &= [(-21000) - (-20000)] / (1100 - 1000) = -10 \\ (\Delta H_{T_1} - \Delta H_{T_2}) / (T_2 - T_1) &= (21000 - 20000) / (1100 - 1000) = 10 \end{aligned}$$

Характер изменения  $\Delta H$  с изменением  $T$  обусловлен характером изменения  $\Delta C_p$  с  $T$ . На рис. 15 схематически изображены все возможные случаи, кроме тех, когда кривые  $\sum (C_p)_{исх}$  и  $\sum (C_p)_{прод}$  расположены эквидистантно, т. е.  $\Delta H$  является линейной функцией температуры. Экстремум на кривых  $\Delta H - T$  наблюдается сравнительно редко, так как обычно интервалы температур не очень велики. Однако сама возможность

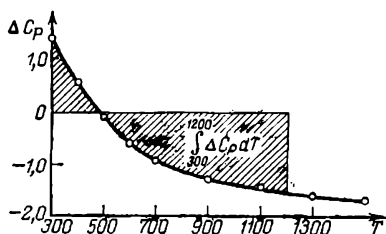


Рис. 17. Зависимость алгебраической суммы теплоемкостей реагентов от температуры для реакции  $C$  (графит) +  $\frac{1}{2} O_2$  (г) =  $CO$  (г). К графическому расчету тепловых эффектов реакций. (См. пример 6.)

появления экстремума служит указанием на недопустимость значительной экстраполяции температурной зависимости теплового эффекта за пределы опытных данных или гарантированной точности формул.

На рис. 16 приведена зависимость  $\Delta H^\circ$  от  $T$  для ряда реакций. Для некоторых из них с целью удобства и большей точности даны значения  $-a \cdot \Delta H^\circ$ , где  $a$  — коэффициент, в результате деления на который приведенных на рисунке величин получается значение  $-\Delta H^\circ$ . Например, для реакции  $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$  (г) при  $T = 1200 - \Delta H^\circ = 27075 : 0,455$ , т. е.  $\Delta H_{1200}^\circ = -59510$ .

Для расчета по (III, 22) необходимо иметь значения теплового эффекта данной реакции при какой-нибудь температуре и знать зависимость теплоемкости от температуры для всех реагентов. Расчет может быть осуществлен как графически, так и аналитически.

В первом случае строят график в координатах  $\Delta C_p = \varphi(T)$  [рис. 17,  $\Delta C_p = (C_p)_{CO} - (C_p)_C - \frac{1}{2}(C_p)_{O_2}$ ], тогда по (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. 17 заштрихованной площадью\*.

\* Графическое интегрирование производят либо с помощью планметра, 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 (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.

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

**Пример 6.** Найти тепловой эффект реакции



при  $T = 1200$ , если  $\Delta H = -26420$  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  $\Delta C_p = (C_p)_{CO} - (C_p)_C - \frac{1}{2}(C_p)_{O_2}$ , получим:

$T$ . . . . .	300	400	500	600	700	900	1100	1300	1500
$\Delta C_p$ . . . . .	1,38	0,56	-0,09	-0,59	-0,92	-1,30	-1,43	-1,61	-1,71

Построив график  $\Delta C_p = \varphi(T)$  (см. рис. 17) и определив площадь, ограниченную кривой  $\Delta C_p = \varphi(T)$ , ординатами  $T_1 = 300$  и  $T_2 = 1200$  и осью абсцисс, в соответствии с уравнением (III, 23) найдем

$$\Delta H_{1200}^{\circ} = \Delta H_{300}^{\circ} + \int_{300}^{1200} \Delta C_p dT \approx -26420 + (-650) = -27070$$

(площадь над осью абсцисс положительна, под ней — отрицательна). Заметим, что при  $T \approx 490$  значение  $\Delta H^{\circ}$  проходит через минимум (по абсолютной величине) и при  $T \approx 700$  вновь становится равным  $\Delta H_{300}^{\circ}$ . Эти выводы непосредственно следуют из рис. 17 и подтверждаются рис. 16.

## 2. Уравнение $\Delta H = \varphi(T)$ в конечном виде

### Точное решение

Из (III, 19) и (III, 20) следует, что

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

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

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

Разумеется, если  $C_p = \varphi(T)$  для всех реагентов выражена уравнением (III, 19) или (III, 20), то зависимость  $\Delta H = \varphi(T)$  бу-

дет отличаться от (III, 25) отсутствием члена  $-\Delta c'/T$  или соответственно члена  $1/3\Delta cT^3$ . Математический анализ (III, 25) дает основание считать величину  $\Delta H_0$  тепловым эффектом реакции при абсолютном нуле, но ход кривой в области, близкой к абсолютному нулю, изменяется; поэтому постоянная интегрирования  $\Delta H_0$  является лишь экстраполяционной константой (подобно величинам  $a$  и  $\Delta a$ ), а уравнение (III, 25) — интерполяционным. Оно применяется не только для нахождения  $\Delta H$  реакции при различных температурах, но, что особенно важно, и для определения влияния температуры на химическое равновесие (см. гл. XIII).

Если в рассматриваемом интервале температур происходит фазовое превращение (плавление, парообразование или сублимация), то в расчет должны быть включены теплоты соответствующих превращений, а также учтено изменение температурной зависимости теплоемкости того вещества, которое претерпело фазовое превращение. Так, если при  $T_{\text{пр}}$  происходит фазовое превращение одного из реагентов, то уравнение Кирхгофа примет вид:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_{\text{пр}}} \Delta C_P dT + \Delta H_{\text{пр}} + \int_{T_{\text{пр}}}^{T_2} \Delta C'_P dT \quad (\text{III, 26})$$

где  $\Delta H_{\text{пр}}$  вычитается в случае превращения исходного вещества и прибавляется при превращении продукта реакции. Связь между (III, 26) и (III, 106) очевидна.

При расчете тепловых эффектов следует иметь в виду, что значительная графическая экстраполяция величин  $\Delta H$  ненадежна: неодинаковый для различных веществ темп изменения  $C_P$  с изменением  $T$  может привести к изменению знака  $\Delta C_P$ , а поэтому в соответствии с (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 не существующие в действительности максимумы; источником погрешности может служить и неточность уравнения  $C_P = \varphi(T)$  в данной области температур; поэтому суммарная ошибка при вычислении  $\Delta C_P$  может стать значительной.

Наличие данных о стандартных тепловых эффектах образования и сгорания различных веществ значительно упрощает расчеты: пользуясь величинами  $\Delta H_{298}^\circ$ , взятыми непосредственно из соответствующих таблиц (или найденными путем комбинирования табличных данных), и уравнениями  $C_P = \varphi(T)$ , необходимыми для определения  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ , ..., вычисляют по (III, 25) константу интегрирования  $\Delta H_0$ , что позволяет найти  $\Delta H^\circ$  при любой температуре.

Расчет  $\Delta H_0$  не нужен, если взять определенный интеграл, тогда вместо (III, 25) получается

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta a (T_2 - T_1) + 1/2 \Delta b (T_2^2 - T_1^2) + \dots \quad (\text{III, 27})$$

К этому уравнению можно прийти и на основании температурной зависимости энтальпии каждого реагента

$$H_{T_2} = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (\text{III, 28})$$

При наличии значений  $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ ,  $H_T^\circ - H_0^\circ$  и  $H_{298}^\circ - H_0^\circ$  (они обычно приводятся в таблицах, реже представлены в аналитической форме) можно воспользоваться различными вариантами зависимости  $\Delta H^\circ = \varphi(T)$ , в том числе соотношениями

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta (H_T^\circ - H_{298}^\circ) \quad (\text{III, 29})$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta (H_T^\circ - H_0^\circ) - \Delta (H_{298}^\circ - H_0^\circ) \quad (\text{III, 30})$$

и

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_0^\circ + \Delta (H_T^\circ - H_0^\circ) \quad (\text{III, 31})$$

При рассмотрении влияния температуры на химическое равновесие (см. гл. XIII) удобно воспользоваться для каждого реагента величинами  $(H_T^\circ - H_{T_1}^\circ)/T$  ( $T_1$  — температура, принимаемая в качестве базисной). Еще более удобна функция  $(H_T^\circ - H_{T_1}^\circ)/RT$ , так как она не зависит ни от количества вещества, ни от единиц измерения. Очевидно, что

$$\Delta \left( \frac{H_T^\circ - H_{T_1}^\circ}{T} \right) = \sum \left( \frac{H_T^\circ - H_{T_1}^\circ}{T} \right)_{\text{прод}} - \sum \left( \frac{H_T^\circ - H_{T_1}^\circ}{T} \right)_{\text{исх}} \quad (\text{III, 32})$$

В качестве базисной температуры обычно принимают 0 К (реже 298,15 К); переход от одной базисной температуры к другой описывается уравнением

$$(H_T^\circ - H_0^\circ)/T = (H_T^\circ - H_{298}^\circ)/T + (H_{298}^\circ - H_0^\circ)/T$$

О расчете  $\Delta H_T^\circ$  см., также с. 447 и 517 сл.

**Пример 7.** Найти уравнение  $\Delta H^\circ = \varphi(T)$  и вычислить  $\Delta H_{1000}^\circ$  для реакции  $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$ , если  $\Delta H_{298}^\circ = 17880$  (см. табл. 1, с. 45) и

$$(C_p)_C = 2,673 + 2,617 \cdot 10^{-3}T - 1,169 \cdot 10^5/T^2$$

$$(C_p)_{\text{H}_2} = 6,62 + 0,81 \cdot 10^{-3}T$$

$$(C_p)_{\text{CH}_4} = 5,34 + 11,5 \cdot 10^{-3}T$$

**Решение.** На основании указанных данных находим  $\Delta a = a_C + 2a_{\text{H}_2} - a_{\text{CH}_4} = 10,573$ ,  $\Delta b = -7,263 \cdot 10^{-3}$ ,  $\Delta c' = -1,169 \cdot 10^5$ . Тогда в соответствии с (III, 25)

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



Пользуясь значением  $\Delta H_{298}^{\circ}$ , вычисляем по найденному уравнению  $\Delta H_0^{\circ} = 14658$ . Окончательно получаем

$$\Delta H^{\circ} = 14658 + 10,573T - 3,632 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,169 \cdot 10^5T^{-1} \text{ и } \Delta H_{1000}^{\circ} = 21716$$

[отклонение от значения  $\Delta H_{1000}^{\circ}$  на рис. 16 составляет 1,5%, т. е. лежит в пределах погрешности уравнений  $C_P = \varphi(T)$ ].

**Пример 8.** С помощью уравнений

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

$$(C_P)_{O_2} = 6,26 + 2,745 \cdot 10^{-3}T - 0,770 \cdot 10^{-6}T^2$$

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

найти температурный интервал, в котором тепловой эффект реакции  $C + \frac{1}{2}O_2 = CO$  не зависит от температуры.

*Решение.* По уравнениям  $C_P = \varphi(T)$  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 (111, 22), условием  $\Delta H^{\circ} \neq \varphi(T)$  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  $\Delta H^{\circ}$  проходит через минимум. Несовпадение результатов расчета с точной величиной (см. рис. 15 и 16) объясняется погрешностью уравнений  $C_P = \varphi(T)$ , положенных в основу расчета. Минимум на кривой  $\Delta H^{\circ} = \varphi(T)$  рис. 16 в действительности отвечает максимальному значению  $\Delta H^{\circ}$ , так как в рассматриваемом процессе  $\Delta H^{\circ} < 0$  (см. также решение примера 6).

**Пример 9.** Пользуясь данными, представленными на рис. 16, найти в интервале  $t = 400 \div 1400$  (шаг  $200^{\circ}$ )  $\Delta H$  для реакции  $C + CO_2 = 2CO$ .

*Решение.* Удваяя приведенные при соответствующих температурах на рис. 16 величины  $\Delta H_T^{\circ}$  для реакции  $C + \frac{1}{2}O_2 = CO$  и вычитая из них значения  $\Delta H_T^{\circ}$  для реакции  $C + O_2 = CO_2$ , получаем в соответствии с законом Гесса для реакции  $C + CO_2 = 2CO$  следующие результаты:

$T$ . . . . .	400	600	800	1 000	1 200	1 400
$\Delta H^{\circ}$ . . . . .	41 430	41 460	41 180	40 780	40 300	39 750

Расчет для более высоких  $T$  [по уравнению  $\Delta H^{\circ} = \varphi(T)$ ] не может дать надежных результатов, так как уравнение  $C_P = \varphi(T)$  для графита достаточно точно (ошибка  $\sim 2\%$ ) только для  $T = 1373$  (см. табл. 5, с. 61).

### Приближенные решения

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

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 \quad (\text{III, 33})$$

предполагающему для всех реагентов линейную зависимость  $C_P$  от  $T$ , может привести к значительной погрешности расчета. Поэтому при переходе к приближенному уравнению лучше исходить для низких температур из (III, 19), для высоких — из (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

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta aT \quad (\text{III, 54})$$

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

3. Если значение  $\Delta H_{298}$  очень велико (порядка десятков и сотен тысяч калорий), то в ряде случаев можно принять  $\Delta C_p \approx 0$ , т. е. считать  $\Delta H \approx \Delta H_{298} = \text{const}$ , так как часто изменение  $\Delta H$  с  $T$  не превышает погрешности, приносимой уравнениями  $C_p = \varphi(T)$  (см. табл. 5 и рис. 16) и величиной  $\Delta H_{298}$ . Ошибки, связанные с допущением  $\Delta H = \text{const}$ , могут оказаться гораздо меньше неточности 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 фактически не изменяющейся с изменением температуры.

Допущение  $\Delta H = \text{const}$  дает сравнительно небольшую ошибку, особенно для реакций между твердыми телами, так как во многих случаях теплоемкость соединения близка к сумме атомных теплоемкостей. Вообще говоря, предположение, что  $\Delta C_p \approx 0$  ( $\Delta H \approx \text{const}$ ) для образования сравнительно несложных молекул, приводит к небольшой погрешности. Так, для 14 газов ( $\text{COCl}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $-\text{C}_2\text{N}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{O}_3$ ) среднее расхождение между значениями  $\Delta H_{298}$  и  $\Delta H_{1000}$  составляет всего 0,35 ккал/моль (см. также решение примера 9).

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 (III, 23) к уравнению

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + (\Delta C_p)_{T_1 + T_2} (T_2 - T_1) \quad (\text{III, 35})$$

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

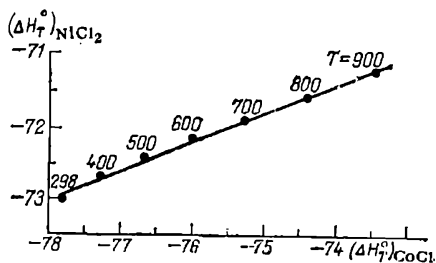


Рис. 18. Взаимосвязь между теплотами образования хлоридов кобальта и никеля.

5. Для оценки зависимости  $\Delta H = \varphi(T)$  можно воспользоваться и сравнительными методами расчета, в частности приближенным соотношением

$$\Delta H_N \approx A \Delta H_M + B \quad (\text{III}, 36)$$

в котором при одинаковых температурах сопоставляются теплоты сходных реакций (например, теплоты образования родственных веществ; рис. 18). Аналогичную зависимость

$$(\Delta C_p)_N \approx A (\Delta C_p)_M + B \quad (\text{III}, 37)$$

можно применить для оценки значений  $\Delta C_p$ , необходимых для вычисления температурной зависимости  $\Delta H$  (рис. 19).

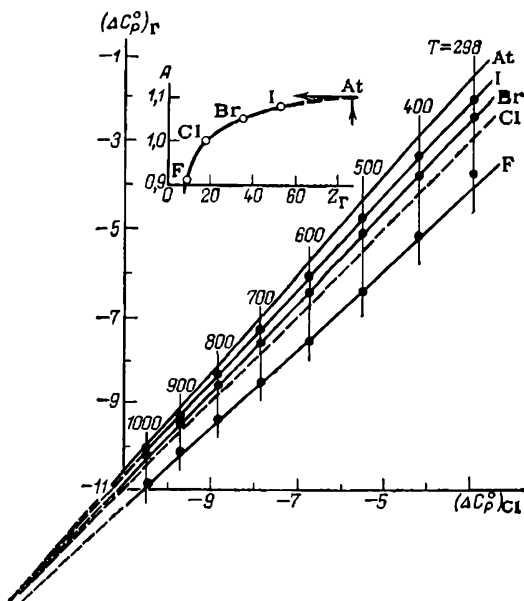


Рис. 19. Взаимосвязь между изменением теплоемкости в реакциях  $C_2H_6(g) + \frac{1}{2} X_2(g) = C_2H_5X(g)$ . В левом верхнем углу представлена зависимость  $A$  уравнения (III, 37) от порядкового номера  $Z_\Gamma$  галогена.

**Пример 10.** Вычислить по (III, 35)  $\Delta H_{1000}^\circ$  для крекинга метана и сравнить полученный результат с результатом решения примера 7. 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 (III, 8а) выражения для средней теплоемкости

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

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

откуда  $(\Delta C_p)_{T_1+T_2} = 5,47$  и по (III, 35)  $\Delta H_{1000}^\circ - 17\,880 = 5,47(1000 - 298,2)$ , т. е.  $\Delta H_{1000}^\circ = 21\,719$ , что совпадает с результатом точного решения.

Если принять значение  $\Delta C_p = (\Delta C_p)_{298}$ , то по (III, 34) в соответствии с данными Приложения 1 получим  $\Delta H_{1000}^\circ - 17\,880 = 7,31(1000 - 298,2)$ , откуда  $\Delta H_{1000}^\circ = 23\,010$ , что отличается от точного значения на 7,4%. Такая большая погрешность обусловлена значительностью температурного интервала.

### 3. Тепловой баланс

Мы рассмотрели простейший случай расчета  $\Delta H$ . На практике часто составление теплового баланса процесса осложнено неадиабатностью процесса, различием температур реагентов, нестехиометричностью, присутствием инертных газов и неполнотой протекания процесса\*. В связи с этим рассмотрим два примера.

Допустим, что  $T_{\text{исх}} \neq T_{\text{прод}}$  (рис. 20). Тогда процесс можно представить происходящим в несколько стадий: реакция осуществляется при  $T_{\text{исх}}$ , а затем продукты нагреваются до  $T_{\text{прод}}$  (рис. 20, а) или вначале нагревают исходные вещества, после чего проводят процесс (рис. 20, б). Возможен и такой вариант — охлаждают (нагревают) исходные вещества до некоторой температуры  $T_0$ , проводят при ней реакцию, после чего продукты нагревают (охлаждают) до  $T_{\text{прод}}$  (рис. 20, в). Хотя последний путь сложнее предыдущих, однако он предпочтительнее, если в качестве  $T_0$  выбрать 298,15 К. Вычисления упрощаются, если известны средние теплоемкости всех реагентов в рассчитываемом интервале температур. Очевидно, что для схемы в

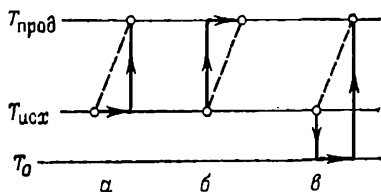


Рис. 20. Схема возможных путей протекания реального процесса. К составлению теплового баланса.

$$\sum_{\text{исх}} n_i \left( \int_{T_{\text{исх}}}^{T_0} C_{p_i} dT + \Delta H_{\text{пр}} \right)_i + \lambda n_{\text{осн}} \Delta H_{T_0} + \sum_{\text{прод}} m_i \left( \int_{T_0}^{T_{\text{прод}}} C_{p_i} dT + \Delta H_{\text{пр}} \right)_i = Q \quad (\text{III, 38})$$

Здесь первое слагаемое представляет изменение энтальпии при переходе всех исходных веществ (включая и инертные газы, если они присутствуют в исходной смеси) от температуры  $T_{\text{исх}}$  входа их в реакционную зону до температуры  $T_0$  начала отсчета энталь-

\* Кроме того, при высоких температурах часто следует учитывать и возможную диссоциацию некоторых веществ; однако для этого нужно учесть влияние температур на химическое равновесие, что изложено в гл. XIII и XIV.

пии; второе слагаемое равно тепловому эффекту реакции при  $T_0$  в расчете на 1 моль вещества (на которое ведется вычисление) и с учетом степени превращения  $\lambda$ ; третье слагаемое — это изменение энтальпии при нагревании всех веществ, покидающих зону реакции (продукты реакции, инертные вещества и непрореагировавшие исходные вещества). Если в процессе изменения температуры не происходит фазовых превращений, то все  $\Delta H_{пр}$  будут равны нулю. Если же фазовые превращения имеют место, то для упрощения расчета их можно отнести к  $T_0$ .

Уравнение (III, 38) можно использовать для расчета температуры, достигаемой при полном адиабатном сгорании вещества (*теоретическая температура горения*); в этом случае  $Q = 0$ . Для взрывных реакций в (III, 38) войдут соответственно  $C_V$  и  $\Delta U$ . При  $T_1 = T_2 = T_0 = T$ ,  $\lambda = 1$  и  $Q = n_{осн} \Delta H_T$  уравнение (III, 38) совпадает с (III, 23).

**Пример 11.** При производстве окиси этилена по реакции  $C_2H_4 + 1/2 O_2 = C_2H_4O(g)$   $t = 280$  и  $P = 1$ . Этилен и кислород входят в реактор при  $80^\circ C$ , причем кислород берут в 10%-ном избытке. Степень превращения  $C_2H_4$  равна 80%. Сколько потребуются теплоты для поддержания изотермического процесса, если в час в реактор поступает 140 кг  $C_2H_4$ ?

Необходимые для расчета величины сведены в таблицу:

Вещество	$(\Delta H_{298}^\circ)_{обр}$ ккал/моль	$(\bar{c}_P)_{исх}$	$(\bar{c}_P)_{прод}$	$n_{исх}$	$n_{прод}$
$C_2H_4$	12540	11,2	14,0	1,0	$1,0 - 0,8 = 0,2$
$O_2$	0	7,05	7,35	0,55	$0,55 - 0,4 = 0,15$
$C_2H_4O$	-12580	12,3	15,5	0	$0 + 0,8 = 0,8$

**Решение.** По закону Гесса  $\Delta H_{298} = -12,58 - 12,54 = -25,12$  ккал/моль  $C_2H_4$ , т. е. на 1 моль подаваемого в реактор этилена будет выделяться  $0,8 \cdot 25,12 = 20,10$  ккал.

Энтальпия исходных веществ равна

$$(n_{исх})_{C_2H_4} \int_{298}^{353} (C_P)_{C_2H_4} dT + (n_{исх})_{O_2} \int_{298}^{353} (C_P)_{O_2} dT =$$

$$= 1 \cdot 11,2 (353 - 298) + 0,55 \cdot 7,05 (353 - 298) = 829 \text{ ккал}$$

Энтальпия продуктов составляет

$$n_{C_2H_4O} \int_{298}^{553} (C_P)_{C_2H_4O} dT + (n_{C_2H_4})_{прод} \int_{298}^{553} (C_P)_{C_2H_4} dT + (n_{O_2})_{прод} \int_{298}^{553} (C_P)_{O_2} dT =$$

$$= 0,8 \cdot 15,5 (553 - 298) + 0,2 \cdot 14,0 (553 - 298) + 0,15 \cdot 7,35 (553 - 298) = 41,59 \text{ ккал}$$

Следовательно, в соответствии с (III, 38)  $0,829 + Q = -20,10 + 41,59$ , откуда на 1 моль поступающего этилена следует добавить  $Q = 16,77$  ккал, т. е. за час должно отводиться  $16,77 \cdot 140 \cdot 1000 : 28 = 83\,850$  ккал.

## ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

## § 1. СОДЕРЖАНИЕ ВТОРОГО НАЧАЛА

Все протекающие в природе процессы следуют первому началу термодинамики, но не всякий процесс, не противоречащий первому началу, осуществим на практике. Из первого начала вытекает лишь, что энергия изолированной системы постоянна; определить же направление процессов, происходящих в системе, нельзя. Исходя из первого начала, невозможно, например, решить, происходит ли переход энергии 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. Оно дает возможность разделить все допускаемые первым началом процессы на самопроизвольно и несамопроизвольно протекающие в данных условиях. При формулировке второго начала часто исходят из невозможности некоторого процесса.

Положим в основу дальнейших рассуждений постулат Клаузиуса (1850 г.): *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 рассуждения не следует рассматривать как нарочитое ограничение общности второго начала; утверждая невозможность избранного процесса, легко прийти к любой другой формулировке (все они выделены в тексте курсивом).

## I. 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 определенными условиями. Поэтому для превращения теп-

\* 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. Полн. собр. соч. Т. 2, М., Изд-во АН СССР, 1951. См. с. 37.

лоты в работу существует предел даже в оптимальном случае, т. е. при протекании обратимого процесса. Величина этого предела устанавливается *обратимым циклом Карно* (1824 г.). Этот цикл состоит из четырех последовательных обратимых процессов (рис. 21): изотермического расширения  $AB$ , при котором рабочее тело отбирает

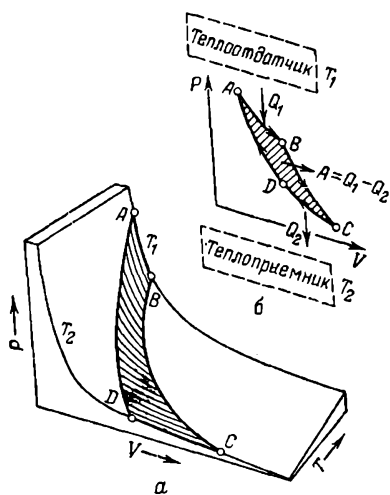


Рис. 21. Цикл Карно (а) и термодинамическая схема тепловой машины (б).

от 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 энергии 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. 21 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  $Q_1 = Q_2 + A$ \*

### Теорема Карно — Клаузиуса

Карно установил, что *коэффициент полезного действия машины* (к. п. д.) 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 бы получить разные к. п. д. ( $\eta_1$  и  $\eta_2$ ). 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 энергия переходит от холодного тела к горячему без какой-либо компенсации, т. е. совер-

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

шается процесс, противоречащий постулату Клаузиуса. В справедливости этого легко убедиться, например, из следующего баланса циклов Карно:

	$Q_1$	$Q_2$	$A$	$\eta$
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 первый цикл провести в обратном направлении, а второй — в прямом).

Таким образом, в соответствии с доказанной теоремой

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

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

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

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 (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 (см. рис. 21)

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

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

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

$$V_A/V_D = V_B/V_C \quad \text{или} \quad V_C/V_D = V_B/V_A$$

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

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



Из (IV, 2) следует, что чем больше перепад температур, тем полнее используется теплота теплоисточника. Причина сравнительно низкого к. п. д. паровой машины заключается в слишком незначительном интервале между температурами кипения и конденсации воды. Даже в современной паровой машине, работающей на сильно перегретом паре ( $t_1 \approx 550^\circ\text{C}$ ) и снабженной специальным конденсатором ( $t_2 \approx 10^\circ\text{C}$ ),  $\eta$  в соответствии с уравнением (IV, 2) равен 0,65, а практически значительно меньше.

Применяя некоторые другие вещества (например, ртуть), можно добиться повышения к. п. д., однако на практике используют почти исключительно водяной пар из-за ряда его преимуществ: доступности, большой теплоты парообразования, малого удельного веса, относительной инертности и др. В двигателях внутреннего сгорания, где вспышка и выделение теплоты происходят при очень высокой температуре, к. п. д. значительно больше.

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. рис. 22). 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).*

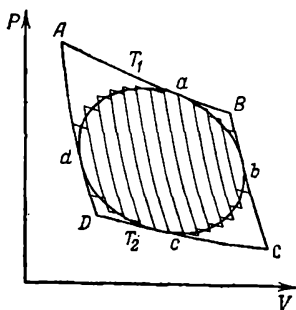


Рис. 22. К доказательству теоремы Карно.

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 предел превращения теплоты в работу.

Таким образом, цикл Карно занимает особое место среди всех прочих циклов и может быть назван *основным термодинамическим циклом.*

## 2. Термодинамическая шкала температур

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

Термодинамическая шкала температур определяется уравнением (IV, 2), по которому отношение любых двух температур равно отношению значений теплот, 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 теплом, 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  $T_2 = 0$ .

## 3. 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 теплоотдатчика.

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 совершению работы за счет охлаждения теплового источника; короче говоря, *нельзя осуществить вечный двигатель второго рода*.

Из этой формулировки логически вытекает следующая: невозможно превратить теплоту какого-либо тела в работу, не производя никакого другого изменения, кроме охлаждения этого тела; невозможно при помощи кругового изотермического процесса произвести работу.

Неосуществимость вечного двигателя первого рода можно было бы 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 инверсия формулировки исключена: построить машину, все действие которой сводилось бы к затрате работы и нагреванию теплового источника, возможно. Это различие непосредственно вытекает из природы теплоты: хаотическое тепловое движение частиц более вероятно, чем их направленное движение. «Появление» теплоты всегда знаменует превращением энергии в малоэффективную форму: вероятность того, что хаотическое движение 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 энергии теплоотдатчика 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  $\sim 1000$  лет температура воды понизилась бы примерно на  $0,01^\circ$ \*

**Пример 1.** Показать, исходя из невозможности полного (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 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;
- 2) при переходе вдоль адиабаты температура всегда изменяется в одном направлении.

---

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

**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, исходя из предыдущего, 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) интервал температур, в котором работает паровая машина, равен  $180 - 40^\circ\text{C}$  и  $\eta = 0,66\eta_{\text{теор}}$ ;

2) температура воздуха в помещении равна  $20^\circ\text{C}$ , а температура наружного воздуха  $10^\circ\text{C}$ ;

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

**Решение.** Паровая машина, приводящая в действие холодильную машину, работает с к. п. д.

$$\eta_{\text{теор}} = \frac{180 - 40}{180 + 273,2} = 0,309$$

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  $(10 + 273,2)/(20 - 10) = 28,3$ . 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  $28,3 \cdot 0,204 Q = 5,77Q$  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. профессором сельскохозяйственной академии им. К. А. Тимирязева В. А. Михельсоном и доведенного им до технического проекта.

**Пример 4.** На рис. 23 изображена теоретическая изотерма  $AaVcbD$  реального газа. Каким образом можно, не прибегая к эксперименту, определить положение прямой  $ab$ , отвечающей давлению насыщенного пара при данной температуре?

**Решение.** При круговом процессе по контуру  $abcVa$  (обратимый изотермический цикл)  $\oint P dV = 0$ ; следовательно, изобара должна быть проведена так, чтобы заштрихованные на рис. 23 площади были равны.

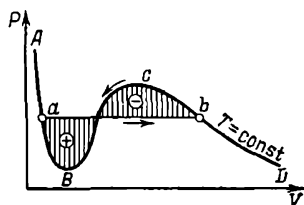


Рис. 23. Изотерма реального газа (заштрихованные площади равны).

К примеру 4.

## § 2. ЭНТРОПИЯ

Первое начало определяется постоянством функции  $U$  в изолированной системе. Поставим задачу найти функцию, выражающую содержание второго начала, а именно, одностороннюю

направленность протекающих в изолированной 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 в равенстве

### 1. Изменение энтропии в обратимых процессах

Считая по-прежнему теплоту, полученную от теплоотдатчика, положительной, а отданную теплоприемнику отрицательной, можно записать (IV, 2) в виде

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

Если разбить  $Q_1$  и  $Q_2$  на бесконечно малые величины, то (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 заменить бесконечно большим числом бесконечно малых циклов Карно (см. рис. 22), то (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

$$\delta Q_1/T_1 + \delta Q_2/T_2 = 0$$

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  $\delta Q/T$  для любого обратимого кругового процесса равна нулю.

Из (IV, 5) в соответствии с (I, 7) следует, что подинтегральная величина является полным дифференциалом, т.е. дифференциалом однозначной функции состояния. Эта новая функция была введена в термодинамику Клаузиусом (1865 г.) и названа энтропией ( $S$  — от греч. τροπή — «превращение»). 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 выражается уравнением

$$dS = \delta Q/T \quad (IV, 6)$$

Это функция состояния системы, определяемая тем, что ее дифференциал при элементарном равновесном процессе равен отношению бесконечно малого количества теплоты, сообщенной системе, к термодинамической температуре системы\*.

Существенно, что в (IV, 5) и (IV, 6) фигурирует абсолютная температура, в то время как в ранее приведенных уравнениях  $T$  можно заменить на  $t$ . Другими словами, энтропия связана с абсолютной, а не с эмпирической температурой:  $1/T$  является интегрирующим множителем, а абсолютная температура — интегрирующим делителем для  $\delta Q$ .

Доказательство существования единственного интегрирующего множителя, общего для всех тел, было дано Н. Н. Шиллером (1896 г.); его идеи получили развитие в работе Каратеодори (1909 г.). Другой способ обоснования энтропии и абсолютной температуры был разработан в исследованиях К. А. Путилова (1937 г.) (см. [А-34]).

Для конечного изменения системы\*\*

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

Для изотермического процесса (IV, 7) переходит в выражение

$$\Delta S = Q/T \quad (IV, 8)$$

а для адиабатного — в выражения

$$\Delta S = 0, \quad dS = 0 \quad (IV, 9)$$

\* 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.

\*\* Если зависимость работы от характера протекающего процесса можно было бы подтвердить, например рис. 3 (см. с. 25), 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 (IV, 6), величина

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

будет пропорциональна площади под кривой процесса (в координатах  $T-S$ ).

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

## 2. Изменение энтропии в необратимых процессах

Запишем (II, 3) для обратимого и для необратимого процессов при совпадающих исходном и конечном состояниях. Поскольку изменение энергии в обоих случаях одинаково, а работа в необратимом процессе меньше, чем в обратимом (см. с. 19—21), поглощенная системой теплота в необратимом процессе будет меньше, чем в обратимом (выделенная теплота, наоборот, будет больше). Но так как изменение энтропии системы в обоих процессах одно и то же, то уравнения (IV, 5—9) переходят соответственно в

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

$$dS > \delta Q/T \quad (IV, 11)$$

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

$$\Delta S > Q/T \quad (IV, 13)$$

$$\Delta S > 0, \quad dS > 0 \quad (IV, 14)$$

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

Точно так же равенство (IV, 2) в силу условия  $A_{\text{необр}} < A_{\text{обр}}$  для необратимых круговых процессов переходит в неравенство

$$(Q_1 - Q_2)/Q_1 < (T_1 - T_2)/T_1$$

В последнем, в отличие от равенства (IV, 2),  $T_1$  и  $T_2$  не равны температурам рабочего тела на соответствующих участках теплообмена.

## 3. 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

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

т. е. если система изолирована, при протекании в такой системе обратимых процессов энтропия ее не изменяется; при необ-

*ратимых процессах она растет. Когда необратимый процесс приводит изолированную систему в состояние равновесия, ее энтропия достигает максимума. Следовательно, энтропия является критерием направленности процесса ( $\Delta S > 0$ ) и тем самым критерием равновесия ( $\Delta S = 0$ ).*

*Деление всех процессов на самопроизвольно и несамопроизвольно протекающие в данных условиях, таким образом, нашло свое количественное выражение. Поскольку критерием неосуществимости процессов служит неравенство  $\Delta S < 0$ , не может иметь место процесс, протекание которого в изолированной системе связано с уменьшением энтропии.*

Следует еще раз подчеркнуть, что условие  $\Delta S \geq 0$ , охватывающее все возможные случаи, относится только к изолированной системе в целом. В отдельных ее частях могут протекать процессы, для которых  $\Delta S < 0$ . Иначе говоря, в неизолированной системе процессы (как необратимые, так и обратимые) могут протекать и с уменьшением энтропии.

В связи с этим следует различать расчеты для определения значения  $\Delta S$  в каком-либо процессе и расчеты для определения осуществимости процесса. В первом случае речь идет о нахождении  $\Delta S$  только части системы, а во втором — всегда о  $\Delta S$  в изолированной системе (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 теплодатчика, 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. В то же время 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  $\Delta S$ , то утверждение, что энтропия является мерой необратимости процесса, станет очевидным.

В случае обратимого процесса в уравнениях, связывающих  $S$ ,  $Q$  и  $T$ , будет стоять  $T_{\text{макс}}$ , так как при прочих равных условиях полезное действие тем больше, чем выше температура источника теплоты. Это можно заметить, переписав (IV, 2) в виде  $\eta = 1 - T_2/T_1$ . В случае необратимого процесса темпера-



тура 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  $\Delta S$ . 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 (IV, 13), фигурируют знаки неравенства и, следовательно, зная характеристики необратимого процесса, невозможно вычислить  $\Delta S$ . Однако это затруднение легко обойти: чтобы решить задачу расчета  $\Delta S$ , 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  $\Delta S$ , так как для обратимых процессов в расчетных уравнениях фигурируют знаки равенства; в то же время величина  $\Delta S$ , 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 после этого 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 (II, 5) можно подставить его значение из уравнения состояния  $\varphi(P, V, T) = 0$ . Поэтому для обратимого процесса (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  $\delta Q$ , не представляется возможным ( $\delta Q$  не является полным дифференциалом). Конечно, если, например, рассматривать изотермический процесс, то интегрирование станет возможным; в подынтегральном выра-

жении останется одна переменная. Но это не является общим решением, ибо накладывается ограничение.

Следовательно, чтобы превратить уравнение первого начала термодинамики для обратимого процесса в интегрируемое выражение, необходимо 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)

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

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

$$\delta Q/T = C_V d \ln T + R d \ln V$$

удовлетворяют условию (I, 5), так как

$$\partial C_V/\partial \ln V = \partial R/\partial \ln T = 0$$

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 (IV, 6) на любое вещество, можно обратиться к теоремам Карно — Клаузиуса и Карно, т. е. повторить ранее приведенный ход рассуждений либо, что проще, воспользоваться следующим рассуждением.

Если изолированная система, в которой протекает элементарный обратимый процесс, состоит из идеального газа и любого другого вещества, то  $\delta Q = \delta Q_{\text{ид. газ}} + \delta Q_{\text{вещ}} = 0$ . Так как  $dS_{\text{ид. газ}} = \delta Q_{\text{ид. газ}}/T$ , то  $TdS_{\text{ид. газ}} + \delta Q_{\text{вещ}} = 0$  и  $dS_{\text{ид. газ}} = -\delta Q_{\text{вещ}}/T$ .

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

$$dS_{\text{вещ}} = \delta Q_{\text{вещ}}/T$$

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.

Если изложенный метод введения функции  $S$  обладает преимуществом простоты и наглядности, то метод, изложенный на с. 78—

81, 83—85, позволяет ввести функцию  $S$ , не прибегая в рассуждениях к свойствам конкретного вещества. Это оправдывает применение выводимых ниже общих уравнений для отыскания свойств идеального газа (см. с. 127 сл.).

**Пример 5.** Можно ли поставить знак равенства между адиабатным и изотропийным 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» соответствующих 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 искажениям, так как неравенства, которыми выражается  $\Delta S$  системы при необратимых процессах, при замене  $T_{\text{раб. сист}}$  на  $T_{\text{тепл. ист}}$  усиливаются. Действительно, когда система получает теплоту, то в знаменателе правой части неравенств оказывается увеличенная температура; при отдаче теплоты, хотя  $T_{\text{тепл. ист}} > T_{\text{раб. сист}}$ , но так как  $Q$  меньше нуля, алгебраически правая часть неравенства опять-таки уменьшится.

**Пример 7.** Имеется два куска металла. Показать, что при их соприкосновении процесс выравнивания их температур необратим.

**Решение.** Образум из приведенных в соприкосновение металлов  $A$  и  $B$  замкнутую систему, для чего включим их в адиабатную оболочку. Так как температура в процессе теплообмена будет все время изменяться, то разбиваем процесс на ряд элементарных процессов. Если бы каждый из них был обратим, то сумма

$$dS = -\delta Q/T_A + \delta Q/T_B$$

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.

#### 4. 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 (II, 5) и (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 (II, 5) и (II, 12), справедливы для любого вещества, но, в отличие от последних, только для обратимых процессов.

Записав уравнение (I, 8) применительно к функциональной зависимости  $\varphi(T, V, S) = 0$ , получим

$$(\partial T / \partial V)_S (\partial V / \partial S)_T (\partial S / \partial T)_V = -1$$

Комбинируя последнее с уравнением

$$(\partial T / \partial V)_S = -(\partial P / \partial S)_V$$

получаемся из (IV, 16) на основании соотношения (I, 5), после преобразования находим

$$(\partial S / \partial V)_T = (\partial P / \partial T)_V \quad (IV, 18)$$

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

$$(\partial S / \partial P)_T = -(\partial V / \partial T)_P \quad (IV, 19)$$

Наконец, из уравнений (III, 9), (III, 10) и (IV, 6) находим зависимости энтропии от температуры

$$(\partial S / \partial T)_V = C_V / T \quad (IV, 20)$$

и

$$(\partial S / \partial T)_P = C_P / T \quad (IV, 21)$$

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

$$T dS = C dT \quad (IV, 22)$$

Пользуясь найденными зависимостями, можно вывести ряд общих уравнений, связывающих различные термодинамические параметры.

В заключение приведем еще два уравнения:

$$(\partial H / \partial P)_T = -T (\partial V / \partial T)_P + V \quad (IV, 23)$$

$$(\partial C_P / \partial P)_T = -T (\partial^2 V / \partial T^2)_P \quad (IV, 24)$$

Первое из них получается дифференцированием уравнения (IV, 17) с последующим использованием (IV, 19), а второе — дифференцированием (IV, 21) с последующим использованием того же уравнения.

**Пример 8.** Найти  $\Delta S$  для процесса кристаллизации бензола при 1)  $t = 5$  и 2)  $t = -5$ , если  $(\Delta H_{пл})_{278} = 2370$ ,  $(C_P)_{C_6H_6}^* = 30,3$  и  $(C_P)_{C_6H_6}^k = 29,3$ .

*Решение.* 1. Так как процесс обратим, применяя уравнение (IV, 8), найдем

$$\Delta S_{C_6H_6} = (S_{C_6H_6}^k)_{278} - (S_{C_6H_6}^*)_{278} = -\Delta H_{пл} / T_{пл} = -2370 : 278,2 = -8,52$$

т. е. энтропия кристаллического бензола меньше энтропии жидкого бензола на 8,52 э. е. \*. Указывать на невозможность данного процесса на том основании,

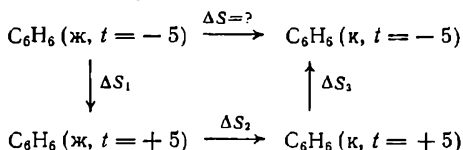
\* Энтропийных единиц, т. е. кал/(моль·К).

что здесь  $\Delta S < 0$ , неправильно, поскольку система не является изолированной.

Если же изолировать систему, включив в нее тепловой источник, тогда  $\Delta S = \Delta S_{C_6H_6} + \Delta S_{\text{тепл. ист}} = -8,52 + (2370 : 278,2) = 0$ , чего и следовало ожидать, так как процесс обратим.

2. Ввиду того что между переохлажденным жидким бензолом и кристаллическим бензолом термодинамического равновесия нет, второй процесс необратим, т. е. вести расчет по (IV, 8) здесь нельзя: в данном случае  $\Delta S > (-2360^* : 268,2)$ . Для вычисления  $\Delta S$  следует мысленно провести процесс обратимо, т. е. бесконечно медленно (при  $P = \text{const}$ ) и так, чтобы в каждый момент температура рабочего тела (бензола) 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 кристаллизацию бензола (этот процесс при  $t = +5$  обратим) и, наконец, обратимо охладим образовавшийся кристаллический бензол до  $t = -5$ . Очевидно, суммарное изменение энтропии на всех трех стадиях даст искомую величину.

Изложенное выше можно представить в виде схемы:



На основании (IV, 21) и данных, приведенных в условии настоящего примера, имеем:

$$\Delta S_1 = \int_{268,2}^{278,2} 30,3 \frac{dT}{T} = 1,11$$

$$\Delta S_2 = -8,52 \text{ (см. решение предыдущего вопроса)}$$

$$\Delta S_3 = \int_{278,2}^{268,2} 29,3 \frac{dT}{T} = -1,07$$

$$\text{Следовательно, } \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -8,48.$$

Для того чтобы сделать вывод о возможности протекания этого процесса, следует изолировать систему, тогда  $\Delta S = -8,48 + (2360 : 268,2) = 0,31$ , т. е.  $\Delta S > 0$ , чего и следовало ожидать, так как рассматриваемый процесс необратим.

**Пример 9.** Найти изменение энтропии в процессе  $Ag + \frac{1}{2}Cl_2(g) = AgCl$ , если  $P = 1$  и  $t = 25$ .

**Решение.** Из табл. I (с. 45) находим  $\Delta H_{298} = -30730$ . Так как рассматриваемый процесс необратим,  $\Delta S > -30730 : 298,2$ . 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  $A'_{\text{макс}} = nE\mathcal{E}$ , а тепловой эффект  $Q$  в соответствии с (IV, 8) будет равен  $T\Delta S$ . Очевидно

$$\Delta U = Q - A'_{\text{макс}} = Q - (P\Delta V + A'_{\text{макс}})$$

\* Эту величину легко оценить с помощью уравнения (III, 34).

или

$$Q = \Delta H + A'_{\text{макс}} = \Delta H + nE\mathfrak{F}$$

Подставляя в последнее уравнение значения  $\Delta H_{298}$  (изменение энтальпии не зависит от пути процесса, поэтому оно будет одинаковым как в необратимом, так и в обратимом процессе),  $n = 1$ ,  $E_{298} = 1,1362 \text{ В}$  и  $\mathfrak{F} = 23\,062$  (число Фарадея в пересчете на калории), получим  $Q = 30\,730 + 1 \cdot 1,1362 \cdot 23\,062 = -4526$ .

Следовательно,  $\Delta S = -4526 : 298,2 = -15,18$ .

Изменение энтропии изолированной системы в целом (т. е. реагирующая система плюс термостат) при фактическом процессе будет равно  $\Delta S = -15,18 + + 30\,720 : 298,2 = 87,84$ , что подтверждает необратимость процесса.

*Примечание.* См. также примеры 5 и 7 гл. VI (с. 131, 132).

### § 3. ОБОСНОВАНИЕ ВТОРОГО НАЧАЛА

#### 1. 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 ее определением (отношение числа случаев, благоприятствующих данному событию, к общему числу равно возможных случаев) колеблется в пределах от нуля до единицы, термодинамическая вероятность всегда больше единицы и обычно 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.

#### 2. Фазовое пространство

Состояние каждой молекулы определяется тремя составляющими положения (три оси пространственных координат  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) и тремя составляющими движения (три оси отсчета скорости движения или импульсов, т. е. произведения массы на вектор скорости  $mv_x$ ,  $mv_y$ ,  $mv_z$ ). Таким образом, оно 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  $dx \cdot dy \cdot dz \cdot d(mv_x) \cdot d(mv_y) \cdot d(mv_z)$ . 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 наличного 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

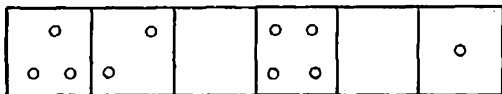
$$\omega = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots} \quad (\text{IV, 25})$$

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. 24, на



**Рис. 24.** Схематическое изображение фазового распределения.

К примеру 10.

котором каждый прямоугольник отвечает фазовой ячейке, а каждый кружок — молекуле.

*Решение.* В соответствии с (IV, 25)

$$\omega = \frac{10!}{3! 2! 4! 1!} = 12\,600$$

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.

### 3. 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; увеличение  $w$  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  $w$ , 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  $\Delta S$  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  $\omega_{1+2}$  — 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

$$w_{1+2} = w_1 w_2$$

Но так как  $S = \varphi(w)$ , то из сопоставления двух последних уравнений следует, что  $S = \text{const} \ln w$ \*\* . Коэффициент пропорциональности в этом уравнении равен постоянной Больцмана  $k = R/N_A$  [ $N_A$  — число Авогадро (см. гл. VI, пример б)], поэтому

$$S = k \ln w \quad (IV, 26)$$

Это уравнение Больцмана (1887 г.). К нему мы вернемся в гл. XIII (с. 425)\*\*\*.

Понятие об энтропии, представляющее в плане обычной трактовки второго начала термодинамики большую трудность для изучающего, более ясно при его статистическом толковании; истинный смысл второго начала раскрывается именно в его статических формулировках. Целесообразность применения статистического метода очевидна, так как энтропия связана с теплотой и температурой, которые своему существованию обязаны корпускулярному строению материи. Статистическое обоснование второго начала было дано в работах Больцмана, Н. Н. Пирогова, Смолуховского и др.

Статистическая природа второго начала позволяет заключить, что увеличение энтропии отражает лишь наиболее вероят-

\* 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 ( $1/10 \cdot 1/10$ ), при условии, что извлечение любого шара равновероятно.

\*\* Справедливость этого соотношения может быть подтверждена следующим образом. Так как  $w_{1+2} = w_1 \cdot w_2$ , то

$$\varphi(w_1) + \varphi(w_2) = \varphi(w_1 \cdot w_2)$$

Возьмем частные производные от последнего выражения по  $w_1$  и  $w_2$ ; тогда получим соответственно

$$\varphi'(w_1) = \varphi'(w_1 \cdot w_2) w_2 \quad \text{и} \quad \varphi'(w_2) = \varphi'(w_1 \cdot w_2) w_1$$

Деление первого из этих уравнений на второе дает

$$\frac{\varphi'(w_1)}{\varphi'(w_2)} = \frac{w_2}{w_1} \quad \text{или} \quad \varphi'(w_1) w_1 = \varphi'(w_2) w_2$$

или, наконец, в общем виде

$$w \varphi'(w) = \text{const}$$

Интегрируя последнее уравнение, получаем

$$\varphi(w) = \text{const} \ln w$$

\*\*\* Зная абсолютные значения энтропий (см. гл. XIII), можно оценить и масштаб значений  $w$  для обычных по размерам систем. Так, для водорода в соответствии с уравнением (IV, 26) и табл. 23 (с. 433) получаем

$$\lg w = 31,195 - 6,023 \cdot 10^{23} / 1,987 \cdot 2,303 \approx 10^{25}, \quad \text{т. е.} \quad w \approx 10^{10^{25}}$$

ные 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 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.

#### 4. Флуктуации

При большом числе частиц всегда происходят отклонения их количества (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 постоянно изменяется. Поэтому все статистические величины, такие, как 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, по подсчетам Смолуховского, если время самопроизвольного уплотнения воздуха на 1% для объема радиусом 1 см равно  $10^{10^{14}}$  с, то для  $r = 10^{-5}$  см оно составляет всего 1 с.

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 изменяется 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.

Однако 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 следовательно 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 «микромашина» 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.

## 5. Несостоятельность „теории тепловой смерти“ вселенной

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.

Применение к вселенной термодинамических понятий, которыми оперируют в принципе возрастания энтропии, неосновательно. Эк-

страполяция второго начала на вселенную основана на ложной гипотезе о конечности вселенной. 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 промежутки 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».\*

Считать, что энтропия вселенной 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», отрицающая 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 ее частях. 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, открывшая внутриядерные превращения,

---

\* В. И. Ленин, Соч. Изд. 5-е. Т. 41. Ст. с. 46.

превращения частиц поля в частицы вещества, энергии излучения в энергию электрических зарядов, образование из рассеянной межзвездной материи звезд и звездных ассоциаций, подтверждает существование во вселенной процессов, приводящих к уменьшению энтропии.

Антинаучность теории тепловой смерти вселенной следует и из релятивистской термодинамики (термодинамики, связанной с общей теорией относительности): для достаточно больших систем (не обязательно бесконечно больших!), находящихся в нестационарном гравитационном поле, возрастание энтропии не приводит к наступлению равновесия, поскольку энтропия растет, но не стремится к какому-либо максимуму (см., например, [A24]).

# Термодинамические и химический потенциалы и общие условия равновесия

## § 1. Термодинамические потенциалы

В общем случае уравнение (IV, 16), объединяющее первое и второе начала термодинамики, можно записать в виде

$$T dS = dU + \delta A'_{\text{макс}} \quad \text{или} \quad -(P dV + \delta A'_{\text{макс}}) = dU - T dS \quad (V, 1)$$

откуда

$$\delta A'_{\text{макс}} = -dU + T dS - P dV \quad (V, 2)$$

где  $\delta A'_{\text{макс}}$  — максимальная полезная работа\*;  $PdV$  — работа, затраченная на расширение (сжатие) и необходимая для поддержания в данное мгновение в системе давления  $P$ .

Из (V, 2) вытекает наличие *характеристических\*\* функций состояния системы, убывь 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 термодинамических 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 (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.

\* См. примечание на с. 34.

\*\* Объяснение этого термина см, с. 110.

Из (V, 3) и (V, 4) вовсе не следует, что величины  $\Delta U$  и  $\Delta H$ , 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 *энергией Гельмгольца* или *изохорно-изотермическим* (сокращенно *изохорным*) *потенциалом*. Эта функция была введена Гельмгольцем (1882 г.) и обозначается  $F$ . Из выражения

$$F = U - TS \quad (\text{V, 5})$$

вытекает равенство, поясняющее смысл этой функции: при  $V, T = \text{const}$

$$\delta A'_{\text{макс}} = -dF \quad \text{или} \quad -\Delta F = A'_{\text{макс}} \quad (\text{V, 6})$$

Очевидно, что

$$\begin{aligned} \Delta F_{V, T} &= \Delta U_{V, T} - (T \Delta S)_{V, T} \quad \text{или} \\ -\Delta U_{V, T} &= (A'_{\text{макс}})_{V, T} - (Q_{\text{мин}})_{V, T} \end{aligned} \quad (\text{V, 7})$$

где  $\Delta U_{V, T}$  — тепловой эффект изохорного процесса, т. е. теплота необратимого изохорно-изотермического процесса;  $(T \Delta S)_{V, T} = (Q_{\text{мин}})_{V, T}$  — теплота обратимого изохорно-изотермического процесса.

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 (V, 5) и (V, 1) изменение изохорного потенциала в общем случае выражается уравнением

$$dF = -\delta A'_{\text{макс}} - S dT = -(P dV + \delta A'_{\text{макс}}) - S dT \quad (\text{V, 8})$$

из которого при  $T, V = \text{const}$  вытекает (V, 6).

С помощью уравнения (V, 8) можно найти зависимость энергии Гельмгольца от температуры и объема. Так, при отсутствии механической работы  $\delta A'_{\text{макс}}$

$$(\partial F / \partial T)_V = -S \quad (\text{V, 9})$$

и

$$(\partial F / \partial V)_T = -P \quad (\text{V, 10})$$

Комбинируя (V, 5) с (V, 9) и записав полученное соотношение для двух состояний системы, после почленного вычитания найдем, что

$$\Delta F_{V, T} = \Delta U_{V, T} + T (\partial \Delta F / \partial T)_V \quad (\text{V, 11})$$

Легко увидеть, что это уравнение является видоизмененной записью (V, 7).

Если перейти от условия  $V, T = \text{const}$  к условию  $T = \text{const}$ , то из (V, 1) следует, что

$$(A_{\text{макс}})_T = -\Delta(U - TS) \quad \text{или} \\ -\Delta F_T = (A_{\text{макс}})_T \quad (\text{V}, 12)$$

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

$$-\Delta F_T = \int_1^2 P dV + nE\mathfrak{F} \quad (\text{V}, 13)$$

где  $E$  — э. д. с. обратимого гальванического элемента;  $n$  — валентность;  $\mathfrak{F}$  — число Фарадея.

Из (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»<sup>\*</sup>.) Другая же часть, «связанная энергия»  $TS$ , является изотермически бесполезной.

Записав (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  $dU_{\text{св}} = TdS + SdT$ , а при обратимом изотермическом процессе  $TdS = \delta Q$  и  $SdT = 0$ , т. е.  $\Delta U_{\text{св}} = T\Delta S = Q_{\text{обр}}$ . Поэтому выражению (V, 13) можно придать следующий вид:

$$-\Delta U_T = (A_{\text{макс}})_T - (Q_{\text{мин}})_T \quad (\text{V}, 15)$$

Это уравнение аналогично (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 теплоту, поступившую 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) остается (при одних и тех же начальном и конечном состояниях) неизменной. Поэтому в необратимом изотермическом процессе

$$-\Delta F > A_T$$

<sup>\*</sup> Этот термин, ранее широко применявшийся, а теперь практически оставленный, не безупречен. Так, из (V, 5) следует, что повышение температуры приводит к уменьшению «свободной энергии», в то время как «работоспособность» системы с повышением температуры должна была бы увеличиваться.



Таким образом, величина  $A$  колеблется в пределах, определяемых неравенством

$$\int_1^2 P dV \leq A \leq -\Delta F_T$$

Для неизотермических процессов величина  $\Delta F$  не является мерой работы.

Для необратимого процесса  $A < A_{\text{макс}}$  и  $Q > Q_{\text{мин}}$ , поэтому (V, 15) примет вид:

$$-\Delta U = (A_{\text{мин}})_T - (Q_{\text{макс}})_T \quad (\text{V}, 16)$$

Аналогом (V, 11) для изотермического процесса будет уравнение

$$\Delta F_T = \Delta U_T + T(\partial \Delta F / \partial T)_{\Delta V} \quad (\text{V}, 17)$$

В этом уравнении поставлен индекс « $\Delta V$ », 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  $\Delta V$  должны быть постоянными). Действительно, например, для идеального газа

$$(\partial \Delta F / \partial T)_{\Delta V} = -R \ln V_2 / V_1$$

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. Эта функция была введена Гиббсом (1875 г.) и получила название *энергии Гиббса*, обозначается  $G$ . Следовательно

$$G = U - TS + PV = H - TS = F + PV \quad (\text{V}, 19)$$

Сопоставление уравнений (V, 19) и (V, 5) позволяет обнаружить аналогию между функциями  $G$  и  $F$  и показать, что часто изменение  $G$  мало отличается от изменения  $F$  (особенно для процессов в конденсированных системах, т. е. с участием только твердых и жидких веществ).

Из (V, 18) и (V, 19) вытекает, что при  $P, T = \text{const}$

$$\delta A'_{\text{макс}} = -dG \quad \text{и} \quad -\Delta G = A'_{\text{макс}} \quad (\text{V}, 20)$$

т. е. функция  $G$  является *изобарно-изотермическим* потенциалом; часто используется и сокращенный термин «изобарный потенциал».

В частности, для реакций в гальваническом элементе

$$-\Delta G = nE\mathcal{E} \quad (\text{V}, 21)$$

По общему признаку (постоянство  $T$ ) функции  $F$  и  $G$  можно назвать изотермическими потенциалами.

Из (V, 19) следует соотношение, аналогичное (V, 7):

$$\Delta G_{P, T} = \Delta H_{P, T} - (T \Delta S)_{P, T} \quad \text{или} \quad -\Delta H_{P, T} = (A'_{\text{макс}})_{P, T} - (Q_{\text{мин}})_{P, T} \quad (\text{V}, 22)$$

где  $\Delta H_{P, T}$  — тепловой эффект необратимого изобарно-изотермического процесса;  $(T \Delta S)_{P, T} = (Q_{\text{мин}})_{P, T}$  — 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 (V, 1) и (V, 19) изменение энергии Гиббса в общем случае выражается уравнением

$$\Delta G = -S \Delta T + V \Delta P - \delta A'_{\text{макс}} \quad (\text{V, 23})$$

из которого при  $P, T = \text{const}$  вытекает (V, 20). С помощью (V, 23) можно найти зависимость энергии Гиббса от температуры и давления. Так, при отсутствии немеханической работы  $\delta A'_{\text{макс}}$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (\text{V, 24})$$

и

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (\text{V, 25})$$

Сочетая уравнения (V, 19) и (V, 24) и записав полученное соотношение для двух состояний системы, после почленного вычитания найдем, что

$$\Delta G_{P,T} = \Delta H_{P,T} + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \quad (\text{V, 26})$$

Легко увидеть, что это уравнение является видоизмененной записью (V, 22).

Уравнения, связывающие функции  $F$  и  $G$  с их температурными производными, называются *уравнениями Гиббса — Гельмгольца*. Более важными являются уравнения (V, 11) и (V, 26), связывающие величины  $\Delta F$  и  $\Delta G$  с их температурными производными; они обычно носят то же название, хотя представляют лишь частный случай уравнения Гиббса — Гельмгольца.

### 1. Изменение термодинамического потенциала как критерий равновесия и самопроизвольности процессов

Так как изменения  $U, H, F$  и  $G$  не зависят от пути процесса, а работа при необратимом процессе будет меньше, чем при 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  $\Pi$  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:

$$\Delta\Pi_{A, B} < 0 \quad (V, 30)$$

т. е. при любом самопроизвольном процессе термодинамический потенциал уменьшается. Этот вывод следует из смысла потенциала; он справедлив и в тех случаях, когда  $A' \neq 0$ . Так, химическое взаимодействие протекает до тех пор, пока производится полезная работа (например, при переходе химической 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 неравенство (V, 30), то критерием равновесия в системе служит равенство

$$d\Pi_{A, B} = 0 \quad \text{или} \quad \Delta\Pi_{A, B} = 0 \quad (V, 31)$$

Таким образом, все мыслимые процессы охватываются соотношением

$$d\Pi_{A, B} \leq 0 \quad (V, 32)$$

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 направленности процесса, введенным в науку; к представлению о величинах  $F$  и  $G$  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  $G$  падают.

Таким образом, с позиции взаимозаменяемости все критерии равновесия равноценны. Однако это справедливо с теоретической точки зрения; с практической — дело обстоит несколько иначе.

Расчет процесса с помощью функции  $S$  зачастую громоздок, так как требует изоляции системы, т. е. знания изменения энтропии всех тел, участвующих в процессе (напомним, что теорема о неизменности энтропии в обратимом процессе и о ее возрастании в необратимом процессе относится к изолированным системам, а протекание химических реакций всегда связано с тепловым эффектом). Это не только значительно усложняет вычисления, но часто

делает их практически невозможными из-за необходимости учесть изменение энтропии теплового источника (тепловых источников). Поэтому энтропию как критерий равновесия в расчетах химических процессов обычно не применяют, предпочитая пользоваться термодинамическими потенциалами.

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 здесь 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 (как правило,  $P = 1$ ). Изоляция же системы в случае применения функции  $G$  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 энергии Гиббса будет одним и тем же. 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  $G$ .

## 2. Различные термодинамические соотношения

Количество зависимостей, связывающих различные величины и параметры, очень велико. Мы рассмотрели только некоторые из них ( $P, V, T, U, H, S, F, G$  и др.).

Для того чтобы найти другие зависимости, можно пойти различными путями, в частности воспользоваться таблицей первых производных (табл. 6), составленной Н. П. Суворовым (1951 г.). Нужно иметь в виду, что следующие обозначения являются общепринятыми.

Таблица 6. Соотношения между

	$P = \text{const}$	$T = \text{const}$	$V = \text{const}$	$S = \text{const}$
$(\partial P)$	—	—1	$-\alpha V$	$-C_p/T$
$(\partial T)$	1	—	$-\beta V$	$-\alpha V$
$(\partial V)$	$\alpha V$	$\beta V$	—	$C_v \beta V/T$
$(\partial S)$	$C_p/T$	$\alpha V$	$-C_v \beta V/T$	—
$(\partial Q)$	$C_p$	$\alpha T V$	$-C_v \beta V$	0
$(\partial A)$	$\alpha P V$	$\beta P V$	0	$C_v \beta P V/T$
$(\partial U)$	$C_p - \alpha P V$	$(\alpha T - \beta P) V$	$-C_v \beta V$	$-C_v \beta P V/T$
$(\partial H)$	$C_p$	$(\alpha T - 1) V$	$-(C_v \beta + \alpha V) V$	$-C_p V/T$
$(\partial F)$	$-(S + \alpha P V)$	$-\beta P V$	$\beta S V$	$(\alpha T S - C_v \beta P) V/T$
$(\partial G)$	$-S$	$-V$	$(\beta S - \alpha V) V$	$(\alpha T S - C_p) V/T$

некоторые величины

$U = \text{const}$	$H = \text{const}$	$F = \text{const}$	$G = \text{const}$
$\alpha PV - C_p$	$-C_p$	$S + \alpha PV$	$S$
$(\beta P - \alpha T) V$	$(1 - \alpha T) V$	$\beta PV$	$V$
$C_v \beta V$	$(C_v \beta + \alpha V) V$	$-\beta S V$	$(\alpha V - \beta S) V$
$C_v \beta PV / T$	$C_p V / T$	$(C_v \beta P - \alpha T S) V / T$	$(C_p - \alpha T S) V / T$
$C_v \beta PV$	$C_p V$	$(C_v \beta P - \alpha T S) V$	$(C_p - \alpha T S) V$
$C_v \beta PV$	$(C_v \beta + \alpha V) PV$	$-\beta S P V$	$(\alpha V - \beta S) P V$
-	$(C_p - \alpha PV) V - C_v \beta PV$	$(\beta S P - \alpha T S + C_v \beta P) V$	$V(C_p - \alpha PV) - (\alpha T V - \beta P V) S$
$C_v \beta PV - (C_p - \alpha PV) V$	-	$(S + \alpha PV) \times (V - \alpha T V) + C_p \beta PV$	$(C_p + S - \alpha T S) V$
$(-C_v \beta P + \alpha T S - \beta S P) V$	$(S + \alpha PV) \times (\alpha T V - V) - C_p \beta PV$	-	$S V (\beta P - 1) - \alpha P V^2$
$V(\alpha PV - C_p) + (\alpha T V - \beta P V) S$	$(\alpha T S - C_p - S) V$	$S V (1 - \beta P) + \alpha P V^2$	-

а) Термические коэффициенты, т. е. величины, характеризующие изменение какого-либо термического параметра в зависимости от изменения другого термического параметра в данном термодинамическом процессе:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \text{ — изобарный коэффициент расширения}$$

$$\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \text{ — изотермический коэффициент сжатия}$$

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

б) Калорические коэффициенты:

$$l = (\delta Q / \partial V)_T \text{ — теплота изотермического расширения}$$

$$h = (\delta Q / \partial P)_T \text{ — теплота изотермического сжатия}$$

$$k = (\delta Q / \partial V)_P \text{ — теплота изобарного расширения}$$

$$m = (\delta Q / \partial P)_V \text{ — теплота изохорного сжатия}$$

Чтобы найти значение  $(\partial x / \partial y)_z$ , нужно в столбце  $z = \text{const}$  взять выражение в строке  $\partial x$  и разделить на выражение в строке  $\partial y$ .

Вторые производные можно получить дифференцированием первых; следует только иметь в виду, что поскольку  $A$  и  $Q$  не являются свойствами системы

$$\partial^2 A / \partial y \partial z \neq \partial^2 A / \partial z \partial y \quad \text{и} \quad \partial^2 Q / \partial y \partial z \neq \partial^2 Q / \partial z \partial y$$

## § 2. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

*Характеристической функцией называется функция состояния, посредством которой (и частных производных разных порядков ее по соответствующим ей переменным) могут быть наиболее просто и притом в явном виде выражены все термодинамические свойства системы.*

Наиболее широко применяемыми характеристическими функциями являются термодинамические потенциалы и энтропия. Характеристической функцией является и функция Планка ( $-G/T$ ), которая не является термодинамическим потенциалом.

Из определения характеристических функций видна необходимость правильного выбора соответствующих переменных. 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  $H - P - S$  дает любую термодинамическую функцию: так, дифференцирование уравнения (IV, 17) по  $S$  и  $P$  дает соответственно  $T$  и  $V$ ; подстановка величин  $T$  и  $V$  в уравнения (II, 10), (V, 5) и (V, 19) дает соответственно  $U$ ,  $F$  и  $G$  и т. д. То же можно сказать, например, о сочетании  $U - V - S$  (см. с. 112, 113), 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  $G$  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 потребуется интегрирование, следовательно, появятся неизвестные функции. В самом деле, так как  $T = (\partial U / \partial S)_V$ , то

$$U = \varphi [V, (\partial U / \partial S)_V] \quad \text{или} \quad (\partial S / \partial U)_V = \varphi(V, T)$$

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 уравнений (IV, 18) и (IV, 19) пришлось идти обходным путем. В соответствии с (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  $G$  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\*.

**Пример 1.** Показать, что  $F$  является характеристической функцией при переменных  $V$  и  $T$ .

**Решение.**  $S$  и  $P$  определяются из (V, 8) [см. уравнения (V, 9) и (V, 10)]. Из него же в сочетании с (V, 5) получаем (индекс  $\delta A_{\text{макс}} = 0$  везде опущен)

$$U = F - T (\partial F / \partial T)_V$$

Комбинация (II, 10) с уравнениями (V, 8) и (V, 5) дает

$$H = F - T (\partial F / \partial T)_V - V (\partial F / \partial V)_T$$

Из (V, 19) и (V, 10) имеем

$$G = F - V (\partial F / \partial V)_T$$

Сочетая (V, 5) и (V, 9) и дифференцируя полученное уравнение по  $T$  в соответствии с уравнением (III, 9), получаем

$$C_V = -T (\partial^2 F / \partial T^2)_V$$

\* Из уравнений (IV, 16) и (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

$$\frac{P}{T} = \int \frac{(\partial U / \partial V)_T}{T^2} dV + \varphi(V)$$

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.



Преобразовав (III, 11) с помощью уравнений (IV, 16), (IV, 18) и (I, 8) найдем

$$C_P = C_V - T \frac{\partial P / \partial T \Big|_V^2}{(\partial P / \partial V)_T}$$

Воспользовавшись уравнением (V, 10) и найденным значением  $C_V$ , получим

$$C_P = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V - T \frac{(\partial^2 F / \partial T \partial V)^2}{(\partial^2 F / \partial V^2)_T}$$

### Метод графического изображения термодинамических свойств

В соответствии с выражением (IV, 16), являющимся дифференциальным уравнением поверхности  $\varphi(U, V, S) = 0$ , можно построить термодинамическую поверхность в системе координат  $U - V - S$  (Гпббс).

Рассмотрим свойства этой термодинамической поверхности, для чего возьмем на ней некоторую точку  $A$  (рис. 25). 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 (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.  $\text{tg} \angle Afg = T$  и  $\text{tg} \angle beh = P$ . 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 равенств  $Am = \text{tg} \angle Adm \cdot md = \text{tg} \angle Afg \cdot gi = TS$  и  $bl = \text{tg} \angle bAl \cdot$

$$H = U + PV = Ag + bl = hl + bl = bh$$

$$F = U - TS = Ag - Am = mg = di$$

и

$$G = H - TS = bh - Am = ko - kc = co$$

Таким образом, термодинамические потенциалы  $H$ ,  $G$ ,  $F$  и  $U$  в системе координат  $U - V - S$  изображаются перпендикулярами, опущенными на координат-

ную плоскость  $SoV$  из соответствующих углов касательной плоскости, ограниченной с двух сторон плоскостями  $SoU$  и  $UoV$  и с двух других сторон координатными плоскостями, проведенными через точку  $A$  в направлении, параллельном этим координатным плоскостям.

Весь приведенный выше анализ будет справедлив и в отношении любой фигуративной точки на поверхности; значит, с помощью геометрического метода исследования можно изучить различные процессы.

Преимущество рассмотренной термодинамической поверхности перед наиболее распространенной ( $P-V-T$ ) 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 соотношение между  $P$ ,  $V$  и  $T$  вполне определяется соотношением между  $V$ ,  $U$  и  $S$  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  $G-P-T$  — 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 их чаще всего применяют. 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 термодинамике, в которой сочетание  $G-P-T$ , 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. 25 через начало координат провести плоскость, соответствующую давлению и температуре состояния, изображенного точкой  $A$ , 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  $Abcd$ ; рассматриваемый отрезок будет отвечать значению энергии Гиббса, соответствующей данному состоянию. Поэтому при условии  $P, T = \text{const}$  он может либо уменьшаться, либо оставаться постоянным.

**Пример 3.** Каким образом можно определить характер (выпуклость, вогнутость) термодинамической поверхности  $U-V-S$ ? Устойчивому или неустойчивому состоянию отвечает точка  $A$  на рис 25?

**Решение.** В соответствии с уравнениями (IV, 16) и (IV, 20),  $(\partial^2 U / \partial S^2)_V = T/C_V > 0$ . Для устойчивых состояний величина  $(\partial^2 U / \partial V^2)_S$ , равная по (IV, 16) —  $(\partial P / \partial V)_S$ , 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. 25 отвечает устойчивому состоянию системы.

**Пример 4.** Показать, что преобразование поверхности над плоскостью  $V-S$  к поверхности над плоскостями  $T-V$ ,  $T-P$  и  $P-S$  приводит соответственно к функциям  $F$ ,  $G$  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 (IV, 16) должно перейти в уравнение  $\varphi(T, V) = XdT - PdV$ . Очевидно,  $X = -S$ , так как только эта величина делает  $d\varphi(T, V)$  полным дифференциалом (при сочетании последнего уравнения с (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 (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  $G$  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 (IV, 16) и (IV, 17), отвечало предположению, что рассматриваемая система содержит одно вещество или что она состоит из нескольких веществ, но обмена ими не происходит, или же, наконец, количество прореагировавших веществ ничтожно по сравнению с исходным 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.

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 индексом  $n_j$  условие постоянства  $r_1, n_2, n_3, \dots$ , т. е. чисел молей всех веществ, кроме вещества  $i$ , и индексом  $N$  состав (т. е. число молей всех веществ), получим

$$\begin{aligned} dU &= (\partial U / \partial S)_{V, n_1, n_2, n_3, \dots} dS + (\partial U / \partial V)_{S, n_1, n_2, n_3, \dots} dV + \\ &+ (\partial U / \partial n_1)_{V, S, n_2, n_3, \dots} dn_1 + (\partial U / \partial n_2)_{V, S, n_1, n_3, \dots} dn_2 + \dots = \\ &= (\partial U / \partial S)_{V, N} dS + (\partial U / \partial V)_{S, N} dV + \sum (\partial U / \partial n_i)_{V, S, n_j} dn_i \quad (V, 33) \end{aligned}$$

Если состав системы не изменяется, то последний член этого выражения равен нулю и оно превращается в (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 по-*

тенциала ( $\mu_i$ ). Величина эта была введена Гиббсом (1875 г.); им она отнесена к единице массы.

Чтобы выяснить смысл 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  $\int dl$ , т. е. произведением силы на приращение пути; электрическая —  $\int Edq$ , т. е. произведением э. д. с. на количество переносимого электричества; магнитная —  $\int Bdl$ , 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 —  $(V^2/2) dm$  и т. д.; наконец, химическая —  $\mu dn$  \*. 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  $P$ ,  $\sigma$ ,  $\mu$  и т. д. в соответствующих видах энергии), а величина пройденного пути, т. е. соответственно изменения  $V$ ,  $\omega$ ,  $n$  и т. д., показывают, в какой степени проявляется действие силы.

Тогда (IV, 16) в общем виде можно записать следующим образом:

$$dU = T dS - (X dx + Y dy + \dots) \quad (V, 34)$$

где  $X, Y, \dots$  — факторы интенсивности;  $x, y, \dots$  — соответствующие им факторы емкости.

Если допустить, что  $dx = dy = \dots = 0$ , т. е. система не подвержена действию никаких внешних сил, то (V, 34) примет вид  $dU = TdS$ .

Таким образом, факторы интенсивности являются потенциалами ( $T$  — потенциал «тепловой энергии»,  $\mu$  — 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

\* Распространяя подобные рассуждения на теплоту, т. е. считая температуру фактором емкости «тепловой энергии»  $TdS$ , можно было бы назвать энтропию фактором ее емкости. Такое толкование энтропии 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  $\Delta\omega = \int_1^2 \delta A/\sigma$ ), так и изменение энтропии  $\Delta S$  легко вычислить на основа-

нии непосредственно измеренных значений  $Q$  и  $T$  (по уравнению  $\Delta S = \int_1^2 \delta Q/T$ ).

за счет изменения соответствующих факторов емкости. Так, давление выравнивается за счет изменения объема, температура — за счет изменения энтропии и т. д.

Подобно тому, как температура является движущей силой при теплопередаче, так и химический потенциал является движущей силой при переходе массы. Он приводит к установлению химического равновесия (и фазового, если передача массы происходит в гетерогенной системе, т. е. между фазами). 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. с. 120). Таким образом, химической переменной является количество вещества. Избыток вещества как бы компенсирует меньшую силу его химического сродства.

В отличие от других факторов интенсивности, непосредственно измерить химический потенциал нельзя, что делает это понятие не таким наглядным, как давление, температура, поверхностное натяжение и др.

Ниже приведены уравнения, выражающие бесконечно малое изменение  $U$ ,  $H$ ,  $F$  и  $G$  для фазы, масса и концентрация которой может изменяться в результате обмена с другими фазами.

Если считать, что на систему действует лишь внешнее давление, то при независимых переменных  $S$ ,  $V$  и  $n_1, n_2, n_3, \dots$ , получим уравнение

$$dU = T dS - P dV + \sum \mu_i dn_i \quad (V, 35)$$

тождественное (V, 33).

При независимых переменных  $S$ ,  $P$  и  $n_1, n_2, n_3, \dots$

$$dH = T dS + V dP + \sum \mu_i dn_i \quad (V, 36)$$

Применяя в качестве переменных  $T$ ,  $V$  и  $n_1, n_2, n_3, \dots$ , найдем

$$dF = -S dT - P dV + \sum \mu_i dn_i \quad (V, 37)$$

Наконец, при независимых переменных  $P$ ,  $T$  и  $n_1, n_2, n_3, \dots$  имеем

$$dG = -S dT + V dP + \sum \mu_i dn_i \quad (V, 38)$$

Взяв соответствующие частные производные, из уравнений (V, 35—38) можно получить определительные уравнения для различных термодинамических параметров. Из этих же уравнений следует также, что

$$\mu_i = (\partial U / \partial n_i)_{V, S, n_j} = (\partial H / \partial n_i)_{P, S, n_j} = (\partial F / \partial n_i)_{V, T, n_j} = (\partial G / \partial n_i)_{P, T, n_j} \quad (V, 39)$$

т. е. химический потенциал данного вещества равняется частной производной от любого термодинамического потенциала данной фазы по числу молей данного вещества при условии, что соответ-

ствующие термодинамические параметры и числа молей остальных веществ остаются постоянными. 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  $P, T = \text{const}$ , в дальнейшем изложении мы будем пользоваться исключительно величиной  $\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{P, T, n_j}$ , обозначая ее через  $G_i$ .

#### § 4. ОБЩИЕ УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ

В равновесной системе могут протекать только обратимые процессы, что дает четыре важнейших условия равновесия

$$\text{если } S, V = \text{const, то минимально } U \quad (\text{V, 40})$$

$$\text{„ } S, P = \text{const, „ „ } H \quad (\text{V, 41})$$

$$\text{„ } V, T = \text{const, „ „ } F \quad (\text{V, 42})$$

$$P, T = \text{const, „ „ } G \quad (\text{V, 43})$$

непосредственно вытекающих из уравнений (V, 35—38), причем каждое из них можно принять за основное.

Для отыскания условий равновесия (V, 31) нужно определить минимальное значение данной функции, причем в системе могут изменяться любые переменные, кроме фиксированных. Так, если принять в качестве критерия равновесия энергию Гиббса, то следует найти ее минимум, предполагая, что в системе изменяются не температура и давление, а другие параметры (например, концентрация) веществ. Тогда энергия Гиббса 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.

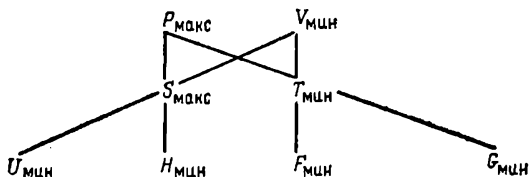
Остановимся коротко на условиях (V, 40) и (V, 41).

Первое из них известно в термодинамике под названием *постулата Гиббса («Энергия равновесной системы минимальна»)*. Очевидно, его обращение дает уже известный из второго начала критерий равновесия (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. Это условие не всегда рассматривается, чем нарушается связь между различными функциями.

\* Величина  $\mu_i$  в отличие от  $\Pi$  ( $\Pi = U, H, F, G$ ) точно отвечает понятию потенциала, так как по своему смыслу потенциал не зависит от количества вещества, в то время как  $U, H, F$  и  $G$  являются свойствами экстенсивными.

Эта связь нагляднее всего может быть представлена следующей схемой:



Индексы при параметрах показывают, какое экстремальное значение приобретает данный параметр в условиях равновесия, а линии соединяют параметры, которые должны быть выбраны в качестве независимых переменных. Таким образом, в дополнение к четырем рассмотренным условиям равновесия получаем еще восемь. Любое из двенадцати условий легко получить на основании первого и второго начал термодинамики; их взаимная эквивалентность следует из уравнения частных производных характеристических функций по соответствующим независимым переменным, а также непосредственно из уравнений (V, 35—38).

### 1. Устойчивое и неустойчивое равновесия

*Устойчивое (стабильное)* равновесие определяется абсолютным экстремумом соответствующих функций (абсолютным минимумом  $G$  при  $P, T = \text{const}$ , абсолютным максимумом  $S$  при  $U, V = \text{const}$  и т. д.). При таком равновесии всякое (совместимое с наложенными условиями) бесконечно малое воздействие вызывает только бесконечно малое изменение состояния системы, причем перемена знака воздействия вызывает перемену знака изменения системы. Система, будучи выведена из состояния равновесия, по прекращении воздействия стремится вновь восстановить прежнее состояние. Очевидно также, что, поскольку производимое на систему извне бесконечно малое воздействие вызывает в ней и бесконечно малое изменение, система смещается из одного равновесного состояния в другое, смежное с предыдущим. В соответствии с этим устойчивое равновесие называют также *незаторможенным* или *истинным*.

*Неустойчивым* (лабильным) равновесием называется такое состояние системы, при котором любое (совместимое с наложенными условиями) бесконечно малое воздействие вызывает конечное изменение состояния системы, т. е. необратимый процесс.

Термодинамически это равновесие определится следующими условиями:

$$а) dS_{V,U} = 0, \quad d^2S_{V,U} > 0; \quad б) dG_{P,T} = 0, \quad d^2G_{P,T} < 0 \text{ и т. д.}$$

т. е. соответственно минимальным из всех возможных значений энтропии, максимальным из всех возможных значений энергии Гиббса 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 состояния системы. В схематическом виде различные типы равновесия изображены на рис. 26.

Классическими примерами метастабильного состояния служат состояния пересыщенного пара, переохлажденной жидкости или пересыщенного раствора. Механической аналогией может служить шар, находящийся во впадине на вершине или на склоне горы.

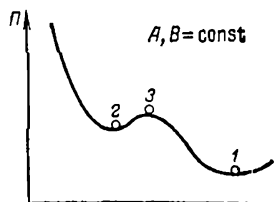


Рис. 26. Схема различных типов равновесия: 1 — стабильное; 2 — метастабильное; 3 — неустойчивое.

Возможность метастабильного состояния на первый взгляд кажется необъяснимой, так как процесс уменьшения  $G$  (при  $P, T = \text{const}$ ) 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 (капелек тумана) следует преодолеть торможение; необходима затрата работы на создание новой поверхности раздела двух фаз. Процесс стабилизации сначала всегда сопровождается ростом энергии Гиббса, 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  $G$ ; для этого необходимо, чтобы одновременно протекал процесс, убывший энергии Гиббса в котором компенсирует ее увеличение в первом процессе.

## 2. Равновесное сосуществование фаз. Правило фаз Гиббса

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 статистической точки зрения и пренебречь влиянием поверхностной энергии. Последнее означает, что поведение вещества в пограничном слое исключается из рассмотрения. Следует указать, что данное на с. 14 определение фазы в некоторых, правда весьма немногочисленных случаях оказывается недостаточным. Более строгим будет отнести указанное определение к *телесным комплексам*





Уравнение (V, 44) — сосуществующие фазы имеют одинаковую температуру — отвечает *термическому* равновесию; уравнение (V, 45) — равенство давлений во всех сосуществующих фазах — отвечает *механическому* равновесию. Наконец, уравнение (V, 46) — каждый компонент в сосуществующих фазах имеет одинаковый химический потенциал — отвечает *химическому* равновесию.

Справедливость этих уравнений можно доказать следующим путем.

Если бы в равновесной системе из фазы (') в фазу (") при неизменных объеме и составе фаз перешло  $\delta Q$  кал теплоты, то  $dS' + dS'' = 0$  или, вследствие обратимости процесса,  $-\delta Q/T' + \delta Q/T'' = 0$ , т. е.  $T' = T''$ . Распространяя эти рассуждения на все фазы, получим (V, 44).

Если соблюдается условие  $T = \text{const}$ , а фаза (') увеличивается за счет фазы (") на объем  $dV$ , причем общий объем и состав остаются неизменными, то на основании (V, 42)  $dF' + dF'' = 0$  или  $-P'dV + P''dV = 0$ , т. е.  $P' = P''$ . В применении ко всем фазам отсюда получаем условие равновесия (V, 45).

Наконец, если при условии  $P, T = \text{const}$  из фазы (') в фазу (") переходит  $dn_i$  молей компонента  $i$ , то в соответствии с (V, 43)

$$(\partial G' / \partial n_i)_{P, T, n_j} dn_i' + (\partial G'' / \partial n_i)_{P, T, n_j} dn_i'' = 0$$

или в общем случае  $\sum \mu_i dn_i = 0$ .

В силу очевидного равенства  $-dn_i' = dn_i''$  последнее условие можно записать

$$\mu_i' = \mu_i'' \quad (\bar{G}_i' = \bar{G}_i'')$$

Распространяя этот вывод на все компоненты и все фазы, получаем условие равновесия (V, 46) \*.

Таким образом, *равновесие характеризуется равенством температур и давлений во всех сосуществующих фазах системы и равенством химических потенциалов (парциальных мольных энергий Гиббса) 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.

Рассмотрим систему, состоящую из  $K$  компонентов, каждый из которых находится во всех  $\Phi$  фазах. Обозначим через  $n$  число параметров, одинаковых во всех фазах системы. Тогда общее число параметров, определяющих состояние системы, будет равно  $n$  плюс 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.

\* Уравнения (V, 46) являются абсолютно точными, если система не находится в гравитационном поле, а уравнения (V, 44) и (V, 45) — если к тому же поверхности раздела являются плоскими.

Число параметров фаз равновесной системы, 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.

$$f = K - \Phi + n \quad \text{или} \quad f = R - q - \Phi + n \quad (V, 47)$$

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 *инвариантные* ( $f = 0$ ), *моновариантные* ( $f = 1$ ), *дивариантные* ( $f = 2$ ) и т. д. В первых сохранение равновесия требует неизменности всех параметров; во вторых — неизменность всех, кроме одного, и т. д. Можно дать и иное определение числа степеней свободы; так, считать дивариантными те системы, состояние равновесия которых определяется, если даны значения двух каких-либо параметров.

При выводе правила фаз предполагалось, что все компоненты находятся во всех фазах. Но если это условие и не соблюдается, справедливость (V, 47) сохраняется, так как число параметров и число уравнений уменьшается на одно и то же значение.

Рассмотрим, например, систему, состоящую из соли и воды, с максимально возможным числом фаз. Пусть 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:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{к}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{раств}}, \quad \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{раств}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}} \quad \text{и} \quad \mu_{\text{соль}}^{\text{к}} = \mu_{\text{соль}}^{\text{раств}}$$

(равенство  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{к}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}}$  излишне, так как является следствием первых двух). Следовательно,  $f = 3 - 3 = 0$ , т. е. сосуществование четырех фаз в двухкомпонентной системе может иметь место при одних единственных значениях температуры, давления и концентрации раствора. Следовательно, система безвариантна. Этот результат можно получить и чисто формальным путем:  $K = 2$ ,  $\Phi = 4$ ,  $n = 2(P, T)$ , тогда по (V, 47)  $f = 0$ . Это означает, что достаточно изменить какой-либо параметр, чтобы равновесие нарушилось и по крайней мере одна из фаз исчезла.

Таким образом, при выводе (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 (V, 47) примет вид:

$$f = R - q - \Phi + 2 = K - \Phi + 2 \quad (V, 48)$$

а при постоянстве  $P$  (или  $T$ ) *условная вариантность* будет равна

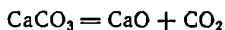
$$f_{\text{усл}} = R - q - \Phi + 1 = K - \Phi + 1 \quad (\text{V}, 49)$$

В заключение проиллюстрируем правило фаз на нескольких простых 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 газообразная. 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. создается возможность менять одновременно  $P$  и  $T$  независимо друг от друга.

3) Если в системе протекают химические реакции, то значение  $q$  равно числу независимых уравнений реакции. Так, в системе



$$q = 1 \text{ и } f = 3 - 1 - 3 + 2 = 1$$

Значит, равновесие при диссоциации  $\text{CaCO}_3$  определяется одним параметром, а именно, температурой. Иначе говоря, для каждой температуры существует единственное значение  $P_{\text{со}}$ .

4) Если химического взаимодействия нет, 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 (V, 47) превратится в уравнение  $f = 1 - \Phi + n$ , т. е. независимо от числа веществ система будет однокомпонентна. В качестве примера можно привести систему жидкость — пар с совпадающим составом фаз (см. гл. X).

5) Рассмотрим случай, когда имеют место оба ограничения. Так, система  $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$  при внешнем сходстве с предыдущей ( $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ ) отличается тождественным составом фаз: в кристаллической и газообразной фазах соотношение между  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$  равно 1 : 1. Поэтому  $f = 1 - 1 + 2 = 1$ .

Если бы в газообразной фазе был избыток  $\text{NH}_3$  или  $\text{HCl}$  (в результате предварительного введения в систему или частичного удаления из нее в процессе разложения одного из продуктов диссоциации), то состав фаз стал бы разным, а система — двухкомпонентной. Вследствие различной растворимости  $\text{HCl}$  и  $\text{NH}_3$  в жидком  $\text{NH}_4\text{Cl}$  такой же результат получится и при диссоциации расплавленного хлорида аммония (здесь различие в составе фаз

будет незначительным вследствие почти одинаковой растворимости обоих газов в  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

Таким образом, в первом случае давление диссоциации хлорида аммония определяется только температурой, во втором случае оно зависит, кроме того, от давления  $\text{HCl}$  и  $\text{NH}_3$  и от количества испарившегося  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Поэтому введение  $\text{NH}_3$  или  $\text{HCl}$  или же изменение соотношения  $[\text{NH}_3] : [\text{HCl}]$  при условии неизменности температуры должно вызвать некоторое изменение давления диссоциации  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Разумеется, если взять смесь  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$  при очень низкой температуре, оба ограничения отпадут и  $f = 3 - 3 + 2 = 2$ , т. е. создастся возможность несогласованного изменения (в определенных пределах) давления и температуры без каких-либо существенных изменений в системе.

### 3. Принцип смещения равновесия

В заключение настоящей главы сформулируем следующее положение.

*Если система находится в состоянии равновесия, то при действии на нее сил, вызывающих нарушения равновесия, система переходит в такое состояние, в котором эффект внешнего воздействия ослабляется.*

Это положение, называемое *принципом смещения равновесий* или *принципом Ле-Шателье* (1884 г.), отражает тот факт, что система, в которой наступило истинное равновесие, находится в самом естественном своем состоянии; энергия Гиббса (при  $P$ ,  $T = \text{const}$ ) в ней уже не может уменьшиться.

Внешнее воздействие в подавляющем большинстве случаев осуществляется 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 он уступает второму началу и вытекающим из него следствиям, которые позволяют указать не только характер, но и величину изменения. Однако он имеет то преимущество, что дает возможность сразу указать направление изменения без каких-либо дополнительных, иной раз весьма многочисленных, данных.

\* См., например, [A24] и [A47].

**Пример 5.** В какую сторону сместится равновесие в системе  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{г})$

1) с изменением температуры, 2) с изменением давления?

**Решение.** 1. Нагревание 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 мольный объем жидкости меньше мольного 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 (см. с. 383 сл.).

Таким образом, если правило фаз позволяет решить вопрос, сколькими параметрами определяется состояние равновесия, а конкретные условия задачи дают возможность выбрать эти параметры, 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 последней задачи в применении к различным конкретным случаям посвящена большая часть дальнейшего изложения.

## ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ ГОМОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

## § 1. ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

Идеальный газ характеризуется отсутствием межмолекулярных сил и исчезающе малым объемом молекул по сравнению с объемом, занимаемым газом. Состояние его 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 выпускиании 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  $A = 0$  на том основании, что расширяющийся газ не преодолевает какого-либо противодействия, так как вакуум будет лишь в первый момент после открытия вентиля на трубке, соединяющей оба сосуда.)

Таким образом, в соответствии с (II, 5)

$$\Delta U_T = 0 \quad \text{или} \quad (\partial U / \partial V)_T = 0 \quad (\text{VI, 1})$$

т. е. в случае идеального газа изотермический процесс является в то же время изоэнергетическим. Поскольку изотермическая работа, совершаемая при расширении какого-либо вещества против внешнего давления  $(PdV)_T$ , соответствует одновременно происходящей работе против молекулярных сил сцепления  $(\partial U / \partial V)_T dV$  [фактор интенсивности  $(\partial U / \partial V)_T$  по аналогии с  $P$  может быть назван *внутренним давлением*], равенства (VI, 1) выражают 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 г.)*:

$$(\partial U / \partial T)_V = (\partial U / \partial T)_P = dU / dT$$

Рассмотрим, как конкретизируются общие термодинамические соотношения в применении к идеальному газу.

Разделив уравнение (IV, 16) на  $dV$  (при  $T = \text{const}$ ) и пользуясь равенством (IV, 18), получаем уравнение

$$(\partial U/\partial V)_T = T (\partial P/\partial T)_V - P$$

которое в сочетании с (VI, 1) дает

$$(P_2/P_1)_V = (T_2/T_1)_V \quad (\text{VI, 2})$$

Очевидно, что

$$(\partial H/\partial P)_T = 0 \quad (\text{VI, 3})$$

Тогда уравнение (IV, 23) переходит в выражение

$$(V_2/V_1)_P = (T_2/T_1)_P \quad (\text{VI, 4})$$

Уравнения (VI, 2) и (VI, 4) выражают законы Гей-Люссака (1802 г.).

Из сопоставления (VI, 1) и (VI, 3) с уравнением (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 г.) — Мариотта (1876 г.).

Уравнения (VI, 2), (VI, 4) и (VI, 5) могут быть объединены в уравнение

$$PV = \text{const} \cdot T \quad (\text{VI, 6})$$

Поскольку  $P$  и  $T$  являются факторами интенсивности, а  $V$  — фактором емкости, то постоянная в (VI, 6) должна быть пропорциональна массе газа, т. е. числу молей. Поэтому для 1 моль имеем

$$PV = RT \quad (\text{VI, 7})$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная; в силу закона Авогадро (1811 г.) она не зависит от химической природы газа.

В настоящее время уравнение состояния идеального газа (VI, 7) обычно называют *уравнением Менделеева — Клапейрона* \*. Газовая постоянная  $R$ , как легко увидеть из (VI, 7), численно равна работе расширения 1 моль идеального газа при обратимом изобарном нагревании его на 1 К.

Комбинируя уравнения (II, 5), (III, 9), (VI, 1) и (VI, 7), получаем

$$\delta Q = C_V dT + RT d \ln V \quad (\text{VI, 8})$$

В соответствии с (VI, 4) при  $P = \text{const}$  связь между  $V$  и  $T$  линейная, значит, правая часть уравнения (IV, 24) равна нулю, т. е.

\* 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.



$C_p$  не зависит от  $P$ . Аналогично можно показать, что  $C_v$  не зависит от  $V$ . Следовательно,  $C_p$  и  $C_v$  являются функциями только температуры.

Из уравнений (III, 11), (VI, 1) и (VI, 7) находим, что

$$C_p - C_v = R \quad (\text{VI, 9})$$

Если пренебречь в химических процессах объемом твердых и жидких веществ, то уравнение (III, 1) переходит в

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT \quad (\text{VI, 10})$$

где  $\Delta n$  — изменение числа молей газообразных реагентов.

Уравнение (III, 1) обычно используют именно в этой записи.

### 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.

Смеси идеальных газов характеризуются аддитивностью парциальных давлений и парциальных объемов.

*Парциальным давлением компонента газовой смеси называется то давление, которое оказывал бы газ, входящий в 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 смесь, если бы из нее были удалены остальные газы при условии сохранения первоначальных давлений и температуры\*\*.*

Аддитивность парциальных давлений выражается законом Дальтона (1805 г.)

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots \quad (\text{VI, 11})$$

где  $P$  — общее давление;  $P_1, P_2, P_3 \dots$  — парциальные давления соответствующих компонентов.

\* Хотя этот раздел относится к многокомпонентным системам, однако некоторые свойства смесей целесообразно рассмотреть в настоящей главе, так как они непосредственно вытекают из свойств чистых газов.

\*\* Понятия «парциальное давление» и «парциальный объем» можно проиллюстрировать 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.

Аддитивность объемов выражается *законом Амага* (1893 г.)

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots \quad (\text{VI, 12})$$

где  $V$  — общий объем смеси;  $V_1, V_2, V_3 \dots$  — парциальные объемы соответствующих компонентов.

Для каждого из компонентов смеси идеальных газов справедливо уравнение Менделеева — Клапейрона. Поэтому, подставляя в (VI, 11) значения  $P_i = n_i RT/V$ , получим уравнение состояния смеси идеальных газов

$$P = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) RT/V \quad (\text{VI, 13})$$

или

$$P_i = PN_i \quad (\text{VI, 14})$$

*т. е. парциальное давление компонента смеси идеальных газов равно общему давлению, умноженному на мольную долю компонента.*

Сочетая уравнение (VI, 7) с (VI, 12), аналогичным путем получим

$$V = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) RT/P \quad (\text{VI, 15})$$

откуда

$$V_i = VN_i \quad (\text{VI, 16})$$

*т. е. парциальный объем компонента смеси идеальных газов равен общему объему, умноженному на мольную долю компонента.*

Аддитивность свойств смеси идеальных газов распространяется и на теплоемкость и энтальпию. Образование смеси идеальных газов из чистых веществ, находящихся при одной и той же 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 (II, 11) следует, что энергия смеси аддитивно складывается из энергий компонентов. Это позволяет записать уравнение (IV, 16) в виде:

$$dS = \left( \sum dU_i + \sum P_i dV \right) / T$$

Так как вместе с этим

$$dS_i = (dU_i + P_i dV) / T$$

то

$$dS = \sum dS_i \quad \text{или} \quad S = \sum N_i S_i$$

(константа интегрирования последнего уравнения равна нулю). Из уравнения (IV, 19) следует, что

$$S_i = S_i^{\circ} - R \ln P_i \quad (\text{VI, 17})$$

где  $S_i^{\circ}$  — мольная энтропия компонента, взятого в чистом состоянии при данной температуре и при  $P_i = 1$ .

В соответствии с уравнением (IV, 18) получим

$$S_i = S_i^{\circ} + R \ln V_i \quad (\text{VI, 18})$$

где  $S_i^{\circ}$  — мольная 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  $S \neq \sum N_i S_i^\circ$ . Разность  $S - \sum N_i S_i^\circ$  будет равна изменению энтропии при смешении газов ( $\Delta S$  при диффузии каждого компонента от  $V_i$  до  $\Sigma V_i$ ). Последняя не зависит от природы газов и определяется только их концентрацией; изменение же энтропии при смешении двух порций одного газа будет равно нулю (*парадокс Гиббса*)<sup>\*</sup>.

**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 (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  $k = (1 + R/C_v)$  уменьшается с ростом температуры.

2. Адиабатное расширение, в отличие от изотермического, сопровождается охлаждением, адиабатное сжатие — нагреванием<sup>\*\*</sup>.

Следовательно, 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 изотермически, а не адиабатно, 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; манометр покажет суммарное давление.

**Пример 3.** Газ, состоящий из 5,5%  $\text{CO}_2$ , 35,7%  $\text{CO}$ , 36,2%  $\text{H}_2$  и 22,6%  $\text{N}_2$  (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 массу воды, уносимой на каждые  $100 \text{ м}^3$  газа, поступающего на сатурацию, если относительная влажность его равна 0,85.

**Решение.** В  $100 \text{ м}^3$  газа содержится  $0,055 \cdot 10^5 : 22,410 = 246$  моль  $\text{CO}_2$ ,  $1592$  моль  $\text{CO}$ ,  $1615$  моль  $\text{H}_2$  и  $1008$  моль  $\text{N}_2$ , т. е. всего  $4461$  моль. При  $t = 90$   $P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = 526$  мм рт. ст. (ГВ, 5, 364). Поэтому в выходящем газе  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,85 \times 526 = 447$  мм рт. ст. и в соответствии с уравнением (VI, 11)  $P_{\text{газа}} = 760 - 447 = 313$  мм рт. ст. Следовательно, на каждый  $1 \text{ м}^3$  газа приходится  $447 : 313 = 1,428 \text{ м}^3$  или  $1,428 \cdot 4461 \cdot 18 : (100 \cdot 1000) = 1,147$  кг пара. Объем смеси после насыщения равен  $100 + 142,8 = 242,8 \text{ м}^3$ ; выходящий газ будет иметь состав:  $5,5 \cdot 100 : 242,8 = 2,3\%$   $\text{CO}_2$ ,  $14,7\%$   $\text{CO}$ ,  $14,9\%$   $\text{H}_2$ ,  $9,3\%$   $\text{N}_2$  и  $58,8\%$   $\text{H}_2\text{O}$ .

**Пример 4.** В объеме  $V = 0,155 \text{ м}^3$  при  $t = 30$  находятся нитрозные газы, состоящие из  $132 \text{ г NO}$ ,  $115 \text{ г O}_2$ ,  $980 \text{ г N}_2$  и  $125 \text{ г H}_2\text{O}$ . Найти парциальные давления компонентов смеси.

\* О парадоксе Гиббса см. работы [A2] и [A6].

\*\* Отметим попутно, что изменение состояния идеального газа при постоянной температуре является примером процесса, когда при неизменной энтальпии «содержание теплоты» изменяется (при расширении  $Q > 0$ , при сжатии  $Q < 0$ ).

*Решение.* Общее число молей

$$\sum n_i = \frac{132}{30} + \frac{115}{32} + \frac{980}{28} + \frac{125}{18} = 50$$

Состав в мольных процентах:

$$132 \cdot 100 : (30 \cdot 50) = 8,8\% \text{ NO}; 7,2\% \text{ O}_2; 70,1\% \text{ N}_2 \text{ и } 13,9\% \text{ H}_2\text{O}$$

По (VI, 13) общее давление

$$P = \frac{50 \cdot 82,06 \cdot 303,2}{0,155 \cdot 10^6} = 8,03$$

и парциальные давления  $P_{\text{NO}} = P \cdot N_{\text{NO}} = 8,03 \cdot 0,088 = 0,706$ ,  $P_{\text{O}_2} = 0,577$ ,  $P_{\text{N}_2} = 5,622$  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 их поочередно  $P$ ,  $V$  и  $T$ .

*Решение.* Комбинируя уравнения (IV, 6) и (VI, 8), после интегрирования получаем

$$\Delta S = C_V \ln (T_2/T_1) + R \ln (V_2/V_1) \quad (\text{a})$$

Это уравнение в сочетании с (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 (VI, 9) приводит к

$$\Delta S = C_P \ln (T_2/T_1) + R \ln (P_1/P_2) \quad (\text{б})$$

Наконец, записав последнее уравнение в виде

$$\Delta S = C_P \ln (P_2 V_2 / P_1 V_1) + R \ln (P_1 / P_2) = C_P \ln (P_2 / P_1) + C_P \ln (V_2 / V_1) - R \ln (P_2 / P_1)$$

с учетом (VI, 9) получаем

$$\Delta S = C_V \ln (P_2 / P_1) + C_P \ln (V_2 / V_1) \quad (\text{в})$$

**Пример 6.** Два сосуда одинаковой емкости отделены друг от друга крапом; в одном находится 1 моль идеального газа; другой сосуд пустой. На основании результатов решения предыдущего примера найти  $\Delta S$  в процессе, который последует вслед за открытием крана, и показать, что константа (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

$$S_2 - S_1 = R \ln (V_2/V_1) = R \ln 2$$

В то же время в соответствии с уравнением (IV, 26)

$$S_2 - S_1 = \text{const} \ln \omega_2 - \text{const} \ln \omega_1 = \text{const} \ln (\omega_2/\omega_1)$$

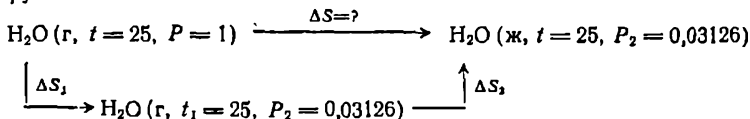
или в силу пропорциональности  $\omega$  и математической вероятности  $\omega_{\text{мат}}$

$$S_2 - S_1 = \text{const} \ln \frac{(\omega_{\text{мат}})_2}{(\omega_{\text{мат}})_1}$$

Так как математическая вероятность пребывания каждой молекулы в одном (любом) сосуде равна  $1/2$ , вероятность нахождения всех молекул в одном сосуде, т. е.  $(\omega_{\text{мат}})_1$ , равна  $(1/2)^N$ . Вероятность равного распределения молекул, т. е.  $(\omega_{\text{мат}})_2$ , 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  $\text{const} = R/N = k$ .

**Пример 7.** Найти  $\Delta S$  в процессе конденсации переохлажденного водяного пара, если  $t = 25$  и  $P = 1$ . Необходимые для расчета данные заимствовать из [Г5]. Допустить, что водяной пар является идеальным газом.

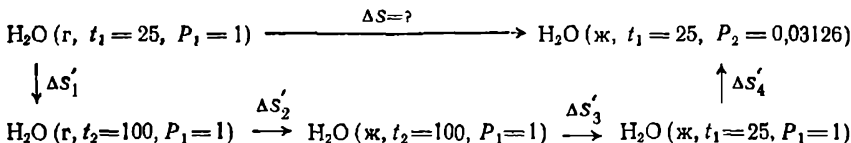
**Решение.** Так как пар переохлажден, его конденсация будет процессом необратимым, поэтому, чтобы найти  $\Delta S$ , конденсацию мысленно проводим обратимо. Для этого равновесно изотермически расширяем водяной пар от атмосферного давления ( $P_1$ ) до давления насыщенного пара при  $t = 25$  ( $P_2$ ) и затем конденсируем его:



Применяя уравнения (IV, 8), (IV, 19) и (VI, 7), находим

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = -R \ln \frac{P_2}{P_1} + \frac{(\Delta H_{\text{конд}})_{298}}{298,2} = \\ &= -4,576 \lg \frac{0,03126}{1} + \frac{-10480}{298,2} = 6,886 + (-33,144) = -28,258 \end{aligned}$$

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, что  $\Delta S = \Delta S'_1 + \Delta S'_2 + \Delta S'_3 + \Delta S'_4$  или в соответствии с уравнениями (IV, 8, 19, 21)

$$\Delta S = \int_{298}^{373} (C_p)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}} \frac{dT}{T} + \frac{(\Delta H_{\text{конд}})_{373}}{373,2} + \int_{373}^{298} (C_p)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}} \frac{dT}{T} + \int_1^{0,03126} \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}} dP$$

Так как расчет по этому пути должен дать результат, совпадающий с ранее найденным, воспользуемся этим для нахождения какой-либо из величин, входящих в эту сумму. Вычисляем, например, теплоту парообразования воды при  $t_2 = 100$ .

Учитывая, что для  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$  при  $t = 25$   $(\partial V/\partial T)_P = 0,004644$  ([Г5], 5, 158), пренебрегая последним членом уравнения и подставляя в расчетное уравнение значение  $(C_p)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}} = 8,22 + 0,15 \cdot 10^{-3}T + 1,34 \cdot 10^{-6}T^2$  (см. табл. 5, с. 61), получим  $-28,258 = 1,897 + (\Delta H_{\text{конд}})_{373}/373,2 + (-4,049)$ , откуда  $\Delta H_{\text{конд}} = -9745$ , или  $\Delta H_{\text{пар}} = 9745$ , что отличается от табличного значения на 0,4%.

## § 2. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНОГО ГАЗА

В 1749 г. М. В. Ломоносов в своей работе «Прибавление к размышлениям об упругости воздуха» \* установил «... что плотности воздуха при больших сжатиях не пропорциональны упругостям его» и объяснил 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 (VI, 7) для некоторых газов (например, для высших углеводов) дает отклонение в 2—3%. При очень высоких давлениях ошибки становятся весьма значительными (при  $P = 500$  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.

Задача описания свойств реального газа была бы решена при наличии уравнения состояния, которое дало бы одинаково точные результаты в любом интервале  $P$  и  $T$ . Однако термодинамика не может дать такого уравнения.

Единственным теоретически обоснованным является уравнение

$$PV = RT(1 + B/V + C/V^2 + D/V^3 + \dots)$$

где  $B, C, D \dots$  — второй, третий, четвертый и т. д. *вириальные коэффициенты*.

Эти коэффициенты зависят только от температуры; их вычисляют на основании законов статистической механики, с помощью которых можно получить общие уравнения для вычисления вириальных коэффициентов, отражающих парные ( $B$ ), тройные ( $C$ ), четверные ( $D$ ) и т. д. взаимодействия частиц газа. Для расчета служат соотношения, устанавливающие связь между энергией взаимодействия молекул, расстоянием между ними и их расположением. Установлено, что для невысоких давлений коэффициент  $B$  больше  $C$ , что последний растет с ростом давления и т. д.

Для сравнительно низкого давления ( $\sim < 0,5 P_{кр}$ ) можно ограничиться вторым вириальным коэффициентом, т. е. пользоваться уравнением  $PV = RT(1 + B/V)$ , учитывающим лишь

\* В первой половине XVII в. единственным известным газом был воздух.

\*\* Эти отклонения следует отличать от отклонений, обусловленных ассоциацией молекул (например,  $\text{NO}_2$  в  $\text{N}_2\text{O}_4$ ) и достигающих даже при незначительных давлениях иногда очень большой величины. В большинстве случаев ассоциация молекул может быть учтена уравнением (VI, 7) (см. гл. XIII).

парные соударения\*. Это наиболее распространенное уравнение. Значения  $B$  для многих газов табулированы и выражены в виде многочлена  $B = \varphi(T)$ .

При учете не только  $B$ , но и  $C$  уравнение состояния дает удовлетворительные результаты вплоть до  $P_{кр}$  (при  $T > T_{кр}$ ).

Вириальное уравнение состояния, являясь единственно теоретически обоснованным уравнением состояния реальных газов, не находит широкого применения как вследствие сложности определения его коэффициентов, так и того, что с небольшой погрешностью может быть определен лишь второй вириальный коэффициент (для этого часто приходится пользоваться  $P - V - T$ -зависимостью).

В настоящее время известно более 150 уравнений состояния, предложенных различными исследователями\*\*. Часть уравнений основывается на теоретических представлениях, но большинство 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

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT \quad (VI, 19)$$

для характеристики не только изменения состояния газа, но и жидкости. Однако количественно это уравнение не всегда отвечает экспериментальным данным. Они 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 г.) уточнил (VI, 19), предположив, что константа  $a$  в этом уравнении обратно пропорциональна температуре; полученному им уравнению чаще придают следующий вид:

$$PV = RT \left[ 1 + \frac{9PT_{кр}}{128P_{кр}T} \left( 1 - 6 \frac{T_{кр}^2}{T^2} \right) \right] \quad (VI, 20)$$

где  $T_{кр}$  и  $P_{кр}$  — критические температура и давление (для некоторых веществ они приведены в табл. 10, с. 202, 203).

Это уравнение справедливо для сравнительно небольших давлений и широко применяется при расчете различных свойств, если необходимо ввести поправки на неидеальность газа (см. с. 432).

\* В этом случае упомянутое соотношение (для сферических молекул) имеет

вид  $B = 2\pi N \int_0^{\infty} [1 - \exp(-E/kT)] r^2 dr$  (где  $r$  — среднее расстояние между молекулами;  $E$  — потенциальная энергия, выраженная как функция  $r$ ).

\*\* Ученню об уравнении состояния реального газа посвящена монография [Б15], в которой можно найти сводку уравнений.

Практический интерес представляет уравнение Битти — Бриджмена (1927 г.)

$$PV^2 = RT \left[ V + B_0 \left( 1 - \frac{b}{V} \right) \right] \left( 1 - \frac{c}{VT^3} \right) - A_0 \left( 1 - \frac{a}{V} \right) \quad (\text{VI, 21})$$

константы которого для ряда газов приведены в табл. 7. Это уравнение иногда записывают следующим образом:

$$P = RT/V + \beta/V^2 + \gamma/V^3 + \delta/V^4 \quad (\text{VI, 22})$$

где

$$\beta = RTB_0 - A_0 - Rc/T^2$$

$$\gamma = -RTB_0b + A_0a - RB_0c/T^2$$

$$\delta = RB_0bc/T^2$$

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  $T$  ( $P/P_{кр}$ ), ( $T/T_{кр}$ )  $\geq 3$ ] 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. 31) и изобар  $PV = \varphi(T)$ . Оно было предложено А. М. Розеном и проверено им на шести газах; отклонение от экспериментальных данных 0,15—2,2%.

Ниже указаны значения  $PV/PT$  для азота при 0° и 1000 атм, вычисленные по различным уравнениям (наблюдаемое значение  $PV/PT = 2,0685$ ):

Уравнение . . . . . (VI,7) (VI,19) (VI,20) (VI,21) (VI,23)

$PV/PT$  1,000 2,442 1,650 2,010 2,045

Хотя эти результаты показывают допустимость применения некоторых из рассмотренных уравнений, 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 утверждению его авторов, дает хорошее совпадение с экспериментом (отклонение в пределах 0,16—0,18%) лишь до давления порядка 100 атм.

Чем большая точность требуется от уравнений состояния, тем они, как правило, сложнее и менее удобны для применения. Примером подобного уравнения может служить следующее:

$$PV = RT (1 + B/V + C/V^2 + D/V^4 + E/V^6 + F/V^8)$$

Оно содержит 25 констант, так как каждый из коэффициентов уравнения, в свою очередь, выражается многочленом вида

$$B = b_1 + b_2/T + b_3/T^2 + b_4/T^4 + b_5/T^6$$

Любое из уравнений состояния является интерполяционным, т. е. им можно пользоваться в том интервале температур и давлений, для которых оно рекомендуется. Однако даже в этом интервале наиболее надежные уравнения не всегда оказываются достаточно точными для вычисления различных свойств газа. Например, уравнение (VI, 21) не может считаться



Таблица 7. Константы уравнения состояния (VI, 21) для некоторых газов \*

Газ	$A_0$	$a \cdot 10^3$	$B_0 \cdot 10^3$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-4}$	Интервал температур, °C		Р <sub>квкс.</sub> атм	V <sub>мин.</sub> см <sup>3</sup> /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	0	300	415	
Ne	0,2125	21,96	20,60	0,0	0,101	-217	400	106	118
H <sub>2</sub>	0,1975	-5,06	20,96	-43,59	0,0504	-244	200	103	100
H <sub>2</sub> **	0,12404	56,18	20,22	-7,22	2,00	-70	300	1000	65
H <sub>2</sub> ***	0,12404	56,18	17,50	-19,68	2,00	-70	300	1000	37
N <sub>2</sub>	1,3445	26,17	50,46	-6,91	4,20	-149	400	134	182
O <sub>2</sub>	1,4911	25,62	46,24	4,208	4,80	-117	100	103	111
NH <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub>	5,0065	71,32	104,76	72,35	66,00	0	100	111	182
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	23,7	305	597	622	0	30	126	18,5	1,430
CH <sub>4</sub>	2,2769	18,55	55,87	-15,87	12,83	0	200	243	167
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6,1520	49,64	121,55	35,97	22,68	0	200	286	125
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5,8800	58,61	94,00	19,15	90,00	25	250	193	200
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	11,9200	73,21	181,00	42,93	120,00	97	275	305	100
изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	16,9600	108,60	242,00	87,50	250,00	150	250	250	111
н-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	17,7940	121,61	246,20	94,23	350,00	150	300	118	280
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> , неопен- тан	23,3300	151,74	335,60	133,58	400,00				
н-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	54,520	200,66	708,16	191,79	400,001	275	350	315	200
CH <sub>3</sub> OH	33,309	92,46	603,62	99,29	32,03				
N <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> **	3,000	21,36	25,03	-15,16	16,00				
N <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> ***	3,489	28,56	21,42	-30,58	16,00				
Воздух	1,3012	19,31	46,11	-11,01	4,34	-145	200	177	125

\* При расчете констант объем газа выражен в литрах.  
 \*\* Ниже критической плотности.  
 \*\*\* Выше критической плотности.

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) вообще не передает вторых производных, так как из него следует, что  $(\partial^2 V / \partial T^2)_P = 0$ .

**Пример 8.** Найти с помощью (VI, 19) объем хранилища для двуокиси углерода, 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 (VI, 7):  $V = 82,06 \cdot 373,2 : 50 = 612,5$ .

Подставляя найденное значение  $V$  в (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  $V = 530 \cdot 1000 : 1000 = 530$  л.

Так как экспериментальное значение  $V = 513$  л, фактическое давление в хранилище будет несколько меньше заданного.

### Смеси реальных газов\*

Разнообразие составов газовых смесей, а также интервалы температур и давлений, используемые в промышленности, столь велики, что получить исчерпывающие данные из 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  $P - V - T$ -данным для соответствующих чистых газов.

Уравнения (VI, 14) и (VI, 16) для сильно сжатых смесей несовместимы и неверны. Реальные газы не могут одновременно следовать обоим уравнениям; последние становятся независимыми. Так, свойства смеси  $Ag - C_2H_4$  удовлетворительно описываются уравнением (VI, 14), а свойства азотно-водородной смеси хорошо передаются уравнением (VI, 16). Уравнение (VI, 12) чаще соответствует опытным данным, нежели (VI, 11).

Сочетание (VI, 14) и (VI, 17) для сильно сжатых газов дает неудовлетворительные результаты; сжимаемость смеси можно найти комбинацией (VI, 11) с различными уравнениями состояния чистых газов в общем виде по уравнению  $P = \sum \varphi_i(T, V, N_i)$  [где  $\varphi_i(T, V, N_i)$  равна давлению, которым обладал бы компонент, для которого справедливо данное уравнение состояния при температуре и мольном объеме смеси]. Так, считая возможным применить (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 комбинацией (VI, 11) с (VI, 20), (VI, 21) и т. д. Все эти уравнения не могут претендовать на большую точность вследствие неточности исходных уравнений, а также из-за того, что не учитывалось взаимодействие различных молекул.

\* См. первое подстрочное примечание на с. 128.

Для расчета можно пользоваться также уравнением, полученным сочетанием (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 (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.

Например, Битти (1929 г.), исходя из (VI, 21), рекомендовал 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

$$\left. \begin{aligned} (A_0)_m &= \left[ \sum N_i \sqrt{(A_0)_i} \right]^2, \quad a_m = \sum N_i a_i, \quad (B_0)_m = \sum N_i (B_0)_i, \\ b_m &= \sum N_i b_i \quad \text{и} \quad c_m = \sum N_i c_i \end{aligned} \right\} \quad (\text{VI, 26})$$

Целесообразность применения (VI, 25) обусловлена прежде всего тем, что константы (VI, 21) известны для многих технически важных газов (см. табл. 7, с. 136). Однако расчет требует много времени и достаточно надежен лишь до давлений порядка 300—500 атм.

Можно пользоваться также уравнением Бартлетта (1927 г.)

$$P = P_1^0 N_1 + P_2^0 N_2 + \dots \quad (\text{VI, 27})$$

где  $P, P_1, P_2, \dots$  взяты при одинаковой температуре и одном и том же мольном объеме, равном мольному объему смеси.

Уравнение (VI, 27) можно рассматривать как видоизмененное (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  $\varphi$  — функция, зависящая только от температуры.

Функция  $\varphi$  тем больше, чем значительнее разность  $P_1^0 - P_2^0$ , перемена знака у  $\varphi(V, N_2)$  совпадает с переменной знака у  $P_1^0 - P_2^0$ . Поэтому допустимо предположение, что эти величины пропорцио-

нальны друг другу, в связи с чем предыдущее уравнение принимает вид:

$$P = P_1^{\circ}N_1 + P_2^{\circ}N_2 + aN_1N_2(P_1^{\circ} - P_2^{\circ}) \quad (\text{VI, 28})$$

где  $P_1^{\circ}$  и  $P_2^{\circ}$  — давления чистых компонентов при мольных объемах, равных мольному объему газовой смеси;  $a$  — константа, характерная для данной смеси.

Уравнение (VI, 28) было обобщено И. Р. Кричевским и В. П. Марковым для тройной смеси

$$P = P_1^{\circ}N_1 + P_2^{\circ}N_2 + P_3^{\circ}N_3 + a_{1,2}N_1N_2(P_1^{\circ} - P_2^{\circ}) + a_{2,3}N_2N_3(P_2^{\circ} - P_3^{\circ}) + a_{1,3}N_1N_3(P_1^{\circ} - P_3^{\circ}) \quad (\text{VI, 29})$$

где  $a_{1,2}$ ,  $a_{2,3}$  и  $a_{1,3}$  — константы уравнений для соответствующих бинарных смесей.

Уравнение Кричевского — Казарновского отличается высокой точностью как для низких, так и для высоких давлений. (Средняя ошибка вычисления составляет  $\sim 0,5\%$ .) Расчет по нему требует немногих данных и значительно упрощается, если смесь не содержит полярных компонентов, так как константа  $a$  тогда не зависит от температуры\*.

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 <sub>2</sub> H <sub>4</sub> $t = 25$ $P = 1 \div 125$		N <sub>2</sub> — H <sub>2</sub> $t = 0 \div 300$ $P = 1 \div 1000$		H <sub>2</sub> — CO <sub>2</sub> $t = 0 \div 200$ $P = 50 \div 500$		N <sub>2</sub> — CO <sub>2</sub> $t = 0 \div 200$ $P = 50 \div 500$	
	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 (VI, 25) давление 1 моль смеси H<sub>2</sub> + CO (2 : 1), если ее плотность при  $t = 25^{\circ}\text{C}$  равна 0,01166.

\* А. М. Розен (1941 г.) и М. И. Темкин (1943 г.) показали, что уравнение Кричевского — Казарновского можно вывести, исходя из теоретически обоснованного уравнения состояния со вторым вириальным коэффициентом (см. с. 133); М. И. Темкин показал также, что константа  $a$ , вообще говоря, зависит от температуры.

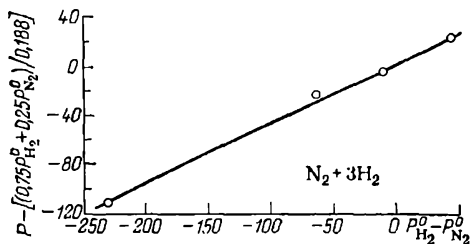
**Решение.** На основании данных табл. 7 (с. 136) вычисляем по (VI, 26) коэффициенты

$$\begin{aligned}\sqrt{(A_0)_m} &= 0,667 \sqrt{0,12404} + 0,333 \sqrt{1,3445} = 0,621 \\ a_m &= 0,667 \cdot 0,05618 + 0,333 \cdot 0,02617 = 0,04618 \\ (B_0)_m &= 0,667 \cdot 0,02022 + 0,333 \cdot 0,05046 = 0,0303 \\ b_m &= 0,667 \cdot (-0,00722) + 0,333 \cdot (-0,00691) = -0,007117 \\ c_m &= 0,667 \cdot 20\,000 + 0,333 \cdot 420\,000 = 153\,200\end{aligned}$$

Затем по (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%.



**Рис. 27.** Сжимаемость газовых смесей.  
Проверка уравнения (VI, 28). (См. пример 10.)

**Пример 10.** Ниже приведены давления водорода, азота и азото-водородной смеси (1:3) 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 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 (VI, 28), частные от деления которых на произведение мольных долей компонентов смеси наносим на график против разности  $P_{H_2}^0 - P_{N_2}^0$  (рис. 27). Через полученные точки (и через начало координат) проводим прямую, наклон 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. ФУГИТИВНОСТЬ

Практическое использование уравнений состояния связано с большими трудностями в вычислениях и отнимает много времени. Например, изменение энергии Гиббса при изотермическом процессе

в соответствии с уравнением (V, 25) будет равно  $\int_1^2 V dP$ . Но для

отыскания этого интеграла необходимо подставить в подынтегральное выражение зависимость  $V$  от  $P$  (или же  $P$  от  $V$ ). Для идеального газа эта задача решается очень просто в соответствии с уравнением Менделеева — Клапейрона

$$\Delta G_T = RT \ln (P_2/P_1) \quad (\text{VI, 30})$$

Иначе обстоит дело с реальным газом, для которого взятие интеграла  $\int V dP$  в общем случае, т. е. при любых значениях  $P$  и  $T$ , невозможно.

Льюис (1901 г.) для упрощения расчета предложил иной путь: он ввел некоторую функцию  $f$  от  $P$ , названную *фугитивностью* (от англ. *fugacity* — летучесть), подстановка которой вместо давления в уравнение (VI, 30) дает возможность применять последнее для реального газа.

Этот путь, являясь формальным, тем не менее приводит к решению задачи. Заменяя давление фугитивностью, мы сохраняем простую математическую форму, которую имеют термодинамические зависимости для идеального газа.

Таким образом, новая функция определяется уравнением

$$\left. \begin{aligned} \Delta G_T &= RT \ln (f_2/f_1), \text{ или } dG_T = RT d \ln f \\ G &= RT \ln f + \varphi(T), \text{ или } f = \varphi(T) \exp(G/RT) \end{aligned} \right\} \quad (\text{VI, 31})$$

Поэтому в соответствии с (V, 25)

$$(\partial \ln f / \partial P)_T = V/RT \quad (\text{VI, 32})$$

откуда

$$RT \ln (f_2/f_1) = \int_1^2 V dP \quad (\text{VI, 33})$$

Из (VI, 32) следует, что значения  $f$  при больших давлениях (и низких температурах) сильно отличаются от  $P$ . Так, 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. фугитивность становится несоизмеримой с давлением.

Фугитивность можно определить как давление, которое должна производить данная реальная система, чтобы оказывать такое же действие, как и идеальная система. Таким образом, ее 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.

$$\lim_{P \rightarrow 0} (f/P) = 1$$

Отсюда видно, что размерность  $f$  совпадает с размерностью  $P$ .

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 (VI, 31) фугитивность является специфической изотермической функцией.

Для характеристики степени отклонения газа от идеального состояния вводят также величину

$$\gamma = f/P \quad (\text{VI, 34})$$

которую называют коэффициентом активности или коэффициентом фугитивности.

## 1. Стандартное состояние

### Газы

Поскольку абсолютное значение энергии Гиббса неизвестно, нельзя определить и абсолютное значение  $f$  (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 (VI, 31) войдет величина  $\ln P^* = -\infty$ .

За стандартное состояние чистого газа принимают при каждой температуре гипотетическое состояние идеального газа, фугитивность которого при этой температуре равна единице, а энтальпия равна энтальпии реального газа при той же температуре и давлении, равном нулю. Представление о стандартном состоянии газа можно проиллюстрировать следующим мысленным экспериментом (рис. 28): реальный газ, находящийся в произвольном состоянии (точка  $a$ ), сначала изотермически расширим до бесконечно малого давления  $P^*$  (см. также рис. 7, с. 43), а затем сожмем по

\* Это условие является обязательным, так как из сопоставления уравнений  $dG = RTd \ln P$  и  $dG = RTd \ln f$  следует лишь, что для идеального газа  $f$  пропорциональна  $P$ .

изотерме идеального газа до  $P = 1$ . Тогда его состояние будет отвечать точке  $O$ , в которой  $f = P = 1$ .

При сравнении 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 состоянии (в этой точке энергии Гиббса реального и идеального газов равны, но энтальпии различны).

Хотя стандартное состояние не может соответствовать реальному состоянию вещества, 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  $f^\circ = 1$ .

Отношение  $f$  в данном состоянии к  $f^\circ$  при одной и той же температуре носит название *активности*; обозначим ее  $a$ . Поэтому

$$G - G^\circ = RT \ln (f/f^\circ) = RT \ln a \quad (\text{VI, 35})$$

Так как  $f^\circ = 1$ , для газов  $a = f$ .

Наличие стандартного состояния позволяет найти величину  $f$  при любом давлении с помощью уравнения

$$G - G^\circ = RT \ln f \quad (\text{VI, 36})$$

#### Чистые жидкости и твердые тела

За стандартное состояние чистой *конденсированной фазы* принимают 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 кристаллического тела) это равенство соблюдается лишь при одной температуре, так как конденсированная фаза находится в равновесии со своим насыщенным паром, давление которого изменяется с изменением температуры. Поэтому для жидкости или кристаллического тела в общем случае  $a \neq f$ . По этой причине в качестве *стандартного состояния выбирается для каждой температуры реальное состояние жидкости (кристаллического вещества) под давлением, равным 1 атм.*

Вследствие того что в равновесно сосуществующих фазах мольные энергии Гиббса равны, в соответствии с (VI, 31) фугитивность чистой конденсированной фазы равна фугитивности ее насыщенного пара. Значит, при сосуществовании нескольких фаз,

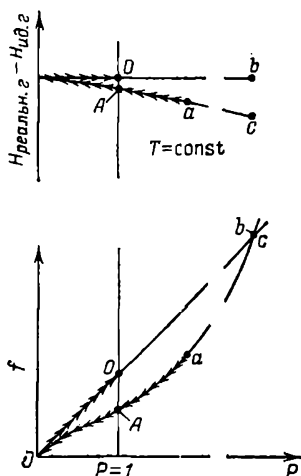


Рис. 28. К определению стандартного состояния газа.



находящихся при одинаковой температуре, стремление вещества покинуть каждую фазу будет одним и тем же. Если равновесия нет, то вещество из фазы, в которой это стремление проявляется сильнее, будет переходить в другую. Налицо аналогия между  $f$ , характеризующей физические процессы (или  $P$ , характеризующим их в идеальном случае), и, например,  $T$ , характеризующей интенсивность и направление теплообмена.

Так как  $f$  жидкости (твердого тела) равна  $f$  ее насыщенного пара, можно определять свойства жидкости (твердого тела), выражая их через свойства насыщенного пара.

Влияние  $P$  на  $f$  конденсированной фазы определяют по (VI, 32); считая  $V = \text{const}$ , получим

$$\ln (f_2/f_1) = V (P_2 - P_1)/RT \quad (\text{VI, 37})$$

или в соответствии с (VI, 35)

$$\ln a = V (P - 1)/RT \quad (\text{VI, 38})$$

С помощью (VI, 37) можно также вычислить изменение  $f$  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,  $f_1$  — фугитивность жидкости, равная фугитивности равновесного с ней пара,  $f_2$  — фугитивность жидкости под высоким давлением.

## 2. Зависимость фугитивности от температуры

Дифференцируя уравнение  $G^* - G = RT \ln (f^*/f)$  по  $T$ , получим

$$[\partial (G^* - G)/\partial T]_P = R \ln (f^*/f) - RT (\partial \ln f/\partial T)_P$$

Из этих двух уравнений находим

$$[\partial (G^* - G)/\partial T]_P = (G^* - G)/T - RT (\partial \ln f/\partial T)_P$$

Вследствие того что  $(\partial \Delta G/\partial T) = \Delta G/T - \Delta H/T$  (V, 26), получаем

$$(\partial \ln f/\partial T)_P = (H^\circ - H)/RT^2 \quad (\text{VI, 39})$$

где величина  $H^\circ - H$  равна изменению энтальпии при изотермическом расширении от данного давления до бесконечно малого ( $H \neq H^\circ$ ).

Допуская независимость  $H^\circ - H$  от  $T$  (это справедливо лишь в сравнительно небольшом интервале температур), получим уравнение

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{H^\circ - H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{VI, 40})$$

### 3. Методы расчета фугитивности

#### Графические методы

1. Введем величину

$$\alpha = \frac{RT}{P} - V \quad (\text{VI, 41})$$

характеризующую степень отклонения реального газа от идеального. Тогда в соответствии с (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  $V_\infty$ , где  $P' = P^* = f^*$ , после сокращения и отбрасывания индекса «штрих» получим

$$RT \ln f = RT \ln P - \int_{P^*}^P \alpha dP$$

Поскольку  $P^*$  можно считать равным нулю, 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  $\alpha$ , затем строят график  $\alpha = \varphi(P)$  (рис. 29). При  $P = 0$  значение  $\alpha$  определяют экстраполяцией, которая может быть произведена с достаточной точностью 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 (VI, 42).

Соотношение между  $f$  и  $P$  определяется заштрихованной на рис. 29 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

\* Это не противоречит тому, что при  $P \rightarrow 0$  свойства газа описываются уравнением (VI, 7), поскольку из уравнения (VI, 41) следует: при  $P \rightarrow 0$   $PV = RT$ , даже если  $\alpha \neq 0$ .

равенство нарушилось (см. рис. 28 и рис. 40, с. 169). Это обстоятельство можно было бы подтвердить и анализом рис. 31 (с. 152).

2. Запишем (VI, 42) в виде

$$RT \ln j = RT \ln P - A^* \quad (\text{VI, 43})$$

где  $A^* = \int_{P^*}^P (V_{\text{ид}} - V) dP$  равна на графике  $P - V$  площади, ограниченной изотермами идеального и реального газов и изобарой,

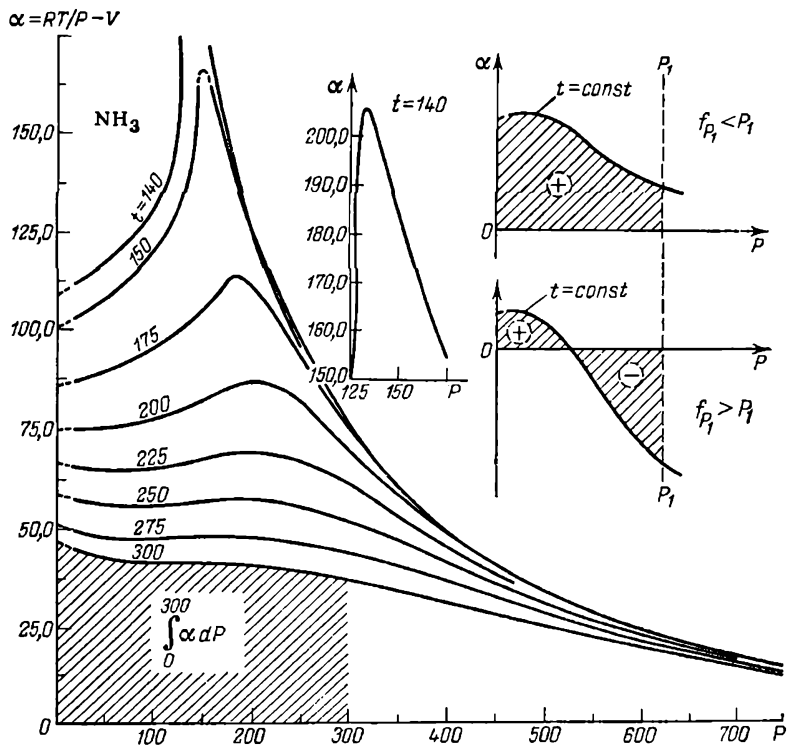


Рис. 29. Зависимость  $\alpha = RT/P - V$  от давления.  
К графическому расчету фугитивности.

отвечающей давлению, при котором вычисляется  $f$  (см. рис. 7, с. 43). Из (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

1) вычисляемая площадь ограничена только одной кривой;

2) экстраполяция кривой до значения  $P = 0$  почти безошибочна;

3) при одной и той же цене делений площадь значительно больше.

Может возникнуть вопрос, для чего нужно было вводить стандартное состояние, когда формулы для расчета были найдены с помощью рассуждений, в которых это состояние не упоминалось? Однако нетрудно показать, что величина  $f$  в (VI, 42) отсчитывается от величины  $f^\circ$ . Действительно, установление понятия «стандартное состояние» было связано с двумя гипотетическими процессами (см. рис. 7 и 28), а именно:

1) реальный газ (точка  $a$ ) расширяется от давления  $P$  до бесконечно малого давления  $P^\star$ ;

2) газ от бесконечно малого давления сжимается по изотерме идеального газа до  $P = 1$ .

Эти процессы связаны с изменением энергии Гиббса

$$\int_P^{P^\star} V dP + \int_{P^\star}^1 V_{ид} dP = RT \ln \frac{P^\star}{f} + RT \ln \frac{1}{P^\star} = -RT \ln f$$

отсюда

$$RT \ln f = \int_{P^\star}^P V dP - \int_{P^\star}^1 V_{ид} dP$$

так как

$$\int_{P^\star}^P V dP = \int_{P^\star}^P V_{ид} dP - A^\star$$

то

$$\begin{aligned} RT \ln f &= \int_{P^\star}^P RT d \ln P - A^\star - \int_{P^\star}^P RT d \ln P = \\ &= RT \ln P - A^\star = RT \ln P - \int_{P^\star}^P \alpha dP \end{aligned}$$

### Аналитические методы

Расчет основан на вычислении интеграла (VI, 33) для реального газа с помощью того или иного уравнения состояния.

Так, если необходимо найти  $f$  при сравнительно небольшом давлении, можно воспользоваться уравнением (VI, 19). Оно является уравнением третьей степени относительно  $V$ , поэтому проще провести интегрирование, выразив  $P$  как функцию  $V$ . Взяв определенный интеграл от  $VdP$  и прибегнув затем к тому же приему, что

и при выводе (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 (VI, 7) неправильна; замена на объем из (VI, 19) не безукоризненна, но при практических расчетах ею часто пользуются.

Для умеренных давлений часто применяют уравнение

$$\ln f = \ln P + \frac{9T_{\text{кр}}}{128P_{\text{кр}}T} \left( 1 - 6 \frac{T_{\text{кр}}^2}{T^2} \right) P \quad (\text{VI, 45})$$

в котором  $f$  выражается через (VI, 20); для более высоких давлений можно воспользоваться уравнением

$$\ln f = \ln RT - \ln V + \frac{1}{RTV} (2\beta + 3\gamma/2V + 4\delta/3V^2) \quad (\text{VI, 46})$$

получаемым из (VI, 22).

Вывод этих уравнений аналогичен выводу (VI, 44).

\* Действительно, из (VI, 19) следует, что

$$P = RT/(V-b) - a/V^2$$

откуда

$$dP = -RT dV/(V-b)^2 + 2a dV/V^3$$

Тогда (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  $V_{\infty}$ , т. е. прибегая к тому же приему, которым мы воспользовались при выводе (VI, 42), получим

$$\ln(f/f^*) = -\ln(V-b) + \ln V_{\infty} + b/(V-b) - 2a/RTV$$

Но так как  $f^* = P^* = RT/V_{\infty}$ , то предыдущее уравнение примет вид:

$$\ln f - \ln f^* = -\ln(V-b) + \ln RT - \ln P^* + b/(V-b) - 2a/RTV$$

из которого после преобразования получаем (VI, 44).

Приближенный метод расчета  $f$  основан на допущении, что в области небольших давлений  $\alpha \approx \text{const}$  (см. рис. 29). Тогда (VI, 42) переходит в

$$RT \ln f = RT \ln P - \alpha P \quad \text{или} \quad f/P = \exp(-\alpha P/RT)$$

и для малых  $x$ , когда при разложении  $e^{-x}$  в ряд \* можно ограничиться только первыми двумя членами

$$f/P = 1 - \alpha P/RT$$

или в соответствии с (VI, 7) и (VI, 41)

$$f = \frac{P^2}{RT/V} = \frac{P^2}{P_{ид}} \quad \text{или} \quad P = \sqrt{f P_{ид}} \quad (\text{VI, 47})$$

Иначе говоря, фактическое давление есть среднегеометрическое из фугитивности и давления, вычисленного для идеального газа.

Удобством 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. ДРОСЕЛИРОВАНИЕ

Опыт по расширению газа, описанный на с. 126, 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. 30\*\*). Медленное движение проталкиваемого газа позволяло также пренебречь изменением его кинетической энергии. Опыт протекал адиабатно и сопровождался потерей давления. Работа процесса была равна

$$A = P_1(0 - V_1) + P_2(V_2 - 0) = -P_1V_1 + P_2V_2$$

(Если бы газ был идеальным, то  $T = \text{const}$  и по (VI, 5)  $P_1 = P_2$ , т. е.  $A = 0$ .) Но так как  $Q = 0$ , то  $-\Delta U = A$ , т. е.

$$U_1 + P_1V_1 = U_2 + P_2V_2 \quad \text{или} \quad H_1 = H_2 \quad (\text{VI, 48})$$

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

\*\* Давление считаем условно приложенным к воображаемым поршням, отделяющим некоторое количество газа (например, 1 моль).

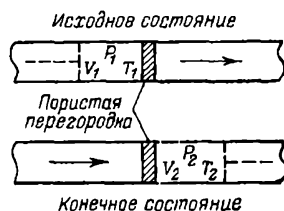


Рис. 30. Схема опыта по дросселированию газа.

Отношение изменения температуры газа в результате дросселирования, т. е. неравновесного расширения при резком увеличении сопротивления, к изменению давления, называется *дроссельным эффектом или эффектом Джоуля — Томсона*.

Дифференциальный дроссельный эффект определяется уравнением

$$\mu = (\partial T / \partial P)_H \quad (\text{VI, 49})$$

На практике его обычно определяют как изменение температуры, отвечающее понижению давления при дросселировании на 1 атм.

Уравнение (VI, 48) и индекс «H» в (VI, 49) не следует понимать как условие изэнтропичности. В процессе дросселирования энтальпия изменяется, 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). Поэтому, хотя для определения свойств вещества после дросселирования на диаграмме  $H-S$  проводят линии  $H = \text{const}$ , 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 последние зависят от свойств системы в исходном и конечном состояниях, а не от пути, по которому протекает процесс.

В соответствии с уравнением (I, 8), записанным для функциональной зависимости  $\varphi(H, P, T) = 0$ , выражение (VI, 49) примет вид:

$$\mu = \frac{-(\partial H / \partial P)_T}{(\partial H / \partial T)_P}$$

или в соответствии с уравнениями (III, 10) и (IV, 23)

$$\mu = \frac{T(\partial V / \partial T)_P - V}{C_P} \quad (\text{VI, 50})$$

Уравнение (VI, 50) можно применять не только для газов, так как опыт по дросселированию можно произвести и с жидкостью.

На 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 посредством термодинамических диаграмм (в частности,  $H - S$ )\* и с помощью того или иного уравнения состояния (или по экспериментальным  $P - V - T$ -данным). Так, если для умеренных давлений воспользоваться (VI, 19), то после упрощений получим

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} \approx \frac{2a/RT - b}{C_p} \quad (\text{VI, 52})$$

Знак дроссельного эффекта  $\mu$  (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 (II, 10), получим

$$\mu C_p = -(\partial U/\partial P)_T - [\partial(PV)/\partial P]_T$$

или

$$\mu C_p = -(\partial U/\partial V)_T (\partial V/\partial P)_T - [\partial(PV)/\partial P]_T \quad (\text{VI, 53})$$

Внутреннее давление  $(\partial U/\partial V)_T$  — величина положительная, производная  $(\partial V/\partial P)_T$  — отрицательная. Поэтому первый член правой части (VI, 53) отрицателен. Величина  $[\partial(PV)/\partial P]_T$  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 (рис. 31). Исключения составляют водород и гелий (о них будет сказано ниже).

Таким образом, для всех газов при обычных температурах и умеренных давлениях  $\mu > 0$ , т. е. дросселирование сопровождается охлаждением. С увеличением давления второй член правой части (VI, 53) уменьшается и затем становится положительным (рис. 31); первый же член можно считать независимым от давления, так как  $(\partial U/\partial V)_T$  увеличивается с ростом давления\*\*, а  $(\partial V/\partial P)_T$  уменьшается. Это приводит к тому, что с ростом давления  $\mu$  уменьшается и затем проходит через нуль (*инверсионная точка*). Когда же второй член правой части уравнения (VI, 53) по абсолютному значению станет больше первого,  $\mu$  приобретает отрицательное значение, т. е. газ нагревается. Нагревание будет тем значительней, чем выше исходное давление.

\* См., например, дополнение автора «О диаграмме энтропия — энтальпия» к [A70].

\*\* Этот вывод следует и из приближенного соотношения

$$(\partial U/\partial V)_T \approx a/V^2$$

вытекающего из (VI, 19).



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 числовое значение второго члена правой части уравнения (VI, 53) с понижением температуры будет увеличиваться, т. е. возрастет эффект охлаждения; во-вторых, инверсионные точки будут смещаться в сторону высоких давлений, т. е. температура инверсии с ростом давления будет уменьшаться.

При высоких температурах дросселирование сопровождается нагреванием, так как минимум на изотермах  $PV = \varphi(P)$  пропадает, т. е. при любых давлениях  $P_2V_2 < P_1V_1$ .

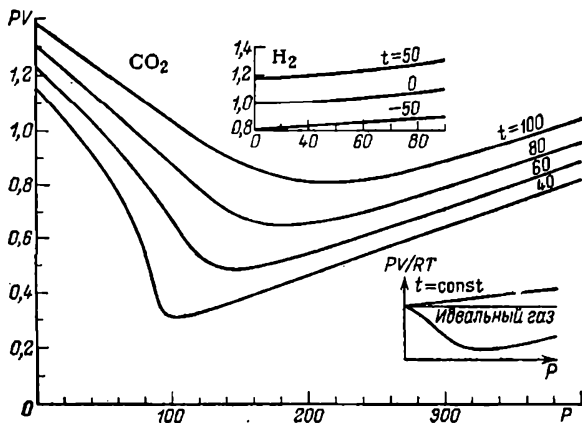


Рис. 31. Зависимость произведения  $PV$  (отнесенного к  $P$  при нормальных условиях) для двуокиси углерода и водорода от давления.

Поскольку на практике дросселирование, как правило, происходит при не очень больших давлениях и температурах, все газы (за исключением  $\text{H}_2$  и  $\text{He}$ ) охлаждаются, что при многократном их охлаждении приводит к конденсации. Дросселирование водорода и гелия, у которых изотермы  $PV - P$  при обычных и высоких температурах и при любых давлениях имеют непрерывный подъем (см. рис. 31), т. е.  $\{\partial(PV)/\partial P\}_T > 0$ , сопровождается нагреванием ( $\mu < 0$ ) (с этим связано воспламенение водорода при его истечении из поврежденных труб). При достаточно низких температурах их изотермы  $PV - P$  сходны с изотермами других газов при обычных температурах, поэтому с понижением температуры  $\mu$ , пройдя через нуль, становится положительным, т. е.  $\text{H}_2$  и  $\text{He}$  ведут себя так же, как и все прочие газы при обычных температурах. Из этого следует, что для сжижения водорода и гелия,  $T_{\text{инв}}$  которых лежит весьма низко, нужно до дросселирования осуществить значительное охлаждение. На практике это охлаждение достигается с по-

мощью жидкого воздуха (для водорода) и жидкого водорода (для гелия).

Вопрос о характере изменения температуры при дросселировании можно решить и на основании анализа уравнения состояния реального газа. Рассмотрим это на примере уравнения (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 (VI, 19), получим  $P_2V_2 - P_1V_1 = R(T_2 - T_1) - a(1/V_2 - 1/V_1)$ .

Величина  $P_2V_2 - P_1V_1$  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  $P_2V_2 - P_1V_1$  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 (VI, 19) можно пренебречь величиной  $a$ . Тогда  $P_2V_2 - P_1V_1 = R(T_2 - T_1) + b(P_2 - P_1)$ ; величина  $P_2V_2 - P_1V_1$  будет отрицательной ( $T_2 > T_1$ , однако  $P_2 \gg P_1$ ). Избыток работы пойдет на увеличение внутренней энергии, что вызовет увеличение энергии теплового движения, т. е. нагревание газа.

Легко увидеть, что если  $P_1V_1$  равно и даже несколько больше  $P_2V_2$ , 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.

Итак, константы  $a$  и  $b$  уравнения (VI, 19) отражают противоположное воздействие [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  $\mu < 0$ . Реальные случаи являются промежуточными между двумя рассмотренными; поэтому часто оба эффекта налагаются, причем их значения изменяются для различных газов и для различных давлений и температур, что и вызывает перемену знака  $\mu$ .

Знак  $\mu$  обусловлен знаком числителя уравнения (VI, 50). Если  $T(\partial V/\partial T)_P > V$ , то газ охлаждается; условием нагревания является неравенство  $T(\partial V/\partial T)_P < V$ ; наконец, когда  $T(\partial V/\partial T)_P = V$ , наступает инверсия\*.

Условие инверсии может быть получено и из уравнения (VI, 52), которое в сочетании с условием  $\mu = 0$  дает

$$T_{\text{инв}} \approx 2a/Rb \quad (\text{VI, 54})$$

Из (VI, 54) и (VI, 52) следует, что когда  $T > T_{\text{инв}}$ , происходит нагревание ( $T_2 > T_1$ ); наоборот, при  $T < T_{\text{инв}}$  происходит охлаждение ( $T_2 < T_1$ ).

Ввиду того что  $\mu$  зависит от  $T$  и  $P$  (влияние последнего особенно значительно при высоких давлениях), точки инверсии будут перемещаться в координатах  $P-V$ , образуя *инверсионную кривую*. Для ее нахождения в соответствии с (VI, 50) можно воспользо-

\* Здесь уместно следующее замечание: если для идеального газа  $\mu = 0$  [это вытекает хотя бы из (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  $f = P$ ). Полупно отметим, что для любого газа, для которого изобары прямолинейны,  $\mu = 0$ ; это следует из (VI, 50).

зоваться графиком  $T-V$  (рис. 32). 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

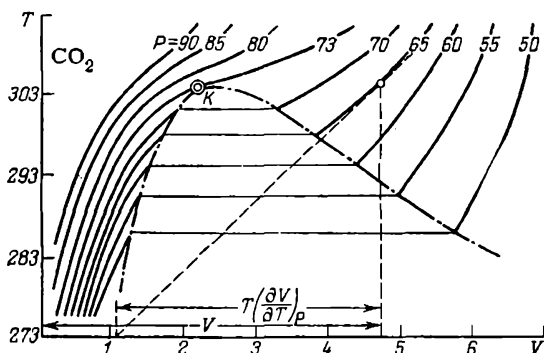


Рис. 32. К методу графического определения дифференциального дроссельного эффекта ( $K$  — критическая точка).

находятся левее начала координат, то газ при дросселировании охлаждается, если же правее, то происходит нагревание.

Из рис. 32 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 участке, отвечающем жидкой фазе. После нахождения на каждой изобаре пары точек, удовлетворяющих условию  $\mu = 0$ , можно построить инверсионную кривую (рис. 33).

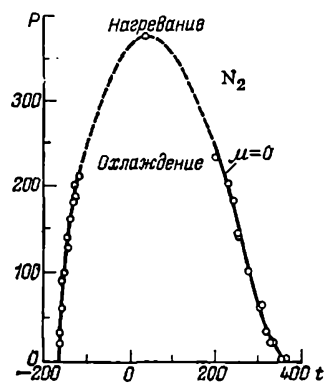


Рис. 33. Инверсионная кривая.

температуре). Значит, область на рис. 33, расположенная вне кривой инверсии, соответствует нагреванию при дросселировании; наоборот, область, лежащая под этой кривой, отвечает охлаждению.

Дросселирование можно провести не только адиабатно, но и изотермически\*. Тогда в случае холодильного эффекта системе следует сообщить теплоту

\* Процесс будет условно изотермическим, так как только в начальном и конечном состояниях дросселируемое вещество будет иметь одинаковую температуру.

(например, из теплообменника, стоящего за дроссель-вентилем), равную изменению энтальпии. Комбинируя (III, 10) с (VI, 50), получаем

$$(\partial H / \partial P)_T = -\mu C_p$$

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.

$$H^\circ - H = \int_0^P \mu C_p dP$$

или в соответствии с (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 ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Для вычисления свойств газов можно воспользоваться уравнением состояния. Так, для вычисления энтальпии и теплоемкости газа под давлением используют уравнения

$$H_p - H_p^\circ = \frac{9}{128} \cdot \frac{RT_{кр}}{P_{кр}} \left(1 - 18 \frac{T_{кр}^2}{T^2}\right) P \quad (\text{VI, 56})$$

и

$$C_p - C_p^\circ = \frac{81}{32} \cdot \frac{RT_{кр}^3}{P_{кр}T^3} P \quad (\text{VI, 57})$$

получающиеся из (VI, 20) на основании общих термодинамических соотношений (IV, 23) и (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.

Поэтому для нахождения свойств веществ и составления термодинамических таблиц и диаграмм целесообразен и иной путь, а именно, экспериментальное изучение некоторых свойств и вычисление при помощи соответствующих уравнений остальных свойств. При этом желательно пользоваться минимумом опытных данных.

Наличие нескольких вариантов расчета позволяет проконтролировать результаты вычислений и проверить надежность различных опытных данных.

## 1. 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

$$z = PV/RT \quad (\text{VI, 58})$$

$$z' = PV/(PV)_0 \quad (\text{VI, 59})$$

где  $(PV)_0$  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  $T = 273,2$ , что обычно 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 (VI, 7) является как бы частной формой уравнения (VI, 58). Однако и условие  $z = 1$  не является достаточным критерием идеальности газа (см. также рис. 31 и 39). Помимо простоты уравнений (VI, 58) и (VI, 59) удобство применения коэффициентов сжимаемости заключается в том, что они безразмерны и поэтому их числовые значения одинаковы во всех системах единиц. С помощью этих величин для данного вещества вычисляют, например, объем газа, извлекаемого из резервуара, где он находится под давлением, определяют расход газа, оценивают запасы природного газа, дебит нефтяных скважин и т. д. Применение коэффициентов сжимаемости особенно целесообразно при массовых расчетах, тогда полезными оказываются и графики  $z = \varphi(P, T)$ .

Для газовых смесей, так же, как и для чистых газов, расчет  $P - V - T - N$ -данных можно вести по коэффициентам сжимаемости смеси

$$z_{cp} = PV/RT \sum n_i \quad (\text{VI, 60})$$

где  $V$  — общий объем смеси;  $n_i$  — число молей  $i$ -того компонента.

Зависимость  $z_{cp}$  от температуры, давления и концентрации, по которой можно найти свойства газовой смеси, известна лишь для весьма немногих бинарных смесей и нескольких тройных. Поэтому при отсутствии экспериментальных данных пользуются приближенным уравнением

$$z_{cp} = \sum n_i z_i / \sum n_i = \sum N_i z_i \quad (\text{VI, 61})$$

основанным на предположении аддитивности объемов. Действительно, если все объемы отнесены к одинаковой температуре и общему давлению, то комбинация (VI, 60) и (VI, 61) дает (VI, 12), в котором  $V_i$  подсчитывается по (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

линий практически неосуществимо [что особенно важно учитывать при определении теплоемкости, так как для вычисления  $C_p$  производные  $(\partial V/\partial T)_p$  в соответствии с (IV, 24) должны быть еще раз продифференцированы по  $T$  и ошибки, сделанные при первом дифференцировании, могут при повторном дифференцировании стать значительными]\*.

Частные производные от  $P, V, T$  могут быть определены косвенным путем. Было предложено (Деминг и Шуп) пользоваться величинами [см. (VI, 41)]

$$\alpha = V(RT/PV - 1) = V(1/z - 1)$$

и

$$\Delta = V(PV/RT - 1) = V(z - 1) = -\alpha z \quad (VI, 62)$$

исходя из того, что кривые  $\alpha = \varphi(T)$  и  $\Delta = \psi(T)$  отличаются значительной кривизной.

Значения  $(\partial V/\partial T)_p$  для данного газа можно вычислить [см. (VI, 41) и (VI, 62)] из уравнений

$$(\partial \alpha/\partial T)_p = (R/P) - (\partial V/\partial T)_p$$

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  $z'$ ) рассчитывают значения  $\alpha$  и  $\Delta$ . Полученные данные графически сглаживаются по  $P$  (или  $\rho$ ), после чего по приведенным выше уравнениям вычисляют  $(T/V)(\partial V/\partial T)_p$ . Затем значения этих величин,

\* Дифференцирование графическим путем удобно производить с помощью так называемого тангентметра — металлического угольника с зеркальной поверхностью (см. рис. 34). Положение угольника должно быть таким, чтобы зеркальное изображение ближайшего к данной точке участка кривой являлось плавным ее продолжением.

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.

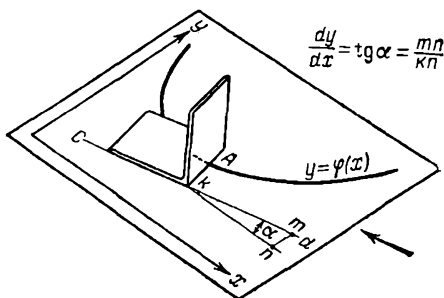


Рис. 34. Графическое дифференцирование с помощью тангентметра:

$ckd$  — линия, параллельная касательной к кривой в точке  $A$ ;  $kn$  — линия, параллельная оси  $x$  (см. по стрелке).

полученные обоими способами, наносят на график и сглаживают последовательно по  $P$  и  $T$ .

Величина  $(\partial V/\partial P)_T$  может быть найдена по уравнению

$$-\frac{P}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{-PV/RT - (P/V) (\partial \alpha/\partial P)_T}{2PV/RT - 1} = \frac{1}{z} + \frac{P}{V} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial P} \right)_T$$

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  $\delta$  сглаженных объемов от линейной зависимости велико по сравнению с ошибкой опыта  $\delta_{\text{аксп}}$ .

Это условие особенно существенно при вычислении  $C_P$ , так как в соответствии с (IV, 24) приходится производить двукратное 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

$$\delta_{\text{аксп}}/\delta_{\text{макс}} \ll 1$$

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 от давления при низких температурах (с двумя максимумами).

Для расчета энтальпии предъявляются менее строгие требования; роль  $\delta$  играет величина  $\delta' = V - V_1(T/T_1)$ , причем  $\delta' > \delta$ .

Наименьшая точность необходима для определения энтропии; здесь уже имеет значение не отклонение от линейности, а отклонение от пропорциональности.

Практическая ценность функций  $\Delta$  и  $\alpha$  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 полностью в  $(\partial V/\partial T)_P$ . Однако для ряда газов (например, для  $\text{NH}_3$  и  $\text{CH}_4$ ) указанные члены по абсолютному значению превосходят всю правую часть этих уравнений. В подобных случаях целесообразно непосредственное дифференцирование  $\delta$  (или  $V$ ) по  $T$ .

А. М. Розеном был разработан метод расчета свойств газов, в основу которого положены коэффициенты отклонения  $\mu_V$ ,  $\mu_P$  и  $\mu_T$ , представляющие собой соответственно отношения производных  $(\partial P/\partial T)_V$ ,  $(\partial V/\partial T)_P$  и  $(\partial V/\partial P)_T$  для реальных газов к тем же производным для идеального газа, т. е. соответственно к  $R/V$ ,  $R/P$  и  $-RT/P^2$ . 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 качественной наглядностью (поскольку отклонения от законов идеальных газов фигурируют в явной форме), метод Розена представляет значительный интерес в термодинамике высоких давлений, в частности для расчетов многоступенчатых компрессоров.

Так как зависимость  $P-V-T$  не является характеристической (см. гл. V, § 2), для расчета требуются дополнительные данные. Воспользуемся зависимостью  $C_{P=1} = \varphi(T)$ , которая, как правило, известна.

Тогда по найденным значениям  $(\partial^2 V / \partial T^2)_P$  на основании уравнения (IV, 24)

$$C_P = C_{P=1} - T \int_1^P (\partial^2 V / \partial T^2)_P dP \quad (\text{VI, 63})$$

можно вычислить  $C_P$  при высоких давлениях.

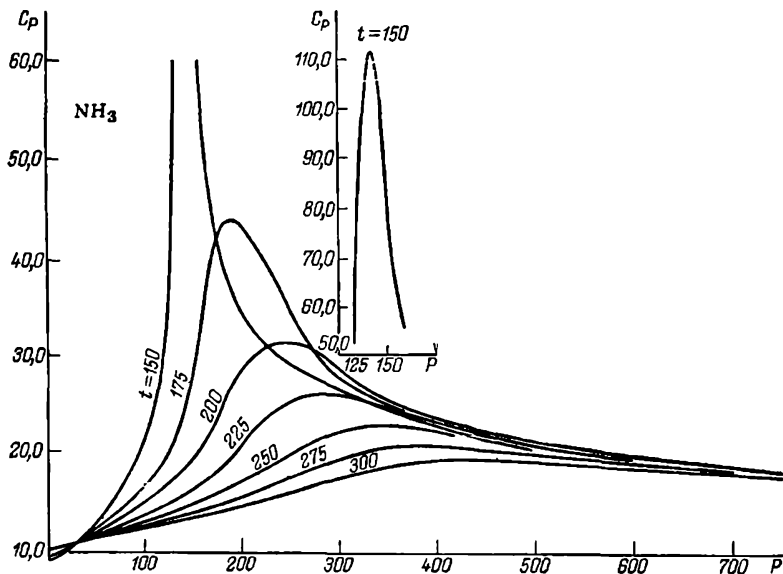


Рис. 35. Зависимость теплоемкости аммиака от температуры и давления.

Значения  $C_V$  можно найти с помощью уравнений

$$\left. \begin{aligned} C_P &= C_V + T (\partial P / \partial T)_V (\partial V / \partial T)_P \\ \text{или} \quad C_P &= C_V - \frac{T (\partial P / \partial T)_V^2}{(\partial P / \partial V)_T} \end{aligned} \right\} \quad (\text{VI, 64})$$

Первое из них получается дифференцированием уравнения (IV, 16) по  $V$  при  $T = \text{const}$  и последующим сочетанием с уравнением (IV, 18), а второе — из первого на основании (I, 8) в применении к зависимости  $\varphi(P, V, T) = 0$ .

Дифференциальный дроссельный эффект вычисляют по уравнению (VI, 50), которому в соответствии с (VI, 41) можно придать следующий вид:

$$\mu = \frac{\alpha - T (\partial \alpha / \partial T)_P}{C_P}$$



Точность значений  $\mu$  меньше точности значений  $(\partial V/\partial T)_P$  и  $V$ , так как числитель (VI, 50) является разностью двух величин.

Фугитивность вычисляют по (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, комбинацией (VI, 33) и (VI, 58).

Энергию Гиббса, отнесенную к стандартному состоянию, вычисляют по уравнению (VI, 36).

Энергию Гельмгольца  $F$ , отнесенную к стандартному состоянию, в соответствии с уравнениями (V, 19) и (VI, 7), вычисляют по уравнению

$$F_{P, T} - F_T^\circ = (G_{P, T} - PV) - (G_{P, T}^\circ - RT) \quad (\text{VI, 66})$$

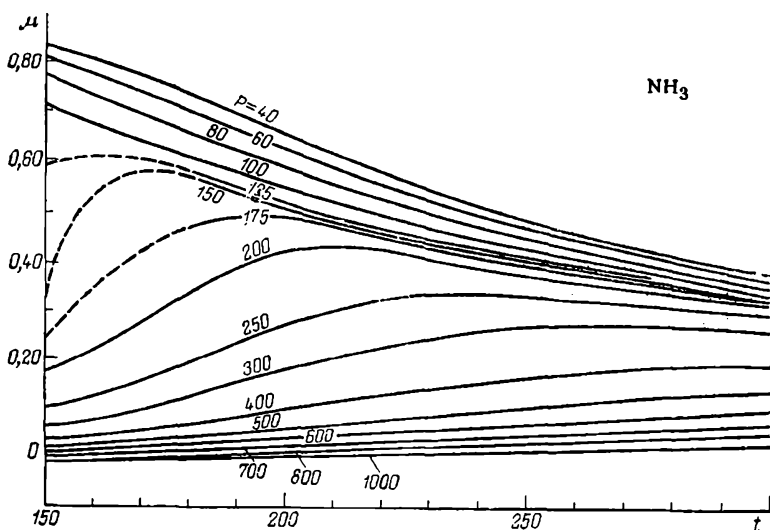


Рис. 36. Зависимость дифференциального дроссельного эффекта для аммиака от температуры и давления.

Энтропию в соответствии с уравнениями (IV, 21), (IV, 19) и (VI, 42) определяют по уравнению

$$S_{P, T} - S_{T_0}^* = \int_{T_0}^T C_P^\circ d \ln T - \int_0^P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP = \int_{T_0}^T C_P^\circ d \ln T + \int_0^P \left[ \left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_P - \frac{R}{P} \right] dP \quad (\text{VI, 67})$$

Энтальпия, согласно уравнениям (III, 10), (IV, 23) и (VI, 58) равна

$$H_{P, T} - H_{T_0}^{\circ} = \int_{T_0}^T C_p^{\circ} dT + \int_0^P V \left[ 1 - \frac{T}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP =$$

$$= \int_{T_0}^T C_p^{\circ} dT - \int_0^P \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_P \frac{RT^2}{P} dP \quad (\text{VI, 68})$$

Наконец, в соответствии с (II, 10) и (VI, 7)

$$U_{P, T} - U_{T_0}^{\circ} = (H_{P, T} - PV) - (H_{T_0}^{\circ} - RT_0) \quad (\text{VI, 69})$$

В качестве нижнего предела в этих уравнениях можно взять любую температуру. В большинстве случаев расчет ведут относи-

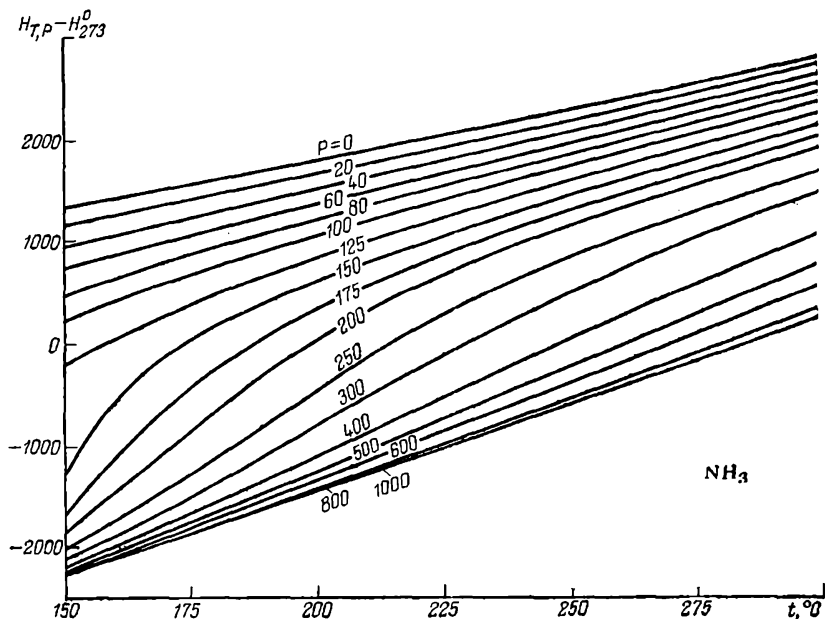


Рис. 37. Диаграмма энтальпия — температура для аммиака.

тельно  $T_0 = 273,2$  К, причем значения энтропии и энтальпии обычно представляют в графической форме — в виде диаграмм  $H - S$  и  $T - S$ . Эти диаграммы широко применяют для технологических расчетов, так как многие вычисления могут быть сведены к простому отсчету по диаграмме.

Для иллюстрации изложенного материала на рис. 29, 35—38 представлены некоторые результаты, полученные Я. С. Казарновским и М. Х. Карапетьянцем при обработке экспериментальных данных по сжимаемости аммиака в интервале  $t = 150\text{--}300$  до  $P = 1000$ .

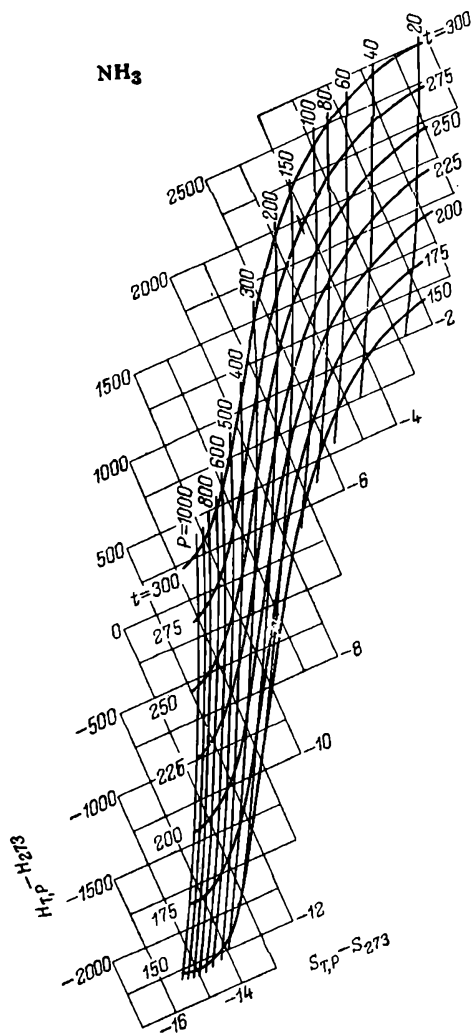


Рис. 38. Диаграмма энтальпия — энтропия для аммиака.

значения могут быть найдены с помощью предельных условий: а) при  $P \rightarrow 0$  значение  $PV$  при любых  $T$  стремится к  $RT$ ; б) при  $P \rightarrow 0$  значение  $[\partial(PV)/\partial T]_P$  при любых  $T$  стремится к  $R$ .

При рассмотрении этих рисунков можно сделать ряд выводов. Так, как уже отмечалось, из рис. 29 (с. 146) следует, что при  $P \rightarrow 0$   $\alpha$  стремится не к нулю, а к некоторой постоянной величине. Из рассмотрения рис. 35 видно, что увеличение  $C_P$  с ростом  $t$  не обязательно;  $C_P$  весьма значительно изменяется с изменением  $P$  и  $t$  в области, близкой к критической (для  $\text{NH}_3$   $t_{кр} = 132,3^\circ\text{C}$  и  $P_{кр} = 111,3$ ), и почти не зависит от  $P$  и  $t$  при очень высоких давлениях; из этого же рисунка следует, что условие  $(\partial C_P / \partial P)_T = 0$  является обязательным, но недостаточным критерием идеальности газа. На рис. 36 показано, что  $\mu$  уменьшается в ростом  $P$  и  $t$ . Рис. 37 и 38 иллюстрируют, что  $H$  и  $S$  увеличиваются с ростом  $t$  и уменьшаются с ростом  $P$ .

## 2. Расчет по зависимости $C_P = \varphi(P, T)$ или $H = \varphi(P, T)$ и $V_T = \varphi(P)$

Располагая зависимостью  $C_P$  от  $P$  и  $T$ , можно найти сжимаемость газов путем двукратного интегрирования уравнения (IV, 24). Интегрирование производят графически или аналитически на основе уравнения

$$V = \varphi(P) + T\varphi'(P) - \iint_{T, P=\text{const}} \frac{1}{T} \left( \frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T dT dT$$

где  $\varphi(P)$  и  $\varphi'(P)$  — произвольные функции давления;

их значения могут быть найдены с помощью предельных условий: а) при  $P \rightarrow 0$  значение  $PV$  при любых  $T$  стремится к  $RT$ ; б) при  $P \rightarrow 0$  значение  $[\partial(PV)/\partial T]_P$  при любых  $T$  стремится к  $R$ .

Если в основу расчета положены значения энтальпии сжатого газа, то в соответствии с (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  $P$ , для которого производится интегрирование.

Так как расчет по теплоемкости связан с переходом от вторых производных к интегралу, точные значения  $V$  можно получить, располагая знаниями  $C_P$  умеренной точности. (Этот способ проще предыдущего.) Следует, впрочем, отметить, что в критической и сверхкритической областях, где  $C_P$  изменяется очень резко (см. рис. 35), более надежным является непосредственное измерение объема.

### 3. Расчет по $\mu$ и $C_P$

Записав (VI, 50) в виде

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{V}{T}\right)_P = \frac{\mu C_P}{T^2}$$

после интегрирования получим

$$\frac{V}{T} = \int_{T'}^T \frac{\mu C_P}{T^2} dT + \frac{V'}{T'} \quad (\text{VI, 71})$$

Соответствие значений  $\mu$  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 комбинацией уравнений (III, 10), (IV, 23) и (VI, 50).

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 (IV, 23) и (VI, 58).

### 4. Влияние давления на тепловой эффект реакции

Этот вопрос относится к разделу о многокомпонентных системах, но в связи с характером предыдущего материала его целесообразно рассмотреть здесь.

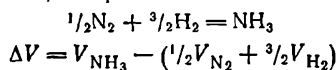
Из (IV, 23) следует, что

$$H_{P, T} - H_{P=1, T} = \int_1^P \left[ V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dP$$

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  $\Delta H_T$  с изменением  $P$  в соответствии с (VI, 74) вычисляют из данных по сжимаемости. Так, для реакции



и

$$\left( \frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_P = \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]_{NH_3} - \left\{ \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]_{N_2} + \frac{3}{2} \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]_{H_2} \right\}$$

Значения объемов и производных могут быть найдены способом, изложенным выше. Величину  $\Delta H_{P=1, T}$  вычисляют по (III, 25). Интегралы уравнения (VI, 74) определяют графически.

Влияние  $P$  на  $\Delta H_T$  значительно в тех случаях, когда оба интеграла уравнения (VI, 74) имеют противоположные знаки.

Расчет показывает, что с ростом  $T$  наблюдается снижение влияния  $P$ . Это естественно, 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  $\Delta H$  при нормальном давлении примерно на 20%.

В условиях производства в конечной системе содержится около 20%  $NH_3$ . Поэтому результаты расчета следует исправить на  $\Delta H_T$  образования азотоводородно-аммиачной смеси состава  $0,2N_2 + 0,6H_2 + 0,2NH_3$  из 1:3-азотоводородной 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 компенсируется (максимальное различие в  $\Delta H$  вместо 20% равно примерно 5—10%). Однако из этого вовсе не следует, что зависимостью  $\Delta H_T$  от  $P$  можно пренебрегать во всех случаях и при сколько угодно высоких давлениях.

## § 6. ОБОБЩЕННЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ (ПО ПРИНЦИПУ СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЙ)

### 1. 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

$$\varphi(P/P_{кр}, V/V_{кр}, T/T_{кр}) = 0$$

Другими словами, если выражать свойства газов (жидкостей) не через  $P$ ,  $V$ ,  $T$ , а с помощью безразмерных единиц — *приведенных параметров*  $\pi = P/P_{кр}$ ,  $\delta = V/V_{кр}$  и  $\tau = T/T_{кр}$ , 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 (VI, 19) или (VI, 20)\*.

Из принципа соответственных состояний вытекает много важных следствий\*\*. Например, если любые два газа имеют одинаковые значения  $\pi$  и  $\tau$ , то они должны занимать примерно одинаковый приведенный объем  $\delta$ .

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 большей частью не превышают 3—5%, а для сходных веществ, например для гомологов или для веществ с близкими температурами кипения, они значительно меньше.

Это свидетельствует о целесообразности освобождения рассчитываемого принципа от количественно неточного уравнения состояния с тремя константами, в частности от уравнения (VI, 19), на основе которого исторически сложилось учение о соответственных состояниях и трактовка его как принципа подобия в термодинамике (безразмерные величины как критерии подобия). По-видимому, плодотворным является и обогащение этого принципа учением о строении вещества [A34].

Применение принципа соответственных состояний позволяет с помощью значений  $\pi$  и  $\tau$ , прибегая в случае необходимости к свойствам газа при  $P = 1$ , вычислять различные свойства газов в широком интервале температур и давлений. Часто целесообразно производить расчет с помощью графиков, построенных на основании уравнений, связывающих данное свойство газа с приведенными параметрами.

### Зависимость $P - V - T$

Считая, что все газы в соответственных состояниях имеют примерно одинаковые коэффициенты сжимаемости, можно воспользоваться для расчетов графиком  $z = \varphi(\pi, \tau)$ , где  $\varphi$  — универсальная функция приведенных параметров (рис. 39, [B26]). Для He, N<sub>2</sub> и Ne лучшее совпадение с опытом дает замена  $P_{кр}$  и  $T_{кр}$  соответственно на  $P_{кр} + 8$  и  $T_{кр} + 8$ . Такой 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 недостоверности значений  $V_{кр}$  (см. с. 200).

Из графика  $z = \varphi(\pi, \tau)$  следует, что примерно при  $\tau > 3$  объем любого газа при любом давлении больше  $V_{нд}$ . Следовательно,

\* Следует отметить, что идея Ван-дер-Ваальса о соответственных состояниях была предвосхищена Д. И. Менделеевым (1870 г.), который указывал на полезность сравнения объемов не при температурах кипения, а при температурах, когда сцепление жидкостей близко к нулю.

\*\* См., например, Хвольсон О. Д. Курс физики. В 5 томах. Т. III. Берлин, 1933. См. гл. 13, § 7.

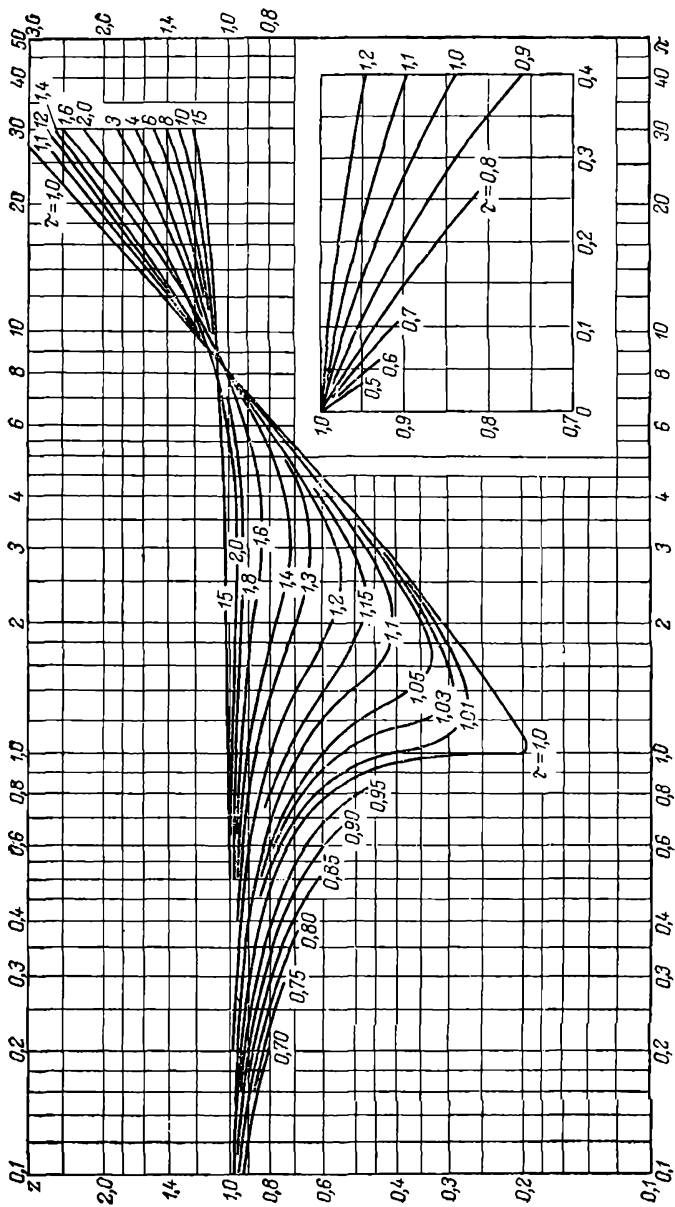


Рис. 39. Зависимость коэффициентов сжимаемости газов от приведенных давления и температуры.  
(См. примеры 11—14.)

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.

Этот же метод может быть применен для приближенного расчета сжимаемости смеси: смесь рассматривается как чистый газ, обладающий средним молекулярным весом и характеризующийся псевдокритическими давлением и температурой, которые выражаются уравнениями \*

$$T'_{кр} = N_1 (T_{кр})_1 + N_2 (T_{кр})_2 + \dots \quad (\text{VI, 75})$$

$$P'_{кр} = N_1 (P_{кр})_1 + N_2 (P_{кр})_2 + \dots \quad (\text{VI, 76})$$

После их вычисления можно по рис. 39 найти средний коэффициент сжимаемости смеси, а затем вычислить 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 °С.

**Решение.** Начальные условия соответствуют значениям  $\tau_1 = 1,21$  и  $\pi_1 = 0,762$ . По рис. 39 находим  $z_1 = 0,85$ . Конечные условия:  $\tau_2 = 1,02$  и  $\pi_2 = P/78,7$ . Применяя (VI, 58) к газу в двух различных состояниях, получим  $P_1 V_1 / P_2 V_2 = z_1 T_1 / z_2 T_2$ , откуда

$$z_2 = \frac{P_2 \cdot 90,7 \cdot 0,85 \cdot 623,2}{60 \cdot 800 \cdot 523,2} = 0,00189 P_2$$

$$z_2 = 0,00189 \cdot 78,7 \pi_2 = 0,149 \pi_2$$

Поэтому на рис. 39 следует провести прямую, соответствующую полученному уравнению  $z_2 = \phi(\pi_2)$ . 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  $\lg z = \lg k + \lg \pi$ ). Кроме того, она должна проходить через точку с координатами  $z = 0,149$  и  $\pi = 1,0$  и через точку с искомыми значениями  $\tau_2$  и  $\pi_2$ . 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,  $P_2 = 2,8 \cdot 78,7 = 220$ . Опытное значение  $P_2 = 250$ .

**Пример 12.** Объем, занимаемый 1 кг пропана при  $P = 100$ , равен 7,81 л. Определить с помощью рис. 39 температуру газа.

**Решение.**  $\pi = 2,38$ ;  $V = 7,81 \cdot 44,06 = 344,1$ . В соответствии с (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. 39, строим график  $z = \phi(\tau)$  для  $\pi = 2,38$ . Пересечение полученной таким образом кривой  $z = 1,13/\tau$  дает искомое значение  $\tau = 1,45$ . Поэтому  $T = 369,9 \cdot 1,45 = 536,4$  (263,2 °С), что отличается от опытной величины (253,2 °С) на 10°.

\* Истинной критической точке (см. гл. X), как правило, отвечают более высокие  $T$  и  $P$ .

\*\* Необходимые для решения примеров 11—17 значения критических параметров следует заимствовать из табл. 10 (с. 202).



**Пример 13.** Определить с помощью рис. 39 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 (с. 202), вычисляем  $\tau_{C_2H_4} = 1,056$ ;  $\pi_{C_2H_4} = 2,0$ ;  $\tau_{O_2} = 1,93$ ;  $\pi_{O_2} = 2,01$ ; затем по рис. 39 находим  $z_{C_2H_4} = 0,35$  и  $z_{O_2} = 0,95$  и по (VI, 61)  $z_{cr} = 0,254 \cdot 0,35 + 0,746 \cdot 0,95 = 0,80$ .

Объем смеси в соответствии с (VI, 60) равен  $V = 1 \cdot 0,80 \cdot 82,06 \cdot 298,2 : 100 = 196$  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.

**Решение.** В соответствии с (VI, 75) и (VI, 76) псевдокритические параметры равны:

$$T'_{кр} = 0,176 \cdot 405,5 + 0,206 \cdot 123,3 + 0,618 \cdot 41,3 = 122,3$$

и

$$P'_{кр} = 0,176 \cdot 111,3 + 0,206 \cdot 38,5 + 0,618 \cdot 20,8 = 40,4$$

Псевдоприведенные параметры равны

$$\tau = 473,2 : 122,3 = 3,87 \quad \text{и} \quad \pi = P/40,4$$

Искомое давление  $P$  определяем методом подбора. Задаваясь  $P = 404$  ( $\pi = 10$ ), по рис. 39 находим  $z \approx 1,15$ , т. е.  $V = 1,15 \cdot 82,06 \cdot 473,2 : 404 = 110,5$ , что почти совпадает с  $V = 112,5$ ; окончательно принимаем  $P = 395$ , что отличается от опытного значения давления (400 атм) на 1,3%.

### Фугитивность

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 изо-термы 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. 40 [B26]. В основу его были положены данные, представленные на рис. 39 и найденные по уравнению

$$\ln \gamma = \int_0^{\pi} \frac{z - 1}{\pi} d\pi \quad (\text{VI, 77})$$

полученному из (VI, 65) заменой  $P$  на  $P_{кр} \cdot \pi$ . Значения  $\gamma$  приведены также в табл. 9.

На рис. 39 и 40 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 в уравнении (VI, 73) выразить  $P$  и  $T$  через  $\pi$  и  $\tau$ , то получим

$$\left( \frac{\partial H}{\partial \pi} \right)_T \cdot \frac{1}{P_{кр}} = - \frac{R\tau^2 T_{кр}^2}{\pi P_{кр} T_{кр}} \left( \frac{\partial z}{\partial \tau} \right)_P$$

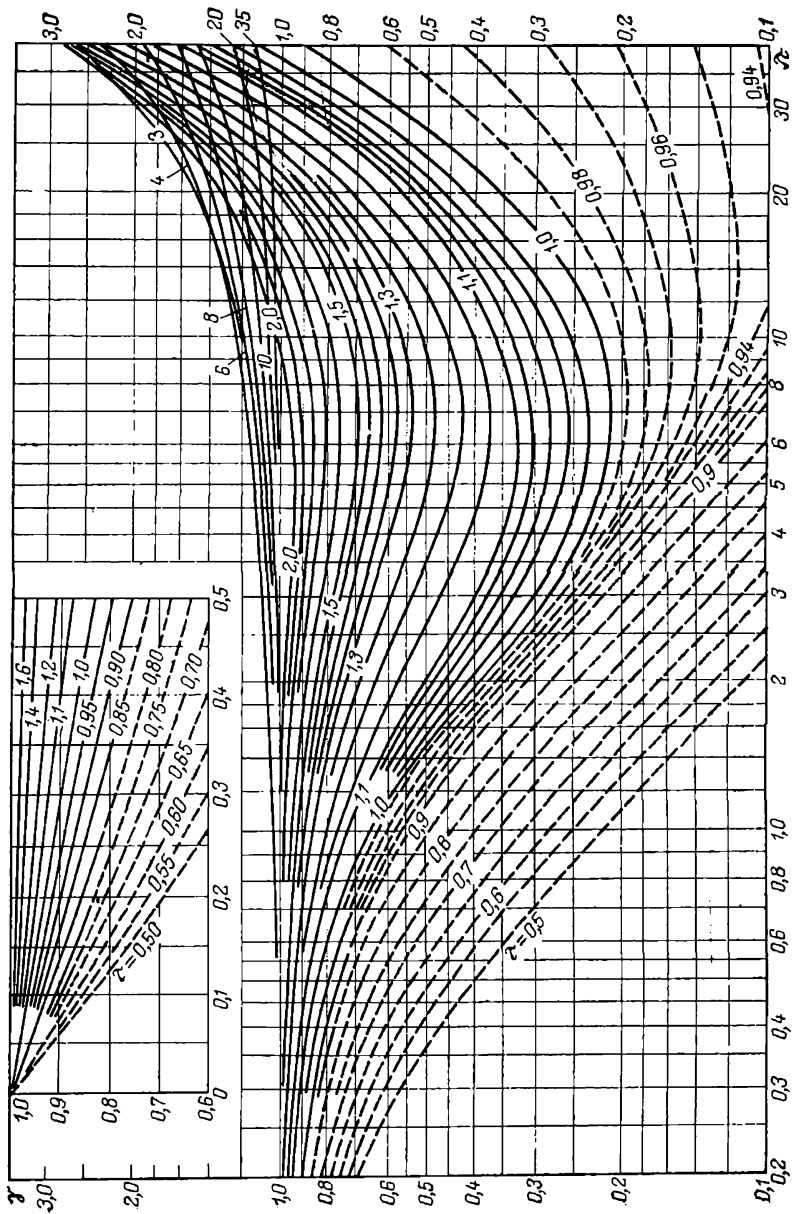


Рис. 40. Зависимость коэффициента активности газов от приведенных давления и температуры.

Таблица 9. Значения  $\gamma$  для  $\gamma$  от 1 до 3,5

$\pi$	$\gamma$														
	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	1,012	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	0,710	0,780	0,832	0,850	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	0,858	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	0,556	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	1,034	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	1,240	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

Значения  $\gamma$  для  $\tau$  от 0,5 до 35

$\tau$	$\gamma$															
	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	1,644	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

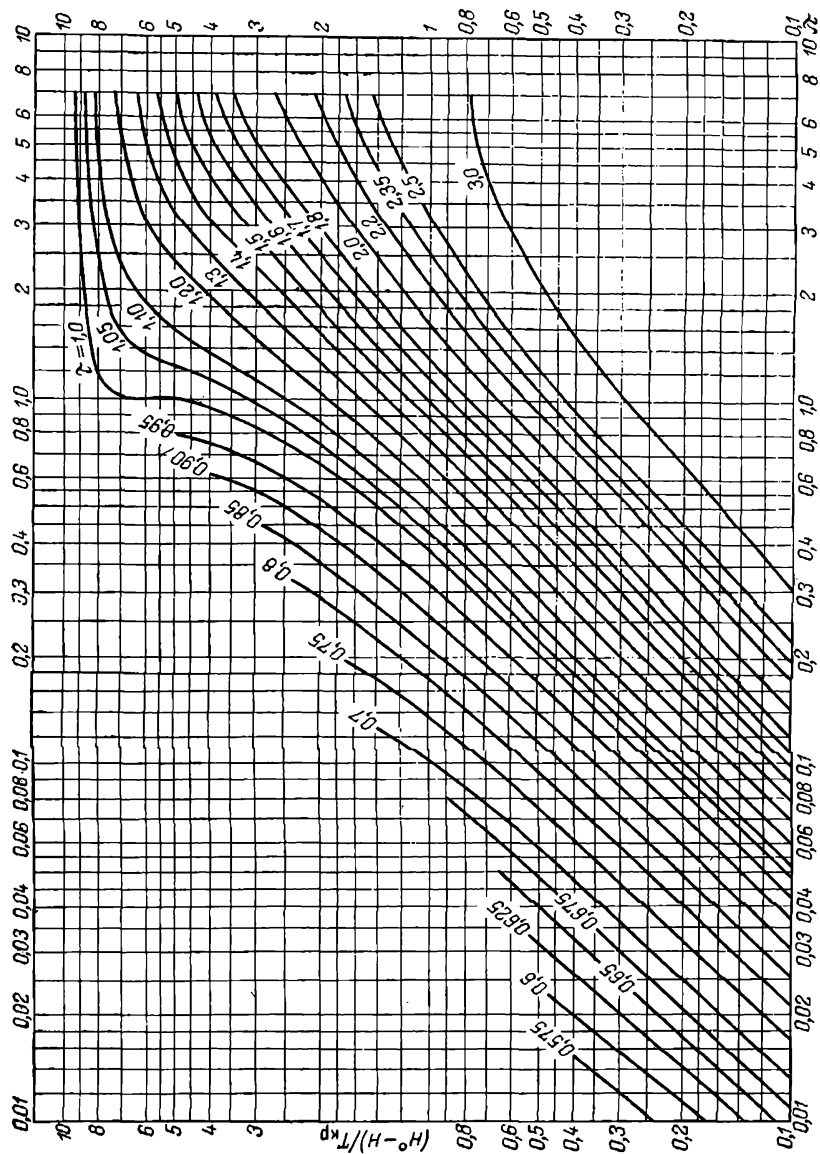


Рис. 41. Зависимость энthalпии газов от приведенных давления и температуры (см. также рис. 42).

После сокращения производим при  $T = \text{const}$  интегрирование в пределах от давления, при котором энтальпия не зависит от  $P$  (идеальный газ), до высокого давления. В результате получаем

$$\frac{H - H^{\circ}}{T_{кр}} = -R\tau^2 \int_0^{\pi} \left( \frac{\partial z}{\partial \tau} \right)_P d \ln \pi \quad (\text{VI, 78})$$

Необходимые для расчета энтальпии сжатого газа значения  $(\partial z / \partial \tau)_P$  были вычислены графическим дифференцированием по

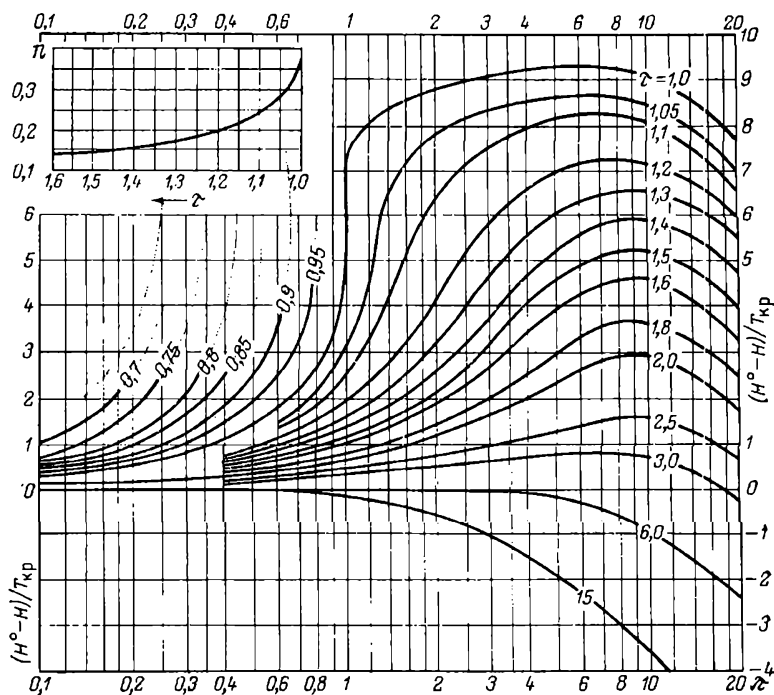


Рис. 42. Зависимость энтальпии газов от приведенных давления и температуры (См. пример 15.)

рис. 39, после чего был построен график  $(H^{\circ} - H) / T_{кр} = \varphi(\pi, \tau)$  (рис. 41 и 42 [B26]), позволяющий рассчитать изменение энтальпии газа при сжатии его от бесконечно малого (практически атмосферного) до высокого давления. Было найдено, что более точный результат (по крайней мере в применении к углеводородам и к водяному пару) получается при введении в расчет поправочного множителя  $\Phi$  к величине  $H^{\circ} - H$ :

$$\Phi = (T_{кр}/370)^2$$

Эмпирический коэффициент  $n$  зависит от  $\tau$  (эта зависимость представлена в левом верхнем углу рис. 42). 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 моль пентана от бесконечно малого давления до  $P = 34$ , если  $t = 237,8$ .

**Решение.** В соответствии со значениями  $\lambda = 1,03$  и  $\tau = 1,09$  по рис. 42 находим  $(H^\circ - H)/T_{кр} = 2,8$ , т. е.  $H^\circ - H = 1320$ . На рис. 42  $\lambda = 0,26$  и

$$\Phi = (469,8/370)^{0,26} = 1,064$$

откуда

$$H^\circ - H = 1320 \cdot 1,064 = 1405$$

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 (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 выражение

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{zR}{P} + \frac{RT}{P} \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_P$$

найденное из (VI, 58), получим

$$(S^* - S_P)_T = R \int_{\pi}^0 (1 - z) d \ln \pi + RT \int_0^{\pi} \left( \frac{\partial z}{\partial \tau} \right)_P d \ln \pi$$

или, в соответствии с (VI, 78)

$$(S^* - S_P)_T = R \int_{\pi}^0 (1 - z) d \ln \pi - \frac{H - H^\circ}{\tau T_{кр}} \quad (\text{VI, 79})$$

Значение первого члена правой части этого уравнения определяют по рис. 39, а второго члена — по рис. 41 и 42. Величины  $(S_P^* - S_P)_T$  представлены на рис. 43 [B26].

### Теплоемкость

Перепишем уравнение (VI, 63) в виде

$$(C_P - C_P^\circ)_T = - \frac{\tau}{T_{кр}} P_{кр} \int_0^{\pi} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial \tau^2} \right)_P d\pi$$

Для нахождения величины  $(\partial^2 V / \partial \tau^2)_P$  выразим в (VI, 58) значения  $P$  и  $T$  через  $\lambda$  и  $\tau$ . Тогда после дифференцирования получим

$$\frac{P_{кр}}{T_{кр}} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial \tau^2} \right)_P = \frac{R}{\pi} \left[ \tau \left( \frac{\partial^2 z}{\partial \tau^2} \right)_P + 2 \left( \frac{\partial z}{\partial \tau} \right)_P \right]$$

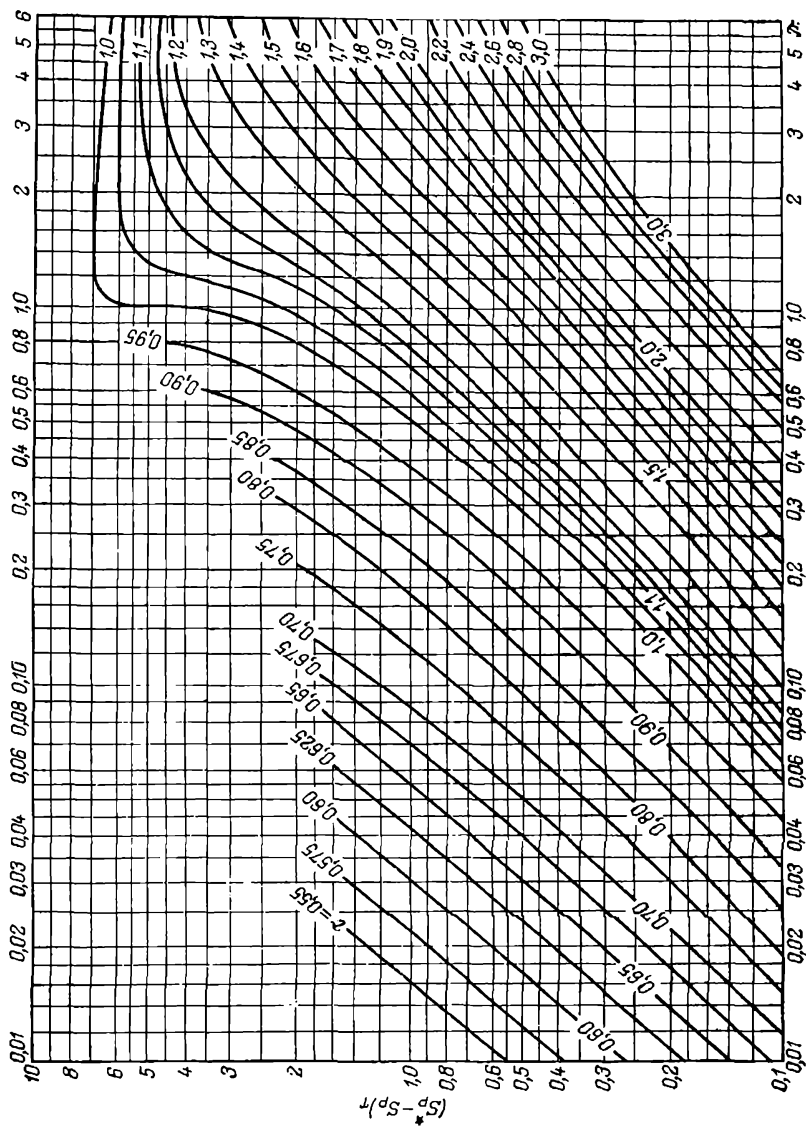


Рис. 43. Зависимость энтропии газов от приведенных давления и температуры.



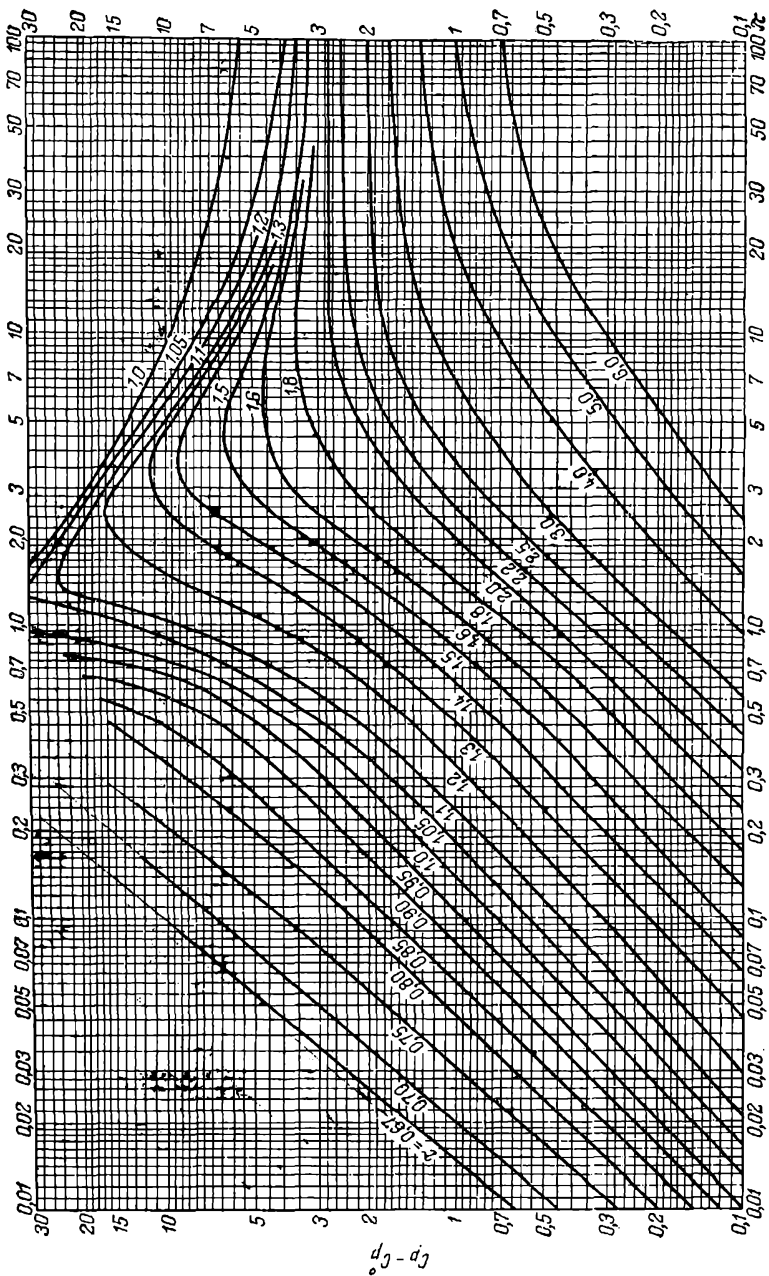


Рис. 44. Зависимость теплоемкости газов от приведенных давления и температуры.

поэтому

$$(C_P - C_P^\circ)_T = -\tau \int_0^\pi \frac{R}{\pi} \left[ \left( \frac{\partial^2 z}{\partial \tau^2} \right)_P + 2 \left( \frac{\partial z}{\partial \tau} \right)_P \right] d\pi \quad (\text{VI, 80})$$

Величина, стоящая под интегралом, может быть определена графическим дифференцированием по рис. 39.

Ввиду того что построение графика  $C_P - C_P^\circ = \varphi(\pi, \tau)$  связано с двукратным дифференцированием, ошибка при вычислении  $C_P$  гораздо больше, чем при вычислении  $H$ , и может достигнуть нескольких десятков процентов [особенно в критической области ( $\pi, \tau \rightarrow 1$ )]. Однако опытные данные о  $C_P = \varphi(P)$  крайне малочисленны, 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  $C_P - C_P^\circ = \varphi(\pi, \tau)$  (рис. 44) воспользовавшись главным образом зависимостью  $H = \varphi(P, T)$  для различных газов.

#### Дроссельный эффект

Из (VI, 39) и (VI, 34) следует, что

$$\frac{\partial \ln \gamma}{\partial T} = \frac{H^\circ - H}{RT^2} \quad \text{или} \quad \frac{H^\circ - H}{T} = R\tau \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \tau}$$

Так как

$$H^\circ - H = (C_P^\circ)_{cp} \Delta T$$

то

$$\frac{H^\circ - H}{(C_P^\circ)_{cp}} = \frac{RT}{(C_P^\circ)_{cp}} \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln \tau} = \Delta T$$

где  $(C_P^\circ)_{cp}$  — теплоемкость между начальной и конечной температурой газа при его дросселировании;  $\Delta T$  — 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

$$\Delta T = \frac{RT_1 \tau}{(C_P^\circ)_{cp}} \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \tau_1} = \frac{RT_1^2}{(C_P^\circ)_{cp} T_{кр}} \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \tau_1} \quad (\text{VI, 81})$$

получим

$$\Delta T = \frac{RT_1^2}{(C_P^\circ)_{cp} T_{кр}} \frac{\ln(\gamma_1' / \gamma_1'')}{\tau_1' - \tau_1''} \quad (\text{VI, 82})$$

В этом уравнении значения  $\gamma_1'$  и  $\gamma_1''$  относятся к исходному давлению и значениям  $\tau_1'$  и  $\tau_1''$ , столь близким к начальной температуре  $T_1$  (одно — для  $T < T_1$ , другое — для  $T > T_1$ ), что можно считать справедливым допущение  $\partial \ln \gamma / \partial \tau = \Delta \ln \gamma / \Delta \tau$ , положенное в основу вывода (VI, 82) из (VI, 81).

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.** В результате экспериментального изучения дросселирования воздуха в одном из опытов были получены следующие результаты: начальная температура  $3,2^\circ\text{C}$  и соответствующее ему давление  $185,3$  атм; конечное давление равно  $1,2$  атм. Рассчитать с помощью (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. 41 находим  $\gamma_1' = 0,99$  и  $\gamma_1'' = 0,94$ . Отсюда в соответствии с (VI, 82)

$$\Delta T = \frac{1,987 \cdot 276,4^2}{6,95 \cdot 132,3} \cdot \frac{2,303 \lg 0,99/0,94}{2,2 - 2,0} = 42,8$$

Экспериментальное значение равно  $39,6$ .

## 2. 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 (Хоуген и Ватсон).

### Зависимость $P - V - T$

В то время как коэффициент сжимаемости  $z$  при одинаковых значениях  $\pi$  и  $\tau$  для всех газов примерно одинаков, для жидкостей аналогичный коэффициент  $\omega$ , 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  $20\%$ . Поэтому уравнение (VI, 83) оканчивается грубым приближением.

Если известна плотность жидкости  $\rho$  хотя бы при одной температуре и зависимость  $\omega = \Phi(\pi, \tau)$  для какого-либо вещества, то лучше пользоваться получаемым из (VI, 83) соотношением

$$\rho/\rho_1 = \omega/\omega_1 \quad (\text{VI, 84})$$

в котором индекс 1 означает исходное состояние ( $\pi_1, \tau_1$ ). На рис. 45 приведены значения  $\omega$  (график построен по изопентану и пропану). В среднем погрешность не превышает  $5\%$ .

## Энтальпия

Скомбинируем (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  $\pi$  до  $\pi = 1$

$$\frac{\delta_1}{P_{кр} \omega_1} (H_{P_{кр}} - H)_T = \int_{\pi}^{\pi=1} \left[ \frac{1}{\omega} + \frac{\tau}{\omega^2} \left( \frac{\partial \omega}{\partial \tau} \right)_P \right] d\pi \quad (VI, 85)$$

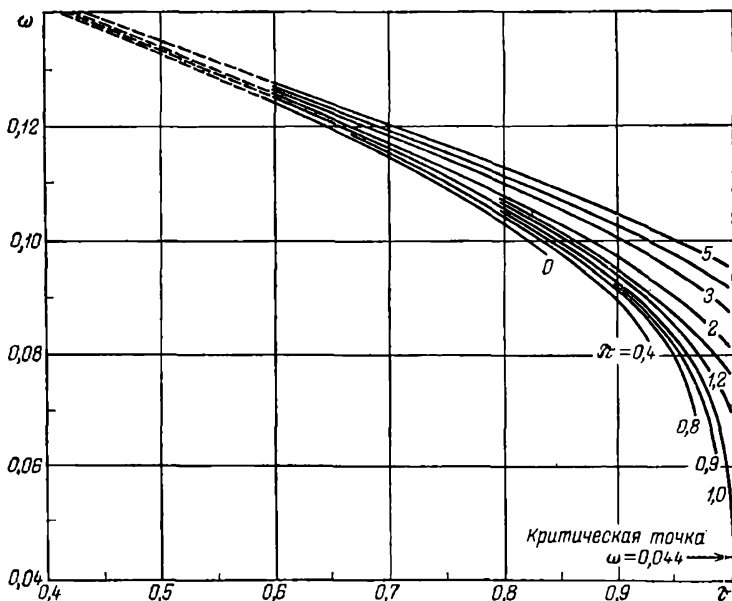


Рис. 45. Зависимость сжимаемости жидкости от приведенных температуры и давления.  
(См. пример 17.)

Определив значения  $(\partial \omega / \partial \tau)_P$  по рис. 45, можем осуществить интегрирование. Результаты интегрирования представлены на рис. 46 с помощью которого можно определить влияние давления на энтальпию жидкости.

## Энтропия

Изменение  $S$  с изменением  $P$  выражается уравнением

$$\frac{T_{кр} \rho_1}{P_{кр} \omega_1} (S_{P_{кр}} - S)_T = \int_{\pi}^{\pi=1} \frac{1}{\omega^2} \left( \frac{\partial \omega}{\partial \tau} \right)_P d\pi \quad (VI, 86)$$

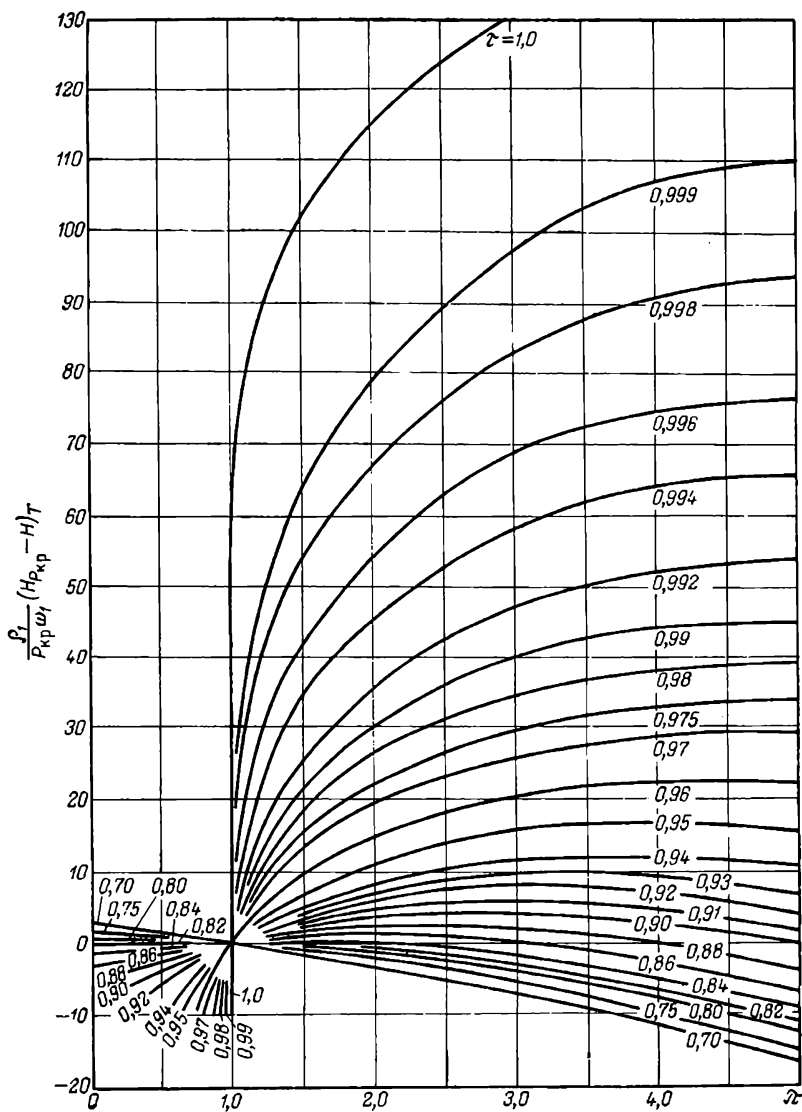


Рис. 46. Зависимость энтальпии жидкости от приведенных давления и температуры.

которое выводится сочетанием уравнений (IV, 19) и (VI, 84) с последующим интегрированием полученного уравнения от  $\pi$  до  $\pi = 1$ .

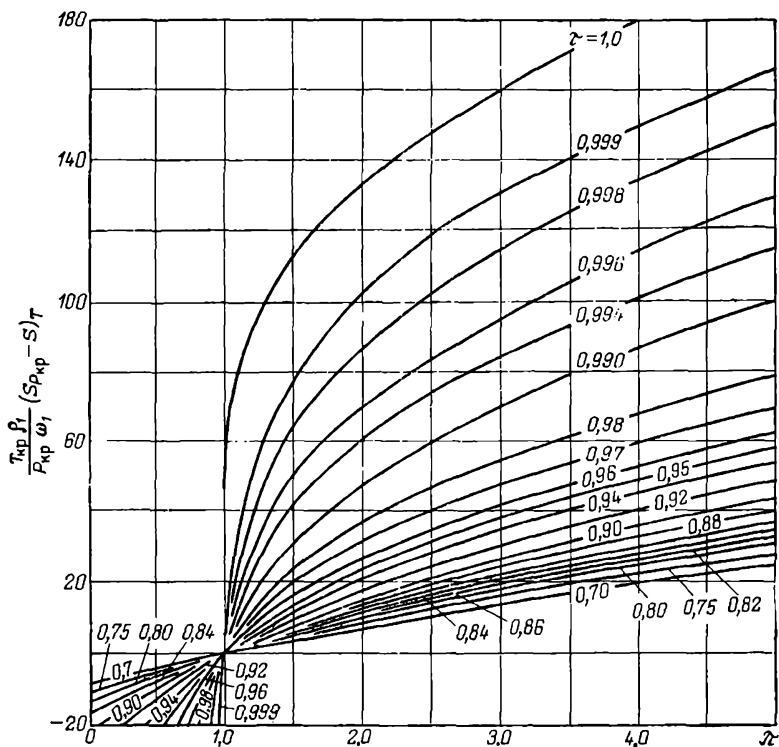


Рис. 47. Зависимость энтропии жидкости от приведенных давления и температуры.

На рис. 47 приведены результаты расчета по этому уравнению.

### Теплоемкость

Влияние  $P$  на  $C_P$  определяется следующим путем. Обозначая левую часть (VI, 85) через  $\Psi$ , 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. 48.

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  $\pi$  (в пределах от  $\pi = 0$  до  $\pi = 5$ ).

Возможность передать приближенными универсальными уравнениями зависимость ряда свойств жидкости от температуры на одном примере иллюстри-

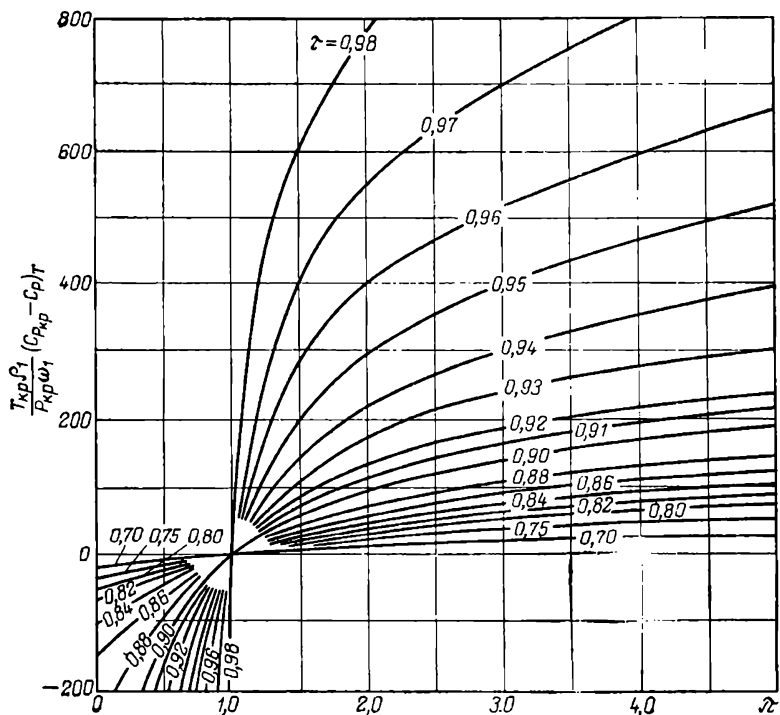


Рис. 48. Зависимость теплоемкости жидкости от приведенных давления и температуры.

руется рис. 49, на котором дан коэффициент сжимаемости жидкости, отнесенной к коэффициенту сжимаемости в точке плавления, как функция  $(T - T_{пл}) / (T_{кр} - T_{пл})$ .

**Пример 17.** Плотность воды при  $t = 150$  и  $P = 50$  кг/см<sup>2</sup> равна 0,9194 г/мл. Найти: 1) критический объем и 2) объем при  $t = 300$  и  $P = 250$  кг/см<sup>2</sup>.

*Решение.*

$$1. \tau_1 = 0,654 \text{ и } \pi_1 = \frac{50 : 1,033}{218,5} = 0,222$$

По рис. 45  $\omega_1 = 0,120$ , поэтому

$$\frac{\rho_1}{\omega_1} = \frac{0,9194}{0,120} = 7,66$$

и

$$\rho_{кр} = 7,66 \cdot 0,044 = 0,3371 \text{ г/мл}$$

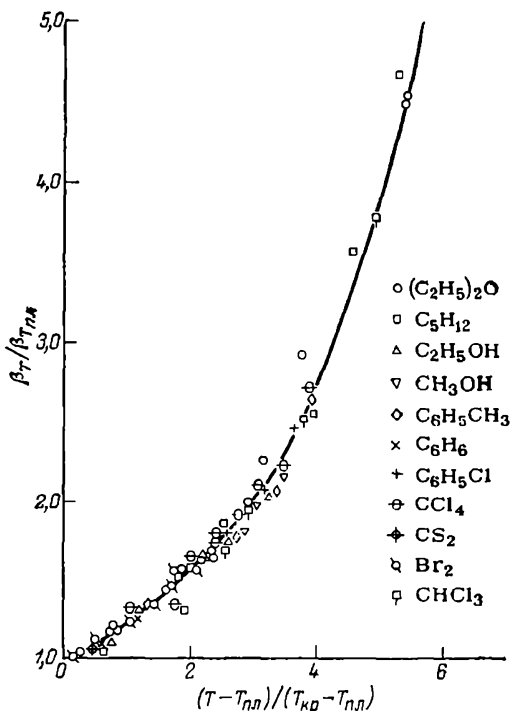


Рис. 49. Сжимаемость различных жидкостей.

откуда

$$V_{кр} = 2,97 \text{ мл/г}$$

что отличается от табличной величины [Г89] на 4%.

2.  $\tau_1 = 0,885$  и  $\pi_1 = 1,11$ ; по рис. 45  $\omega_1 = 0,0955$ . Поэтому  $\rho = 7,66 \cdot 0,0955 = 0,732$  или  $V = 1,367 \text{ мл/г}$ , что отличается от табличной величины [Г89] на 0,7%.



## ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

§ 1. ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ТЕМПЕРАТУРОЙ И ДАВЛЕНИЕМ  
ПРИ СОСУЩЕСТВОВАНИИ ФАЗ

## 1. 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 энергий Гиббса сосуществующих фаз.

Допустим, что в двухфазной равновесной системе происходит изотермическое изменение давления; в соответствии с уравнением (V, 25) это вызовет изменение энергии Гиббса в первой фазе на  $V'dP$ , во второй фазе — на  $V''dP^*$ . Так как  $V' \neq V''$ , то и  $dG' \neq dG''$ , т. е. равновесие нарушается. Изобарное изменение температуры также приводит к нарушению равновесия, ибо в этом случае согласно (V, 24)  $dG' = -S'dT$  и  $dG'' = -S''dT$ , но  $S' \neq S''$ . Например, если в равновесной системе жидкость — пар изотермически увеличить давление, то пар сконденсируется ( $V^r > V^*_{ж}$  и  $dG^*_{ж} < dG^r$ \*\*) ; если же осуществить изобарное нагревание, то жидкость испарится ( $S^r > S^*_{ж}$  и  $dG^r < dG^*_{ж}$  (см. также гл. V, пример 5, с. 125)]. Одновременное изменение обоих параметров дает возможность поддерживать равновесие, т. е. все время оставаться на кривой  $P - T$ , отвечающей сосуществованию обеих фаз (рис. 50 B и 51).

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 (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 выразится уравнением

$$V' dP - S' dT = V'' dP - S'' dT$$

или

$$(\partial P / \partial T)_{\text{равн}} = (S'' - S') / (V'' - V')$$

где индекс «равн» (в дальнейшем отбрасываемый) показывает, что производная выражает зависимость  $P$  от  $T$  на кривой сосуществования двух фаз.

\* Будем относить индекс ' к фазе, устойчивой при низкой температуре.

\*\* Индекс «г» здесь и далее обозначает насыщенный пар, т. е. находящийся в равновесии с жидкой (или кристаллической) фазой.

Это уравнение может быть получено и непосредственно из (VI, 18), так как индекс  $V$  в правой части можно опустить (давление насыщенного пара в соответствии с правилом фаз не зависит от объема), а производную  $(\partial S/\partial V)_T$  заменить отношением  $\Delta S/\Delta V$  (в рассматриваемой системе единственным мыслимым процессом является увеличение массы одной фазы за счет массы другой).

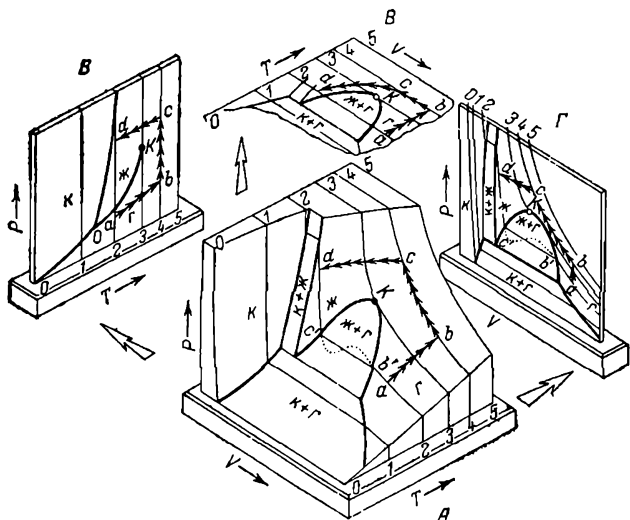


Рис. 50. Схема пространственной фазовой диаграммы (А) и ее проекций на плоскости  $P-T$  (Б),  $V-T$  (В) и  $P-V$  (Г).

При  $P, T = \text{const}$  переход вещества из одной фазы в другую, равновесную ей, обратим. Поэтому в соответствии с уравнением (V, 22) зависимость  $P = \varphi(T)$  принимает вид

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{H'' - H'}{T(V'' - V')} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad (\text{VII, 1})$$

где  $T$  и  $P$  — параметры равновесного фазового превращения;  $\Delta H$  — мольная теплота фазового превращения (плавления, парообразования, сублимации и соответствующих обратных процессов, а также переходов из одной кристаллической модификации в другую);  $\Delta V$  — мольное изменение объема при данном превращении.

Когда значения выражены в принятых нами единицах  $P, T$  и  $\Delta H$ , при расчетах по найденному уравнению в числитель его правой части следует подставлять коэффициент 41,293 (1 кал == 41,293 атм·мл).

Хотя  $\Delta H$  является характеристикой необратимого процесса, ее употребление в уравнении обратимого процесса естественно, так

как  $\Delta G = 0$  и в соответствии с (V, 22)  $T\Delta S = \Delta H$ . Этим обосновывается замена  $\Delta S$  на  $\Delta H/T$ , используемая при выводе (VII, 1).

Соотношение (VII, 1) называют уравнением Клапейрона — Клаузиуса \*. Оно является уравнением кривых  $P = \varphi(T)$  соответствующих двухфазных равновесий. Уравнение (VII, 1) определяет также положение точки пересечения этих кривых (см. рис. 51), которая отвечает равновесию трех фаз, т. е. *тройной точке*. Очевидно, только в ней равенство  $\Delta H_{\text{субл}} = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{пар}}$  является абсолютно точным.

Сравнение величин, входящих в правую часть (VII, 1), показывает, что угловые коэффициенты для кривых парообразования и сублимации (несколько больший для второй кривой) близки. Так как  $\Delta V$  при плавлении (и полиморфных превращениях) незначи-

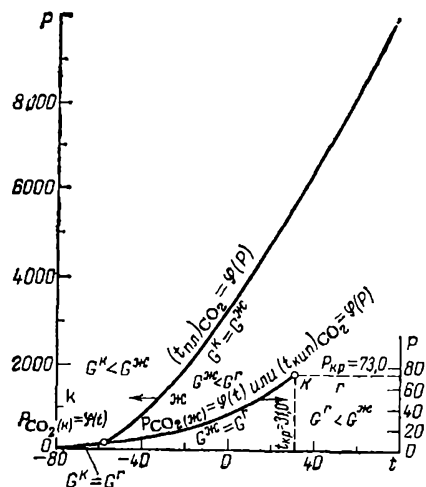


Рис. 51. Фазовая диаграмма для дву-  
окси углерода.

тельного, то 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 (см. рис. 51).

Во всех указанных случаях  $(\partial P/\partial T) > 0$ . Исключение составляют лишь  $P - T$ -кривые процессов плавления льда, висмута, галлия и некоторых сортов чугуна; они имеют отрицательный угловой коэффициент.

Этим объясняется, в частности, одна из аномалий воды, имеющая огромное практическое значение: понижение температуры плавления льда с ростом давления. Эта аномалия в соответствии с принципом

\* В уравнении, введенном Клапейроном (1834 г.), фигурировала неизвестная функция температуры; в окончательном виде уравнение (VII, 1) дали Клаузиус (1850 г.) и Томсон (1850 г.).

\*\* На этой аномалии, в частности, основан опыт по режеляции льда.

найти опытным путем зависимость  $P = \varphi(T)$ , а затем рассчитать  $\Delta H$  по (VII, 1). С помощью последнего можно вычислить также объем пара, когда из-за 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  $\alpha$ -нафта от давления выражается уравнением  $t_{пл} = 96,0 + 248 \cdot 10^{-4} \cdot P - 65 \cdot 10^{-8} \cdot P^2$ . Найти:

1) изменение  $t_{пл}$  с изменением давления (при изменении  $P$  на 1 атм) в точке плавления при  $P = 100$ ;

2)  $t_{пл}$  при  $P = 100$ ;

3) изменение  $V$  при плавлении, если  $P = 100$  и  $\Delta H_{пл} = 39,0$  кал/г.

**Решение.** По приведенному уравнению вычисляем:

1.  $(\partial t_{пл} / \partial P)_{P=100} = 0,02467$ ;

2.  $(t_{пл})_{P=100} = 98,47$ ;

3. подставляя эти величины в (VII, 1), получаем  $1 : 0,02467 = 39,0 \cdot 144,2 \cdot 41,29 : 371,7 \cdot \Delta V$ , откуда  $\Delta V = 1,541$ .

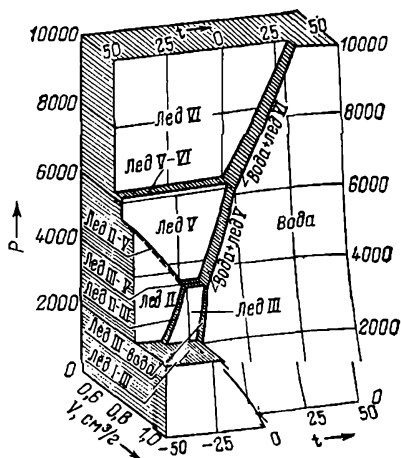


Рис. 52. Пространственная фазовая диаграмма для воды.

## 2. 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 для насыщенного пара справедливо уравнение Менделеева — Клапейрона, то из (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 (конденсации) 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 углерод, для которого в тройной точке  $P \approx 100$  и  $T \approx 4000$ .

В узком температурном интервале производная  $\partial P / \partial T$  в (VII, 1) и (VII, 2) может быть заменена отношением  $\Delta P / \Delta T$ , что значительно упрощает вычисления.

На рис. 53, 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.

Если же интервал велик, то величина  $\partial P/\partial T$  может быть найдена графическим дифференцированием (см. рис. 53). Определение  $\partial P/\partial T$  по графику дает возможность найти по уравнению (VII, 2)  $\Delta H_{\text{пар}}$  или  $\Delta H_{\text{субл}}$  при данной температуре (давлении).

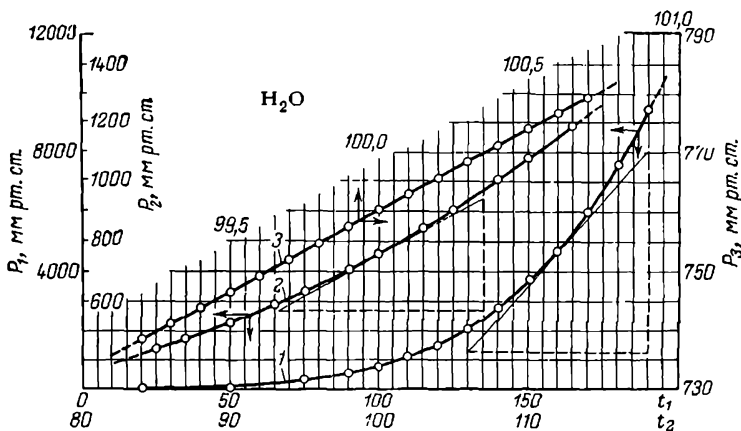


Рис. 53. Зависимость давления насыщенного водяного пара от температуры.

(См. пример 2.)

Если допустить в первом приближении постоянство  $\Delta H_{\text{пар}}$  ( $\Delta H_{\text{субл}}$ ), то интегрирование (VII, 2) дает

$$\lg P = -\frac{\Delta H_{\text{пар}}}{4,576T} + \text{const} \quad \text{или} \quad \lg P = A - \frac{B}{t + 273,2} \quad (\text{VII, 3})$$

Уравнение (VII, 3) позволяет оценить порядок величины давления пара практически при любой температуре, так как график в координатах  $\lg P = \varphi(T^{-1})$  дает прямую линию в широком интервале температур\* (рис. 54). Отсюда следует, что, несмотря на уменьшение  $\Delta H_{\text{пар}}$  с увеличением  $T$  (см. рис. 62, с. 210), давление

\* Только вблизи критической точки экспериментальные точки начинают несколько отклоняться от прямой книзу. Однако при малых размерах чертежа совпадение точек с прямой может оказаться обманчивым, так как на оси ординат нанесен логарифмический масштаб. Действительно, разность, например, в 1 мм при масштабе 1 см = 0,2 единицы  $\lg P$  отвечает ошибке в значении давления пара в 4,5%.

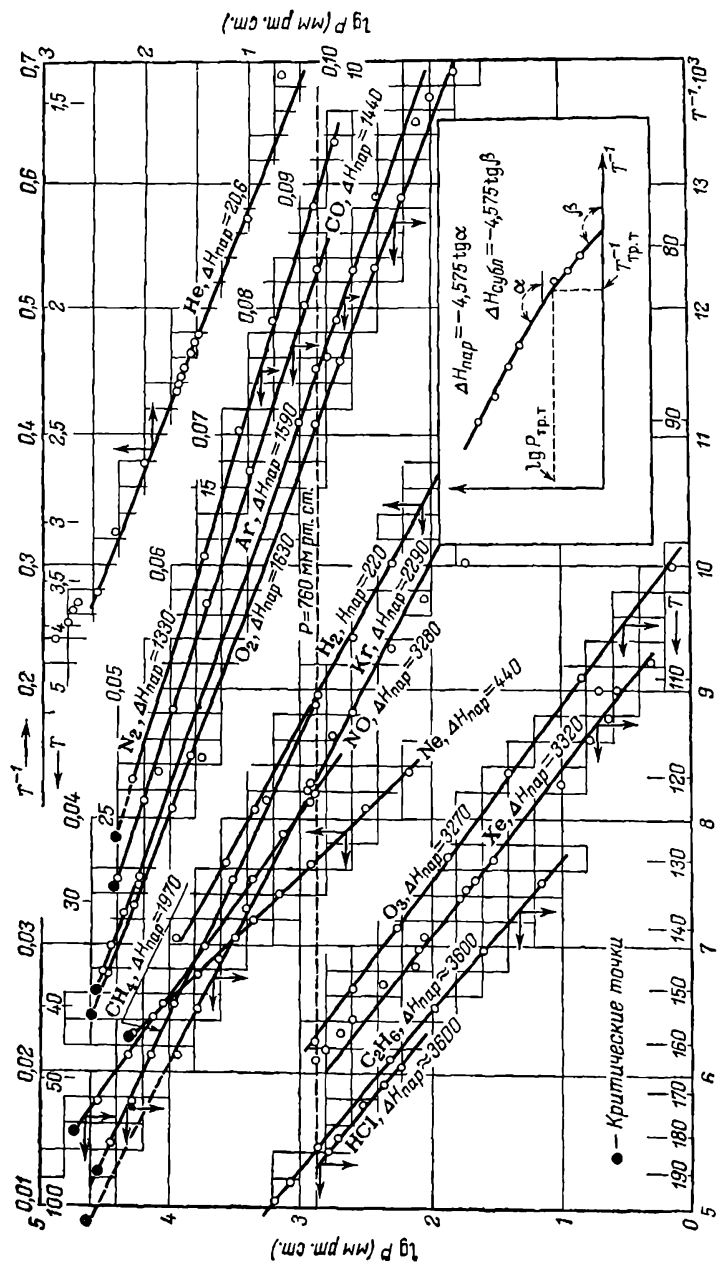


Рис. 54. Зависимость логарифма давления насыщенного пара некоторых жидкостей от обратного значения абсолютной температуры.

Проверка уравнений (VII.3) и (VII.4).

пара можно экстраполировать по указанному графику, а также (что то же) вычислить по (VII, 3) или уравнению

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{пар}}}{4,576} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{VII, 4})$$

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 прямой  $\lg P = \varphi(T^{-1})$  (рис. 54) величина  $\Delta H_{\text{пар}}$ . Прямыми линии и тем самым кажущееся постоянство  $\Delta H_{\text{пар}}$  являются следствием фактического ее уменьшения, ибо убыль  $\Delta H_{\text{пар}}$  с ростом температуры 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 фугитивности, по-видимому, основное значение имеет убыль  $\Delta H_{\text{пар}}$ ). При температурах, далеких от критической, числитель и знаменатель (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  $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{н. т. к.}}$  — теплота парообразования в нормальной точке кипения (н. т. к.). Указанные на рис. 54 значения  $\Delta H_{\text{пар}}$ , вычисленные по углу наклона изображенных прямых, близки к  $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{н. т. к.}}$ . Однако в силу допущений, сделанных при выводе (VII, 4), вычисленные по этому уравнению значения  $\Delta H_{\text{пар}}$  даже при  $P \leq 1$  несколько превышают калориметрически найденные значения.

Для более точной передачи зависимости  $P = \varphi(T)$  в широком температурном интервале вместо (VII, 3) применяют уравнения вида:

$$\lg P = -A/T + B \lg T + CT + \dots + \text{const} \quad (\text{VII, 5})$$

Последние получают из (VII, 2), выражая  $\Delta H_{\text{пар}}$  как функции температуры, а фактически учитывая погрешности, связанные с переходом от (VII, 1) к (VII, 2) и (VII, 3). Результат тем точнее, чем больше членов в уравнении (VII, 5). Чаще всего ограничиваются тремя членами; уравнение

$$\lg P = -A/T + B \lg T + C$$

дает рассматриваемую зависимость вплоть до  $T_{\text{кр}}$  с ошибкой, в большинстве случаев не превышающей 3%, хотя линейного уменьшения  $\Delta H_{\text{пар}}$  с  $T$  вплоть до  $T_{\text{кр}}$  не наблюдается (см. рис. 62, с. 210) и оно является лишь формальной основой трехчленного уравнения ( $\lg P - T$ -зависимости см. также с. 417 сл. и 500).

В заключение приведем эмпирическое уравнение Антуана

$$\lg P = A - B/(C + t) \quad (\text{VII, 6})$$

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).

Обзор методов расчета давления насыщенного пара различных неорганических и органических веществ приведен в книге [Б32].

**Пример 2.** С помощью рис. 53 найти:

1)  $\Delta H_{\text{пар}}$  для воды при  $P = 1$  и при  $P$ , отвечающем  $t_{\text{кип}} = 160$ ;

2) 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 (VII, 2) получим при  $P = 1$  и  $T = 373,2$

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{3,7 \cdot 100}{13,8} = \frac{\Delta H_{\text{пар}} \cdot 760}{1,987 \cdot 373,2^2}$$

откуда  $\Delta H_{\text{пар}} = 9790$  или  $543,8$  кал/г.

Из наклона касательной к кривой 1 (в точке, где  $t = 160$  и  $P = 4700$  мм рт. ст.) аналогично находим

$$\Delta H_{\text{пар}} = 1,987 \cdot 433,2^2 \cdot 6,8 \frac{1000}{6,0 \cdot 10 \cdot 4700} = 8992 \text{ или } 499,1 \text{ кал/г}$$

Найденные результаты отличаются от экспериментальных [Г89] соответственно на 0,9 и 0,4%.

2. Пользуясь линией 3 (так как она проведена в надлежащем масштабе), определяем

$$\frac{\partial T}{\partial P} \approx \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{100,5 - 99,5}{774 - 746,5} = 0,0364 \text{ К/мм рт. ст.}$$

**Пример 3.** Пользуясь методом средних значений (см. с. 63), найти (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:

$T^{-1} \cdot 10^6$ . . . . .	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  $A = 7,8238$  и  $B = -1773$ .

Следовательно, искомое уравнение имеет вид  $\lg P(\text{мм}) = -1773/T + 7,8238$ . Средняя ошибка расчета по найденному уравнению равна 3,6%, что указывает на недостаточную надежность опытных данных, положенных в основу вычислений.

**Пример 4.** Связь  $P$  с  $t$  для жидкого аргона было предложено выражать зависимостью (VII, 5) следующего вида

$$\lg P(\text{мм. рт. ст.}) = -339,3/T + 1,75 \lg T - 0,006737T + 3,9506$$

Найти  $\Delta H_{\text{пар}}$  аргона при  $T = 87,5$ .



*Решение.* Дифференцируя уравнение  $\lg P = \varphi(T)$  по  $T$ , в соответствии с (VII, 2) получим:

$$\frac{\partial \lg P}{\partial T} = \frac{339,3}{T^2} + \frac{1,75}{2,303T} - 0,006737 = \frac{\Delta H_{\text{пар}}}{4,576T^2}$$

или

$$\Delta H_{\text{пар}} = 1552,3 + 3,477T - 0,03082T^2$$

откуда  $(\Delta H_{\text{пар}})_{17,5} = 1620$ .

Приближенное значение, найденное из графика (см. рис. 54, с. 189), отличается на 1,85%.

## § 2. МЕТОДЫ СРАВНИТЕЛЬНОГО РАСЧЕТА ЗАВИСИМОСТИ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Давление пара различных веществ при одинаковой температуре значительно отличается 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  $P - T$ -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, они требуют большей затраты времени для того, чтобы найти значения коэффициентов расчетного уравнения [типа (VII, 5)] и определить по нему  $P = \varphi(T)$  и тем более  $T = \varphi(P)$ . Методы сравнительного расчета позволяют найти значения  $P$  с точностью, достаточной для практических целей, с помощью минимального числа исходных данных. Надежность 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 взаимосвязи между температурой и давлением на кривой кипения. Все они (кроме первого) являются частными примерами приближенного линейного соотношения вида

$$X_2 \approx AX_1 + B$$

служащего примером четвертого метода сравнительного расчета [Б31]; в нем в обычных или функциональных шкалах сопоставляются температуры кипения (или давления насыщенного пара) двух веществ (вещество 1 стандартное).

### 1. Метод выпрямления

На ось ординат наносят логарифмическую шкалу давлений, затем слева направо вверх проводят под произвольным углом прямую, которая должна служить для выражения зависимости  $P$  пара от  $T$  избранного стандартного вещества. В качестве послед-

него 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 на график зависимость  $P = \varphi(T)$  для других веществ, то, как видно из рис. 55 (вкл. в конце книги), получаются прямые линии.

Для веществ одной группы (углеводороды, спирты, металлы и т. д.) прямые сходятся примерно в одной точке (рис. 56 — вкл. в конце книги), что дает возможность построить прямую для какого-либо вещества данного гомологического ряда по одному опытному значению. При этом 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  $\text{HI}$  (ж) при  $0^\circ\text{C}$  и при  $50^\circ\text{C}$  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. 55) кальку и соединив указанные точки, получаем соответственно:  $t_{\text{н.т.к}} = -37$  и  $P = 8,7$  и 35 вместо соответственно  $-35,5$ ; 8,65 и 37,0 ([Г5], 5,385).

## 2. Метод сравнения температур кипения данного и стандартного веществ при равных давлениях паров

Записав (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 находим

$$T_2 = \frac{(\Delta H_{\text{пар}})_1/T_1^2}{(\Delta H_{\text{пар}})_2/T_2^2} T_1 + \text{const} = AT_1 + B \quad (\text{при } P_2 = P_1) \quad (\text{VII, 7})$$

где  $A$  и  $B$  — индивидуальные постоянные.

Нанося на одну из осей  $t_1$ , а на другую ось  $t_2$ , получим при  $P_2 = P_1$  в соответствии с (VII, 7) прямую линию. Каждая из прямых связывает температуры, при которых данное и стандартное (1) вещество имеют одинаковое давление пара (рис. 57). Для пользования полученным таким образом графиком надо иметь таблицу или график давления пара стандартного вещества (в целях удобства эти данные приведены на том же чертеже).

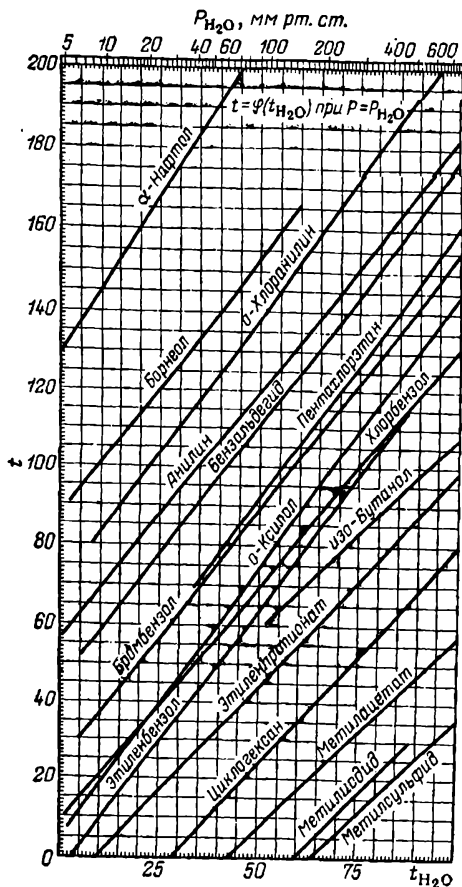
**Пример 6.** Построить график  $t = \varphi(t_{\text{н.о}})$  при  $P = P_{\text{н.о}}$  для метиланилина и определить давление насыщенного пара при  $t = 140$  и температуру кипения при  $P = 7,6$  мм рт. ст., если метиланилин имеет  $t_{\text{н.т.к}} = 195,7$  и при  $t = 100$  обладает давлением пара в 31,5 мм рт. ст.

**Решение.** При давлениях в 760 и 31,5 мм рт. ст. температуры кипения воды соответственно равны 100 и 29,8 °С ([Г5], 5,364). По двум точкам в координатах  $t = \varphi(t_{H_2O})$  (при  $P = P_{H_2O}$ ) строим прямую линию, по которой находим, что при  $t = 140$   $t_{H_2O} = 59,5$  и  $P_{H_2O} = P = 146$  мм рт. ст. ([Г5], 5, 364). При  $P = 7,6$  мм

рт. ст.  $t = 7$  (там же) и по графику  $t = 68$ .

Решение примера с помощью рис. 57 позволяет обойтись без справочника.

Найденные значения к опытным данным: 147,6 мм рт. ст. и 70 °С ([Г5], 5, 379). Поставленную задачу можно решить и аналитически — по уравнению (VII, 7).



**Рис. 57.** Взаимосвязь между температурами кипения воды и некоторых жидкостей. График по уравнению (VII, 7). (См. пример 6.)

реевым (1931 г.), а позднее Отмером (1940 г.); он предпочтительнее предыдущего, так как является более строгим по выводу, чаще более точным и позволяет определить  $(\Delta H_{\text{пар}})_2$  данного вещества простым умножением угла наклона прямой на  $(\Delta H_{\text{пар}})_1$ . Однако этот способ, как и предыдущий, точен лишь при температурах, далеких от критической: при высоких температурах отношение

### 3. Метод сравнения давления паров различных веществ при равных температурах кипения

Записав (VII, 2) для двух веществ и разделив одно уравнение на другое, при условии постоянства отношения  $(\Delta H_{\text{пар}})_2 / (\Delta H_{\text{пар}})_1$  после интегрирования получим

$$\ln P_2 = \\ = [(\Delta H_{\text{пар}})_2 / (\Delta H_{\text{пар}})_1] \ln P_1 + \text{const} \\ \text{или}$$

$$\lg P_2 = A \lg P_1 + B \quad (\text{при } t_2 = t_1) \\ \text{(VII, 8)}$$

где  $A$  и  $B$  — индивидуальные постоянные.

Найденному уравнению отвечает линейная зависимость  $\lg P_2 = \varphi(\lg P_1)$  (рис. 58). Необходимые для расчетов температуры кипения стандартного вещества в целях удобства показаны на том же чертеже. Этот метод был предложен В. А. Ки-



$(\Delta H_{\text{пар}})_2 / (\Delta H_{\text{пар}})_1$  [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 Киреева может быть применим 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 раствором. 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

Вычислить с помощью (VII, 8)  $\Delta H_{\text{пар}}$  этилового спирта в интервале 0—100 °С (через каждые 20). Необходимые для решения данные взять из справочника. Результаты сравнить с опытными данными ([Г5], 7, 331).

**Решение.** Наложив на рис. 58 кальку, на основании зависимости  $P_{\text{H}_2\text{O}} = \varphi(T)$  [Г5], 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%).

#### 4. Метод сравнения давления паров 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), тем при более низкой температуре становится непригодным уравнение (VII, 8).

Можно, однако, сопоставлять давление паров не при равных температурах, а при равных приведенных температурах, т. е. расчет производить по уравнению

$$\ln P_2 = \frac{(\Delta H_{\text{пар}})_2 / (T_{\text{кр}})_2}{(\Delta H_{\text{пар}})_1 / (T_{\text{кр}})_1} \ln P_1 + \text{const}$$

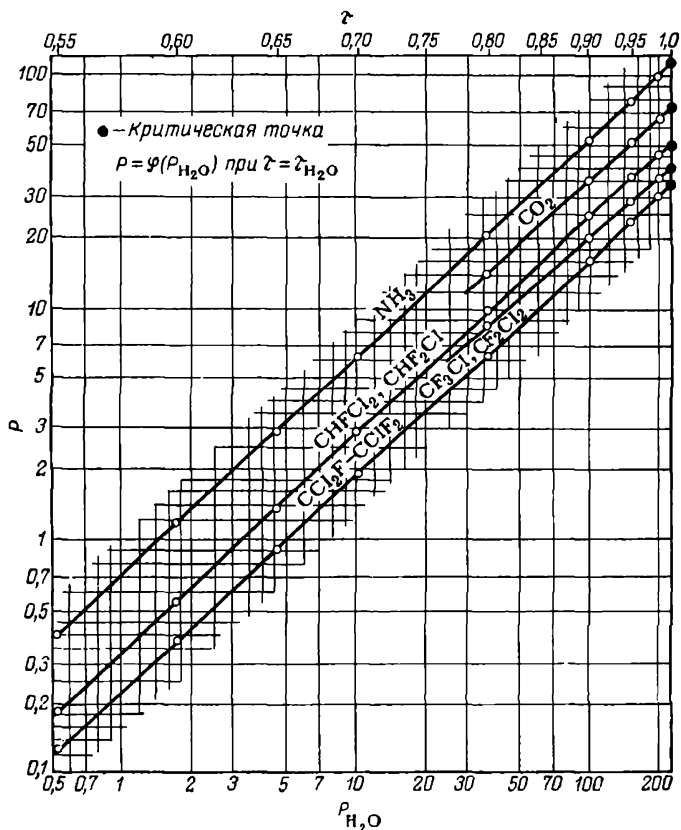
или

$$\lg P_2 = A \lg P_1 + B \quad (\text{при } \tau_1 = \tau_2) \quad (\text{VII, 9})$$

где  $A$  и  $B$  — индивидуальные константы. При этом получают сравнительно точные результаты вплоть до критической температуры. На рис. 59 представлен график, составленный по уравнению (VII, 9). В качестве стандартного вещества выбрана вода.

**Пример 8.** Найти давление насыщенного пара аммиака при  $t = 31$ . Для решения задачи воспользоваться табл. 10 (с. 202), зависимостью  $P_{\text{NH}_3} = \varphi(T)$  ([Г5], 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. 59). Соединяя эти точки



**Рис. 59.** Взаимосвязь между давлением насыщенного пара воды и некоторых жидкостей.

График по уравнению (VII, 9). (См. пример 8.)

прямой, находим интерполяцией, что давление при  $\tau = (31 + 273,2)/405,5$  равно 11,8 атм; это значение практически совпадает с опытным (11,858) ([Г5], 5, 391).

### § 3. КРИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

По мере перемещения по кривой равновесия жидкость — пар в область высоких температур и давлений различие в свойствах сосуществующих фаз уменьшается и в *критической точке* оно пропадает.

На существование такой температуры, при которой различие между жидкостью и паром исчезает, было указано Д. И. Менделеевым (1860 г.).

В критической точке (точка  $K$  на рис. 50, с. 185) кривая  $P = \varphi(T)$  обрывается. Это обстоятельство подтверждается анализом (VII, 1); подстановка в него значений  $T = T_{кр}$ ,  $H^g = H^j$  и  $V^g = V^j$  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, в ней число степеней свободы  $f = 0$ .

Иногда говорят, что область слева от изотермы  $T = T_{кр}$  (рис. 51, с. 186) 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. Пар, в отличие от газа, конденсируется при изотермическом сжатии, но это вовсе не означает, что между их свойствами существует коренное различие. Такое искусственное разграничение не по свойствам системы, а по ее поведению в определенных условиях имеет еще один недостаток. Поясним его на примере. Вряд ли целесообразно двуокись углерода при  $T < (T_{кр})_{CO_2}$  называть углекислым паром, а перегретый выше  $(T_{кр})_{H_2O}$  водяной пар — водяным газом. Термин *перегретый пар*, относящийся к области под кривой  $P = \varphi(T)$ , не может вызвать подобных недоразумений, так как он свидетельствует о возможности конденсации пара путем изобарного охлаждения.

Наличие такой температуры, выше которой ни при каком давлении не происходит разделения на жидкую и газообразную фазы, т. е. становится невозможным их сосуществование, закономерно, так как жидкость и пар при температурах, близких к критической, отличаются друг от друга лишь большей или меньшей степенью взаимодействия частиц. Поэтому можно осуществить непрерывный переход жидкости в пар и пара в жидкость. Для этого следует так подобрать значения  $P$  и  $T$ , чтобы обойти критическую точку, т. е. гомогенно перейти от пара к жидкости. Это показано на рис. 50 (с. 185) и 60 (процесс  $abcd$ ). При изменении состояния жидкости по пути, огибающему кривую равновесия, которая заключает гомогенную область  $AKB$ , система все время будет однофазной, и нельзя будет указать момент перехода от пара (белое поле) к жидкости (черное поле).

В отличие от жидкой, кристаллическая фаза может сосуществовать с газообразной при высоких температурах (как и ниже тройной точки). Однако переход газа в кристалл при  $T > T_{кр}$  осуществим только при очень больших давлениях (см. рис. 51, с. 186),

так как температурный интервал между тройной и критической точками велик, а кривая плавления имеет ничтожно малый наклон. Поэтому, если переход пара в кристаллическое состояние происходит при  $T > T_{кр}$ , то может образоваться модификация

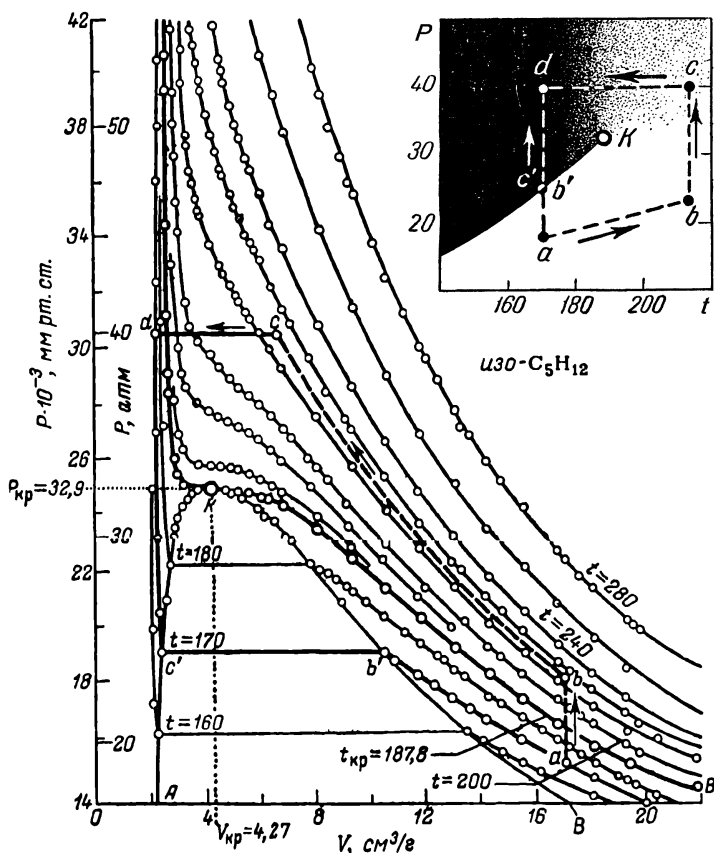


Рис. 60. Гетерогенный ( $a - b' - c' - d$ ) и гомогенный ( $a - b - c - d$ ) переходы от пара к жидкости.  
(См. рис. 50 Г.)

кристаллического вещества, которая отличается от модификации, устойчивой при температуре ниже температуры в тройной точке. Следует учесть также еще одно обстоятельство: очень сильное возрастание вязкости может привести к такому замедлению процессов, вызывающих кристаллизацию, что отвердевание при равновесном давлении не наступит.



## Критические параметры

Координаты критической точки определяются уравнениями

$$(\partial P/\partial V)_{T_{кр}} = 0 \quad (\text{VII, 10})$$

$$(\partial^2 P/\partial V^2)_{T_{кр}} = 0 \quad (\text{VII, 11})$$

выражающими условия перегиба критической изотермы (см. рис. 60). Поэтому критические параметры можно вычислить совместным решением уравнения состояния, справедливого как для жидкости, так и для газа (например, уравнения Ван-дер-Ваальса), с уравнениями (VII, 10) и (VII, 11)\*.

Параметры  $P_{кр}$  и  $T_{кр}$  легко определяются из опыта; одна из этих величин может быть найдена по другой (аналитически или графически), если известна зависимость  $P = \varphi(T)$  вплоть до критической точки. Впервые обширный числовой материал по критическим температурам был получен М. П. Авенариусом и его учениками — А. И. Надеждиным, В. И. Зайончевским и др. (1875—1887 г.). Важные работы в области критических явлений принадлежат А. Г. Столетову (1892, 1894 г.).

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 (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. с. 222).

Обычно  $V_{кр}$  определяют на основании так называемого *правила прямолинейного диаметра*: если для каждой температуры вычислить полусумму  $\rho^Г$  и  $\rho^Ж$  и построить график  $1/2(\rho^Г + \rho^Ж) = \varphi(T)$ , то получится прямая, продолжение которой до  $T = T_{кр}$

---

\* 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

$$\varphi(P/P_{кр}, V/V_{кр}, T/T_{кр}) = 0 \quad \text{или} \quad \varphi(\pi, \delta, \tau) = 0$$

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.

дает значение  $\rho_{кр}$  (рис. 61). Это приближенное правило, как показал А. И. Бачинский, может быть выведено из (VI, 19).

Из рис. 61 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 жидкости и поэтому увеличение ее объема (вдоль кривой *ce*) перекрывает уменьшение ее объема вследствие парообразования. В результате граница раздела жидкость — пар поднимается и в конце концов сосуд 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 сосуда, т. е. все пространство будет занято сухим насыщенным паром. Только при  $V = V_{кр}$  гомогенизация наступает при  $t = t_{кр}$  ( $P = P_{кр}$ ).

Соотношение между количеством пара и жидкости на каждой стадии определяется *правилом рычага* (*правило отрезков* или *правило центров тяжести*). Так, в смеси, отвечающей точке *a*

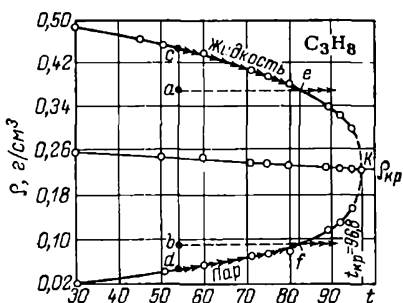


Рис. 61. Плотности кипящей жидкости и сухого насыщенного пара. (Правило прямолинейного диаметра.)  
(См. пример 10.)

$$\frac{\text{количество жидкости}}{\text{количество пара}} = \frac{ad}{ca}$$

Это правило \* широко применяется для составления материальных балансов в различных гетерогенных системах, как одно-, так и многокомпонентных (см. гл. IX—XI).

Таким образом, если отношение массы жидкости к объему аппарата 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.

Для вычисления критических параметров рекомендован ряд эмпирических и полуэмпирических уравнений. Ниже рассмотрен

\* Его доказательство см. гл. X, с. 283.

Таблица 10. Критические параметры некоторых жидкостей

Вещество	$t_{кр}$	$P_{кр}$	$V_{кр}$	Вещество	$t_{кр}$	$P_{кр}$	$V_{кр}$
Элементы, простые вещества и неорганические соединения							
Ar	-122,5	48,0	75,2	HF	188	64,1	59
Ne	-267,9	2,26	57,5	HI	150	81,1	
Kr	-63,8	51,3	92,3	H <sub>2</sub> O	374,2	218,5	56
Ne	-228,7	26,9	41,7	H <sub>2</sub> S	100,4	88,9	97,7
Xe	16,59	57,6	119,5	NH <sub>3</sub>	132,3	111,3	73,1
Br <sub>2</sub>	311	102	135	NO	-93	64,6	58
Cl <sub>2</sub>	144,0	76,1	124	NO <sub>2</sub>	158	100	82
F <sub>2</sub>	-129	55		N <sub>2</sub> O	36,4	71,6	97,3
H <sub>2</sub>	239,9	12,80	65,5	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	158	100	82
N <sub>2</sub>	-149,9	38,5	92,1	PF <sub>3</sub>	-2,0	42,7	
O <sub>2</sub>	-118,4	50,1	78	PH <sub>3</sub>	51,3	64,5	
O <sub>3</sub>	-12,1	54,6	89,4	SF <sub>6</sub>	45,6	37,1	199
BiBr <sub>3</sub>	947	83	302	SO <sub>2</sub>	157,5	77,8	122
BiCl <sub>3</sub>	905	118,1	261	SO <sub>3</sub>	218	81	126
CF <sub>4</sub>	-45,4	36,9	136	SbCl <sub>3</sub>	520,9		271
C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	33	39,1	172	SiCl <sub>4</sub>	233	37,0	291
CO	-140,2	34,5	93	SiF <sub>4</sub>	-14,1	36,7	
CO <sub>2</sub>	31,0	72,9	94	SiF <sub>3</sub> Cl	34,5	34,2	
COCl <sub>2</sub>	182	55	190	SiF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	95,8	34,5	
CS <sub>2</sub>	279	78,0	173	SiFCl <sub>3</sub>	165,3	35,5	
GeCl <sub>4</sub>	279	38,0	330	SiH <sub>4</sub>	-3	42,2	104
HBr	89,8	84,0		SnCl <sub>4</sub>	318,7	37,0	351
HCN	183,5	53,2	139	Воздух	-140,9	37,2	
HCl	51,4	81,5	86,8				
Органические соединения							
CH <sub>4</sub>	-82,6	45,7	100	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , бутен-2	157	41	236
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	35,2	61,6	112	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	152,0	36,0	255
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	9,2	50,0	124	изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	134,9	36,0	263
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	32,3	48,2	148	цикло-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	238,6	44,6	260
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	91,8	45,6	181	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	196,6	33,3	311
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	93,7	42,0	200	изо-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	187,8	32,9	308
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> , бутадиев-1,3	152	42,7	221	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> , неопентан	160,6	31,57	303
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , бутен-1	146,4	39,7	240				

Вещество	$t_{кр}$	$P_{кр}$	$V_{кр}$	Вещество	$t_{кр}$	$P_{кр}$	$V_{кр}$
$C_6H_6$	288,5	48,6	260	$HCOOCH_3$	214,0	59,2	172
цикло- $C_6H_{12}$	280	40	308	$HCOOC_2H_5$	235,3	46,8	229
$C_6H_{12}$ , метилциклопентан	259,6	37,4	319	$CH_3COOCH_3$	233,7	46,3	228
$C_6H_{14}$	234,7	29,9	368	$H_3CCOOC_3H_7$	264,9	40,1	285
$C_6H_5CH_3$	320,8	41,6	320	$CH_3COOC_2H_5$	250,1	37,8	286
$C_7H_{14}$ , метилциклогексан	299,1	34,32	344	$CH_3COOC_3H_7$	276,2	32,9	345
$C_7H_{14}$ , этилциклопентан	296,3	33,5	375	$CCl_4$	238,1	45,0	276
$C_7H_{16}$	267,0	27,0	426	$CCl_3F$	198,0	43,2	248
$C_8H_{18}$	296,7	24,6	490	$CCl_2F_2$	111,5	39,6	218
$C_8H_{12}$ , 1,2,4-триметилбензол	381,2	33	430	$CClF_3$	28,8	39	180
$CHF_3$	25,9	48	133	$CHCl_3$	263,4	54	239
$CH_2F_2$	78,4	57,5	120	$CHCl_2F$	178,5	51,0	197
$CH_2CF_2$	29,7	44,0	155	$CHClF_2$	96,4	48,5	165
$CH_3CHF_2$	113,5	44,3	181	$CH_2Cl_2$	237	60	180
$CH_3CF_3$	73,1	37,1	193	$CH_3Cl$	143,1	65,9	143
$CH_3CF_3$	73,1	37,1	193	$CH_3F$	44,6	58,0	113
$CH_3OH$	240,0	78,5	118	$CCl_3CF_3$	214,1	33,7	325
$C_2H_5OH$	243,0	63	167	$C_2H_5Br$	230,7	61,5	251
$C_3H_7OH$	264,0	50,2	220	$C_2H_5Cl$	187,2	52	195
$CH_3OCH_3$	126,9	53,0	193	$C_2H_5F$	102,2	46,6	
$C_2H_5OC_2H_5$	194	35,6	280	$CH_2ClCH_2Cl$	288	53	225
$C_2H_5OC_3H_7$	227,4	32,1	339	$C_6H_5Br$	397	44,6	343
$CH_3COCH_3$	235,5	46,6	213	$C_6H_5Cl$	359,2	44,6	308
$C_2H_5COCH_3$	260	39,5	290	$C_6H_5F$	286,6	44,6	271
$CH_3COOH$	321,6	57,1	171	$C_6H_5I$	448	44,6	351
$C_2H_5COOH$	339	53	230	$N(CH_3)_3$	160,1	40,2	254
				$C_6H_5NH_2$	425,6	52,3	274

метод, предложенный Лидерсеном. Им найдены приближенные соотношения

$$T_{н.т.к}/T_{кр} = 0,567 + \sum \Delta_T - (\sum \Delta_T)^2 \quad (VII, 12)$$

$$P_{кр} = M / (\sum \Delta_P + 0,34)^2 \quad (VII, 13)$$

$$V_{кр} = 40 + \sum \Delta_V \quad (VII, 14)$$

где  $\sum \Delta_T$ ,  $\sum \Delta_P$  и  $\sum \Delta_V$  вычисляются путем суммирования аддитивных составляющих, приведенных в табл. 11\*;  $M$  — молекулярный вес вещества.

\* Составляющие для водорода в расчет не принимаются.

Таблица II. Составляющие  $\Delta_T$ ,  $\Delta_P$ ,  $\Delta_V$  для расчета критических параметров по уравнениям (VII, 12), (VII, 13) и (VII, 14) \*

Атомы, группы, связи	$\Delta_T$	$\Delta_P$	$\Delta_V$	Атомы, группы, связи	$\Delta_T$	$\Delta_P$	$\Delta_V$
B	(0,03)						
Br	0,010	(0,50)	(70)	HC=O (альдегиды)	0,048	(0,33)	73
				—COOH (кислоты)	0,085	(0,4)	80
—C—	0,00	0,210	41	—COO— (сложные эфиры)	0,047	0,47	80
				Cl	0,017	0,320	49
—C— (в кольце)	(-0,007)	(0,154)	(31)	F	0,018	0,224	18
				I	0,012	(0,83)	(95)
≡C—	0,0	0,198	36				
≡C— (в кольце)	0,011	0,154	36	—N—	0,014	0,17	(42)
≡C=	0,0	0,198	36	—N— (в кольце)	(0,007)	(0,13)	(32)
≡C= (в кольце)	0,011	0,154	36				
≡C—	0,005	0,153	(36)	—NH	0,031	0,135	(37)
				—NH (в кольце)	(0,024)	(0,09)	(27)
—CH	0,012	0,210	51	—NH <sub>2</sub>	0,031	0,095	28
				NO <sub>2</sub>	(0,055)	(0,42)	(78)
—CH (в кольце)	0,012	0,192	46	—O—	0,021	0,16	20
				—O— (в кольце)	(0,014)	(0,12)	(8)
≡CH	0,018	0,198	45	—OH (спирты)	0,082	0,06	(18)
≡CH (в кольце)	0,011	0,154	37	—OH (фенолы)	0,031	(-0,02)	(3)
≡CH	0,005	0,153	(36)	≡O (за исключением указанных выше случаев)	(0,02)	(0,12)	(11)
—CH <sub>2</sub> —	0,020	0,227	55	—S—	0,015	0,27	55
—CH <sub>2</sub> — (в кольце)	0,013	0,184	44,5	—S— (в кольце)	(0,008)	(0,24)	(45)
≡CH <sub>2</sub>	0,018	0,198	45	≡S	(0,003)	(0,24)	(47)
—CH <sub>3</sub>	0,020	0,227	55	—SH	0,015	0,27	55
—CN	(0,060)	(0,36)	(80)				
—C=O	0,040	0,29	60	—Si—	0,03	0,54	
—C=O (в кольце)	(0,033)	(0,2)	(50)				

\* Атомы и группы соединены указанными связями с неоднородными атомами. Значения, заключенные в скобки, найдены по ограниченному числу опытных данных. Циклическая составляющая  $\text{C}-\text{H}$ , общая для двух насыщенных колец, имеет значение  $\Delta_T=0,064$ .

**Пример 9.** Найти из (VI, 19) связь критических параметров с постоянными  $a$ ,  $b$  и  $R$ .

*Решение.* Комбинируя уравнения (VII, 10) и (VII, 11) с (VI, 19), получаем

$$-RT_{кр}/(V_{кр} - b)^2 + 2a/V_{кр}^3 = 0$$

и

$$2RT_{кр}/(V_{кр} - b)^3 - 6a/V_{кр} = 0$$

Совместное решение этих уравнений с (VII, 11) дает

$$P_{кр} = a/27b^2 \text{ и } T_{кр} = 8a/27Rb$$

Подставляя значения  $P_{кр}$  и  $T_{кр}$  в (VII, 11), находим  $V_{кр} = 3b$ .

**Пример 10.** Для пропана при  $t = 30$   $\rho^* = 0,4858$  и  $\rho^r = 0,0200$ ; при  $t = 80$   $\rho^* = 0,3760$  и  $\rho^r = 0,0832$ . Вычислить  $\rho_{кр}$ , воспользовавшись значением  $t_{кр}$ , приведенным в табл. 10. Результат решения сопоставить с рис. 61 (см. с. 201).

*Решение.* В соответствии с правилом прямолинейного диаметра  $(\rho^r + \rho^*)/2 = \rho + kt$  или для указанных в условии данных  $0,2529 = \rho_{t=30} + k \cdot 30$  и  $0,2296 = \rho_{t=80} + k \cdot 80$ , откуда  $k = -0,03466$  и  $\rho_{t=0} = 0,2669$ . В критической точке, где  $\rho^r = \rho^* = \rho_{кр}$ , приведенное выше уравнение примет вид  $\rho_{кр} = \rho_{t=0} + kt_{кр}$  или  $\rho_{кр} = 0,2669 - 0,03466 \cdot 96,8 = 0,2218$  и  $V_{кр} = 4,51$  (по опытным данным, 4,43).

**Пример 11.** Определить с помощью уравнений (VII, 12—14) критические параметры диэтилового эфира ( $t_{н. т. к.} = 34,6$ ). Полученные результаты сравнить с наиболее надежными значениями, приведенными в табл. 11.

*Решение.* В соответствии с уравнениями (VII, 12—14) и данными, указанными в табл. 11, находим:

$$307,8/T_{кр} = 0,567 + 2 \cdot 0,020 + 2 \cdot 0,020 + 0,021 = 0,668$$

$$P_{кр} = 74,12 : (2 \cdot 0,227 + 2 \cdot 0,227 + 0,16 + 0,34)^2$$

$$V_{кр} = 40 + 2 \cdot 55 + 2 \cdot 55 + 20$$

Отсюда  $T_{кр} = 460,8$ ;  $P_{кр} = 37,4$  и  $V_{кр} = 280$ , что отличается от наиболее достоверных значений соответственно на 5,4 градуса (1,2%), 1,8 атм (5,0%) и  $0 \text{ см}^3$  (0,0%).

## § 4. ТЕПЛОЕМКОСТИ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФАЗ И ТЕПЛОТЫ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

### 1. Теплоемкость сосуществующих фаз

Расход теплоты на нагревание 1 моль фазы, находящейся в равновесии с другой (кипящая жидкость, сухой насыщенный пар, плавящийся кристалл и т. д.), в соответствии с (IV, 22) определяется величиной

$$\delta Q = T dS = C_{равн} dT \quad (\text{VII, 15})$$

Так как перемещение вдоль кривой равновесия фаз сопровождается изменением и  $P$ , и  $T$ , теплоемкость соответствующей равновесной фазы  $C_{равн}$  будет отличаться и от  $C_p$ , и от  $C_v$ . Правда, для твердых тел и жидкостей при температурах, достаточно отдаленных от критической,  $C_{равн} \approx C_p$ , 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. 50Б, с. 185). Для определения  $C_{\text{равн}}$ , как это следует из (VII, 15), необходимо найти изменение энтропии в этом процессе; в соответствии с уравнениями (IV, 19) и (IV, 21) оно будет равно

$$dS = (C_p/T) dT - (\partial V/\partial T)_p dP \quad (\text{VII, 16})$$

откуда в связи с (VII, 15)

$$\delta Q = C_{\text{равн}} dT = C_p dT - T (\partial V/\partial T)_p dP \quad (\text{VII, 17})$$

следовательно

$$C_{\text{равн}} = C_p - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \frac{\partial P}{\partial T} \quad (\text{VII, 18})$$

или в соответствии с (VII, 1)

$$C_{\text{равн}} = C_p - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \frac{\Delta H}{\Delta V} \quad (\text{VII, 19})$$

Для расчетов можно воспользоваться и другим точным уравнением, связывающим значения теплоемкостей сосуществующих фаз, которое можно получить следующим путем. С одной стороны, для фазового превращения справедливо (I, 11), откуда

$$\partial \Delta H/\partial T = \partial \Delta U/\partial T + P \partial \Delta V/\partial T + \Delta V \partial P/\partial T$$

или в соответствии с (VII, 1)

$$\partial \Delta H/\partial T = \partial \Delta U/\partial T + P \partial \Delta V/\partial T + \Delta H/T \quad (\text{VII, 20})$$

С другой стороны

$$\begin{aligned} C''_{\text{равн}} - C'_{\text{равн}} &= \left( \frac{\partial U''}{\partial T} + P \frac{\partial V''}{\partial T} \right) - \left( \frac{\partial U'}{\partial T} + P \frac{\partial V'}{\partial T} \right) = \\ &= \frac{\partial \Delta U}{\partial T} + P \frac{\partial \Delta V}{\partial T} \quad (\text{VII, 21}) \end{aligned}$$

Комбинируя (VII, 20) и (VII, 21), окончательно получаем

$$C''_{\text{равн}} - C'_{\text{равн}} = \partial \Delta H/\partial T - \Delta H/T \quad (\text{VII, 22})$$

Поскольку для твердых и жидких веществ производная  $(\partial V/\partial T)_p$  невелика, для них, как уже отмечалось,  $C_{\text{равн}} \approx C_p$ ; это следует также из (VII, 18). 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, 19) и (VII, 22) можно заметить приближенными соотношениями

$$C_{\text{равн}}^{\text{г}} = C_p^{\text{г}} - (\Delta H_{\text{пар}}/T) \quad (\text{VII, 23})$$

и

$$C_{\text{равн}}^{\text{ж}} = C_p^{\text{ж}} + \partial \Delta H_{\text{пар}}/\partial T - \Delta H_{\text{пар}}/T \quad (\text{VII, 24})$$

Из (VII, 18, 19, 22—24) следует, что  $C_{\text{равн}}^r$  не только может значительно отличаться от  $C_P^r$ , 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; перевод можно представить двухступенчатый, сопровождающийся расходом теплоты  $\delta Q_P = C_P dT$  на перегрев пара, с последующим изотермическим сжатием, приводящим к возвращению на кривую равновесия, что связано с отнятием теплоты  $\delta Q_T = T(\partial V/\partial T)_{P,dP}$  [см. уравнение (VII, 17)]. Знак  $\delta Q = \delta Q_P + \delta Q_T$ , а поэтому и знак  $C_{\text{равн}}^r$  определяется тем, что больше — первая величина или вторая. Величины  $\delta Q_P$  и  $\delta Q_T$  и их отношение изменяются вдоль кривой равновесия. Может случиться, что при некоторой температуре  $C_{\text{равн}}^r$  изменит 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 выше тройной и ниже критической. К числу веществ, для которых  $C_{\text{равн}}^r < 0$ , относятся  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  и многие другие.

Из приведенных рассуждений следует, что если сухой насыщенный пар в той области, где  $C_{\text{равн}}^r > 0$ , подвергнуть 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.

Отрицательное значение теплоемкости водяного пара (с ним связана возможность наблюдения пробега заряженных частиц в камере Вильсона) имеет большое значение для теплотехники.

Многочисленные теоретические и экспериментальные исследования теплоемкостей насыщенных паров были проведены Н. А. Колосовским с сотр.

**Пример 12.** 1. Найти  $C_{\text{равн}}^r$  для  $\text{H}_2\text{O}$  при 50 и 100 °С, если

$$\Delta H_{\text{пар}} = 13\,425 - 9,81T + 0,075 \cdot 10^{-3}T + 0,466 \cdot 10^{-6}T^3$$

2. Результаты расчета сопоставить с результатами, вычисленными с помощью [Г89].

*Решение.* Дифференцируя уравнение  $\Delta H_{\text{пар}} = \varphi(T)$  по  $T$ , получаем  $d\Delta H_{\text{пар}}/dT = \varphi'(T)$ . Затем из этих двух уравнений вычисляем значения



$\Delta H_{\text{пар}}/T$  и  $\partial \Delta H_{\text{пар}}/\partial T$  при указанных температурах. Величину  $(C_p)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}$  принимаем равной 18,0. Подставив эти значения в (VII, 24), получим

$$(C_{\text{равн}}^{\text{г}})_{t=50} = 18 - 9,6 - 31,8 = -23,4$$

$$(C_{\text{равн}}^{\text{г}})_{t=100} = 18 - 9,6 - 26,2 = -17,8$$

2. Принимая

$$\partial \Delta H_{\text{пар}}/\partial T \approx (\Delta H_{t_2} - \Delta H_{t_1})/(t_2 - t_1)$$

получим [Г89]:  
при  $t = 50$

$$\partial \Delta H_{\text{пар}}/\partial T = 18 (568,4 - 569,5)/(51 - 49) = -9,9$$

$$\Delta H_{\text{пар}}/T = 18 \cdot 559,0/323,2 = 31,7$$

$$C_{\text{равн}}^{\text{г}} = 18 - 9,9 - 31,7 = -23,6$$

при  $t = 100$

$$\partial \Delta H_{\text{пар}}/\partial T = 18 (538,3 - 539,5)/(101 - 99) = -10,8$$

$$\Delta H_{\text{пар}}/T = 18 \cdot 538,9/373,2 = 26,0$$

$$C_{\text{равн}}^{\text{г}} = 18 - 10,8 - 26,0 = -18,8$$

## 2. Теплоты фазовых превращений

На первый взгляд кажется, что зависимость теплоты фазовых превращений от температуры можно найти по уравнению (III, 22). Однако оно для рассматриваемой зависимости, строго говоря, неприменимо: физические превращения в отличие от химических реакций не могут происходить при разных температурах и неизменном давлении (объеме).

Для точного расчета можно воспользоваться уравнением (VII, 1), а если известны значения равновесных теплоемкостей — уравнениями (VII, 19) и (VII, 22). Кроме того, можно применить 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

$$d \Delta H = (\partial \Delta H/\partial T)_p dT + (\partial \Delta H/\partial T)_T dP$$

с (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 (VII, 25), (IV, 23) и (VII, 1).

Из уравнений (VII, 25) и (VII, 26) видно, что по уравнению Кирхгофа (III, 22) невозможно точно вычислить зависимость теплоты фазовых превращений от температуры. Однако из-за отсутствия соответствующих данных расчет теплоты фазовых превращений по всем рассмотренным уравнениям затруднителен, поэтому уравнения (VII, 25) и (VII, 26) 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

$$\partial \Delta H / \partial T \approx \Delta C_P + \Delta H / T \quad (\text{VII, 27})$$

Поскольку для плавления и аллотропных превращений значения  $\Delta C_P$  и  $\Delta H / T$  невелики, теплота этих процессов с изменением температуры изменяется очень мало. Следует отметить, что в опытах с  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  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 ростом давления возрастает, что вновь свидетельствует об отсутствии критической точки на кривой плавления.

Для парообразования (и сублимации), пренебрегая объемом жидкости (и кристаллического тела) и считая пар идеальным газом, находим

$$\partial \Delta H / \partial T \approx \Delta C_P \quad (\text{VII, 28})$$

Хотя по уравнению (VII, 28) получаются преувеличенные результаты, оно отличается достаточной простотой и точностью для приближенного расчета при условии, что температура далека от критической. Из (VII, 28) непосредственно видно, что с ростом температуры теплота парообразования уменьшается. Так, для воды  $C_P^* \approx 18$ ; приняв  $C_P^r \approx 14$ , т. е. считая пар трехатомным идеальным газом ( $C_P^r \approx C_V^r + R = 3 + 3 + 6 + 2$ ), получим  $\partial \Delta H_{\text{пар}} / \partial T \approx -4$  (в действительности эта производная по абсолютной величине будет больше, так как принятое значение  $C_P^r$  преувеличено).

Существуют и другие методы вычисления, причем наибольшее внимание уделяется расчетам теплоты парообразования. Заметим, что 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  $P = \varphi(T)$  подчас составляет лишь десятые доли процента.

### Теплота и энтропия парообразования

Если вблизи  $T_{\text{н. т. к}}$  теплота парообразования мало изменяется с изменением температуры, то по мере приближения к  $T_{\text{кр}}$  уменьшение становится все более существенным и вблизи  $T_{\text{кр}}$  весьма значительно (рис. 62).

Уменьшение  $\Delta H_{\text{пар}}$  с ростом  $T$  не противоречит уравнению (VII, 1): хотя  $\partial P / \partial T$  и растет с ростом  $T$ , разность  $(V^r - V^*)$  убывает с увеличением температуры быстрее.

Помимо рассмотренных в этом разделе уравнений для расчета  $\Delta H_{\text{пар}}$  могут служить уравнения (VII, 1—6), а также (VII, 7—9) или отвечающие им графики (см. рис. 57—59).

Для уточнения значений  $\Delta H_{\text{пар}}$ , рассчитанных по (VII, 4), можно в интервале  $\pi = 0,001 \div 0,05$  воспользоваться предложенным автором книги уравнением

$$\Delta H_{\text{пар}} / \Delta H'_{\text{пар}} \approx 1,008 + 1,4\pi \quad (\text{VII}, 29)$$

где  $\Delta H'_{\text{пар}}$  — уточненное значение теплоты парособразования.

Для вычисления  $\Delta H_{\text{пар}}$  применяют также уравнения вида

$$\Delta H_{\text{пар}} = A + BT + CT^2 + \dots$$

составленные подобно (III, 25) путем выражения температурной зависимости  $(C_P^r - C_P^j)$  и поэтому являющиеся эмпирическими.

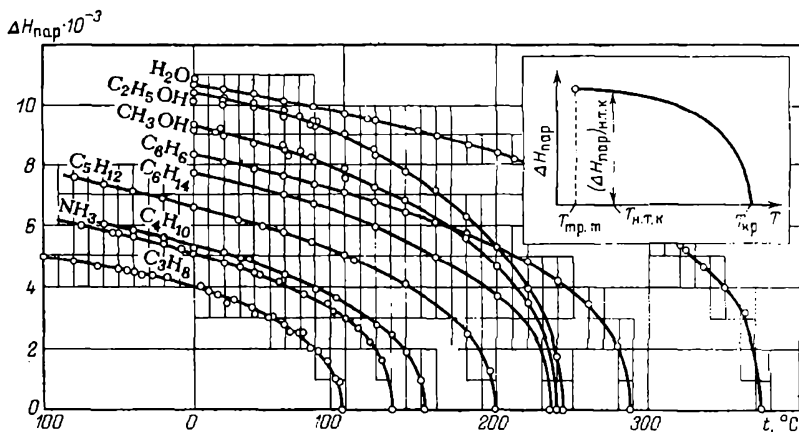


Рис. 62. Температурная зависимость теплоты парообразования некоторых жидкостей.

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 ( $P$ ,  $V^r$ ,  $V^j$  и т. д.), и требуют дополнительных сведений и вычислений.

В заключение рассмотрим еще три способа расчета.

Сочетая уравнение (IV, 6) с (VII, 18), получим температурную зависимость теплоты фазового перехода, которую для случая парообразования можно представить уравнением

$$T \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta H_{\text{пар}}}{T} \right) = T \frac{\partial}{\partial T} \Delta S_{\text{пар}} = \Delta C_{\text{равн}} = C_{\text{равн}}^r - C_{\text{равн}}^j \quad (\text{VII}, 30)$$

Если уравнение (VII, 30) точно, то его интегрирование неизбежно связано с погрешностью, вызываемой необходимостью установления зависимости  $\Delta C_{\text{равн}} = \varphi(T)$ . Так как  $\Delta C_{\text{равн}} \neq 0$ , пред-

положив 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 г.), были проверены им на ряде веществ. Хотя уравнение (VII, 32) точнее (VII, 31), целесообразнее пользоваться последним, так как выигрыш в точности не столь велик и не окупается излишней затратой времени.

Константы уравнения (VII, 31) легко найти из графика  $\Delta S_{\text{пар}} = \varphi(\ln T)$  (рис. 63). 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, поскольку (VII, 31) и (VII, 32) дают хорошие результаты (ошибка  $\leq 2\%$ ) лишь до температур, отстоящих от  $T_{\text{кр}}$  на 20—30°. В непосредственной близости от  $T_{\text{кр}}$  эти уравнения дают неудовлетворительные результаты: допущенные линейной зависимости  $\Delta C_{\text{равн}}$  от  $T$  и тем более постоянство  $\Delta C_{\text{равн}}$  здесь теряет смысл.

Автор книги предложил (1945 г.) приближенный способ расчета, идея которого подсказана подобием кривых  $\Delta H_{\text{пар}} = \varphi(T)$ : если выпрямление кривых по стандартному веществу (см., например, построение рис. 55) может дать приемлемые результаты лишь для вещества 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. 64).

Этот метод позволяет оценить 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 для изучаемого вещества может быть взята теплота парообразования в нормальной точке кипения, найденная по эмпирическому правилу Трутона

$$\Delta S_{\text{н. т. к.}} = (\Delta H_{\text{пар}})_{\text{н. т. к.}} / T_{\text{н. т. к.}} \approx 21,3 \quad (\text{VII, 33})$$

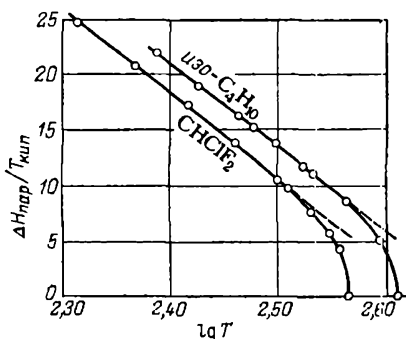


Рис. 63. Зависимость  $\Delta S_{\text{пар}}$  от логарифма абсолютной температуры. Проверка уравнения (VII, 31). (См. пример 13.)

Вычисления  $\Delta S_{н.т.к}$  для 320 веществ показали, что более чем для 250 из них отклонение величины  $\Delta S_{н.т.к}$  от 21,3 э. е. не превышает  $\pm 7\%$  (рис. 65, заштрихованная область отвечает указанной

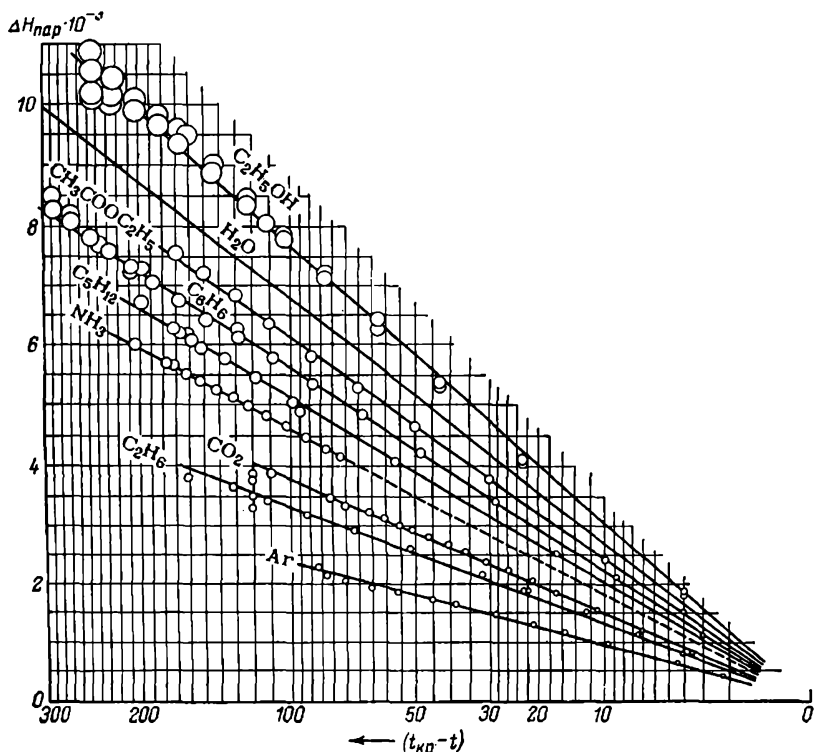


Рис. 64. Температурная зависимость теплоты парообразования некоторых жидкостей.

Проверка уравнения (VII, 34). Диаметр кружков, которыми отмечены опытные данные, отвечает ошибке  $\pm 2\%$  от величины  $\Delta H_{\text{пар}}$ . (См. пример 14.)

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.

Уравнение (VII, 33) не только позволяет оценить значение теплоты парообразования, но помогает обнаружить ассоциацию веществ. Применять же какую-либо из многочисленных формул  $(\Delta H_{\text{пар}})_{н.т.к}/T_{н.т.к} = \varphi(T_{н.т.к})$ , предложенных для уточнения (VII, 33), едва ли целесообразно; это наглядно показывает рис. 65. Однако

для родственных веществ можно воспользоваться одним из методов сравнительного расчета [Б31] в виде соотношения

$$(\Delta S_{н. т. к.})_{II} \approx A(\Delta S_{н. т. к.})_I + B \quad (\text{VII, 33a})$$

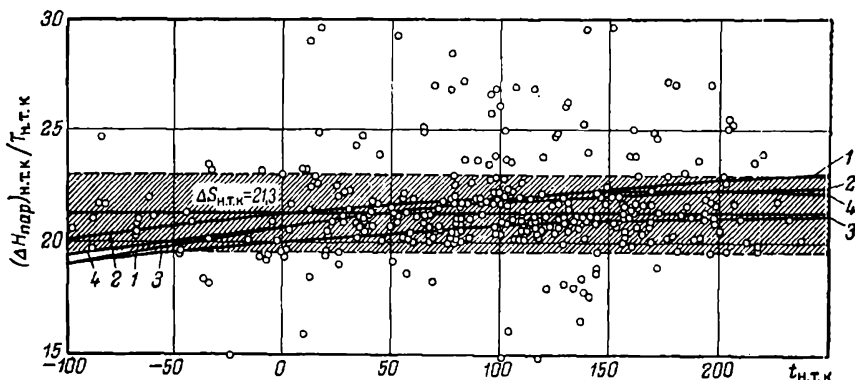
Правило Трутона можно рассматривать как (VII, 33a), в котором  $A = 1$  и  $B = 0$ . Примером (VII, 33a) служит уравнение

$$(\Delta S_{н. т. к.})_{\text{изо-C}_n\text{H}_{2n+2}} \approx 1,294 (\Delta S_{н. т. к.})_{\text{н-C}_n\text{H}_{2n+2}} - 6,235$$

Метод автора (с. 211) отвечает допущению примерного постоянства отношения теплот парообразования любых двух веществ 1 и 2 при температурах, равно удаленных от соответствующих критических температур:

$$(\Delta H_{\text{пар}})_2 \approx K (\Delta H_{\text{пар}})_1 \text{ при } (t_{\text{кр}} - t)_2 = (t_{\text{кр}} - t)_1 \quad (\text{VII, 34})$$

Значения постоянной  $K$  для некоторых веществ приведены в табл. 12.



**Рис. 65.** Изменение энтропии различных веществ в нормальной точке кипения: 1 —  $\Delta S_{н. т. к.} = 8,5 \lg T_{н. т. к.}$ ; 2 —  $\Delta S_{н. т. к.} = 9,5 \lg T_{н. т. к.} - 0,007 T_{н. т. к.}$ ; 3 —  $\Delta S_{н. т. к.} = 4,571 \lg T_{н. т. к.} + 8,75$ ; 4 —  $\Delta S_{н. т. к.} = 10,1 \lg T_{н. т. к.} - 1,5 - 0,009 T_{н. т. к.} + 0,0426 T_{н. т. к.}^2$ . Проверка уравнения (VII, 33).

В качестве стандартного вещества целесообразно выбрать воду, так как, во-первых, зависимость  $\Delta H_{\text{пар}} = \varphi(T)$  для нее известна с достаточной точностью и ее можно найти в справочниках; во-вторых, 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 теплот парообразования воды приведены в табл. 13. Промежуточные значения могут быть приближенно определены линейной интерполяцией.

Средняя ошибка расчета для 50 веществ вплоть до  $t_{\text{кр}}$  оказалась равной  $\sim 2\%$  (для наглядности диаметр кружков на рис. 64 принят равным этой величине); лишь для  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  она превысила 4%.

Свойства родственных соединений изменяются всегда по известной закономерности. Изменение  $K$  в уравнении (VII, 34) для сходных веществ также происходит в определенном порядке (рис. 66 и табл. 12), что позволяет найти зависимость  $\Delta H_{\text{пар}}$  от  $T$  для члена данного гомологического ряда при полном отсут-

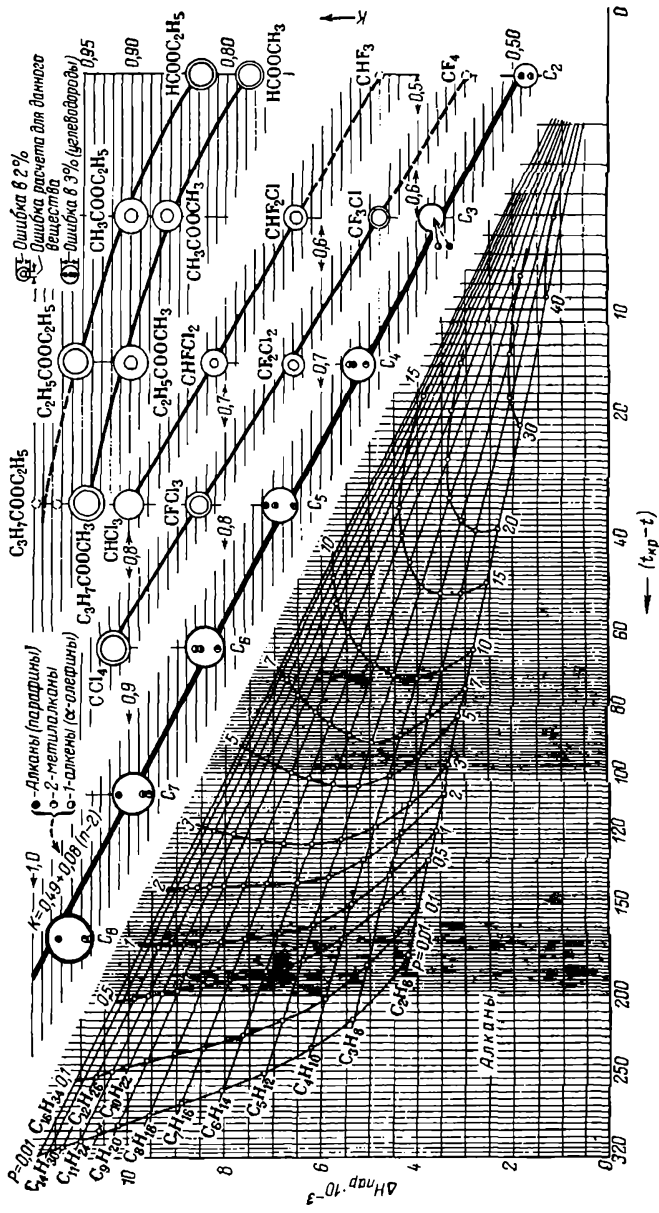
Таблица 12. Значение постоянной  $K$  уравнения (VII,34) для некоторых веществ ( $K_{H_2O} = 1$ )

Вещество	$K$	Вещество	$K$
Ar	0,235	$C_{12}H_{26}$	1,12
Kr	0,355	$CH_3OH$	1,01
$Cl_2$	0,272	$C_2H_5OH$	1,13
$N_2$	0,273	$C_3H_7OH$	1,17
$O_2$	0,281	$CH_3COCH_3$	0,855
CO	0,273	$C_2H_5OC_2H_5$	0,772
$CO_2$	0,560	$CH_3COOH$	0,679
$CS_2$	0,698	$HCOOCH_3$	0,778
HCl	0,520	$HCOOC_2H_5$	0,827
$NH_3$	0,678	$CH_3COOCH_3$	0,862
$N_2O$	0,523	$HCOOC_3H_7$	0,888
$PH_3$	0,480	$CH_3COOC_2H_5$	0,931
$SO_2$	0,730	$C_2H_5COOCH_3$	0,900
$SO_3$	0,950	$CH_3COOC_3H_7$	0,938
$SbCl_3$	1,26	$C_2H_5COOC_2H_5$	0,957
$SnCl_4$	0,898	$CH_3CH(CH_3)CH_2COOCH_3$	0,920
$CH_4$	0,354	$C_4H_9COOCH_3$	0,945
$C_2H_2$	0,538	$CCl_2FCClF_2$	0,800
$C_6H_6$	0,827	$CH_3Cl$	0,637
$C_6H_{14}$ , 2,2-диметилбутан	0,800	$C_2H_5Cl$	0,725
$C_8H_{18}$ , 2,2-диметилгексан	0,915	$C_6H_5Br$	0,939
$C_9H_{20}$	1,02	$C_6H_5Cl$	0,917
$C_{10}H_{22}$	1,06	$C_6H_5F$	0,843
$C_{11}H_{24}$	1,09	$C_6H_5I$	0,993

Приближенные уравнения для некоторых гомологических рядов

Гомологический ряд	$K$
$C_nH_{2n+2}$ , парафины (алканы)	$0,50 + 0,08(n-2) \quad n = 2 \div 8$
$C_nH_{2n+2}$ , 2-метилалканы	$0,64 + 0,08(n-4) \quad n = 4 \div 8$
$C_nH_{2n}$ , $\alpha$ -олефины	$0,515 + 0,075(n-2) \quad n = 4 \div 8$
$C_nH_{2n}$ , нафтены	$0,64 + 0,06(n-3) \quad n = 3 \div 8$
Хлорфторзамещенные метана	$0,82 - 0,09n_F - 0,01n_H'' - 0,05n_{H'''} - 0,12n_{H''''}$

\* Значение  $0,82 = K_{CCl_4}$ ;  $n_F$  — число атомов фтора в соединении;  $n_H'$ ,  $n_H''$ ,  $n_H'''$ ,  $n_H''''$  — соответственно первый, второй и третий атомы водорода, введенные в молекулу  $CCl_4$ .



**Рис. 66.** Температурная зависимость теплоты парообразования в некоторых гомологических рядах. Проверка закономерного изменения константы уравнения (VII, 34) в гомологических рядах.



Таблица 13. Зависимость мольной теплоты парообразования воды от температуры ( $t_{кр} = 374,15$ )

$t_{кр} - t$	$\Delta H_{пар}$	$t_{кр} - t$	$\Delta H_{пар}$	$t_{кр} - t$	$\Delta H_{пар}$	$t_{кр} - t$	$\Delta H_{пар}$
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	3 550	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

стви для него экспериментальных данных. В случае экстраполяции результаты расчета следует считать ориентировочными, при интерполяции они примерно столь же надежны, как и данные, положенные в основу расчета.

Наряду с (VII, 34) примером четвертого метода сравнительного расчета может служить приближенная зависимость [Б31]

$$(\Delta H_{пар})_2 = A (\Delta H_{пар})_1 + B (P_2 - P_1) \quad (\text{VII, 35})$$

в которой теплоты парообразования двух жидкостей сопоставляются при равном давлении пара; для веществ с близкими критическими давлениями  $B \approx 0$  [рис. 67 ( $P_{кр}$ ) $_{C_4H_6} \approx \approx (P_{кр})_{CH_2F_2} \approx 48,5$ ].

Для различных расчетов очень удобно пользоваться величинами  $(\Delta H_{298}^\circ)_{пар}$ , так как  $(\Delta H_{298}^\circ)_{пар} = (\Delta H_{293}^\circ)_г - (\Delta H_{298}^\circ)_{ж}$ . Значения  $\Delta H_{пар}$  отличаются от  $\Delta H_{пар}^\circ$ , поскольку вторая величина относится не к равновесным условиям, а к условиям перехода от стандартного состояния жидкости (или в случае сублимации — кристалла) в стан-

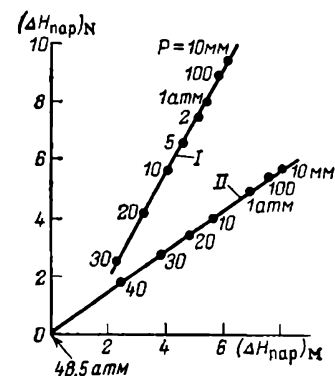


Рис. 67. Взаимосвязь между теплотами парообразования при равных значениях давления насыщенного пара:

I — буген-1 (М) и  $C_2H_5COO_2N$  (N);  
II —  $C_4H_6$  (М) и  $CH_2F_2$  (N).

дартное же состояние идеального газа (а не насыщенного пара). Для низких давлений (в предположении применимости к насыщенному пару законов идеальных газов) можно считать, что  $\Delta H_{пар} \approx \Delta H_{пар}^\circ$ . Так, для водяного пара  $(\Delta H_{пар})_{298}^\circ = 10767$ , а  $(\Delta H_{пар})_{298}^\circ = 10719$ . Однако при высоких давлениях и особенно

для полярных жидкостей это допущение приводит лишь к приближенным результатам.

Различия между  $\Delta S_{\text{пар}}$  и  $\Delta S_{\text{пар}}^{\circ}$  могут быть еще больше, так как

$$\Delta S_{\text{пар}}^{\circ} = \Delta H_{\text{пар}}^{\circ} / T_{\text{кип}} + R \ln P$$

или в согласии с тем, что  $\Delta H_{\text{пар}} \approx \Delta H_{\text{пар}}^{\circ}$

$$\Delta S_{\text{пар}}^{\circ} = \Delta S_{\text{пар}} + R \ln P \quad (\text{VII}, 36)$$

Из последнего соотношения следует, что чем больше отличается  $T$  от  $T_{\text{н.т.к}}$ , тем больше  $\Delta S_{\text{пар}}^{\circ}$  отличается от  $\Delta S_{\text{пар}}$ . Поэтому, если, например,  $(\Delta S_{\text{пар}})_{\text{н.т.к}}$  в гомологическом ряду изме-

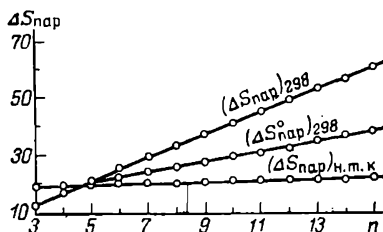


Рис. 68. Зависимость энтропии парообразования от числа атомов углерода в молекуле  $n$ -алкана  $C_nH_{2n+2}$ .

няется мало, то  $(\Delta S_{\text{пар}})_{\text{н.т.к}}$  претерпевает значительное изменение (рис. 68).

**Пример 13.** На основании экспериментальных данных о зависимости  $\Delta H_{\text{пар}}$  от  $T$  для изобутана найти уравнение  $\Delta H_{\text{пар}} = \varphi(T)$ , задавшись видом его, отвечающим (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
$\Delta H_{\text{пар}}/T$ . . . . .	21,88	18,84	16,10	15,15	13,68	11,64	11,08	8,81	5,16

Строим график в координатах  $\Delta H_{\text{пар}}/T = \varphi(\lg T)$  (см. рис. 63), из которого определяем константы  $A$  и  $B$  уравнения (VII, 31). Окончательно получаем  $\Delta H_{\text{пар}}/T = 200,9 - 75 \lg T$ . Если исключить последнее опытное значение, то, суммируя отклонения экспериментальных точек от прямой, получим среднюю ошибку в 0,9%.

**Пример 14.** Найти  $\Delta H_{\text{пар}}$  бензола в интервале 20—280 °С (через каждые 20°): 1) с помощью рис. 64 и 2) по уравнению (VII, 34), если  $\Delta H_{\text{пар}}$  при  $t = 80$  равна 7300 кал/моль. Результаты решения сравнить со справочными данными ([Г5], 8, 831).

**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. 64). 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, с. 202) на  $(t_{\text{кр}} - t)_{\text{C}_6\text{H}_6} = 208,5$  [т. е. при  $(374,2 - 208,5)_{\text{H}_2\text{O}} = 165,7^\circ\text{C}$ ]  $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{H}_2\text{O}} = 8860$  кал/моль. Следовательно, коэффициент  $K$  в (VII, 34) равен  $7300 : 8860 = 0,824$ . Вычисляем  $(\Delta H)_{\text{C}_6\text{H}_6}$  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  $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{H}_2\text{O}} \approx 7480$ , тогда 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 [Г5], составляет 1,4%.

**Пример 15.** Определить  $\Delta H_{\text{пар}}$  октана при  $240^\circ\text{C}$ , если  $t_{\text{н. т. н.}} = 125,6$ . Для расчета воспользоваться данными, приведенными в табл. 10, 12 и 13.

**Решение.** По значению  $(t_{\text{кр}} - t) = 56,7$  этой разности температур отвечает  $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{H}_2\text{O}} \approx 5400$  (см. табл. 13). В соответствии с уравнением для парафинов (см. табл. 12)  $K = 0,50 + 0,08 \cdot 6 = 0,98$ . Таким образом,  $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{C}_8\text{H}_{18}} = 0,98 \cdot 5400 = 5292$ , что отличается от опытной величины (5250) на 0,8%.

## Теплота и энтропия плавления

Изменение мольной энтропии при плавлении не столь постоянно, как при парообразовании. Поэтому нет соотношения, подобного (VII, 33), которое в первом приближении было бы справедливо для всех веществ. Попытки расчета теплоты плавления по значениям  $\pi$  и  $\tau$  не дают положительных результатов, так как для плавления в отличие от парообразования принцип соответственных состояний не справедлив. Однако на основании экспериментального материала во многих случаях можно принять, что

$$\Delta S_{\text{эле}} \approx 2 + 3, \Delta S_{\text{неорг. соед}} \approx 5 + 7, \Delta S_{\text{орг. соед}} \approx 13 \pm 3 \quad (\text{VII, 3})$$

Эти выражения можно использовать для расчета лишь в качестве грубого приближения при отсутствии опытных значений.

## § 5. ВЛИЯНИЕ ОБЩЕГО ДАВЛЕНИЯ НА ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА

Рассмотрим жидкость (твердое тело), находящуюся в равновесии с паром и подвергающуюся изотермическому сжатию.

В уравнении (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 производят не с помощью полупроницаемого 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 по-прежнему  $f = 2$ .

Таким образом, из правила фаз следует, что  $P_{\text{вн}}$  влияет на  $P$ . Чтобы выяснить, как будет изменяться давление пара, надо обра-

тяться к принципу смещения равновесия. Введение в систему газа, нерастворимого в жидкости, нарушает равновесие, и молекулы жидкости переходят в паровую фазу, при этом возрастает концентрация паров, уменьшенная в результате введения молекул инертного газа. Увеличение концентрации паров жидкости в сжатом газе может быть только следствием перехода молекул жидкости в паровую фазу. Таким образом 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  $dG^* = dG^r$  или же в соответствии с (V, 25)

$$\begin{aligned} V^* dP_{\text{вн}} &= V^r dP \\ (\partial P / \partial P_{\text{вн}})_T &= V^* / V^r \end{aligned} \quad (\text{VII, 36})$$

При температурах, достаточно далеких от критических,  $V^r \gg V^*$  [например, для воды  $(V^*/V^r)_{P=1, t=100} = 0,000624$ ], поэтому рост  $P$  с увеличением  $P_{\text{вн}}$  ничтожен. Иными словами, давление насыщенного пара в случае небольшого внешнего давления имеет практически то же значение, 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 в пустоте 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 для пара справедливо уравнение Менделеева — Клапейрона, то (VII, 36) примет вид

$$(\partial \ln P / \partial P_{\text{вн}})_T = V^* / RT \quad (\text{VII, 37})$$

Интегрируя (VII, 37) и предполагая, что  $V^* = \text{const}$ , получим

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{V^*}{RT} [(P_{\text{вн}})_2 - (P_{\text{вн}})_1] \quad \text{или} \quad \ln \frac{P'}{P} = \frac{V^*}{RT} (P'_{\text{вн}} - 1) \quad (\text{VII, 38})$$

где  $P$  — давление насыщенного пара в отсутствие инертного газа.

Это уравнение может быть непосредственно получено из уравнения (VI, 38) так же, как и (VII, 37) из уравнения (VI, 32).

Оценивая точность (VII, 38), следует иметь в виду, что отклонение от него становится значительным даже при не очень высоких давлениях. Это объясняется не столько неточностью уравнения Менделеева — Клапейрона, сколько наложением на рассматриваемый эффект другого эффекта, также количественно изменяющегося с давлением, — растворения жидкости в сжатом газе (см. гл. IX, § 3), когда на первый план выступает действие

межмолекулярных сил и, вместе с тем, специфичность инертного газа как растворителя. Поэтому вопреки (VII, 38) увеличение давления пара зависит от природы инертного газа. Значительность обоих эффектов видна из рис. 69, на котором изображены результаты ряда опытов; на оси ординат отложена пропорциональная давлению пара концентрация водяных паров в сжатом газе; пунктиром указана теоретическая линия, т. е. соответствующая уравнению (VII, 38).

Можно предположить, что одной из причин отравления катализатора при проведении синтеза (например, синтеза аммиака)

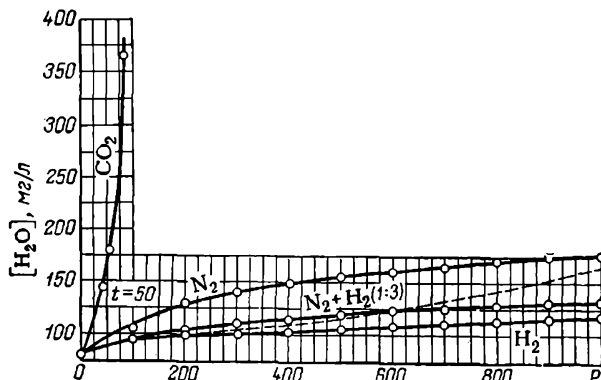


Рис. 69. Зависимость концентрации водяного пара в сжатых газах от внешнего давления. Проверка уравнения (VII, 38.)

под давлением являлось 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 довольно значительна: так, растворимость компрессорного масла в азоте при 150°С 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 недавнем прошлом имело существенное значение в связи с эксплуатацией котлов высокого давления. Одной из возможных причин уменьшения производительности паросиловых установок являлся унос (не механический!) из котла с паром ( $P > 100$ ,  $t > 400$ ) солей, и особенно двуокиси кремния. Увлеченные с паром соли, отлагаясь (при расширении пара) на лопатках турбин, уменьшают проходное сечение каналов, искажая их

\* В последнее время вводятся турбокомпрессоры, которые в отличие от поршневых компрессоров работают без смазки.

профиль, что приводит к снижению к. п. д. и потере мощности турбины\*.

**Пример 16.** 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  $N_2$  и  $N_2$  (см. рис. 69).

*Решение.* Из (VII, 38) следует, что

$$\ln \frac{P'}{P} = \frac{18(100 - 1)}{82,06 \cdot 323,2}$$

откуда  $P'/P = 1,07$ . Так как концентрация пара в сжатом газе пропорциональна увеличению его давления, искомая величина равна  $82,94 \cdot 1,07 = 88,7$  мг/л.

Сравнение с данными, приведенными на рис. 69 ( $\sim 90$  для  $N_2$  и 106 для  $N_2$ ), показывает, что наблюдается 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

Давление пара зависит и от кривизны поверхности.

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. Она проявляется в росте давления пара по мере уменьшения размеров капли жидкости, что объясняет укрупнение малых капель и конденсацию пара на частичках пыли.

Рассмотрим переход жидкости от капель к большой массе жидкости. Объем капли равен  $\frac{4}{3}\pi r^3$ . Изменению массы капли на  $dn$  молей отвечает изменение ее радиуса на  $dr = \frac{V dn}{4\pi r^2}$ , а поверхности  $\omega = 4\pi r^2$  на  $d\omega = 8\pi r dr$ .

Если обозначить через  $G$  и  $G'$  мольную энергию Гиббса соответственно в капле и в большой массе жидкости ( $G > G'$ ), то процесс переноса  $dn$  молей жидкости (пренебрегая изменением поверхности большой массы жидкости) будет связан с изменением энергии Гиббса  $(G - G')dn = \sigma d\omega$  (где  $\sigma$  — поверхностное натяжение).

Подставляя в это уравнение значения  $dn$  и  $d\omega$  и пересчитывая изменение энергии Гиббса на 1 моль, получаем уравнение Томсона (1871 г.)\*\*

$$\Delta G = RT \ln (P_{\text{мал. кап}}/P) = 2\sigma V/r \quad (\text{VII, 39})$$

(Если  $\sigma$  выражено в эрг/см<sup>2</sup> и  $R$  в кал/(моль·К), 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 (давление пара над вогнутой поверхностью меньше, чем над плоской). Меньшее давление пара вызывает конденсацию в капиллярах при более низких давлениях, чем на открытой поверхности (явление *капиллярной конденсации*). Этим же объясняется гигроскопичность веществ.

Если стремление вещества переходить в раствор уподобить испарению, то с помощью уравнений, подобных (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, § 4).

\* Теперь, когда стали использовать воду очень высокой чистоты, это затруднение отпадает.

\*\* 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 г.).

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 г.), рассматривающим пересыщенный пар как газ, для которого справедливо уравнение (VI, 19).

В связи с изучением явлений образования новой фазы С. В. Горбачев (1941 г.) вывел приближенные уравнения для расчета влияния радиуса капелек жидкости на температуру отвердевания и размеров кристаллов на температуру плавления. Уточняя эти соотношения, он разработал также способы расчета влияния давления и температуры на  $\Delta H$ ,  $\Delta V$  и  $\partial P/\partial T$ , сопровождающие фазовые превращения. Полученные уравнения позволяют осуществить расчет равновесия с помощью непосредственно измеренных физических свойств вещества в равновесных фазах  $[(dV/dP)_T, (\partial V/\partial T)_P, (\partial P/\partial T)_V]$ , а также обратную задачу — найти его механические и термомеханические свойства.

**Пример 17.** На сколько меньше давление водяного пара над плоской поверхностью, чем над поверхностью сферической, если радиус кривизны последней равен  $10^{-6}$ ,  $T = 300$  и  $\sigma_{H_2O} = 75$  эрг/см<sup>2</sup>?

*Решение.* Из уравнения (VII, 39) следует, что

$$\ln \frac{P_{\text{мал. кап}}}{P} = \frac{2\sigma V}{4,184 \cdot 10^7 RT r} = \frac{2 \cdot 75 \cdot 18}{4,184 \cdot 10^7 \cdot 1,987 \cdot 300 \cdot 10^{-6}}$$

откуда  $P_{\text{мал. кап}}/P = 1,115$ , т. е. для конденсации капель воды указанного размера потребовалось бы давление на 11,5% выше, чем необходимо для конденсации на плоскую поверхность.

Для очень маленьких частиц подобный расчет может дать неверные результаты, так как число молекул в капле становится столь незначительным, что может произойти изменение поверхностного натяжения  $\sigma$ ; кроме того, к таким частицам вероятно вообще не применимы термодинамические методы.

## § 7. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА

Уравнение (VII, 1) описывает фазовые переходы первого рода, характеризующиеся непрерывностью изменения энергии Гиббса и скачкообразным изменением его первых производных, т. е. объема и энтропии. Существуют *фазовые переходы второго рода*, отличающиеся от рассмотренных непрерывностью изменения  $G$ ,  $V$  [т. е.  $(\partial G/\partial P)_T$ ] и  $S$  (т. е.  $(\partial G/\partial T)_P$ ), но скачкообразным изменением  $(\partial^2 G/\partial P^2)_T = (\partial V/\partial P)_T = -\gamma V$ ,  $(\partial^2 G/\partial T^2)_P = -C_P/T$  и  $\partial^2 G/\partial P \partial T = -(\partial V/\partial T)_P = \alpha V$ , где  $\gamma$  — изохорный коэффициент давления;  $\alpha$  — изобарный коэффициент расширения. При фазовых переходах второго рода первые производные от термодинамического параметра непрерывны, но вторые производные по соответствующим параметрам претерпевают скачки. Такие превращения не сопровождаются тепловым эффектом и характеризуются изменением теплоемкости, коэффициентов расширения и сжимаемости, т. е. существующие фазы отличаются не объемом и запасом энергии, а значениями их производных. В отличие от фазового перехода первого рода для рассматриваемого превращения метастабильное состояние вблизи точек перехода невозможно. Фазовые превращения второго рода происходят в кристаллах при переходе от одного вида симметрии в другой, при превращении ферромагнитных веществ (например, железа) в парамагнитные, при переходе металлов (например, свинца) в сверхпроводящее состояние, при превра-

щении гелия I в гелий II. Фазовый переход первого рода в критической точке также характеризуется признаками, типичными для фазового превращения второго рода.

Дифференцируя  $\Delta(\partial G/\partial T)_P = 0$  и  $\Delta(\partial G/\partial P)_T = 0$  по  $P$  и  $T$ , получаем

$$\Delta(\partial^2 G/\partial T^2)_P dT + \Delta(\partial^2 G/\partial T \partial P)_P dP = 0$$

и

$$\Delta(\partial^2 G/\partial P \partial T)_P dT + \Delta(\partial^2 G/\partial P^2)_T dP = 0$$

или в соответствии со значениями вторых производных

$$-(\Delta C_P/T) dT + \Delta(\partial V/\partial T)_P dP = 0$$

$$\Delta(\partial V/\partial T)_P dT + \Delta(\partial V/\partial P)_T dP = 0 \quad (\text{VII, 40})$$

откуда после исключения  $dP$  и  $dT$  находим

$$\Delta C_P \Delta(\partial V/\partial T)_P dP + T[\Delta(\partial V/\partial T)_P]^2 = 0 \quad (\text{VII, 41})$$

Уравнения (VII, 40) и (VII, 41) выведены Эренфестом (1933 г.), который установил существование фазовых переходов второго рода. Уравнение (VII, 41) является аналогом (VII, 1).



## РАСТВОРЫ

## § 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Раствор — это термодинамически устойчивая гомогенная система переменного состава — твердая, жидкая или газообразная, состоящая не менее чем из двух компонентов. Каждый из компонентов образован одинаковыми или различными (например, ассоциированными) частицами, составляющими общую фазу и находящимися друг с другом в незаторможенном равновесии\*. Примерами растворов могут служить морская вода, воздух, некоторые сплавы.

С термодинамической точки зрения все составляющие раствора равноценны. Деление их на растворитель и растворенные вещества принципиального значения не имеет и подчас условно. Обычно растворителем называют преобладающий по количеству компонент, часто тот из них, добавление которого не вызывает гетерогенизации раствора; если же один из компонентов при данных условиях находится в жидком агрегатном состоянии, а другие являются твердыми и газообразными веществами, то растворителем принято считать жидкость, даже когда остальные вещества присутствуют в большем количестве.

В дальнейшем в основном будем рассматривать двухкомпонентные системы, так как они являются, во-первых, наиболее простыми системами и, во-вторых, многие закономерности, полученные для них, могут быть перенесены на растворы, состоящие из большего числа компонентов. Условимся отмечать характеристики растворителя индексом 1, а характеристики растворенного (растворенных) веществ индексом 2 (3, 4 и т. д.).

Общепринятыми являются следующие способы выражения количественного состава раствора.

**Мольные доли.** В соответствии с уравнением (I, 9), которым выражается концентрация в мольных долях, для системы из  $K$  компонентов

$$\left. \begin{aligned} N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_k &= 1 \\ dN_k &= -dN_1 - dN_2 - dN_3 - \dots - dN_{k-1} \end{aligned} \right\} \quad (\text{VIII, 1})$$

\* На практике часто приходится иметь дело с твердыми растворами, находящимися в заторможенном равновесии (см., например, стр. 15).

В частном случае (например, для сплавов) молярные доли становятся атомными долями.

К способам выражения концентрации, основанным на постоянстве количества раствора, относятся также весовая доля (масса компонента в единице массы раствора), объемная доля (объем компонента в единице объема раствора) и мольность (число молей компонента в единице объема раствора) \*. Последний способ является выражением молярно-объемной концентрации. В том случае, когда единицей объема является 1 л, мольность называется *молярностью*. Мольность (молярность) отвечает выражению концентрации при постоянном объеме раствора (к ним же относятся нормальность и титр) \*.

Применяется и выражение концентрации, когда количество компонента раствора относят к определенному количеству раствора растворителя. Это *молярно-весовое отношение* — число молей компонента, приходящегося на известное весовое количество другого компонента (обычно растворителя). Этот способ выражения состава особенно часто применяют для водных растворов. В качестве единицы массы принимают 1000 г (55,51 моль) воды; тогда *молярность*

$$m = \frac{n^2}{1000 \text{ г } H_2O} \quad (\text{VIII, 2})$$

Реже используют *молярное отношение* — число молей компонента на 1 моль другого компонента (обычно растворителя), а также вес растворенного вещества на единицу веса растворителя.

Наиболее употребителен первый способ (особенно в теоретических исследованиях), так как многие свойства растворов проще всего выражаются в относительных числах молекул.

Использование объемной концентрации приводит к результатам, зависящим от температуры; это не совсем удобно в тех случаях, когда смешение сопровождается изменением объема, поэтому ее целесообразно применять в случае изохорно-изотермических процессов.

Сравнение растворимости (растворяющей способности) различных веществ можно осуществить, очевидно, лишь при одинаковых способах измерения состава. Необходимость этого иллюстрируется данными по растворимости серы в различных растворителях при 25 °С:

	$N_2$	Вес. %	г/л
Бензол . . . . .	0,641	2,07	18,5
Толуол . . . . .	0,735	2,02	17,8

В заключение введем следующие понятия:

1) объем 1 моль раствора — количество раствора, в котором

$$n_1 + n_2 + n_3 + \dots = 1$$

\* В случае необходимости указывается, является ли раствор, например, нормальным в отношении реакции нейтрализации, окисления или какой-либо другой.

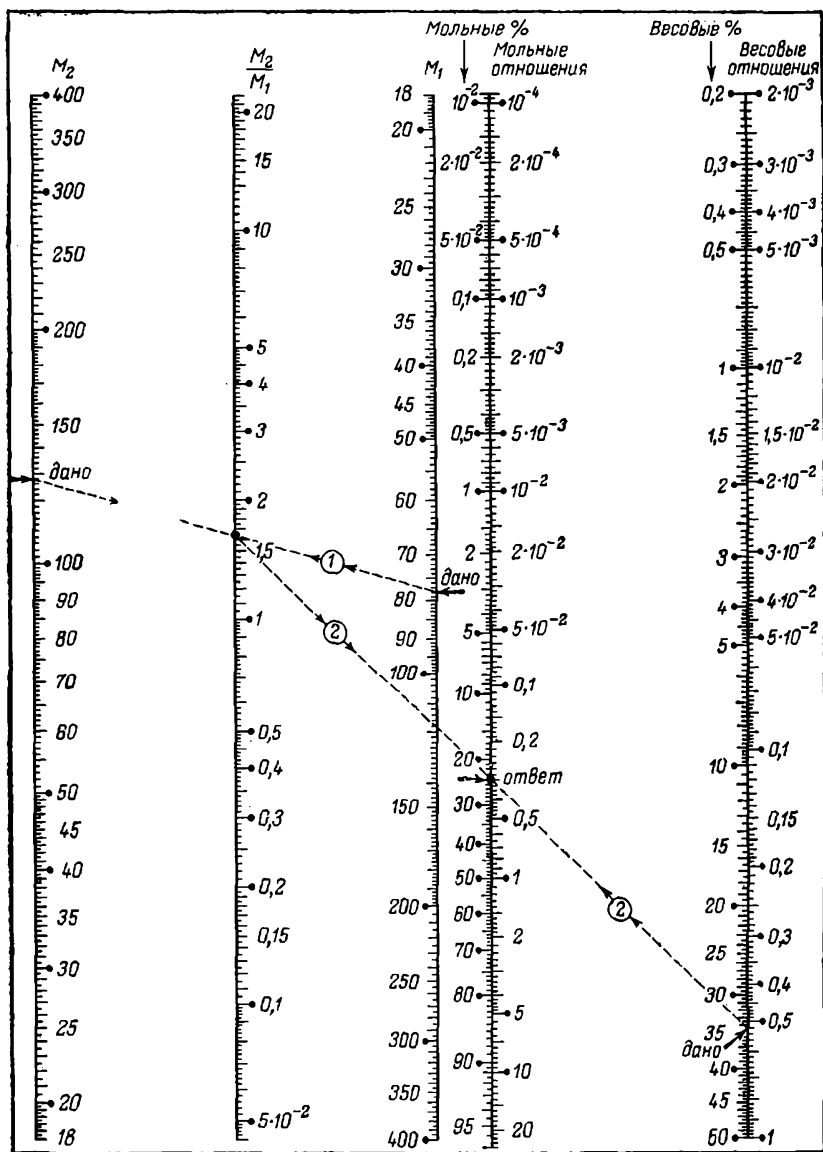


Рис. 70. Номограмма для пересчетов концентраций растворов [Г100].  
 Цифры в кружках указывают последовательность операций при расчете. (См. пример 1.)

## 2) средний молекулярный вес раствора

$$M_{\text{ср}} = \sum N_i M_i \quad (\text{VIII, 3})$$

**Пример 1.** Растворимость нафталина в бензоле при  $t = 20$  равна 34,3 вес.%. Найти мольную долю нафталина.

**Решение.** В соответствии с (I, 9)

$$N_{\text{C}_{10}\text{H}_8} = \frac{34,3/128}{34,3/128 + 65,7/78} = 0,241$$

Тот же результат легко получить с помощью номограммы (рис. 70), соединив точку  $M_2 = M_{\text{C}_{10}\text{H}_8} = 128$  (первая шкала) с точкой  $M_1 = M_{\text{C}_6\text{H}_6} = 78$  (третья шкала), тогда на второй шкале получаем  $M_2/M_1 = 1,64$ . Соединив далее эту точку с точкой 34,3% (пятая шкала), на четвертой шкале находим ответ: 24 моль.%, т. е.  $N_2 = 0,24$ .

**Пример 2.** При  $t = 20$  плотность 10%-ного водного раствора метилового спирта равна  $0,9815 \text{ г/см}^3$ . Выразить концентрацию раствора в различных единицах.

**Решение.** 100 мл раствора, весящих 98,15 г, содержат  $0,10 \cdot 98,15 = 9,82$  г, или  $9,82 : 32 = 0,31$  моль  $\text{CH}_3\text{OH}$ , и  $98,15 - 9,82 = 88,33$  г, или  $88,33 : 18 = 4,90$  моль  $\text{H}_2\text{O}$ . 1. Мольная доля спирта

$$N_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,31 : (0,31 + 4,90) = 0,059, \quad N_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - 0,059 = 0,941$$

### 2. Моляльность раствора в соответствии с уравнением (VIII, 2)

$$m = 0,31 \cdot 1000 : 88,33 = 3,51$$

3. Объемная концентрация равна  $9,82 : 32 = 0,31$  моль спирта на 100 мл раствора.

4. Весовая концентрация равна  $9,82 : 88,33 = 0,111$  г  $\text{CH}_3\text{OH}$  на 1 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Пример 3.** При  $t = 15$  плотность раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащего 5 моль кислоты в 1 л раствора, равна  $1,2894 \text{ г/мл}$ . Найти мольную долю кислоты и моляльность раствора, а также средний молекулярный вес его.

**Решение.** 5 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  весят  $5 \cdot 98 = 490$  г. На 1 л раствора приходится  $1289,4 - 490 = 799,4 \text{ г} = 44,41$  моль  $\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому

$$m = \frac{(490/98) \cdot 1000}{799,4} = 6,254 \quad \text{и} \quad N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{6,254}{6,254 + 55,51} = 0,101$$

Средний молекулярный вес раствора в соответствии с (VIII, 3) равен  $M_{\text{ср}} = 0,101 \cdot 98 + 0,899 \cdot 18 = 26,1$ .

## § 2. ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЬНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ

Всякое экстенсивное свойство раствора зависит от его состава. В процессе прибавления вещества к раствору состав последнего непрерывно изменяется, поэтому изменение какого-либо экстенсивного свойства раствора также зависит от состава, т. е. от количества прибавляемого вещества. Для того чтобы наблюдаемому изменению экстенсивного свойства (например, объема) раствора можно было судить о значении этого свойства компонента в растворе данного состава, необходимо прибавить к раствору такое количество вещества, которое практически не изменит состав раствора. 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*  $\bar{X}_i$  (Льюис 1907 г.). Следовательно

$$\bar{X}_i = (\partial X_{\text{общ}} / \partial n_i)_{P, T, n_j} \quad (\text{VIII, 4})$$

где  $X_{\text{общ}}$  — какое-либо экстенсивное свойство раствора ( $V, S, U, H, F, G, C_p, C_v$ );  $\bar{X}_i$  — 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 числового значения какого-либо парциального мольного свойства компонента раствора всегда необходимо указывать его состав.

В термодинамике растворов широко применяют уравнения, выражающие изменение свойств с изменением состава. Поэтому парциальные мольные величины в термодинамике 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

$$y = \partial X_{\text{общ}} / \partial x$$

то в соответствии с уравнением (VIII, 4) получим:

$$\bar{y}_i = \frac{\partial y}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} \frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_i} = \frac{\partial \bar{X}_i}{\partial x}$$

Поэтому для компонента раствора справедливы те же уравнения, что и для чистого вещества, но только вместо мольных свойств в них фигурируют соответствующие парциальные мольные свойства.

Так, уравнения (V, 24), (V, 25), (VI, 32) и (VI, 39) принимают соответственно вид

$$(\partial \bar{G}_i / \partial T)_{P, N} = -\bar{S}_i \quad (\text{VIII, 5})$$

$$(\partial \bar{G}_i / \partial P)_{T, N} = \bar{V}_i \quad (\text{VIII, 6})$$

$$(\partial \ln f_i / \partial P)_{T, N} = \bar{V}_i / RT \quad (\text{VIII, 7})$$

$$(\partial \ln f_i / \partial T)_{P, N} = (\bar{H}_i^\circ - \bar{H}_i) / RT^2 \quad (\text{VIII, 8})$$

где  $\bar{H}_i^\circ$  — парциальная мольная энтальпия компонента в его стандартном состоянии в виде идеализированного газа (индекс  $N$  указывает на неизменность состава).

Если для расчета фугитивности чистого компонента использовали уравнение (VI, 32) (см. с. 141), то для расчета фугитивности

\* Д. И. Менделеев еще в 1885 г. указал на важность использования производных от свойств раствора по его составу при изучении свойств растворов; М. С. Вревский (1900 г.) использовал парциальные мольные величины в виде дифференциальных теплот (см. с. 236 сл., 288 сл.).

компонента газового раствора (смеси) следует исходить из уравнения (VIII, 7). Представив парциальный мольный объем уравнением  $V_i = V_{ид} - \alpha_i$ , т. е. поступив аналогично выводу уравнения для вычисления фугитивности чистого газа, и проинтегрировав уравнение (VIII, 7) в пределах от  $P^*$  до  $P$ , получим

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^*} = RT \ln \frac{P}{P^*} - \int_0^P \alpha_i dP$$

Принимая во внимание, что  $P_i^* = f_i^*$ , в соответствии с законом Дальтона (VI, 14) получим уравнение

$$RT \ln f_i = RT \ln P + RT \ln N_i + \int_0^P (\bar{V}_i - V_{ид}) dP \quad (\text{VIII, 9})$$

Зависимость  $f_i$  газовой смеси от  $T$  выражается уравнением (VIII, 8), в котором  $\bar{H}_i^* = H_i$  (так как в смеси идеальных газов  $\bar{H}_i = H_i$ ).

Для расчетов в бинарных системах широко применяют так называемые *кажущиеся мольные величины* (что наиболее целесообразно для растворенного вещества)

$$\Phi_{X_2} = (X_{\text{общ}} - n_1 X_1) / n_2$$

или в случае водного раствора

$$\Phi_{X_2} = (X_{\text{общ}} - 55,51 X_1) / m \quad (\text{VIII, 10})$$

Тогда уравнение для бинарного раствора  $X_{\text{общ}} = n_1 X_1 + n_2 \Phi_{X_2}$  формально совпадает с соотношением, выражающим аддитивность свойства  $X$ .

Необходимо обратить внимание на следующие обстоятельства.

1. Парциальные мольные величины нельзя отождествлять с химическими потенциалами. Это очевидно, если сравнить уравнения (V, 39) с (VIII, 4). Лишь парциальная мольная энергия Гиббса является химическим потенциалом.

2. Парциальные мольные величины выражают изменения свойств, поэтому их нельзя уподобить соответствующим мольным величинам. Первые могут принимать такие значения, которые абсурдны для вторых (так, парциальные мольные объемы в отличие от мольных объемов могут быть отрицательными и могут увеличиваться с ростом давления).

## 1. Основные уравнения

Из выражения

$$\begin{aligned} (dX_{\text{общ}})_{P, T} = & (\partial X_{\text{общ}} / \partial n_1)_{P, T, n_j} dn_1 + (\partial X_{\text{общ}} / \partial n_2)_{P, T, n_j} dn_2 + \\ & + (\partial X_{\text{общ}} / \partial n_3)_{P, T, n_j} dn_3 + \dots + (\partial X_{\text{общ}} / \partial n_k)_{P, T, n_j} dn_k \end{aligned}$$

следует, что

$$(dX_{\text{общ}})_{P, T} = \bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2 + \bar{X}_3 dn_3 + \dots + \bar{X}_k dn_k \quad (\text{VIII, 11})$$

Парциальные мольные 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 не меняется, то и парциальные мольные величины остаются постоянными. Следовательно, интегрируя (VIII, 11) при условии  $\bar{X}_1, \bar{X}_2, \bar{X}_3, \dots = \text{const}$ , что означает прибавление всех компонентов в пропорции, соответствующей соотношению их в исходном растворе, получим уравнение

$$X_{\text{общ}} = n_1 \bar{X}_1 + n_2 \bar{X}_2 + n_3 \bar{X}_3 + \dots + n_k \bar{X}_k \quad (\text{VIII, 12})$$

константа интегрирования которого равна нулю, так как при  $n_1, n_2, n_3, \dots, n_k = 0$  и  $X_{\text{общ}} = 0$ .

Уравнение (VIII, 12) можно получить и на основании следующих рассуждений: если  $X_{\text{общ}}$  — какое-либо экстенсивное свойство раствора, содержащего  $n_1, n_2, n_3$  и т. д. моль компонентов, то в результате прибавления к очень большому количеству раствора  $n_1$  моль первого компонента значение изучаемого свойства увеличится на  $n_1 \bar{X}_1$ ; последующее прибавление  $n_2$  моль второго компонента вызовет возрастание свойства на  $n_2 \bar{X}_2$  и т. д. Общее приращение свойства не зависит от порядка прибавления компонентов: оно равно  $X_{\text{общ}}$ , так как в конце всех операций должно образоваться такое количество раствора прежнего состава, которое содержит  $n_1$  моль первого компонента,  $n_2$  моль второго компонента и т. д.

В случае 1 моль раствора (VIII, 11) примет вид

$$dX_{P, T} = \bar{X}_1 dN_1 + \bar{X}_2 dN_2 + \bar{X}_3 dN_3 + \dots + \bar{X}_k dN_k \quad (\text{VIII, 13})$$

для бинарного водного раствора

$$X = 55,51 \bar{X}_1 + m \bar{X}_2 \quad (\text{VIII, 14})$$

Считая в (VIII, 12) переменными как  $n_1, n_2, n_3$  и т. д., так и  $\bar{X}_1, \bar{X}_2, \bar{X}_3$  и т. д., т. е. полагая, что раствор меняет свой состав, после дифференцирования найдем

$$(dX_{\text{общ}})_{P, T} = n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2 + \dots + n_k d\bar{X}_k + \bar{X}_1 dn_1 + \dots + \bar{X}_2 dn_2 + \dots + \bar{X}_k dn_k \quad (\text{VIII, 15})$$

Решая совместно уравнения (VIII, 15) и (VIII, 11), получим

$$n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2 + \dots + n_k d\bar{X}_k = 0 \quad (\text{VIII, 16})$$

Уравнения (VIII, 12) и (VIII, 16) называются *уравнениями Гиббса* (1876 г.) — *Дюгема* (1886 г.).

В случае 1 моль раствора (VIII, 16) переходит в уравнение

$$N_1 d\bar{X}_1 + N_2 d\bar{X}_2 + \dots + N_k d\bar{X}_k = 0 \quad (\text{VIII, 17})$$

интегрирование которого позволяет найти зависимость парциальной мольной величины одного из компонентов от концентрации, если она известна для другого (других) компонента(ов).

Так как число независимых концентраций на единицу меньше числа компонентов, то, принимая за независимую переменную  $N_2$ , можно записать (VIII, 17) в виде

$$N_1 \frac{\partial \bar{X}_1}{\partial N_2} dN_2 + N_2 \frac{\partial \bar{X}_2}{\partial N_2} dN_2 = 0$$

или после сокращения на  $dN_2$  и преобразования

$$\frac{\partial \bar{X}_1 / \partial N_2}{\partial \bar{X}_2 / \partial N_2} = - \frac{N_2}{N_1} \quad (\text{VIII, 18})$$

Из уравнения (VIII, 18) следует:

1) производные  $\partial \bar{X}_1 / \partial N_2$  и  $\partial \bar{X}_2 / \partial N_2$  всегда имеют обратные знаки;

2) при  $N_1 = N_2 = 0,5$   $\partial \bar{X}_1 / \partial N_2 = -\partial \bar{X}_2 / \partial N_2$ , т. е. наклоны кривых  $\bar{X}_1 = \varphi(N_2)$  и  $\bar{X}_2 = \varphi(N_2)$  отличаются только по знаку;

3) если на одной кривой имеется максимум, то на другой кривой при том же составе — минимум.

Эти выводы проиллюстрированы на рис. 71.

В заключение рассмотрим равновесную двухфазную двухкомпонентную систему, в которой температура, давление и состав претерпевают бесконечно малое изменение. Тогда равновесие не нарушится, т. е.

$$d\bar{G}'_1 = d\bar{G}''_1 \quad \text{и} \quad d\bar{G}'_2 = d\bar{G}''_2$$

Выражая состав сосуществующих фаз через мольную долю второго компонента, получим

$$\left. \begin{aligned} (\partial \bar{G}'_1 / \partial T)_{P, N'_2} dT + (\partial \bar{G}'_1 / \partial P)_{T, N'_2} dP + (\partial \bar{G}'_1 / \partial N'_2)_{P, T} dN'_2 = \\ = (\partial \bar{G}''_1 / \partial T)_{P, N''_2} dT + (\partial \bar{G}''_1 / \partial P)_{T, N''_2} dP + (\partial \bar{G}''_1 / \partial N''_2)_{P, T} dN''_2 \\ \text{и} \\ (\partial \bar{G}'_2 / \partial T)_{P, N'_2} dT + (\partial \bar{G}'_2 / \partial P)_{T, N'_2} dP + (\partial \bar{G}'_2 / \partial N'_2)_{P, T} dN'_2 = \\ = (\partial \bar{G}''_2 / \partial T)_{P, N''_2} dT + (\partial \bar{G}''_2 / \partial P)_{T, N''_2} dP + (\partial \bar{G}''_2 / \partial N''_2)_{P, T} dN''_2 \end{aligned} \right\} \quad (\text{VIII, 19})$$

Для преобразования этих уравнений про дифференцируем (VIII, 13), записанное для  $X = G$ , дважды по  $N_2$ , тогда получим

$$(\partial^2 G / \partial N_2^2) = -(\partial \bar{G}'_1 / \partial N_2) + (\partial \bar{G}'_2 / \partial N_2)$$

В соответствии с (VIII, 18)

$$(\partial \bar{G}'_2 / \partial N_2)_{P, T} = - \frac{N_1}{N_2} (\partial \bar{G}'_1 / \partial N_2)_{P, T}$$

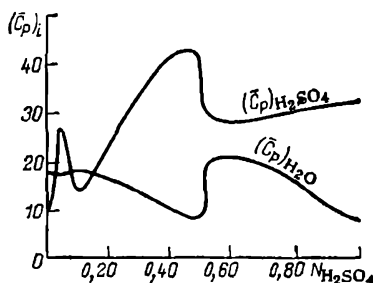


Рис. 71. Парциальные мольные теплоемкости  $H_2O$  и  $H_2SO_4$  в растворах серной кислоты ( $t = 15$ ).



Из этих уравнений следует, что

$$\left. \begin{aligned} (\partial \bar{G}_1 / \partial N_2)_{P, T} &= -N_2 (\partial^2 G / \partial N_2^2)_{P, T} \\ (\partial \bar{G}_2 / \partial N_2)_{P, T} &= N_1 (\partial^2 G / \partial N_2^2)_{P, T} \end{aligned} \right\} \quad (\text{VIII, 20})$$

Подставляя в уравнение (VIII, 19) значения соответствующих производных, найденные с помощью уравнений (VIII, 6, 5, 20), получим

$$\left. \begin{aligned} (\bar{S}'_1 - \bar{S}''_1) dT + (\bar{V}''_1 - \bar{V}'_1) dP - N_2'' (\partial^2 G'' / \partial N_2''^2) dN_2'' + \\ + N_2' (\partial^2 G' / \partial N_2'^2) dN_2' = 0 \\ \text{и} \\ (\bar{S}'_2 - \bar{S}''_2) dT + (\bar{V}''_2 - \bar{V}'_2) dP + N_1'' (\partial^2 G'' / \partial N_2''^2) dN_2'' - \\ - N_1' (\partial^2 G' / \partial N_2'^2) dN_2' = 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{VIII, 21})$$

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 объединены в монографии [Б73].

**Пример 4.** Плотность водно-спиртового раствора, содержащего 60 вес. %  $\text{CH}_3\text{OH}$ , равна  $0,8946 \text{ г/см}^3$ , а парциальный мольный объем воды в нем равен  $16,8 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Найти парциальный мольный объем спирта в этом растворе.

*Решение.* Общий объем 1 моль раствора равен

$$\frac{0,5424 \cdot 18 + 0,4576 \cdot 32}{0,8946} = 27,3$$

Поэтому  $27,3 = 16,8 \cdot 0,5425 + \bar{V}_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot 0,4576$ , откуда  $\bar{V}_{\text{CH}_3\text{OH}} = 39,8$ .

## 2. Методы расчета

Если известна зависимость  $X_{\text{общ}} = \varphi(n_i)$ , то  $\bar{X}_i$  определяют дифференцированием  $X_{\text{общ}}$  по  $n_i$  и, подставляя в полученное уравнение соответствующее значение  $n_i$ , находят  $\bar{X}_i$  для раствора данного состава. Этот метод трудоемок; 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  $X_{\text{общ}} = \varphi(n_2)$ , получим кривую, наклон которой в любой точке, т. е. для раствора любого состава, дает  $\bar{X}_2$ . К недостаткам метода следует отнести сравнительно небольшую точность, трудоемкость пересчета весовых концентраций в мольные и невозможность непосредственно найти парциальные мольные величины обоих компонентов.

Метод пересечений позволяет одновременно найти  $\bar{X}_1$  и  $\bar{X}_2$ : изучаемое свойство раствора наносится на график как функция состава (рис. 72 \*). 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  $ab = ac - co \cdot \operatorname{tg} \angle cob$ , для доказательства равенства  $ab = \bar{X}_1(\bar{V}_1)$  надо показать, что

$$\bar{X}_1 = X - N_2 (\partial X / \partial N_2) \quad (\text{VIII}, 22)$$

Поскольку состав раствора есть свойство интенсивное, можно изменять его несколькими способами. Для данного случая наиболее удобно изменять состав, оставляя  $n_2$  постоянным, так что  $N_2$  будет зависеть только от  $n_1$ . В силу того, что  $X = X_{\text{общ}} / (n_1 + n_2)$

$$dX = dX_{\text{общ}} / (n_1 + n_2) - X_{\text{общ}} dn_1 / (n_1 + n_2)^2$$

$$\text{и } dN_2 = -n_2 dn_1 / (n_1 + n_2)^2$$

отсюда

$$\bar{X}_1 = X + N_2 [dX_{\text{общ}}(n_1 + n_2) / n_2 dn_1 - X_{\text{общ}} / n_2] = X + \partial X_{\text{общ}} / \partial n_1 - X_{\text{общ}} / (n_1 + n_2) = X + \bar{X}_1 - X$$

что и требовалось доказать.

Таким же образом можно доказать, что  $a'b' = \bar{X}_2(\bar{V}_2)$ .

Из прямолинейности линии  $bob'$  непосредственно следует уравнение (VIII, 12) (для бинарного раствора). Из рис. 72 видно, что если одна из парциальных мольных величин растет с увеличением концентрации, то другая уменьшается, и что

$$\lim_{N_1 \rightarrow 0} \bar{X}_1 = X_1^0$$

в то время как

$$\lim_{N_1 \rightarrow 0} \bar{X}_2 = \text{const}_1 (\neq X_2^0)$$

и наоборот

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \bar{X}_2 = X_2^0$$

в то время как

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \bar{X}_1 = \text{const}_2 (\neq X_1^0)$$

С помощью рис. 72 можно обосновать уравнение (VIII, 17) для бинарного раствора. Переместим мысленно точку  $o$  в ту или иную сторону на бесконечно

\* Если бы наблюдалась ограниченная растворимость (например, в случае, когда один из компонентов является твердым веществом), то кривая  $X = \varphi(N_2)$ , очевидно, обрывалась бы в точке, соответствующей концентрации насыщенного раствора.

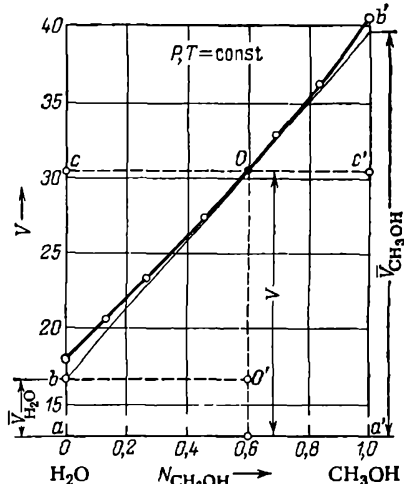


Рис. 72. Определение парциальных мольных величин методом пересечений.

(См. пример 6.)

малое расстояние; это будет соответствовать бесконечно малому изменению состава раствора. Тогда парциальные молярные величины получат обратные по знаку приращения  $dX_1$  и  $dX_2$ . Так как точки расположены очень близко друг от друга, отрезки касательных от точек касания до соответствующих ординат можно принять за радиусы  $r_1$  и  $r_2$ , а отрезки  $dX_1$  и  $dX_2$  — за соответствующие этим радиусам дуги. Но дуги пропорциональны радиусам, т. е.  $r_1/r_2 = -dX_1/dX_2$ , а из подобия треугольников следует, что  $r_1/r_2 = N_2/N_1$ ; комбинируя два последних уравнения, получим  $N_1 dX_1 + N_2 dX_2 = 0$ .

**Пример 5.** Для системы  $H_2O-NaCl$

$$V_{\text{общ}} = 55,51V_{H_2O} + 16,4 n_{NaCl} + 2,5n_{NaCl}^2 - 1,2n_{NaCl}^3$$

Найти парциальный и кажущийся молярные объемы хлористого натрия в его полуольном водном растворе.

**Решение.** В соответствии с уравнением (VIII, 4)

$$\bar{V}_{NaCl} = 16,4 + 5n_{NaCl} - 3,6n_{NaCl}^2$$

Для  $m = 0,5$  значение  $\bar{V}_{NaCl} = 18,0$ .

Так как при  $m = 0,5$   $V_{\text{общ}} = 1008,675$ , по уравнению (VIII, 10)

$$\Phi_{V_2} = (1008,675 - 1000) : 0,5 = 17,35$$

**Пример 6.** Ниже приведены плотности водных растворов метилового спирта при  $t = 20$ :

$[CH_3OH]$ , вес. % . . . . .	0	20	40	60	80	90	100
$\rho$ , г/см <sup>3</sup> . . . . .	0,9982	0,9666	0,9345	0,8946	0,8469	0,8202	0,7917

Вычислить с помощью метода пересечений  $\bar{V}_{H_2O}$  и  $\bar{V}_{CH_3OH}$  для указанных концентраций.

**Решение.** Пересчитывая плотности в удельные объемы, а затем в соответствии с уравнением (VIII, 3) в молярные объемы, строим график  $V = \Phi(N_{CH_3OH})$  (рис. 72). Далее, проводя касательные к кривой в точках, отвечающих указанным концентрациям, находим  $\bar{V}_{H_2O}$  и  $\bar{V}_{CH_3OH}$  (на рис. 72 показано определение  $\bar{V}_{H_2O}$  и  $\bar{V}_{CH_3OH}$  для  $N_{CH_3OH} = 0,60$ ). Промежуточные и окончательные результаты сведены ниже:

$[CH_3OH]$ , вес. %	$V$ , см/г	$M_{\text{ср}}$	$V$ см <sup>3</sup> /моль	$\bar{V}_{H_2O}$	$\bar{V}_{CH_3OH}$
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. 72: кривая  $V = \Phi(N_2)$  выпуклая к оси абсцисс.

### § 3. ТЕПЛОЕМКОСТИ И ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРОВ

#### 1. Парциальные молярные теплоемкости

Величина  $(\bar{C}_P)_i$  в соответствии с (VIII, 4) определяется уравнением

$$(\bar{C}_P)_i = [(\partial C_P)_{\text{общ}} / \partial n_i]_{P, T, n_j} \quad (\text{VIII, 23})$$

Опыт показывает, что парциальные молярные теплоемкости могут быть как положительными, так и отрицательными. В последнем случае кривая  $X = \Phi(N_i)$  так

сильно отклоняется от прямой, что касательная пересекает ось  $N_2 = 1$  ниже оси абсцисс. Значения  $(\bar{C}_P)_2 < 0$  наблюдаются в некоторых водных растворах электролитов и, вероятно, связаны со значительной гидратацией ионов (по той же причине могут быть отрицательными и значения  $V_2$ ).

Для водных растворов на основании уравнения (VIII, 10) получаем

$$(\bar{C}_P)_2 = (\partial C_P)_{\text{общ}} / \partial m = m \partial \Phi_C / \partial m + \Phi_C$$

или

$$(\bar{C}_P)_2 = (\sqrt{m}/2) (d\Phi_C / d\sqrt{m}) + \Phi_C \quad (\text{VIII, 24})$$

Это уравнение позволяет найти  $(\bar{C}_P)_2$  из графика  $\Phi_C = \Phi(\sqrt{m})$ . Сочетая (VIII, 24) с (VIII, 10) и (VIII, 14), записанными для теплоемкости, получаем

$$(\bar{C}_P)_1 - (\bar{C}_P)_1^\circ = -\frac{m}{55,51} \left( \frac{\sqrt{m}}{2} \frac{d\Phi_C}{d\sqrt{m}} \right) \quad (\text{VIII, 25})$$

Таким образом, на основании измерения общей теплоемкости раствора  $C_P(1000 \text{ г } H_2O + m \text{ моль растворенного вещества})$  можно вычислить  $\Phi_C$ ,  $(\bar{C}_P)_2$  и  $(\bar{C}_P)_1 - (\bar{C}_P)_1^\circ$ .

Для растворов электролитов можно считать (Россини)

$$\Phi_C = \Phi_C^* + A\sqrt{m} \quad (\text{VIII, 26})$$

где

$$\Phi_C^* = \Phi_C^\circ = (\bar{C}_P^\circ)_2$$

Комбинируя (VIII, 26) с уравнениями (VIII, 24) и (VIII, 25), имеем

$$(\bar{C}_P)_2 = (\bar{C}_P^\circ)_2 + 3/2 A \sqrt{m} \quad (\text{VIII, 27})$$

и

$$(\bar{C}_P)_1 - (\bar{C}_P)_1^\circ = -\frac{A}{2 \cdot 55,51} m^{3/4} \quad (\text{VIII, 28})$$

Последние два уравнения позволяют по двум значениям  $C_P = \Phi(m)$  найти константы  $(\bar{C}_P^\circ)_1$  и  $A$  и тем самым решить задачу расчета теплоемкостей компонентов раствора.

**Пример 7.** На основании приведенных ниже экспериментальных данных о теплоемкости водных растворов HCl ( $t = 25$ ) вычислить кажущиеся и парциальные молярные теплоемкости HCl и относительные парциальные молярные теплоемкости  $H_2O$  в растворах указанных концентраций:

$m$ . . . . .	0,1	0,5	1	1,5	2
$C_P$ , кал на (55,51 + $m$ ) моль раствора . . .	996,965	986,02	974,31	964,045	954,98

**Решение.** По уравнению (VIII, 10) вычисляем  $\Phi_C$  ( $\bar{C}_P^\circ = 18$ ), затем рассчитываем значения  $\sqrt{m}$  и строим график в координатах  $\Phi_C - \Phi(\sqrt{m})$  (рис. 73). Из графика в соответствии с уравнением (VIII, 26) находим теплоемкость HCl в бесконечно разбавленном растворе  $\Phi_C^* = C_{P_2}^* = -32,7$  и  $[d\Phi_C / d(\sqrt{m})] = 7,25$ .

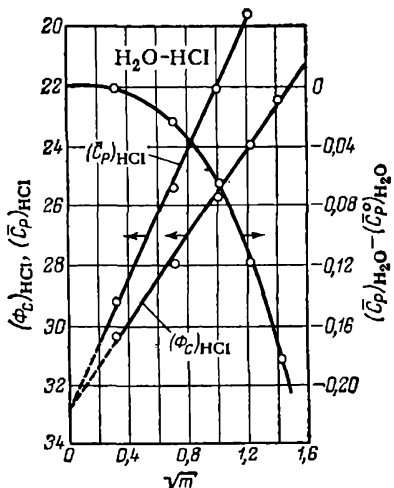


Рис. 73. Кажущиеся и парциальные молярные теплоемкости HCl в водных растворах ( $t = 25$ ). (См. пример 7.)

Значения  $(\bar{C}_p)_2$ , вычисленные по уравнению (VIII, 24) или (VIII, 27), также нанесены на рис. 73. Наконец, по уравнению (VIII, 25) или (VIII, 28) определяем  $(\bar{C}_p)_1 - (\bar{C}_p^o)_1$ . Расчетные уравнения имеют вид:

$$\begin{aligned}(\Phi_C)_{\text{HCl}} &= -32,7 + 7,25 \sqrt{m} \\ (\bar{C}_p)_{\text{HCl}} &= -32,7 + 10,7 \sqrt{m} \\ (\bar{C}_p)_{\text{H}_2\text{O}} - (\bar{C}_p^o)_{\text{H}_2\text{O}} &= -0,0652 m^{3/2}\end{aligned}$$

## 2. Парциальные молярные энтальпии

В соответствии с (VIII, 4)

$$\bar{H}_i = (\partial H_{\text{общ}} / \partial n_i)_{p, T, n_j}$$

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 (VIII, 23) окончательно получаем

$$(\partial \bar{H}_i / \partial T)_{p, N} = (\bar{C}_p)_i \quad (\text{VIII, 29})$$

### Дифференциальная и интегральная теплоты растворения

Если растворить 1 моль вещества в бесконечно большом количестве раствора или, что то же, к раствору данной концентрации прибавить бесконечно малое количество растворенного вещества и сделать пересчет на 1 моль его, то тепловой эффект называют *дифференциальной* или *парциальной теплотой растворения*. Если же растворить 1 моль вещества в таком количестве чистого растворителя, чтобы получить раствор заданного состава, то наблюдаемый тепловой эффект называют *интегральной теплотой* растворения. При этом, так же, как и раньше (см. 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). Из табл. 14 видно, что порядки теплот растворения многих веществ и теплот химических реакций (теплот образования) совпадают.

На рис. 74 сопоставлены значения интегральных теплот растворения для различных сходных систем (соответственно два ряда солей — аналогов в одном растворителе, один ряд аналогов в родственных растворителях, два сходных вещества в одном растворителе). Подобного рода приближенные закономерности, являю-

щиеся примерами методов сравнительного расчета [Б31], можно рекомендовать для оценки значений теплот растворения.

Значения интегральной и дифференциальной теплот растворения могут существенно отличаться. Особенно велики расхождения между ними в концентрированных растворах, где они могут не совпадать не только по величине, но и по знаку. По мере уменьшения концентрации разность между обеими величинами уменьшается и при бесконечном разбавлении они становятся равными. 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.

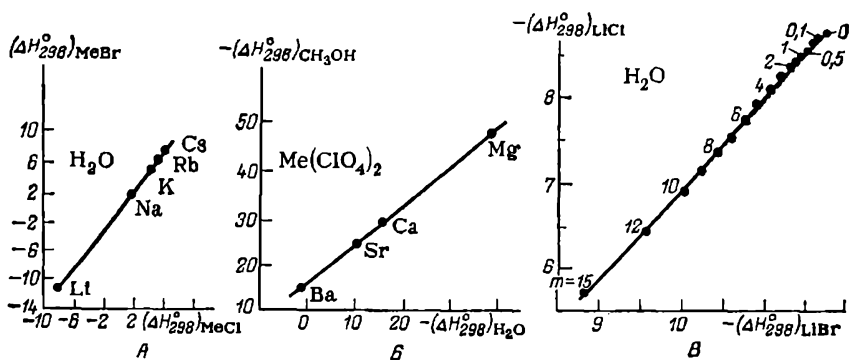


Рис. 74. Взаимосвязь между стандартными теплотами растворения:

А—хлоридов и бромидов щелочных металлов в воде; Б—перхлоратов элементов подгруппы бериллия в воде и метаноле; В—бромидов и хлорида лития в воде при равных концентрациях.

В термодинамических вычислениях большей частью оперируют с дифференциальной теплотой растворения.

Допустим, к раствору, состоящему из  $n_1$  моль растворителя и  $n_2$  моль растворенного вещества, при  $P, T = \text{const}$  прибавлено  $dn_2$  моль растворенного вещества. Тепловой эффект этого процесса равен

$$[H_{\text{общ}} + (\partial H_{\text{общ}}/\partial n_2)_{P, T, n_1} dn_2] - [H_{\text{общ}} + (H_2^\circ)^k dn_2]$$

где  $H_{\text{общ}}$  — энтальпия раствора до смешения;  $(H_2^\circ)^k$  — мольная энтальпия чистого растворяемого вещества.

Подобным образом можно получить уравнение, определяющее теплоту разбавления. Относя полученные величины к 1 моль прибавляемого вещества, т. е. разделив их соответственно на  $dn_2$  (или  $dn_1$ ), найдем значение дифференциальной теплоты растворения (разбавления)

$$\delta Q/\partial n_i = \bar{H}_i - H_i^\circ \quad (\text{VIII, 30})$$

Таблица 14. Интегральные теплоты растворения  $\Delta H_{298}^{\circ}$   
(ккал/моль) некоторых веществ в воде

Растворяемое вещество	$n^{\circ}$	$\Delta H_{298}^{\circ}$	Растворяемое вещество	$n^{\circ}$	$\Delta H_{298}^{\circ}$
Кристаллические вещества			H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$\infty$	-0,84
AgNO <sub>3</sub>	$\infty$	5,42	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	5 000	1,6
AlCl <sub>3</sub>	$\infty$	-78,12	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\infty$	-23,1
Cd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$\infty$	-27,00	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	400	-1,54
CuCl <sub>2</sub>	$\infty$	-12,36	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$\infty$	-3,7
FeCl <sub>3</sub>	1 000	-31,64	SnCl <sub>4</sub>	$\infty$	-33,94
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	$\infty$	5,21	Г а з ы		
NH <sub>4</sub> Cl	$\infty$	3,53	CH <sub>4</sub>	40 000	-3,14
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	$\infty$	9,85	CO	60 000	-2,62
NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>	$\infty$	-4,26	CO <sub>2</sub>	1 600	-4,72
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	$\infty$	6,14	Cl <sub>2</sub>	1 000	6,4
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\infty$	1,10	HBr	$\infty$	-20,35
NiCl <sub>2</sub>	$\infty$	-19,88	HCl	$\infty$	-17,88
ZnCl <sub>2</sub>	$\infty$	-17,40	HF	$\infty$	-14,5
ZnSO <sub>4</sub>	$\infty$	-19,90	HI	$\infty$	-19,57
Жидкости			H <sub>2</sub> S	1 500	-4,6
CH <sub>3</sub> COOH	$\infty$	-0,37	NH <sub>3</sub>	100 000	-8,02
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	$\infty$	-2,39	SO <sub>2</sub>	7 000	-9,73
HNO <sub>3</sub>	$\infty$	-7,95	SO <sub>3</sub>	1	-31,7

\* Количество молей H<sub>2</sub>O на 1 моль вещества.

Часто пользуются относительной энтальпией вещества  $L_i$  — разностью между  $H_i$  и мольной энтальпией данного компонента в стандартном состоянии, за которое принят бесконечно разбавленный раствор \*. Тогда уравнение (VIII, 30) примет вид

$$\delta Q/\delta n_2 = \bar{L}_2 - L_2 \text{ и } \delta Q/\delta n_1 = \bar{L}_1 \quad (\text{VIII, 31})$$

\* Выбор этого стандартного состояния (вместо состояния чистых компонентов) особенно удобен для растворенного вещества, так как если известны значения теплоты разбавления, но нет данных о теплоте растворения, то при расчетах нет способа для перехода от состояния чистого растворенного вещества к состоянию раствора. Этот выбор имеет преимущество перед допущением, что энтальпия в исходном состоянии равна нулю, поскольку последнее возможно лишь при определенной температуре.

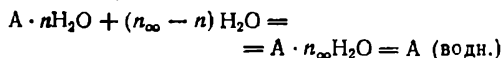
Уравнения (VIII, 30) и (VIII, 31) иллюстрирует рис. 75, на котором показан графический метод нахождения  $L_1$  и  $L_2$  (для  $N_{SO_2} = 0,25$ ).

Взаимосвязь между  $L_1$  и  $L_2$  выражается уравнением (VIII, 18); его интегрирование для данного случая позволяет вычислить  $L_2$  по  $L_1$  или, наоборот,  $L_1$  по  $L_2$  (интегрирование проводится графически).

Обширные исследования теплот растворения и гидратации проведены К. П. Мищенко и его сотр.

Если имеются данные о теплоте разбавления растворов (вещества А) двух концентраций до бесконечного разбавления, то теплота перехода от одной концентрации к другой на основании закона Гесса определяется разностью первых двух величин.

Для прецесса



тепловой эффект

$$\Delta H = \bar{H}_2^\circ + n_\infty \bar{H}_1^\circ - (n_\infty \bar{H}_1^\circ - n_1 \bar{H}_1^\circ + \bar{H}_2 + n_1 \bar{H}_1) = \bar{H}_2^\circ - \bar{H}_2 + n_1 (\bar{H}_1^\circ - \bar{H}_1) \quad (\text{VIII, 32})$$

что в соответствии с (VIII, 10) дает  $-\Delta H = \Phi_H - \Phi_H^\circ$  или

$$m (\Phi_H - \Phi_H^\circ) = m (\bar{H}_2 - \bar{H}_2^\circ) + 55,5l (\bar{H}_1 - \bar{H}_1^\circ) \quad (\text{VIII, 33})$$

Дифференцируя (VIII, 33) по  $m$  и принимая во внимание (VIII, 17), получаем

$$\bar{H}_2 - \bar{H}_2^\circ = \Phi_H - \Phi_H^\circ + m d(\Phi_H - \Phi_H^\circ)/dm$$

или после подстановки

$$\bar{H}_2 - \bar{H}_2^\circ = \bar{L}_2 = \Phi_H - \Phi_H^\circ + (\sqrt{m}/2) [d(\Phi_H - \Phi_H^\circ)/d\sqrt{m}] \quad (\text{VIII, 34})$$

Комбинируя уравнения (VIII, 34) с (VIII, 33), находим

$$\bar{H}_1 - \bar{H}_1^\circ = \bar{L}_1 = -\frac{m}{55,5l} \frac{\sqrt{m}}{2} \frac{d(\Phi_H - \Phi_H^\circ)}{d\sqrt{m}} \quad (\text{VIII, 35})$$

Расчеты производят на основании значений  $\Phi_H - \Phi_H^\circ$ , полученных экстраполяцией теплоты разбавления на бесконечное разбавление;  $L_2$ , а затем и  $L_1$  вычисляют с помощью графика  $\Phi_H - \Phi_H^\circ = \varphi(\sqrt{m})$  (рис. 76).

Изменения дифференциальной теплоты растворения и разбавления с изменением температуры в связи с (VIII, 23) и (III, 10) соответственно равны

$$\partial(\bar{H}_2 - H_2^k)/\partial T = (\bar{C}_p)_2 - (C_p)_2^k \quad \text{и} \quad \partial(\bar{H}_1 - \bar{H}_1^\circ)/\partial T = (\bar{C}_p)_1 - (\bar{C}_p^\circ)$$

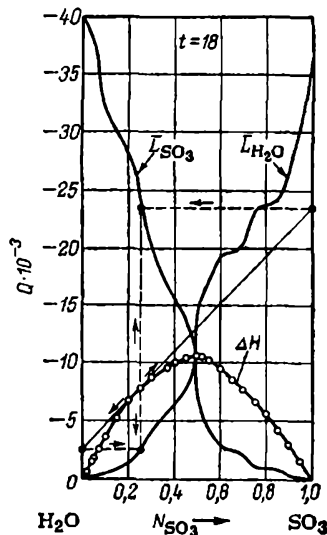


Рис. 75. Интегральные и дифференциальные теплоты растворения и разбавления в системе  $H_2O-SO_3$ . (См. пример 8.)



**Пример 8.** Пользуясь значениями интегральной теплоты образования  $H_2SO_4$  из  $H_2O$  и  $SO_3$ , приведенными на рис. 75, найти количество теплоты: 1) выделяющейся при добавлении 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 отнести в процессе добавления к 100 кг 40,5%-ного раствора  $H_2SO_4$ , 29%-ного олеума до содержания 96,1%  $H_2SO_4$ .

*Решение.* 1. Мольная доля  $SO_3$  в олеуме равна

$$\left(\frac{29}{80} + \frac{71}{98}\right) : \left(\frac{29}{80} + \frac{71}{98} + \frac{71}{98}\right) = \frac{1,088}{1,813} = 0,60$$

а в получаемом растворе

$$\frac{64,4}{98} : \left(\frac{64,4}{80} + \frac{35,6}{18} + \frac{64,4}{98}\right) = 0,20$$

Общее число молей олеума равно 1,813, а получаемого 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 ними (см. рис. 75) при смешении будет выделяться  $3 \cdot 6600 - 1,813 \cdot 9400 = 2760$  ккал.

2. Число молей исходного раствора равно

$$\frac{40,5}{98} + \frac{40,5}{98} + \frac{59,5}{18} = 4,133$$

Растворы . . . . .	1	2	3
$[H_2SO_4]$ , вес. % . . . . .	40,5	олеум	96,1
Мольная доля $SO_3$ . . . . .	0,10	0,60	0,40
Интегральная теплота растворения (см. рис. 75) . . . . .	-3600	-9400	-10 000

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-моль).

В соответствии с законом Гесса искомый тепловой эффект

$$\Delta H = \Delta H_3 - (\Delta H_1 - \Delta H_2)$$

или

$$\Delta H = 10000(4,133 + 6,2) - (3600 \cdot 4,133 + 9400 \cdot 6,2) = 30170 \text{ ккал}$$

**Пример 9.** Теплота растворения  $HCl$  в  $H_2O$  при  $t = 25$  может быть представлена следующими значениями относительных кажущихся энтальпий  $HCl$  в растворах:

Состав раствора, моль $H_2O$ /моль $HCl$ .	3	5	10	20	50	200	1600
$\Phi_H - \Phi_H^\circ$ , кал/моль $HCl$	4470	2760	1460	850	482	249	90

Определить: 1) относительные мольные энтальпии компонентов в указанных растворах; 2) значение теплоты разбавления раствора, содержащего 1 моль  $HCl$  в 15 моль  $H_2O$ , до бесконечного разбавления.

*Решение.* 1. После пересчета состава в моляльности наносим приведенные данные на график в координатах  $\Phi_H - \Phi_H^\circ = \varphi(\sqrt{m})$  (см. рис. 76). Далее про-

водим касательные к кривой (при различных значениях  $\sqrt{m}$ ) и в соответствии с уравнениями (VIII, 34) и (VIII, 35) вычисляем  $L_2$  и  $L_1$ . Результаты расчета приведены на рис. 76.

2. Раствору  $\text{HCl} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  соответствует  $m = 3,701$  и  $\sqrt{m} = 1,924$ . По рис. 76 находим  $\Phi_H - \Phi_H^0 = 1050$ ; следовательно, процесс разбавления связан с выделением 1050 кал.

#### § 4. ИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

Взаимодействие между разноименными и одноименными молекулами компонентов идеального раствора одинаково (все молекулы обладают одинаковыми силовыми полями). Поэтому при замене части какого-либо компонента другим способность каждого из них к переходу в газообразную фазу не изменится. Но так как это стремление, выражаемое fugитивностью компонента, тем значительнее, чем больше относительное содержание его молекул в жидкости, fugитивность компонента над идеальным раствором должна быть пропорциональна его мольной доле в растворе, т. е.  $f_i^r = \text{const } N_i^*$ . Константа пропорциональности определяется из начального условия  $N_i^* = 1$ ;  $\text{const} = f_i^0$ , т. е. постоянная равна fugитивности чистого компонента. Равенство fugитивностей компонента раствора в двух сосуществующих фазах позволяет прийти к окончательной формулировке закона, который служит одним из критериев идеальности раствора: *fugитивность компонента идеального раствора равна fugитивности 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 fugитивности чистого компонента при давлении, равном общему давлению над раствором. Если стандартное состояние компонента 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

$$a_i = N_i \text{ или } \gamma_i = a_i / N_i = 1 \quad (\text{VIII, 37})$$

Несовпадение коэффициента активности  $\gamma_i$  (о нем см. гл. XII) с единицей служит мерой отклонения раствора от идеального, подобно тому, как отклонение  $f/P$  от единицы служит мерой отклонения свойств чистого газа от свойств идеального газа (см. гл. VI).

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 (VIII, 36) с уравнениями (VI, 32) и (VIII, 7) следует, что

$$\bar{V}_i = V_i^0 \quad (\text{VIII, 38})$$

Из уравнений (VIII, 8, 36) и (VI, 39) получаем

$$\bar{H}_i = H_i^\circ \quad (\text{VIII, 39})$$

Следовательно, и

$$(\bar{C}_P)_i = (C_P^\circ)_i \quad (\text{VIII, 40})$$

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 ( $\Delta V = 0$ ) и не наблюдается теплового эффекта ( $\Delta H = 0$ )*. 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 и раствора.

Если бы не было аддитивности указанных величин, то фугитивности 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 уравнений (VIII, 36, 38, 39) данный раствор можно считать идеальным.

2. Уравнения (VIII, 38, 39) легче экспериментально проверить, чем (VIII, 40). Справедливость любого из них 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 (см. рис. 72), будет 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  $\bar{X} = X_i^\circ$  (где  $X = V$ ,  $H$  или  $C_P$ ).

Для жидких растворов при низких давлениях и при температурах, далеких от критических, величину  $f_i^\circ$  в уравнении (VIII, 36) можно считать равной  $(f_i^\circ)_{P_i^\circ}$  — фугитивности чистого компонента

при давлении его насыщенного пара. В противном случае это упрощение неприменимо и необходим пересчет по уравнению

$$\ln \frac{(f_i^\circ)_P}{(f_i^\circ)_{P_i^\circ}} = \frac{1}{RT} \int_{P_i^\circ}^P V_i^\circ dP \quad (\text{VIII, 41})$$

получаемому в результате интегрирования (VIII, 7) (с учетом того, что  $\bar{V}_i = V_i^\circ$ ) в пределах от  $P_i^\circ$  до общего давления  $P$  над раствором.

Уравнение (VIII, 36) применимо и к газовым растворам. Действительно, если для компонента газовой смеси справедливо (VIII, 38), т. е.  $\bar{V}_i = V_i$  (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 этого уравнения в соответствии с уравнением (VI, 42) равны  $RT \ln f_i^\circ$ , т. е. (VIII, 9) превращается в уравнение (VIII, 36).

Возможность использования (VIII, 36) для газовых смесей имеет большое практическое значение, так как вследствие весьма малого количества данных о зависимости  $V_i = \varphi(P, T, N)$  уравнение (VIII, 9) почти не находит применения.

Анализ экспериментальных данных показывает, что при сравнительно небольших давлениях (порядка десятков атмосфер) уравнение (VIII, 36) является точным для газовых смесей любого состава. Для многих смесей оно достаточно удовлетворительно 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.

Следует обратить внимание на то, что в уравнении (VIII, 36), когда оно применяется к газовой фазе, фугитивность чистого компонента всегда берется при общем давлении смеси. Поэтому закон Рауля применительно к газовой смеси называют иначе *правилom фугитивности*.

Это правило учитывает не только отклонение свойств смеси от законов идеального газа, но и влияние давления на свойства чистых компонентов. В условиях, когда смесь следует законам идеальных газов, уравнение (VIII, 36) переходит в уравнение (VI, 14), так как фугитивность компонента можно заменить его парциальным давлением, а фугитивность чистого компонента  $f_i^\circ$  при давлении, равном общему давлению в смеси, просто общим давлением.

На основании изложенного очевидно, что понятия «смесь идеальных газов» и «идеальная газовая смесь» не адекватны. Для первой одновременно справедливы уравнения (VI, 14) и (VI, 16), для второй — уравнение (VIII, 36), а поэтому и правило фугитивности. 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 (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 (VIII, 36) приводит к расхождению с опытом: вопреки этому уравнению растворимость, выраженная в мольной доле, зависит от природы растворителя. Следовательно, отмеченная в гл. VII (с. 220) зависимость концентрации водяного пара от природы сжатого газа является следствием того, что образующиеся растворы не идеальны (см. также с. 280 сл.).

При переходе вещества в идеальный раствор, где его мольная доля составляет  $N_i$ , изменение энергии Гиббса в соответствии с (VIII, 36) равно

$$\bar{G}_i - G_i^\circ = RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ} = RT \ln a_i = RT \ln \frac{f_i^\circ N_i^{*k}}{f_i^\circ} = RT \ln N_i^{*k}$$

или

$$\mu_i = \mu_i^\circ(P, T) + RT \ln N_i^{*k} \quad (\text{VIII, 42})$$

Так как  $N_i^{*k} < 1$ , то  $\bar{G}_i \neq G_i^\circ$ , т. е. в идеальном растворе энергии Гиббса (а поэтому и энтропии) не аддитивны. В соответствии с (VIII, 42) энергия Гиббса раствора меньше суммарной энергии Гиббса компонентов (иначе процесс растворения не был бы самопроизвольным).

При бесконечно малом изменении состава парциальная мольная энергия Гиббса компонента раствора в соответствии с (VIII, 42) изменится на величину

$$d\bar{G}_i = RT d \ln f_i = RT d \ln N_i \quad (\text{VIII, 43})$$

т. е.

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial N_i}\right)_{P, T, n_j} = RT/N_i \quad (\text{VIII, 44})$$

Из (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 случае смеси идеальных газов выражается в том, что «каждый газ ведет себя в смеси так, как будто бы он был один».

Применение (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 (VIII, 42) может быть положено в основу термодинамики идеальных растворов независимо от их агрегатного состояния, необходимо доказать, что изменение энергии Гиббса для идеального раствора не зависит от изменения  $P$  и  $T$ . В то же время в идеальном растворе при всех значениях  $P$  и  $T$  изменение  $V$  и  $H$  в соответствии с (VIII, 38 и 39) равно нулю, что в связи с уравнениями  $(\partial \Delta G / \partial T)_P = -\Delta S$  и  $(\partial \Delta G / \partial P)_T = \Delta V$ , вытекающими из (V, 24 и 25), приводит, во-первых, к независимости изменения энергии Гиббса от давления при прибавлении чистого компонента, а во-вторых, к независимости изменения энергии Гиббса, отнесенной к температуре, от температуры.

Если пар над жидким раствором можно рассматривать как смесь идеальных газов, то (VIII, 36) принимает следующий вид:

$$P_i = P_i^\circ N_i^ж \quad (\text{VIII, 45})$$

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 Рауля в том виде, который он предложил (1886 г.). Это уравнение для раствора нелетучего вещества в летучем растворителе обычно записывается следующим образом:

$$\frac{P_1^\circ - P_1}{P_1^\circ} = \frac{n_2}{n_2 + n_1} \quad (\text{VIII, 46})$$

Уменьшение давления пара над раствором нелетучего вещества по сравнению с чистым растворителем (при той же температуре) ясно из принципа Ле-Шателье: при введении нелетучего вещества, например соли, в равновесную систему вода — пар часть пара переходит в жидкость, что вызывает уменьшение давления пара.

Идеальные растворы образуются веществами, сходными по химическому составу и по физическим свойствам. Отклонения от идеальности являются следствием как химических эффектов (ассоциации, диссоциации, сольватации и т. д.), так и физических (влияния различия мольных объемов и сил взаимодействия молекул). Первые, как правило, уменьшаются с ростом температуры, а отклонения, вызванные неодинаковыми молекулярными размерами, возрастают.

Для выяснения вопроса, следует ли компонент газовой смеси законам идеального раствора, важно знать, насколько велико давление, под которым он 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, 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 оптических активных изомеров и смесей, состоящих из компонентов, различающихся по изотопному составу. Однако очень многие растворы практически ведут себя как идеальные. Учитывая простоту закономерностей, которым следуют идеальные растворы, а также сложность и подчас невозможность вычисления свойств реальных растворов, часто приходится допускать заведомую неточность и считать раствор идеальным. Следовательно, 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.

**Пример 10.** При  $t = 100$  взято 100 кг смеси 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. 55) давления паров чистых компонентов при  $t = 100$  (соответственно 1340 и 560 мм рт. ст.), вычисляем по (VIII, 45)

$$N_{C_6H_6} = 656 : 1340 = 0,49 \quad \text{и} \quad N_{C_6H_5CH_3} = 286 : 560 = 0,51$$

Комбинируя уравнения

$$\frac{g_{C_6H_6}/78,1}{g_{C_6H_6}/78,1 + g_{C_6H_5CH_3}/92,1} = 0,49 \quad \text{и} \quad g_{C_6H_6} + g_{C_6H_5CH_3} = 100 \text{ кг}$$

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, безупречные по точности термодинамические соотношения, справедливые для любых растворов, практически оказываются неприменимыми, так как требуют данных, которыми мы в настоящее время не располагаем. К этим соотношениям, в частности, относится уравнение (VIII, 21), охватывающее всю термодинамику двухкомпонентных систем. Для идеальных растворов эти соотношения имеют простую форму и легко могут быть использованы, 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 бесконечно разбавленных растворов представляет чисто теоретический интерес. Однако это не так. Свойства, принципиально присущие только им, в большой мере сохраняются и при конечных (достаточно низких) концентрациях. Так, водные растворы газов  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$  и др. ведут себя как бесконечно разбавленные; даже при очень высоких давлениях их растворимость ничтожно мала ( $N_2 \approx 0,042-0,037$ ).

\* На основании общих соотношений можно получить числовые результаты и для так называемых *правильных* (регулярных) растворов; свойства последних рассмотрены в [Б16, 104].

До каких именно концентраций и с какой степенью точности поведение раствора отвечает 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  $N_2 \approx 0,01$  и достигает в некоторых случаях даже  $N_2 = 1$ . Для растворов электролитов он снижается до  $N_2 = 10^{-6}$ .

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 весьма малым. На важность исследования бесконечно разбавленных растворов указывал Д. И. Менделеев.

### 1. Парциальные мольные величины

Уравнение (VIII, 18) в применении к бесконечно разбавленным растворам переходит в

$$\frac{\partial \bar{X}_1 / \partial N_2}{\partial \bar{X}_2 / \partial N_2} = 0 \quad (\text{VIII, 47})$$

Существуют два его решения [A27]; они иллюстрируются рис. 77А, Б. К парциальным мольным величинам (см. рис. 77А), для которых

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} (\partial \bar{X}_1 / \partial N_2) = 0 \quad \text{и} \quad \lim_{N_2 \rightarrow 0} (\partial \bar{X}_2 / \partial N_2) \neq 0$$

относятся парциальные мольные объемы, энтальпии и теплоемкости (*парциальные мольные величины первого типа*). Они для растворителя постоянны и равны мольным величинам, т. е.  $\lim_{N_1 \rightarrow 0} \bar{V}_1 = V_1^\circ$ ,

$\lim_{N_1 \rightarrow 0} \bar{H}_1 = H_1^\circ$  и  $\lim_{N_1 \rightarrow 0} (\bar{C}_P)_1 = (C_P^\circ)_1$  [см., например, на рис. 71 (с. 231) значения  $(\bar{C}_P)_{\text{H}_2\text{O}}$  при  $N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \rightarrow 0$  и  $(\bar{C}_P)_{\text{H}_2\text{O}}$  при  $N_{\text{H}_2\text{SO}_4} \rightarrow 0$ ].

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 то, что правило фугитивности (см. с. 243) даже при давлениях в несколько сот атмосфер является вполне удовлетворительным для компонентов, находящихся в большом избытке; оно вполне точно для того вещества, мольная доля которого близка к единице.

Рис. 77Б иллюстрирует влияние концентрации на парциальные мольные энтропии и энергии Гиббса (*парциальные мольные величины второго типа*); для них

$$\lim_{N_1 \rightarrow 0} (\partial \bar{X}_1 / \partial N_2) \neq 0 \quad \text{и} \quad \lim_{N_1 \rightarrow 0} (\partial \bar{X}_2 / \partial N_2) = \infty$$



т. е. величины  $\bar{S}_i$  и  $\bar{G}_i$  при  $N_2 \rightarrow 0$  изменяются с изменением концентрации.

Известны случаи, когда и в области конечных концентраций  $V_1 = \text{const.}$ , поэтому из уравнения (VIII, 17) следует, что в этих случаях и  $V_2 = \text{const.}$  Этот вывод, однако, не соответствует рис. 77 А. Математический анализ показывает,

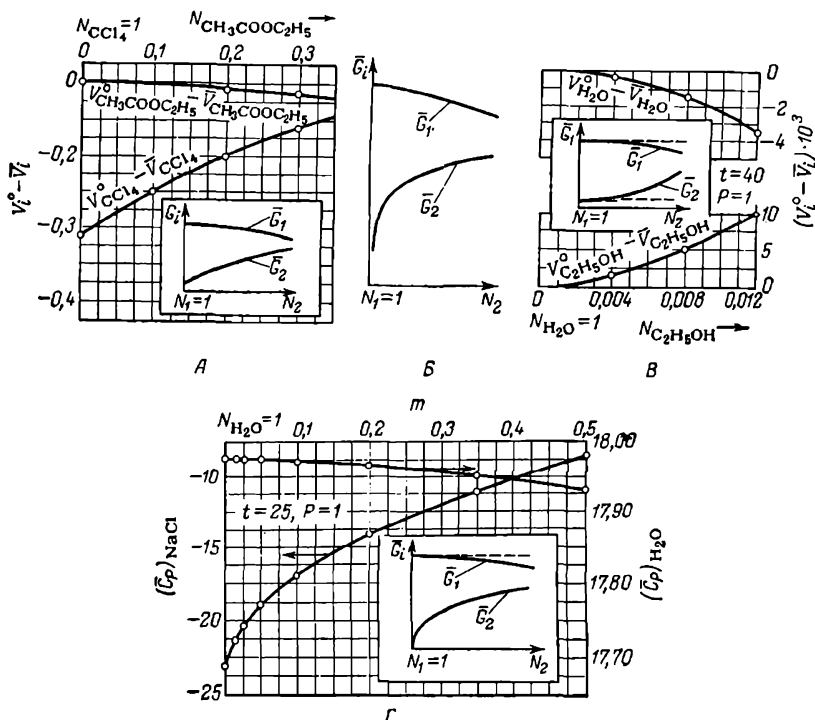


Рис. 77. Зависимость парциальных мольных величин от концентрации в бесконечно разбавленном растворе:

$$A - \lim_{N_2 \rightarrow 0} (\partial \bar{X}_1 / \partial N_2)_P, T=0, \quad \lim_{N_2 \rightarrow 0} (\partial \bar{X}_1 / \partial N_1)_P, T=0;$$

$$B - \lim_{N_2 \rightarrow 0} (\partial \bar{X}_1 / \partial N_2)_P, T \neq 0, \quad \lim_{N_2 \rightarrow 0} (\partial \bar{X}_1 / \partial N_1)_P, T = \infty;$$

$$B - \lim_{N_2 \rightarrow 0} (\partial \bar{X}_1 / \partial N_2)_P, T=0, \quad \lim_{N_2 \rightarrow 0} (\partial \bar{X}_1 / \partial N_2)_P, T=0;$$

$$\Gamma - \lim_{N_2 \rightarrow 0} (\partial \bar{X}_1 / \partial N_2)_P, T=0, \quad \lim_{N_2 \rightarrow 0} (\partial \bar{X}_1 / \partial N_2)_P, T = \infty.$$

что получающееся несоответствие является миним. Оказалось, что возможны еще три случая, удовлетворяющих уравнению (VIII, 47), что и было установлено И. Р. Кричевским и Я. С. Казарновским [Б44].

Действительно, уравнение (VIII, 47) справедливо и тогда, когда при  $\partial \bar{X}_2 / \partial N_2 = 0$  величина  $\partial \bar{X}_1 / \partial N_2$  при  $N_2 \rightarrow 0$  стремится к нулю, как более высокая (чем первая степень  $N_2$ ). Такой случай показан на рис. 77В. Он также отвечает парциальным мольным энтальпиям и теплоемкостям. При повышении температуры, когда аномалии в свойствах растворов уменьшаются и растворы при-

ближаются к идеальным; не исключена возможность перехода от случая, изображенного на рис. 77B, к постоянству парциальных мольных величин перного типа и при конечных концентрациях. Тогда в соответствии с расширением области концентраций, в которой раствор будет идеальным, линии  $\bar{X}_1 = \varphi(N_2)$  и  $\bar{X}_2 = \varphi(N_2)$  будут параллельны оси абсцисс и при конечных значениях  $N_2$ .

Еще один случай, удовлетворяющий (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. 77Г). Этот случай подтверждается экспериментальными данными в системе вода — сильный электролит.

Что касается случая, когда

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} (\partial \bar{X}_1 / \partial N_2) = \infty \quad \text{и} \quad \lim_{N_2 \rightarrow 0} (\partial \bar{X}_2 / \partial N_2) = \infty$$

то он, по-видимому, практического значения не имеет.

## 2. Закон Генри

Фугитивность растворителя в бесконечно разбавленном растворе согласно сказанному выше не зависит от природы растворенного вещества и вычисляется по закону Рауля, т. е.

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} (f_1 / N_1) = f_1^0 = \varphi(P, T) \quad (\text{VIII, 48})$$

Поскольку фугитивность жидкости или твердого раствора равна фугитивности насыщенного пара, в случае, когда растворитель в парообразном состоянии ведет себя как идеальный газ, уравнение (VIII, 48) переходит в

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} (P_1 / N_1) = P_1^0 = \varphi(T) \quad (\text{VIII, 49})$$

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

$$N_1 dRT \ln (f_1^0 N_1) + N_2 dRT \ln f_2 = 0$$

или

$$d \ln f_2 = -dN_1 / N_2 = dN_2 / N_2$$

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  $P, T = \text{const}$

$$f_2 = KN_2 \quad \text{или} \quad \lim_{N_2 \rightarrow 0} (f_2 / N_2) = K = \varphi(P, T) \quad (\text{VIII, 50})$$

Если в (VIII, 50) рассматривать  $f_2$  как фугитивность растворенного вещества в газовой фазе, сосуществующей с жидкой (твердой), то оно является точной термодинамической формой закона Генри. Его обычная формулировка — *растворимость газа*

пропорциональна давлению (1802 г.) — отвечает уравнению

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} (P_2/N_2^*) = K \text{ или } N_2^* = (1/K) P_2 \quad (\text{VIII, 51})$$

где  $P_2$  — парциальное давление растворенного газа.

Это уравнение справедливо в некотором интервале концентраций для любого раствора неэлектролита, если при  $N_2^* \rightarrow 0$  фугитивность растворенного вещества совпадает с его парциальным давлением. Это происходит в случае малого (точнее, бесконечно малого) давления насыщенного пара и если газовая фаза представляет собой смесь идеальных газов\*.

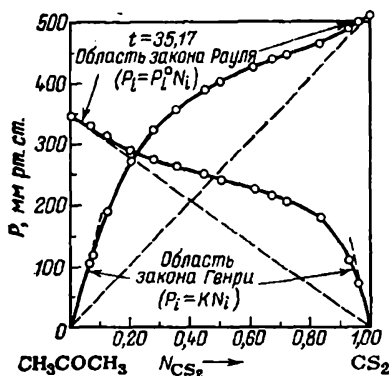


Рис. 78. Изотермы давления пара в системе ацетон — сероуглерод.

Проверка уравнений (VIII, 49) и (VIII, 51).

Таким образом, для бесконечно разбавленного раствора фугитивность растворителя вычисляются по закону Рауля, а фугитивность растворенного вещества — по закону Генри. Оба закона справедливы для любого агрегатного состояния раствора.

Хотя эти законы устанавливают пропорциональность между фугитивностью компонента бесконечно разбавленного раствора и его концентрацией, в первом из них константа пропорционально-

сти является фугитивностью чистого растворителя, во втором же она не имеет физического смысла фугитивности чистого растворенного вещества, так как закон Генри, строго говоря, справедлив для бесконечно разбавленного раствора; его экстраполяция на конечные концентрации недопустима. Это иллюстрируется рис. 78 (на котором  $f_i$  вследствие небольшой величины давления принята равной  $P_i$ ): в то время как в области  $N_1 \rightarrow 1$  зависимость  $P_1 = \varphi(N_1)$  выражается прямой, совпадающей с прямой  $P_1 = P_1^0 N_1$ , зависимость  $P_2 = \varphi(N_2)$  также прямолинейна, но отклоняется от прямой  $P_2 = P_2^0 N_2$ . В области  $N_1 \rightarrow 0$  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. гл. X).

С расширением интервала концентраций идеального состояния раствора прямолинейные отрезки кривых увеличиваются. Если же раствор будет идеальным при всех концентрациях, то уравнения

\* Для растворителей с большим давлением насыщенного пара даже при  $N_2^* \rightarrow 0$  замена фугитивности парциальным давлением не всегда допустима (см. ниже).

(VIII, 48 и 50), а при низких давлениях соответственно (VIII, 49, 51) становятся тождественными, т. е. константа Генри приобретает смысл фугитивности (давления) чистого растворенного вещества при давлении, равном общему давлению над раствором. В этом случае кривые на рисунках, подобных рис. 77, становятся на всем своем протяжении прямыми линиями (см. рис. 95, с. 283).

**Пример 11.** Какова зависимость между объемом растворенного в жидкости газа и давлением при  $T = \text{const}$ ?

**Решение.** Если для растворения справедливо уравнение (VIII, 51), то весовое количество растворенного газа увеличивается пропорционально давлению, но объем единицы массы его согласно уравнению (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. 79). Так как в растворе  $N_1 < 1$ , то летучесть чистого растворителя больше летучести его в растворе, т. е.  $G_1 > \bar{G}_1$ . 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  $G_1$  до  $\bar{G}_1$  можно провести искусственно посредством изотермического повышения давления на правый поршень от  $P^\circ$  до  $P$ . Величина  $P - P^\circ = \pi$  и есть осмотическое давление. Иначе говоря, при увеличении давления до величины, при которой фугитивность растворителя будет с обеих сторон перегородки одинаковой, равновесие, нарушенное растворением, восстановится.

В соответствии с (VIII, 7) получим

$$G_1^\circ - \bar{G}_1 = \int_{P^\circ}^P \bar{V}_1 dP$$

а) Для идеального раствора это уравнение в согласии с уравнениями (VIII, 38) и (VIII, 42) примет вид

$$-RT \ln N_1 = V_1^\circ (P - P^\circ) = V_1^\circ \pi$$

(зависимость  $V_1^\circ$  от  $P$  пренебрегаем).

б) Разложив  $\ln N_1 = \ln(1 - N_2)$  в ряд\* и отбросив высшие члены разложения (так как в бесконечно разбавленном растворе  $N_2 \rightarrow 0$ ), получим уравнение

$$\pi = N_2 RT / V_1^\circ = cRT$$

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 г.). Конечно, формальная применимость уравнения идеального газа не означает сходства между газообразным и растворенным состояниями.

\*  $\ln(1 - x) = -x - \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} - \dots$

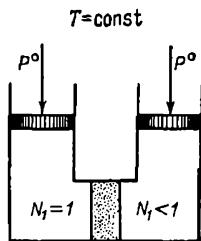


Рис. 79. Полупроницаемая перегородка и осмотическое давление.

К примеру 12.

## РАВНОВЕСИЕ БИНАРНЫЙ РАСТВОР — ЧИСТЫЙ КОМПОНЕНТ

Среди систем «бинарный раствор — чистый компонент» могут встретиться системы, различающиеся агрегатным состоянием как раствора, так и чистого компонента, но все эти системы обладают сходными свойствами и могут быть описаны общими уравнениями. В настоящей главе рассмотрены только некоторые из этих систем. 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 в главе обращено на взаимосвязь между температурой и концентрацией и между давлением и концентрацией раствора. В каждом из указанных случаев один из параметров фиксирован (в первом случае — давление, во втором — температура), и поэтому правило фаз применяется, если это особо не оговорено, в виде уравнения (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 только 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 системы изменяется таким образом, чтобы восстановить его, т. е. препятствовать растворению.

В соответствии с (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. Если изобарно изменить температуру на  $dT$ , то за счет изменения кон-

центрации раствора на  $dN_i$ ; вновь установится равновесие. Это означает, что  $dG_i = d\bar{G}_i$ , т. е.

$$(\partial G_i / \partial T)_P dT = (\partial \bar{G}_i / \partial T)_{P, N_i} dT + (\partial \bar{G}_i / \partial N_i)_{P, T} dN_i$$

или в связи с уравнениями (V, 24) и (VIII, 5)

$$-S_i dT = -\bar{S}_i dT + (\partial \bar{G}_i / \partial N_i)_{P, T} dN_i$$

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 (IV, 8), которое в данном случае примет вид

$$\bar{S}_i - S_i = (\bar{H}_i - H_i) / T$$

окончательно получаем

$$\left( \frac{\partial N_i}{\partial T} \right)_{P, \text{равн}} = \frac{\bar{H}_i - H_i}{T (\partial \bar{G}_i / \partial N_i)_{P, T}} \quad (\text{IX, 1})$$

где  $H_i - \bar{H}_i$  — дифференциальная теплота растворения в растворе, насыщенном  $i$ -тым компонентом (определяется экстраполяцией).

Величина  $H_i - \bar{H}_i$  может отличаться от дифференциальной теплоты в ненасыщенных растворах не только по величине, 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 ростом температуры. Противоречие принципу смещения равновесия здесь лишь кажущееся: его применение ограничено насыщенными растворами (равновесная система!), а для насыщенного раствора значения теплоты растворения для этих систем положительны.

Уравнение (IX, 1), отвечающее кривой равновесия раствор — чистый компонент (в координатах температура — состав при  $P = \text{const}$ ), является абсолютно точным, но непосредственно почти не используется, так как в общем случае зависимость  $\bar{G}_i$  от  $N_i$  неизвестна.

Уравнение (IX, 1) может быть найдено из (VIII, 21). Действительно, в данном случае ( $P = \text{const}$ ,  $N_i'' = 1$ ) (VIII, 21) примет вид

$$\begin{aligned} (\bar{S}_1 - S_1) dT + N_2 (\partial^2 G / \partial N_2^2) dN_2 &= 0 \\ (\bar{S}_2 - S_2) dT - N_1 (\partial^2 G / \partial N_2^2) dN_2 &= 0 \end{aligned}$$

откуда, учитывая (VIII, 20) и обратимость процесса, получаем уравнение (IX, 1).

\* Величина  $\partial \bar{G}_i / \partial N_i$  положительная (см., например, [A8]).

## 1. Равновесие раствор — кристаллический компонент

Так как  $\partial \bar{G}_i / \partial N_i > 0$ , знак  $\partial N_i / \partial T$  определяется знаком  $H_i - H_i^*$ . Условно расчленив ее на теплоту плавления чистого компонента и дифференциальную теплоту разбавления

$$\bar{H}_i - H_i = [(H_i^*) - (H_i^*)] + [\bar{H}_i - (H_i^*)]$$

приходим к выводу, что дифференциальная теплота растворения может быть как положительной, так и отрицательной: первое слагаемое, характеризующее переход кристаллического компонента в то агрегатное состояние, в котором он находится в растворе, имеет положительное значение; второе же слагаемое, характеризующее взаимодействие в растворе, отрицательно. Поэтому, если последнее велико (например, в случае растворения многих веществ, образующих кристаллосольваты), теплота растворения отрицательна и в соответствии с (IX, 1) растворимость с повышением температуры будет уменьшаться, другими словами, с увеличением концентрации температура кристаллизации будет падать.

### Идеальный раствор

Для идеального раствора уравнение (IX, 1) в связи с (VIII, 44) переходит в уравнение Шредера (1890 г.)

$$(\partial \ln N_i / \partial T)_{P, \text{равн}} = (H_i - H_i^*) / RT^2 \quad (\text{IX, 2})$$

Хотя в идеальном растворе  $\bar{H}_i = H_i^*$  (VIII, 39), это не означает независимости растворимости от температуры (температуры отвердевания от концентрации), так как чистый компонент и раствор находятся в разных агрегатных состояниях. Числитель правой части (IX, 2) равен теплоте плавления (в переохлажденную жидкость). Если бы растворяемое 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 компонента. Так как  $\Delta H_{\text{пл}} > 0$ , растворимость всегда увеличивается с ростом температуры.

Интегрируя уравнение (IX, 2) — левую часть в пределах от 1 до  $N_i$ , а правую — от  $(T_{\text{пл}})_i$  до  $T$  — и делая допущение, что  $\Delta H_{\text{пл}}$  в интервале  $(T_{\text{пл}})_i - T$  постоянна, получим

$$\lg(N_i)_T = \frac{(\Delta H_{\text{пл}})_i}{4,576} \left[ \frac{1}{(T_{\text{пл}})_i} - \frac{1}{T} \right] = - \frac{(\Delta H_{\text{пл}})_i}{4,576} \frac{(T_{\text{пл}})_i - T}{(T_{\text{пл}})_i T} \quad (\text{IX, 3})$$

Справедливость этого уравнения легко проверить графически (рис. 80): если раствор идеальный, то зависимость  $\lg N_i = \varphi(T^{-1})$  прямолинейна, причем прямая при продолжении в область высоких

температур оказывается в точке с координатами  $\lg N_1 = 0$ ,  $T^{-1} = (T_{пл})_1^{-1}$  и имеет наклон, отвечающий значению  $(\Delta H_{пл})_1$ . В этих случаях уравнение (IX, 3) или соответствующий ему график удобны для определения путем экстраполяции растворимости (или температуры отвердевания).

Так как  $\Delta H_{пл}$  с  $T$  изменяется незначительно и возможный перепад температур невелик, то, приняв  $\Delta H_{пл} = \text{const}$ , получим достаточно удовлетворительные результаты. Для уточнения следует учесть влияние  $T$  на  $(\Delta H_{пл})$  (см. гл. VII, § 4), причем разность теплостей веществ в кристаллическом и жидком состояниях в первом приближении можно принять постоянной.

Из уравнения (IX, 3) следует, что растворимость (или изменение 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. 80). Из этого же уравнения очевидно, что вещество с высокой температурой плавления менее растворимо, чем вещество легкоплавкое; последнее заключение тем более справедливо, чем ближе теплоты плавления сравниваемых веществ.

Если рассматривать раствор в интервале от  $N_1 = 1$  до  $N_2 = 1$ , необходимо иметь в виду, что при одних концентрациях он оказывается насыщенным первым компонентом, а при других — вторым. Для того чтобы построить кривые равновесия раствор — чистый компонент для обоих веществ (диаграмму плавкости) (рис. 81), следует воспользоваться уравнением (IX, 3) для каждого вещества:

$$\left. \begin{aligned} \lg(N_1)_T &= \frac{(\Delta H_{пл})_1}{4,576} \left[ \frac{1}{(T_{пл})_1} - \frac{1}{T} \right] \\ \lg(N_2)_T &= \frac{(\Delta H_{пл})_2}{4,576} \left[ \frac{1}{(T_{пл})_2} - \frac{1}{T} \right] \end{aligned} \right\} \quad (\text{IX, 4})$$

Кривые кристаллизации пересекаются в эвтектической точке, она соответствует одновременному насыщению раствора обоими компонентами. Ее координаты определяются совместным решением уравнений (IX, 4) или графической экстраполяцией,

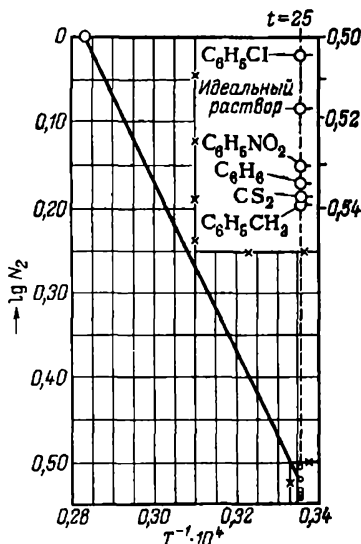


Рис. 80. Температурная зависимость растворимости нафталина в некоторых растворителях. Проверка уравнения (IX, 3). (См. пример 1.)



Из рис. 81 можно видеть условность противопоставления растворителя растворенному веществу по признакам, указанным на стр. 224.

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

$(\partial^2 T / \partial N_i^2)_{P, \text{равн}} < 0$ , кривые кристаллизации выпуклы к оси абсцисс.

Для растворов сходных веществ отклонение от уравнения (IX, 2) будет примерно одинаковым, поэтому для них в первом приближении будет справедлива зависимость, представленная на одном примере рис. 82. Она подобна уравнению (VII, 8) и представляет собою частный случай первого метода сравнительного расчета [БЗ1]. На рис. 83 приведен пример четвертого метода.

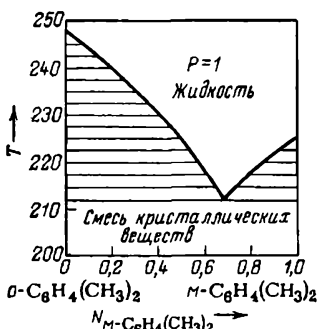


Рис. 81. Диаграмма плавкости (состояния) для неизоморфных систем с простой эвтектикой.

Система о-ксилол — м-ксилол. Кривые кристаллизации построены по уравнению (IX, 4).

растворения нафталина, если его растворимость при  $t = 25$  равна  $N_{C_{10}H_8} = 0,295$ . Считать, что раствор нафталина в нитробензоле является идеальным.

**Пример 1.** Найти растворимость нафталина ( $t_{пл} = 80$ ) в нитробензоле при  $t = 50$  и теплоту растворения нафталина, если его растворимость при  $t = 25$  равна  $N_{C_{10}H_8} = 0,295$ . Считать, что раствор нафталина в нитробензоле является идеальным.

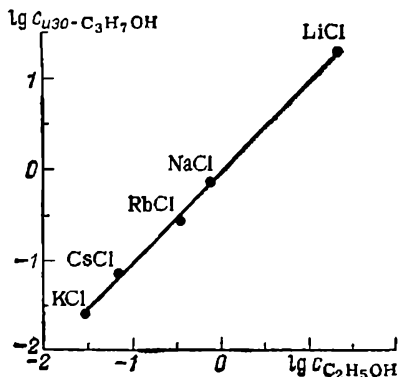


Рис. 82. Взаимосвязь между растворимостью хлоридов щелочных металлов в этаноле и изопропаноле при 25 °С.

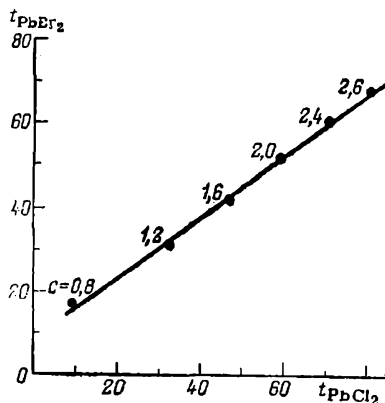


Рис. 83. Взаимосвязь между температурами насыщенных растворов  $RbCl_2$  и  $RbBr_2$  при равных концентрациях.

**Решение.** Построив по двум точкам  $[N_{C_{10}H_8} = 1, T = (T_{пл})_{C_{10}H_8} = 353,2$  и  $N_{C_{10}H_8} = 0,295, T = 298,2]$  график в координатах  $\lg N_{C_{10}H_8} = \Phi(T^{-1})$  (рис. 80), интерполяцией находим  $N_{C_{10}H_8} = 0,54$ . Теплота растворения нафталина в со-

ответствии с уравнением (IX, 3) определяется по углу наклона прямой; она равна 4650 кал/моль, что отличается от теплоты плавления нафталина (4560; [Г5], 7, 325) на 2%. Этой величиной и определяется степень отклонения данного раствора от идеального, что можно видеть также из рис. 80, в правом верхнем углу которого в увеличенном масштабе указана растворимость нафталина в различных растворителях, в том числе и в нитробензоле, при  $t = 25$ .

### Бесконечно разбавленные растворы

Взаимосвязь между температурой и концентрацией малорастворимого (точнее бесконечно мало растворимого) вещества выражается уравнением (IX, 2), так как в отношении растворителя бесконечно разбавленный раствор является идеальным (см. с. 247).

Запишем уравнение (IX, 2) для растворителя, заменив  $\ln N_1$  на  $\ln(1 - N_2)$ . Разложив последнее выражение в ряд, отбросив высшие члены разложения и считая, что при  $N_2 \rightarrow 0$   $T(T_{пл})_1 \approx (T_{пл})_1^2$ , получим

$$(\partial T / \partial N_2)_{P, \text{равн}} = -R(T_{пл})_1^2 / (\Delta H_{пл})_1 \quad (\text{IX, 5})$$

Чтобы применить (IX, 5) для растворов, в которых концентрация первого компонента бесконечно мала, достаточно поменять в нем местами индексы 1 и 2.

Из (IX, 5) следует, что в бесконечно разбавленном растворе между концентрацией и температурой существует прямолинейная зависимость. Это означает, что на диаграмме плавкости любой системы (в которой не образуются твердые растворы) 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 (IX, 5) мольную долю моляльностью и величину  $dT$  величиной  $d[(T_{пл})_{H_2O} - T] = d\theta$  (где  $\theta$  — понижение температуры отвердевания), найдем криоскопическую постоянную воды

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial m}\right)_{P, \text{равн}} = \frac{R(T_{пл})_{H_2O}^2}{55,51(\Delta H_{пл})_{H_2O}} = \frac{1,987 \cdot 273,2^2}{55,51 \cdot 1438} = 1,858$$

Необходимо иметь в виду следующее:

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,

\* От греч. *kyos* — холод, лед и *skoreb* — смотрю.

равной единице, а являются экстраполяционными и постоянными, т. е. равны понижению температуры отвердевания бесконечно разбавленного раствора, пересчитанному на концентрацию, равную единице (см. рис. 84);

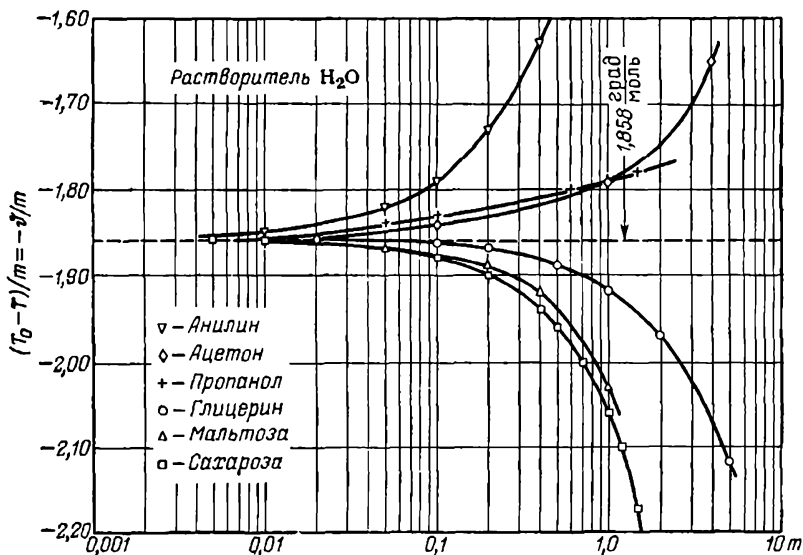


Рис. 84. Зависимость температуры кристаллизации от концентрации раствора.

Проверка уравнения (IX, 5).

3) если в кристаллической фазе находятся оба компонента, т. е. образуется твердый раствор, то его температура отвердевания может быть не только меньше температуры отвердевания растворителя, но равна ей и даже больше нее.

## 2. Анализ диаграмм растворимости

**Неизоморфные смеси, не образующие химических соединений**

Переменными могут быть в общем случае концентрация раствора, температура и давление. Поэтому необходимо пространственное изображение. Подобная диаграмма представлена на рис. 85. Поверхности  $a'a''e''e'$  и  $e'e''b''bb'$  — поля кристаллизации первого и второго веществ. Так как  $\Delta H_{пл}$  и  $T_{пл}$  заметно изменяются только при очень большом изменении давления, зависимость растворимости от температуры при различных давлениях примерно одинакова (влияние давления на рис. 85 показано условно). Поэтому кривые  $a'aa''$  и  $b'bb''$  близки к горизонталям. Если бы в ка-

чество одного из веществ была взята вода или висмут, то кривая кристаллизации имела бы отрицательный наклон (так как для них  $\Delta V_{пл} < 0$ ; см. с. 186).

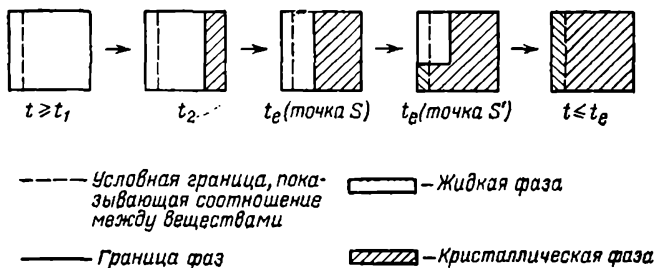
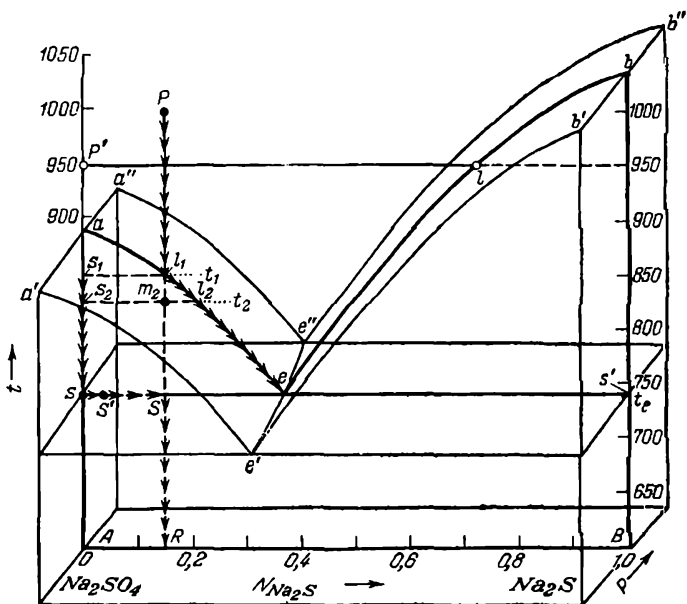


Рис. 85. Зависимость  $N-t-P$  для двухкомпонентных неизоморфных смесей.  
Система  $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{S}$  (см. пример 2.)

Рассмотрим изобарный разрез диаграммы, т. е. плоскость  $AaebB$  (см. также рис. 81). В любой точке над кривыми кристаллизации  $ae$  и  $be$  между вертикалями чистых компонентов система однофазная (жидкость), и поэтому условно ( $P = \text{const}$ ) \*

\* В дальнейшем слово «условно» опущено.

двухвариантна. Это означает, что в определенных пределах  $x$ , не нарушая природы системы, можно менять независимо друг от друга температуру и состав. На кривых  $ae$  и  $be$  (исключая точку  $e$ ) система также двухвариантна (ограничен лишь интервал изменения  $t$  и  $N_i$ ). Выше и ниже точек  $a$  и  $b$  кристаллизации (плавления) чистых веществ она одновариантна. Для точек  $a$  и  $b$  мыслимы два случая: в момент «попадания» в них или «выхода» из них система также одновариантна; в промежуточные моменты сосуществуют жидкая и кристаллическая фазы и система становится безвариантной. Аналогичное положение и в эвтектической \* точке  $e$ : в момент «попадания» в нее (по вертикали) система однофазна (жидкость), в момент «выхода» из нее она двухфазна (сосуществуют кристаллы  $A$  и  $B$ ); и только в промежуточные моменты сосуществуют все три фазы, т. е. система становится безвариантной.

Применение правила фаз в других областях диаграммы будет рассмотрено в связи с анализом процесса охлаждения ненасыщенного раствора состава  $P$ . При охлаждении до  $t_1$  система будет жидкой. В точке  $l$  раствор окажется насыщенным веществом  $A$ . Отвод  $\delta Q$  тепла вызовет появление бесконечно малого кристаллика этого вещества (теоретически при  $t_1 - dt$ ; точка на вертикали  $P'A$ , расположенная чуть ниже точки  $s_1$ ). По мере кристаллизации  $A$  раствор обогащается компонентом  $B$  и температура кристаллизации падает, т. е. фигуративная точка скользит вниз по кривой  $ae$ . При этом фигуративная точка кристаллической фазы перемещается вдоль прямой  $as$ . При достижении  $t_e$  раствор станет насыщенным и веществом  $B$ . Поэтому, начиная с этого момента, оставшаяся жидкость будет кристаллизоваться полностью без изменения состава. Кристаллизация обоих веществ (*эвтектической смеси*, а в случае раствора соли в воде — *криогидрата*) приведет к изменению состава отвердевшей части системы, так как в ней увеличится содержание вещества  $B$  (и уменьшится содержание  $A$ ). Указанное изменение передается прямой  $sS$ .

Если зафиксировать состав системы в момент, отвечающий точке системы  $S'$ , то можно было бы обнаружить, что закристаллизовалось примерно 35% жидкого расплава состава  $e$  (или около 80% общей массы). После того как последняя капля жидкости исчезнет, состав отвердевшей массы будет отвечать точке  $S$ , лежащей на одной вертикали с точкой  $P$ ; температура вновь начнет понижаться (линия  $SR$ ) до тех пор, пока не прекратится отвод тепла.

Если взять раствор любого другого состава, то отвердевание внеэвтектических расплавов (внекриогидратных расолов) 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 раз-

\* Эвтектика — от греч. «хорошо плавящийся».

ных 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.

В интервале  $t_1 - t_e$  система одновариантна, т. е. произвольным изменениям можно подвергнуть либо температуру, либо концентрацию. Если, например, при заданном давлении фиксирована температура, то тем самым определена и концентрация насыщенного раствора (которую, в частности, для идеального раствора можно найти по уравнению Шредера). Этот вывод справедлив по отношению к любым системам, фигуративные точки которых лежат под кривыми  $ae$  и  $be$ . Надо при этом иметь в виду, что любая точка, отвечающая гетерогенным системам (например, точка  $m_2$ ), не имеет физического смысла (одна точка не может характеризовать две фазы, отличающиеся по составу), т. е. является не фазовой точкой, а точкой системы. Система, характеризующаяся точкой  $e$ , безвариантна: при заданном давлении ни температура, ни концентрация не могут быть изменены.

Если бы эвтектика (криогидрат) представляла химическое соединение, то тогда в точке  $e$  было бы четыре фазы (жидкость, твердые чистые вещества и химическое соединение) и  $f = 2 - 4 + 1 = -1$ . Эвтектическая смесь не является соединением, что может быть подтверждено и следующим соображением: под влиянием давления изменяется не только ее температура плавления, но и состав. 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  $(\partial T_{пл}/\partial P)_2$ : она обогащается тем компонентом, для которого эта производная меньше. Однако так как  $\Delta V_{пл}$  очень мало, изменение состава с изменением давления 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.

Ниже  $t_e$  (линия  $SR$ ) система вновь становится одновариантной, так как исчезает жидкая фаза. Одновариантными являются все системы, характеризующиеся точками, находящимися в области  $A_{ss}'B$  диаграммы. Эти системы состоят из чистых кристаллических веществ.

Применение к рассматриваемому процессу на рассмотренных стадиях охлаждения правила рычага показано в нижней части рис. 85.

На практике раствор может оказаться и переохлажденным; тогда говорят, что растворы, характеризующиеся 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  $t$  ниже начала равновесной 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  $l_1$ . Чем сильнее будет переохлаждение, тем больше изменится состав жидкой фазы и тем значительнее сместится фигуративная точка. При кристаллизации из смеси, более богатой вторым веществом, чем эвтектическая смесь, точка в рассматриваемом процессе окажется левее

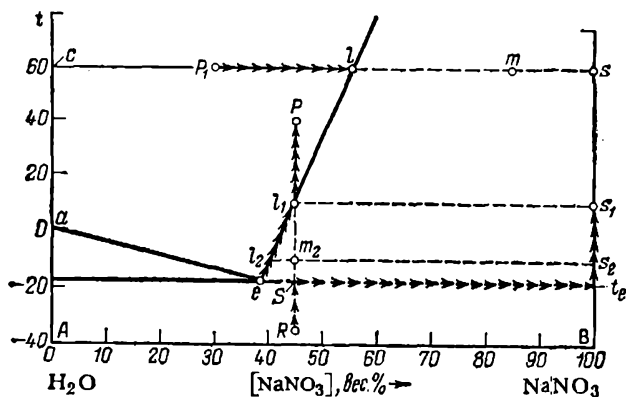


Рис. 86. Диаграмма состояния с простой эвтектикой.  
Система  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaNO}_3$ .

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. Так, нагревая смесь льда и соли состава  $R$  (рис. 86) при  $t_e$  (точка  $S$ ), получим первую капельку жидкой фазы состава  $e$ . Система станет безвариантной, повышение температуры прекратится, т. е. подводимая теплота будет расходоваться на плавление\*. Точка  $e$  лежит левее  $S$ , 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. Состав жидкой фазы

\* Эвтектическая смесь является наиболее легкоплавкой; поэтому состав первой капли не зависит от состава исходной смеси.

(насыщенного раствора) соответствует 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 стало равным нулю). С исчезновением кристаллической фазы система превращается в двухвариантную.

Для солевых растворов практический интерес представляет также процесс *изотермического испарения*. Будем испарять рассол, характеризующийся точкой  $P_1$ . При концентрации, отвечающей точке  $l$ , он станет насыщенным и после отвода  $\delta Q$  тепла появится кристаллик соли (точка  $s$ ). Так как концентрация насыщенного раствора при данном давлении согласно правилу фаз определяется только температурой, дальнейшее испарение не вызовет изменения состава раствора, т. е. положения точки  $l$ . На пути  $P_1 - l$  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 определяются по правилу рычага. Так, в системе, суммарный состав которой выражается точкой  $m$ , твердой фазы будет примерно вдвое больше, чем жидкой, а количество испарившейся воды определится из соотношения

$$\frac{\text{количество испарившейся воды}}{\text{количество раствора и твердой соли}} = \frac{P_1 m}{c P_1}$$

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. 85, с. 259), найти расход угля при восстановлении 100 кг сульфата натрия по реакции  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} = \text{Na}_2\text{S} + 2\text{CO}_2$ , если она проводится при  $t = 950$  до начала отвердевания расплава.

**Решение.** Условием, при которых реакция начнется, отвечает точка  $P'$ , а условиям, при которых она закончится, — точка  $l$ ; в последней система будет состоять из 28%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 72%  $\text{Na}_2\text{S}$ .

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 образуют устойчивое химическое соединение, то диаграмма имеет вид, представленный в левом верхнем углу рис. 87. Такой характер диаграмма будет иметь, в частности, и тогда, когда А —  $\text{H}_2\text{O}$ , В — безводная соль, т. е. D — кристаллогидрат. В этом случае эвтектическая точка будет криогидратной,

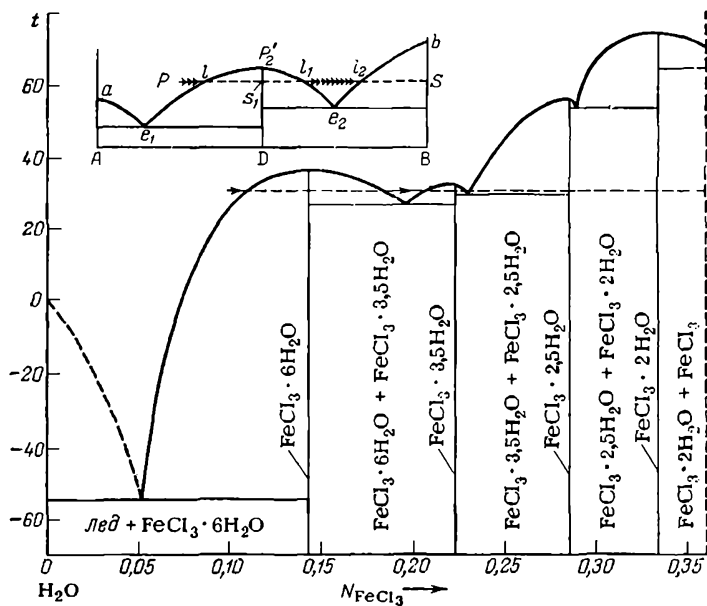


Рис. 87. Диаграмма состояния для неизоморфных систем, образующих устойчивое химическое соединение.  
Система  $\text{H}_2\text{O}-\text{FeCl}_3$ .

точка D отвечает кристаллогидрату, а точка  $P'_1$  — его температуре плавления. Если соединение устойчиво, то максимум в  $P'_2$  будет острым, если же оно частично диссоциирует, то он будет плоским, так как в последнем случае температура кристаллизации D оказывается пониженной вследствие наличия в системе продуктов диссоциации (А и В).

Если на оси абсцисс отложена мольная доля (мольный процент), то по положению точки D можно непосредственно судить о составе соединения.

Диаграмму с одним устойчивым соединением можно рассматривать как состоящую из двух диаграмм простейшего типа (см. рис. 81 и 85). Вдоль кривых  $ae_1$  и  $be_2$  кристаллизуются соответствующие вещества; вдоль  $P'_1e_1$  и  $P'_2e_2$  — соединение. Если А и В

образуют несколько соединений, то диаграмма усложнится — появится несколько максимумов, число которых будет равно числу соединений; такой вид, например, имеет диаграмма системы  $\text{H}_2\text{O}—\text{FeCl}_3$  (рис. 87).

Допустим, что компонентом А является вода, а компонентом В — соль, и рассмотрим процесс изотермического испарения воды из рассола, состав которого характеризуется точкой  $P$  (см. рис. 87). В точке  $l$  начнется осаждение кристаллогидрата (состав и температура твердой фазы определяются 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 совпадает с составом соединения (точка  $s_1$ ), исчезнет последняя капелька 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 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  $\text{FeCl}_3$  при  $t = 31$ . Этот процесс на рис. 87 показан пунктирной прямой. После изложенного легко проследить обратный процесс изотермического оводнения соли (переход от точки  $S$  к точке  $P$  на рис. 87).

Химическое соединение может быть в равновесии с двумя различными расплавами (а кристаллогидрат — с двумя различными рассолами). Если же температура ниже  $t_{e2}$ , 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 лат. congruētis — совпадающий).

#### Неизоморфные смеси, образующие неустойчивое химическое соединение

Если компоненты образуют соединение (например, кристаллогидрат), которое разлагается ниже точки плавления, то кривые растворимости имеют скрытый максимум (см. схематическое изображение в правом верхнем углу рис. 88). Этот тип диаграммы

можно рассматривать как промежуточный между двумя рассмотренными. Неустойчивое выше температуры  $t$  соединение разлагается до достижения точки плавления (ей отвечает максимум  $c'$  на пунктирной кривой). Поэтому на подобных диаграммах кривая  $ab$  кристаллизации компонента В как бы надвинута на кривую  $ec'$  кристаллизации соединения.

Остановимся на некоторых особенностях этой диаграммы. На ней имеются две безвариантные точки: эвтектическая  $e$  и перитектическая (переходная)  $d$ , отвечающие сосуществованию трех фаз (расплав и две твердые фазы — соответственно А и D и D и В).

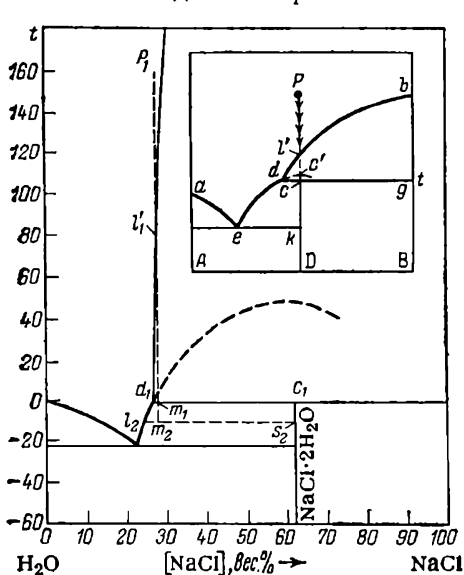
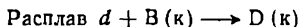


Рис. 88. Диаграмма состояний для неизоморфных систем, образующих неустойчивое химическое соединение.

Система  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ . (См. пример 3.)

Новая фаза (точка  $c$ ) формируется из фаз, которым отвечают точки  $d$  и  $g$ , и процесс отвода теплоты компенсируется теплотой процесса



Поскольку соотношение между количествами фаз, характеризующееся точками  $d$  и  $g$ , отвечает составу соединения (точке  $c$ ), их исчезновение происходит одновременно. Это приводит к тому, что в (V, 49)  $f \neq 0$ , т. е. соединение начинает охлаждаться.

Если взять ненасыщенный раствор, состав которого лежит между точками  $d$  и  $c$ , то его охлаждение будет отличаться от рассмотренного тем, что в момент достижения  $t$  соотношение между количеством раствора  $d$  и количеством твердого В будет больше предыдущего. Поэтому при образовании соединения D израсхо-

тическая (переходная)  $d$ , отвечающие сосуществованию трех фаз (расплав 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  $d$ . Охлаждение смеси  $P$  происходит следующим образом. При температуре, отвечающей точке  $l'$ , раствор станет насыщенным веществом В; при достижении  $t$  (точка  $c$ ) соотношение между твердой ( $g$ ) и жидкой ( $d$ ) фазами будет равно  $cd/cg$ . В этот момент отвод  $\delta Q$  тепла приводит к появлению первого кристаллика новой фазы — соединения, так как оно при этой температуре устойчиво. Система становится безвариантной, что характеризуется температурной остановкой.

дуются все ранее выпавшее количество В и останется избыток раствора  $d$ . При дальнейшем охлаждении состав фаз будет меняться по линиям  $de$  и  $ck$  и т. д. Этот процесс показан на рис. 88 для системы  $H_2O - NaCl$  (см. пример 3).

Наоборот, если смесь богаче веществом В, чем соединение, то после кристаллизации последнего В(к) останется в избытке. Поэтому при дальнейшем охлаждении будут сосуществовать кристаллические D (линия  $ckD$ ) и В (линия  $gB$ ); соотношение между ними определится по правилу рычага в соответствии с положением исходной точки.

Во всех рассмотренных случаях процесс формирования 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, называются *инконгруэнтными*.

При наличии нескольких соединений диаграмма соответственно усложняется.

Переход рассмотренной системы в систему с устойчивым соединением схематически показан на рис. 89 (этот переход в данном случае связан с изменением давления).

На рис. 90 изображена диаграмма растворимости в системе  $LiClO_3 - H_2O$ , образующих как конгруэнтное, так и инконгруэнтное соединения.

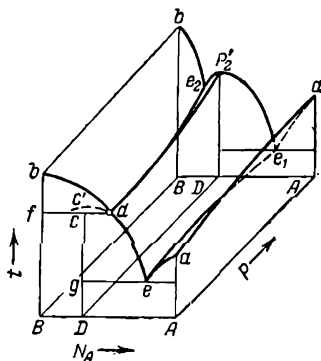


Рис. 89. Схема перехода от системы со скрытым максимумом (см. рис. 88) к системе с явным максимумом (см. рис. 87).

**Пример 3.** 1 кг 28%-ного раствора  $NaCl$  охлаждается от  $160$  до  $-10^\circ C$ . Найти количество выпавших солей ( $NaCl$  и  $NaCl \cdot 2H_2O$ ) и количество и состав конечного раствора. Для расчета воспользоваться данными, приведенными на рис. 88 (в точке  $d_1$  26,5%  $NaCl$ , в точке  $l_2$  — 24,8%  $NaCl$ ).

**Решение.** Процесс охлаждения отвечает прямой  $P_1t_2$ . 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

$$NaCl/H_2O = 26,5 : 73,5 = x/720$$

откуда  $x = 260$  г, т. е. выпадает  $280 - 260 = 20$  г  $NaCl$ .

При дальнейшем отводе теплоты начнется образование  $NaCl \cdot 2H_2O$  (точка  $c_1$ ) и постепенно весь выпавший  $NaCl$  превращается в кристаллогидрат. Распределение компонентов раствора между жидкой и твердой фазами в момент полного превращения  $NaCl$  в  $NaCl \cdot 2H_2O$  будет следующим:

$$280 \text{ г } NaCl = k \cdot 26,5 \text{ г } NaCl + y \text{ г } NaCl$$

$$720 \text{ г } H_2O = k \cdot 73,5 \text{ г } H_2O + z \text{ г } H_2O$$

соотношение же между компонентами в соединении выразится уравнением

$$\text{NaCl}/2\text{H}_2\text{O} = y/z = 58,5 : 36,0$$

Из этих уравнений находим

$$280 = 26,5k + y \quad \text{и} \quad 720 = 73,5k + 0,615y$$

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  $\text{H}_2\text{O}$ .

Твердая фаза (точка  $c_1$ ) будет весить  $y + z = 26 + 16 = 42$  г.

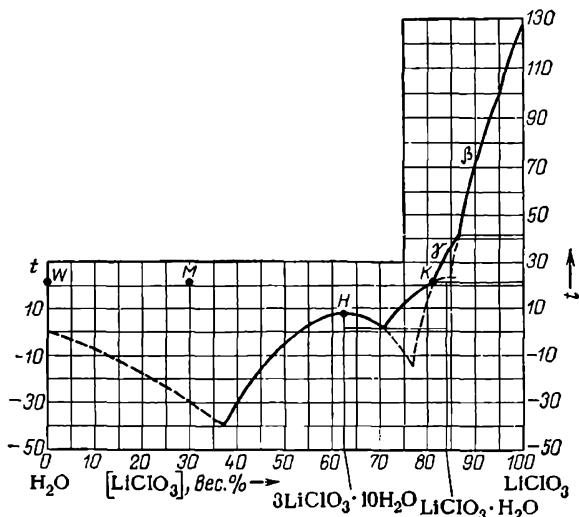


Рис. 90. Диаграмма растворимости в системе  $\text{LiClO}_3\text{—H}_2\text{O}$ .  
(См. пример 4.)

[Если бы рис. 88 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  $(1000 - u)/u = m_1c_1/m_1d_1$ .]

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

$$280 \text{ г NaCl} = k' \cdot 24,5 \text{ г NaCl} + y' \text{ г NaCl}$$

$$720 \text{ г H}_2\text{O} = k' \cdot 75,5 \text{ г H}_2\text{O} + z' \text{ г H}_2\text{O}$$

а соотношение между компонентами в химическом соединении уравнением

$$\text{NaCl}/2\text{H}_2\text{O} = y'/z' = 58,5 : 36,0$$

Из этих уравнений находим  $k' = 9,07$ ,  $y' = 58$  г и  $z' = 35,7$  г. Следовательно, при  $t = -10$  останется 907 г рассола (222 г NaCl и 685 г  $\text{H}_2\text{O}$ ), а количество выпавшего кристаллогидрата составит 93 г.

Очевидно, что  $907/93 = s_2m_2/m_2l_2$ .

**Пример 4.** Какое количество воды надо прибавить к смеси, состоящей из 100 г насыщенного при  $t = 21$  раствора и 500 г  $\text{LiClO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , для того чтобы получить 30%-ный раствор?

*Решение.* В твердой фазе находится

$$500 \cdot \frac{M_{\text{LiClO}_3}}{M_{\text{LiClO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}} = 500 \cdot \frac{90,4}{108,4} = 417 \text{ г LiClO}_3$$

и  $500 - 417 = 83$  г  $\text{H}_2\text{O}$ .

Жидкая фаза состоит (см. рис. 90, точка  $K$ ) из 81 г  $\text{LiClO}_3$  и 19 г  $\text{H}_2\text{O}$ . Следовательно, смесь содержит

$$417 + 81 = 498 \text{ г LiClO}_3 (83\%) \quad \text{и} \quad 83 + 19 = 102 \text{ г H}_2\text{O} (17\%)$$

По правилу рычага

$$(100 + 500)/x = 30/(83 - 30)$$

откуда  $x = 53 \cdot 600 : 30 = 1060 \text{ г} = 1,06 \text{ кг H}_2\text{O}$ .

### 3. Равновесие раствор — газ

Если растворенное вещество нелетуче, т. е. в равновесии с раствором находятся пары чистого растворителя, то в (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 выше температуры кипения чистого растворителя. Этот вывод непосредственно следует и 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) и  $i = 2$ , числитель правой части уравнения (IX, 1) будет равен теплоте конденсации газа. Последняя величина отрицательна, что показывает на уменьшение растворимости газа с ростом температуры. 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 возрастанием температуры, 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 (IX, 2). Для  $i = 1$  числитель правой части уравнения равен теплоте конденсации растворителя, для  $i = 2$  — теплоте конденсации растворенного вещества.

Для бесконечно разбавленного раствора справедливо уравнение

$$(\partial T / \partial N_2)_P = -R(T_{\text{кип}})_1^2 / (\Delta H_{\text{конд}})_1 \quad (\text{IX, 6})$$

аналогичное (IX, 5). Различие заключается в том, что правая часть уравнения (XI, 6) положительна ( $\Delta H_{\text{конд}} < 0$ ), т. е. температура кипения раствора нелетучего вещества больше температуры кипения растворителя. Константа пропорциональности называется *эбуллиоскопической \* постоянной*. Для нее действительны соображения, аналогичные приведенным на с. 257, 258 для криоскопической 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

$$(\partial G_i / \partial P)_T dP = (d\bar{G}_i / \partial P)_{T, N_i} dP + (\partial \bar{G}_i / \partial N_i)_{P, T} dN_i$$

или в соответствии с уравнениями (V, 25) и (VIII, 6)

$$V_i dP = \bar{V}_i dP + (\partial \bar{G}_i / \partial N_i)_{P, T} dN_i$$

После преобразования получим

$$(\partial N_i / \partial P)_{T, \text{равн}} = (V_i - \bar{V}_i) / (\partial \bar{G}_i / \partial N_i)_{P, T} \quad (\text{IX, 7})$$

Уравнение (IX, 7) можно непосредственно найти из уравнения (VIII, 21), которое в данном случае ( $T = \text{const}$ ,  $N'_i = 1$ ) примет вид

$$\left. \begin{aligned} (V_1 - \bar{V}_1) dP + N_2 (\partial^2 G / \partial N_2^2) dN_2 &= 0 \\ (V_2 - \bar{V}_2) dP - N_1 (\partial^2 G / \partial N_2^2) dN_2 &= 0 \end{aligned} \right\}$$

\* От лат. *ebullire* — выкипать и греч. *skopeō* — смотреть.

откуда в соответствии с (VIII, 20) вытекает уравнение (IX, 7). Последнее, как и (IX, 1), не находит практического применения, так как в общем случае зависимость  $G_i$  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.

### 1. Равновесие раствор — кристаллический компонент

Если представить величину  $\Delta V_i = V_i^k - \bar{V}_i$  в виде

$$(V_i^{(ж)} - \bar{V}_i) - (V_i^{(ж)} - V_i^k)$$

(где  $V_i^{(ж)}$  — объем переохлажденного чистого компонента), то становится очевидным, что знак  $\partial N_i / \partial P$  определяется знаком  $V_i^{(ж)} - V_i^k$ , так как величина  $V_i^{(ж)} - \bar{V}_i$ , как правило, незначительна.

Вообще растворимость твердых тел в жидкостях мало зависит от давления; числитель правой части (IX, 7) для них невелик. Для того чтобы добиться значительного изменения растворимости, надо растворение производить под очень сильным давлением. Это непосредственно видно из рис. 91. Для  $K_2SO_4$ ,  $NaCl$ ,  $NH_4NO_3$  и  $CdI_2$  числитель правой части (IX, 7) представит собой разность между мольным объемом кристаллической соли и ее парциальным мольным объемом в насыщенном растворе; для остальных солей он равен величине  $(V_{\text{соль} \cdot n H_2O}^k - \bar{V}_{\text{соль}} - nV_{H_2O})$ , так как эти соли образуют кристаллогидраты (соответственно  $CdSO_4 \cdot \frac{8}{3}H_2O$ ,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $CdCl_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$  и  $CdBr_2 \cdot 4H_2O$ ). Для трех из последних на кривых имеются изломы, обусловленные фазовыми превращениями в кристаллогидратах, в результате которых происходит скачкообразное изменение их мольных объемов.

Для идеального раствора общее уравнение (IX, 7) в соответствии с уравнением (VIII, 44) переходит в

$$(\partial \ln N_i / \partial P)_T = (V_i^k - V_i^{(ж)}) / RT \quad (IX, 8)$$

Хотя в идеальном растворе  $\bar{V}_i = V_i$  (VIII, 38), это не означает, что растворимость в нем не зависит от давления, так как

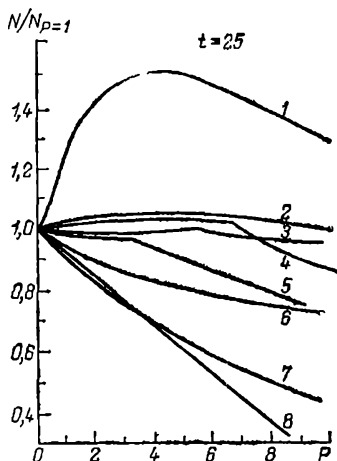


Рис. 91. Изменение относительной растворимости некоторых солей в воде в зависимости от давления (кбары):

- 1 —  $K_2SO_4$ ; 2 —  $NaCl$ ; 3 —  $CdSO_4$ ;  
4 —  $ZnSO_4$ ; 5 —  $CdCl_2$ ; 6 —  $CdBr_2$ ;  
7 —  $NH_4NO_3$ ; 8 —  $CdI_2$ .



парциальный мольный объем растворенного вещества равен его мольному объему не в твердом, а в переохлажденном жидком состоянии.

Для расчетов по (IX, 8) в сравнительно широком интервале давлений можно считать  $\Delta V \approx \text{const}$ ; в качестве нижнего предела интегрирования целесообразно принять растворимость при  $P = 1$ .

## 2. 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 (IX, 7) определяется знаком  $V_2^{(ж)} - V_2^r$ . При обычных давлениях эта разность отрицательна и по абсолютной величине очень велика, поэтому повышение давления сопровождается значительным увеличением растворимости газа. С ростом давления величина  $\Delta V$  будет уменьшаться и относительное увеличение растворимости будет понижаться. При высоких давлениях, когда объемы  $V_2^r$  и  $\bar{V}_2$  становятся соизмеримыми, на изотерме  $N_2 = \varphi(P)$  появится 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 идеален при всех концентрациях и если температура, при которой происходит растворение газа, выше его критической температуры, то величина давления насыщенного пара  $P_i^s$  в уравнении (VIII, 45) утрачивает смысл и для вычисления растворимости приходится экстраполировать значения  $P_i^s = \varphi(T)$  в область температуры выше критической. Такая экстраполяция осуществляется по графику  $\lg P = \varphi(T^{-1})$  и, хотя она имеет условный характер, приводит к надежным результатам. На это указывает совпадение рассчитанных данных с экспериментально найденными в растворителях с более высокими критическими параметрами.

Уравнение (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 (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 fugитивностью еще недостаточно. Более того, при высоких давлениях уравнение (VIII, 51) дает лучшие результаты, чем уравнение (VIII, 50). Этот факт иллюстрируется рис. 92.

Растворимость малорастворимого газа в жидкости под высоким давлением впервые была количественно рассмотрена в рабо-

тах И. Р. Кричевского с сотр. [Б44]. 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  $P$ . Долгое время считалось, что коэффициент Генри зависит только от температуры, поэтому и возникало естественное расхождение между опытными данными и величинами, найденными из уравнения  $P_2^r = \varphi(T) N_2^*$  или  $f_2^r = \varphi(T) N_2^*$ . Таким образом, второй ошибкой является предположение о независимости коэффициента Генри от давления: при высоких давлениях оно несостоятельно.

Уравнение (VIII, 50) точно только при изобарном изменении концентрации. Если же давление изменяется 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  $(t_{кр})_{\text{CH}_4}$  (см. табл. 10, с. 202), для вычисления экстраполируем экспериментальные данные по температурной зависимости давления насыщенного пара до  $1/T = 1 : (273,2 + 25) = 0,00335$ ; тогда получим фиктивное значение  $P \approx 370$ . Отсюда растворимость  $\text{CH}_4$  в любом растворителе, когда парциальное давление метана над раствором равно 1 атм, будет согласно уравнению (VIII, 51)  $N_{\text{CH}_4}^* = 1/370 = 0,00276$ , что соответствует экспериментальным данным (в ксилоле, например,  $N_{\text{CH}_4}^* = 0,0026$ , в гексане  $N_{\text{CH}_4}^* = 0,0031$  и т. д.).

### Растворимость чистого газа

Приняв при выводе (IX, 7)  $\bar{V}_2 dP = RT d \ln f_2$  и воспользовавшись уравнением (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 как и жущимся парциальным молярным 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  $P^0$  до общего давления  $P$  (и соответственно от 0 до  $N_2$ ). Тогда, приняв во внимание (VIII, 50), получаем уравнение Кричевского — Казарновского (1935 г.)

$$\ln (f_2^r / N_2^*) = \ln K' + \bar{V}_2 (P - P_1^0) / RT \quad (\text{IX, 9})$$

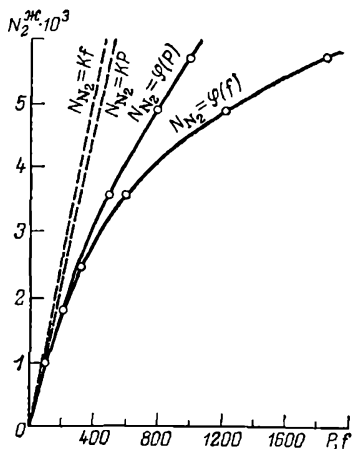


Рис. 92. Растворимость азота в воде под давлением ( $t = 25$ ). Проверка уравнений (VIII, 50) и (VIII, 51).

где  $f_2^r$  и  $N_2^{ж}$  взяты при условии равновесия, т. е. при давлении  $P$  и температуре  $T$ ;  $K'$  — константа Генри при  $P_1^0$ .

**Растворитель обладает незначительным давлением пара.** В этом случае  $f_2^r$  можно отождествить с фугитивностью чистого газа при давлении  $P$  и пренебречь величиной  $P_1^0$ . Тогда уравнение (IX, 9) принимает вид

$$\ln \left[ \left( \frac{f_2^r}{N_2^{ж}} \right) \right] = \ln K' + \bar{V}_2 P / RT \quad (\text{IX, 10})$$

Из (IX, 9) и (IX, 10) следует, что по значениям кажущегося парциального объема газа в растворе, коэффициента Генри и

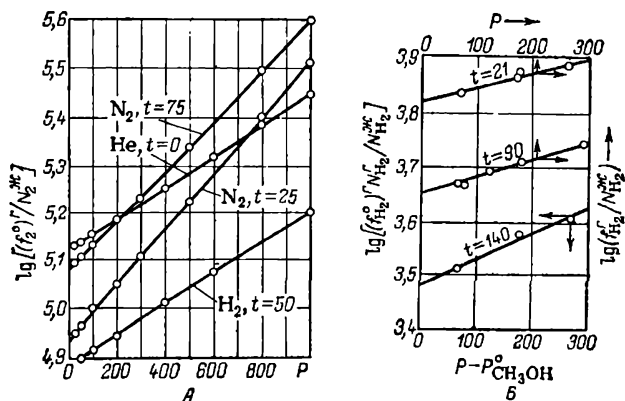


Рис. 93. Растворимость газов в воде под давлением:

А — проверка уравнения (IX, 10) (см. пример 7); Б — проверка уравнений (IX, 10) и (IX, 11). (См. пример 8.)

фугитивности газа при данном давлении можно вычислить его растворимость. Наоборот, если известна зависимость  $N_2^{ж} = \varphi(P)$ , то величины  $K'$  и  $\bar{V}_2$  могут быть найдены из графика  $\ln \left[ \left( \frac{f_2^r}{N_2^{ж}} \right) \right] = \varphi(P)$  (рис. 93А).

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, при равновесии  $G_{X_2} = 2\bar{G}_X$ . Тогда в соответствии с уравнением (IX, 10)

$$\ln \frac{\sqrt{f_{X_2}^r}}{N_{X_2}^r} = \ln K' + \frac{\bar{V}_X^r P}{RT}$$

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 (IX, 9) зависимость  $\bar{G}_2$  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  $\bar{G}_2$  только через концентрацию газа. Пренебрежение непосредственным действием  $P$  на  $\bar{G}_2$  приводит к (VIII, 50); оно противоречит опыту и справедливо лишь тогда, когда изменение концентрации происходит при  $P = \text{const}$ .

При низких давлениях, когда  $f_2^c$  очень мало и  $P\bar{V}_2/RT \approx 0$ , введенные уравнения переходят непосредственно в (VIII, 51). Поэтому  $K'$  в (IX, 10) совпадает с  $K$  в (VIII, 51). Однако утверждать на основании этого, что закон Генри в форме уравнения (VIII, 51) действителен до такого-то давления, не совсем правильно, ибо этим не вскрывается его сущность как закона, справедливого только для бесконечно разбавленных растворов. Исследование пределов применимости закона Генри должно состоять в определении соответствующей предельной концентрации раствора; установление же соответствующего этому пределу давления является уже задачей второстепенной, преследующей цели практического удобства.

Поскольку растворение газа в жидкости при небольших давлениях пара является наиболее распространенным в практике случаем, преимущественно следует пользоваться уравнением (IX, 10). Расчет растворимости по нему дает хорошее совпадение с опытом, несмотря на то что при выводе (IX, 10) из-за отсутствия достаточных экспериментальных данных не была учтена зависимость  $\bar{V}_2$  от  $P$ .

Если давление очень велико, то зависимость  $\bar{V}_2$  от  $P$  пренебречь нельзя. Предсказать ее характер невозможно, однако самое ее существование обуславливает возможность появления максимума на кривой  $N_2 - P$ , что не следует из (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 объемом жидкости недопустимо.

Так, если растворить 1 моль азота при  $P = 1$  ( $t = 25$ ) в очень большом количестве воды, ее объем увеличится на  $\bar{V}_2 = 40$ , а объем газовой фазы уменьшится на  $V_2 \approx 24\,400$ ; при  $P = 1000$  имеем  $\bar{V}_2 \approx 40$  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 увеличивается с ростом давления, 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  $P = 500 \div 550$ ). Чем больше  $V_2$ , тем при более низком давлении он наблюдается.

**Пример 6.** Как объяснить, что при высоких давлениях уравнение (VIII, 51) дает лучшее совпадение с опытом, чем (VIII, 50), если в изученных случаях  $\bar{V}_2^* > 0$  и  $f > P$ .

**Решение.** При  $\bar{V}_2^* > 0$  в связи с (IX, 10) растворимость газа оказывается меньшей, чем следовало бы ожидать, исходя из уравнения (VIII, 50). В то же время, поскольку фугитивность больше давления, растворимость газа с повышением давления должна возрастать быстрее, чем следует из (VIII, 51).

**Пример 7.** Проверить справедливость уравнения (IX, 10) на основании следующих экспериментальных данных по растворимости азота в воде при 25 °С:

$P$ . . . . .	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.** Фугитивность азота при указанных давлениях определяем по рис. 40. Затем строим график  $\lg(f_{N_2}^r / N_{N_2}^*) = \varphi(P)$  (рис. 93, А), по которому в соответствии с (IX, 10) находим кажущийся парциальный мольный объем  $\bar{V}_2^* = 2,303RT \lg \alpha = 32,8$  (парциальный мольный объем по экспериментальным данным оказался равным 40 мл). Коэффициент уравнения (IX, 10)  $K' = 8,576 \cdot 10^4$  вместо  $8,467 \cdot 10^4$  и  $8,773 \cdot 10^4$ , найденных по опытным данным при низких давлениях [Г5, 5, 413]. Следовательно, для данного случая  $\lg(f_{H_2}^r / N_{N_2}^*) = 4,933 + 0,0,5813P$ .

Если же обработать приведенные данные с помощью уравнения (VIII, 50), то получается график, изображенный на рис. 92. На этот же чертеж нанесены данные, соответствующие уравнению (VIII, 51), которые дают относительно лучшее совпадение; при высоких давлениях оба уравнения 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., во 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 фугитивностью чистого газа при данном давлении, т. е. нужно пользоваться значением фугитивности 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.

Полагая, что газовая смесь является бесконечно разбавленным раствором (допущение, оправдывающееся при преобладающем со-

держании газа в смеси), можно для вычисления фугитивности газа в паровой фазе  $f_2$  воспользоваться правилом фугитивности (см. с. 243). Тогда (IX, 9) примет вид

$$\ln \frac{f_2^\circ N_2^\Gamma}{N_2^{ж}} = \ln K' + \frac{\bar{V}_2^{ж} (P - P_1^\circ)}{RT} \quad (\text{IX, 11})$$

где  $f_2^\circ$  — фугитивность чистого газа при давлении, равном общему давлению над раствором;  $N_2^\Gamma$  — мольная доля газа в паровой фазе.

Уравнение (IX, 11) дает хорошее совпадение с опытом, о чем можно судить по рис. 93Б (изотерма  $t = 140$ ).

Оба уравнения, как (IX, 9), так и (IX, 11), переходят в (VIII, 50) и тогда, когда  $\bar{V}_2^{ж} = 0$ , а не только при  $P = P_1^\circ$ , однако второй член правой части надо учитывать даже в случаях, если разность давлений  $P - P_1^\circ$  относительно невелика (порядка десятка атмосфер).

Уравнение (IX, 11) в отличие от (IX, 9) перестает быть справедливым, когда общее давление приближается к давлению насыщенного пара растворителя: если нет значительного преобладания газа над паром растворителя, уравнение (VIII, 50) приводит к большим ошибкам. Для этого случая И. Р. Кричевским было предложено уравнение (вывод его опускаем)

$$\frac{K^{ж}}{K^\Gamma} = \frac{(V_1^\Gamma)^\circ - (V_1^{ж})^\circ}{RT} \left( \frac{\partial P}{\partial N_2^{ж}} \right)_{\text{равн.}, T} + 1 \quad (\text{IX, 12})$$

где  $K^{ж}$  и  $K^\Gamma$  — коэффициенты Генри для газа в жидкой и газовой фазах;  $(V_1^\Gamma)^\circ$  и  $(V_1^{ж})^\circ$  — мольные объемы растворителя в газообразном и жидком состояниях при давлении его насыщенного пара;  $(\partial P / \partial N_2^{ж})_{\text{равн.}, T}$  — производная от давления по мольной доле растворенного в жидкости газа при  $N_2^{ж} = 0$ .

В заключение необходимо указать, что между опытными значениями  $\bar{V}_2^{ж}$  и значениями, вычисленными по (IX, 9), обнаружались большие расхождения: во всех исследованных случаях, кроме одного (раствор  $\text{CH}_4$  в  $\text{H}_2\text{O}$ ), истинные парциальные мольные объемы оказались больше вычисленных. Поэтому пришлось учесть зависимость  $\bar{V}_2^{ж}$  от  $N_2^{ж}$ , которой при выводе уравнения (IX, 9) пренебрегали. Хотя найденное таким образом уравнение [И. Р. Кричевский и А. А. Ильинская (1945 г.)] оказалось точным во всех отношениях, при определении растворимости газа при высоком давлении вполне можно удовлетвориться уравнением (IX, 9) или (IX, 10), так как расчет растворимости по этим уравнениям дает хорошее совпадение с экспериментальными данными (см. рис. 93А).

**Пример 8.** При исследовании растворимости водорода в метаноле были получены следующие результаты:

$t=21$	$P$ . . . . .	76	178	179	272	
	$\frac{\text{см}^3 \text{H}_2}{\text{г CH}_3\text{OH}}$	8,11	19,5	19,7	29,7	
$t=90$	$P$ . . . . .	71	74	134	186	300
	$\frac{\text{см}^3 \text{H}_2}{\text{г CH}_3\text{OH}}$	11,1	11,7	20,6	29,2	46,5
$t=140$	$P$ . . . . .		78	196	281	
	$\frac{\text{см}^3 \text{H}_2}{\text{г CH}_3\text{OH}}$ . . . . .		16,0	36,9	57,7	

Ошибка измерений оценивается в 1—3%. Вычислить на основании этих данных значения коэффициентов Генри и кажущиеся парциальные мольные объемы водорода в метанольном растворе.

**Решение.** Давления насыщенного пара  $\text{CH}_3\text{OH}$  при указанных температурах соответственно равны 0,157; 2,494 и 10,63 атм ([Г5], 5, 370, 395). Если при 21 и 90 °C применение (IX, 10) вносит погрешность, не превышающую ошибок опыта, то при 140 °C давление насыщенного пара метанола велико, и пренебречь наличием его в газовой фазе было бы ошибочным. Поэтому для 140 °C при расчете следует пользоваться уравнением (IX, 11).

Вычислив при указанных условиях  $f_{\text{H}_2}^r$  и нанося на график против  $P$  значения  $\lg \left( \frac{f_{\text{H}_2}^r}{N_{\text{H}_2}^{\text{ж}}} \right)$  для 21 и 90 °C и против  $P - P^\circ$  значения  $\lg \left[ \left( \frac{f_{\text{H}_2}^r}{N_{\text{H}_2}^{\text{ж}}} \right)^r \cdot \frac{N_{\text{H}_2}^r}{N_{\text{H}_2}^{\text{ж}}} \right]$  для 140 °C, получим прямые линии (см. рис. 93Б), из положения которых определяем величины  $K$  и  $\bar{V}_{\text{H}_2}^{\text{ж}}$ :

$t$ . . . . .	21	90	140
$K$ . . . . .	6760	4410	2970
$\bar{V}_{\text{H}_2}^{\text{ж}}$ . . . . .	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:  $G_i = \hat{G}_i$ .

Если допустить, что газы в растворе не взаимодействуют друг с другом, то парциальная мольная энергия Гиббса 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  $\bar{V}_i^{\text{ж}} \neq \Phi(P)$ , получим полуэмпирическое уравнение, аналогичное (IX, 10)

$$\ln \frac{f_i^r}{N_i^{\text{ж}}} = \ln K_i + \frac{\bar{V}_i^{\text{ж}} P}{RT} \quad (\text{IX, 13})$$

где  $f_i^r$  — фугитивность компонента в газовой фазе;  $N_i^{\text{ж}}$  — мольная доля его в растворе;  $P$  — общее давление.

Хотя можно принять, что  $\bar{V}_i^{\text{ж}}$  и  $K_i$  имеют те же значения, как и для чистого газа, в общем случае (И. Р. Кричевский, А. А. Ильинская) кажущийся парциальный мольный объем при одновременной растворимости газов не совпадает с этой величиной для чистого газа.

Из (IX, 13) следует, что растворимость компонента газовой смеси (при  $\bar{V}_i^* > 0$ ) меньше его растворимости в чистом виде, так как при одних и тех же фугитивностях чистого газа и газа в смеси давление последнего больше давления чистого газа.

Если фугитивность газа в смеси может быть вычислена по правилу фугитивности, то в соответствии с уравнением (IX, 9) растворимость газа из смеси равна

$$N_i = (N_i^*)^{\circ} N_i^r \quad (\text{IX, 14})$$

где  $(N_i^*)^{\circ}$  — 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 (IX, 10) и (IX, 13)

$$(N_i^*)^{\circ} / N_i^* = (f_i^r)^{\circ} / f_i^r \quad (\text{IX, 15})$$

где  $(N_i^*)^{\circ}$  и  $N_i^*$  — растворимость чистого газа и газа из смеси;  $(f_i^r)^{\circ}$  и  $f_i^r$  — соответствующие им фугитивности.

Если газовая смесь растворяется в жидкости с большим давлением насыщенного пара, то расчет следует вести по уравнению, аналогичному (IX, 11).

При растворении смеси газов также наблюдается максимум растворимости (при давлении, когда парциальный мольный объем компонента в газовой фазе становится равным его парциальному мольному объему в жидкой фазе).

Если растворенные вещества взаимодействуют друг с другом, то

$$d\bar{G}_i = (\partial\bar{G}_i/\partial P)_{T, N} dP + \sum (\partial\bar{G}_i/\partial N_i^*)_{P, T} dN_i$$

т. е. парциальная мольная энергия Гиббса 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 полуэмпирическое уравнение, аналогичное (IX, 10):

$$\ln \frac{f_i^r}{N_i^*} = \ln K_i + \frac{\bar{V}_i^* P}{RT} + \frac{1}{RT} \left[ \int_0^{N_2^*} \frac{\partial\bar{G}_i}{\partial N_2^*} dN_2^* + \int_0^{N_3^*} \frac{\partial\bar{G}_i}{\partial N_3^*} dN_3^* + \dots \right] \quad (\text{IX, 16})$$

При отсутствии взаимодействия между газами в растворе оно переходит в (IX, 13).

Таким образом, различие между растворимостью компонента газа смеси и его растворимостью в чистом виде в общем случае обусловлено тремя факторами: 1) влиянием давления; 2) взаимным влиянием компонентов смеси и 3) взаимным влиянием растворенных компонентов. Два первых эффекта учитываются уравнением (IX, 13), последний — (IX, 16); пренебрежение им может привести к ошибочным результатам. Еще большие ошибки может вызвать расчет при допущении, что растворимость газа из смеси равна растворимости чистого газа при его парциальном давлении. Это приближение дает неудовлетворительные результаты и может быть применено лишь для низких давлений и в тех случаях, когда мольная доля 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.** Смесь, состоящую из 80%  $\text{H}_2$  и 20%  $\text{CO}_2$ , очищают от  $\text{CO}_2$  с помощью воды при  $t = 25$  и  $P = 100$ . Найти расход воды на 1000 м<sup>3</sup> водорода, если растворимость  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  в  $\text{H}_2\text{O}$  из смеси при указанных условиях соответственно равна 10,8 и 1,20 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$ . Принять, что вода насыщается углекислотой на 80%. Для сравнения сделать расчет, пользуясь законом Дальтона.



Экспериментальные данные по растворимости  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  в  $\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  могут быть выражены с помощью уравнений:

$$V_{\text{CO}_2}^* = 0,755P - 0,0042P^2, \text{ нм}^3/\text{м}^3 \text{ H}_2\text{O}$$

$$V_{\text{H}_2}^* = 0,0244 + 0,01712P - 0,0_3196P^2, \text{ нм}^3/\text{м}^3 \text{ H}_2\text{O}$$

*Решение.* На  $1000 \text{ м}^3$  необходимо поглотить  $1000 \cdot 20/80 = 250 \text{ м}^3 \text{ CO}_2$ , что соответствует расходу воды  $250/10,8 \cdot 0,8 = 28,9 \text{ м}^3$ . С этим количеством воды теется водорода максимум  $28,9 \cdot 1,20 = 34,7 \text{ м}^3$  или  $34,7 \cdot 100/1000 = 3,47\%$ .

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  $P_{\text{CO}_2} = 0,20 \times 100 = 20$  объем растворенной двуокиси углерода равен  $13,42 \text{ м}^3/\text{м}^3 \text{ H}_2\text{O}$ , что соответствует расходу воды  $250/13,42 \cdot 0,8 = 23,3 \text{ м}^3$ . Аналогично для водорода находим растворимость, равную  $1,38 \text{ м}^3/\text{м}^3 \text{ H}_2\text{O}$ , что отвечает потере  $\text{H}_2$  в  $23,3 \cdot 1,38 = 32,2 \text{ м}^3$ , или  $32,2 \cdot 100/1000 = 3,22\%$ . 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.

Из результатов вычислений вытекает, 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 преувеличенный результат (см. рис. 92).

### § 3. РАВНОВЕСИЕ ГАЗОВАЯ СМЕСЬ — ЧИСТЫЙ КОМПОНЕНТ

При рассмотрении влияния внешнего давления на давление насыщенного пара (см. с. 218) упоминалось, что на практике приходится считаться с дополнительным эффектом — растворением паров конденсированной фазы в сжатом газе.

В связи с этим рассмотрим закономерности, которым следует равновесие между чистым веществом и парогазовой смесью. Для упрощения примем, что конденсированная фаза — чистый компонент, а газовая фаза — бесконечно разбавленный раствор. Это допущение не только позволяет произвести вычисления, но и в первом приближении отвечает действительности, так как инертный газ можно считать нерастворимым, а концентрация паров в сжатом газе сравнительно невелика. Тогда в соответствии с (IX, 7) зависимость растворимости вещества в газе от давления выразится уравнением

$$\left(\partial \ln N_1^r / \partial P\right)_T = (V_1 - \bar{V}_1^r) / RT \quad (\text{IX}, 17)$$

Анализ этого уравнения приводит к следующим результатам. Изотерма  $N_1^r = \Phi(P)$  начинается при  $P = P_1^0$ , когда  $N_1^r = 1$ . Далее она падает, и резко, так как при небольших давлениях  $\bar{V}_1^r \gg V_1$ . Последующее увеличение давления вызывает замедление темпа падения растворимости, так как при практической неизменности  $V_1$  величина  $\bar{V}_1^r$  будет быстро уменьшаться. При том давлении, когда  $\bar{V}_1^r$  совпадает с  $V_1$ , кривая пройдет через минимум. Ему будет отвечать тем большее давление, чем меньше будет  $V_1$ . 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  $\text{CCl}_4(\text{ж})$  в  $\text{N}_2(\text{г})$  при  $P \approx 100$ ]. 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. 94 на примере раствора паров бензола в сжатом азоте.

Интересные работы, посвященные теории растворимости веществ в сжатых газах, принадлежат И. Р. Кричевскому и его сотр. [Б44]. 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. Гамбургга.

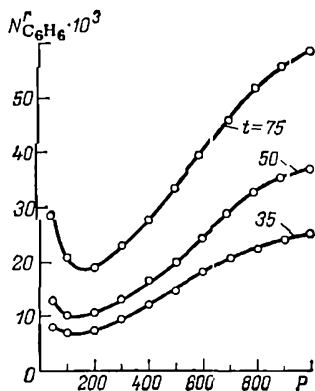


Рис. 94. Растворимость паров бензола в сжатом азоте.

#### § 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 кристаллической фазы перейти в раствор, то можно воспользоваться уравнением (VII, 39), заменив в нем давления мольными долями. Тогда получим уравнение

$$\ln(N_2'/N_2) = 2\sigma/RTd \quad (IX, 18)$$

где  $N_2'$  — растворимость мелких кристаллов;  $N_2$  — растворимость крупных кристаллов;  $\sigma$  — 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  $\sigma$  от  $r$ ; кроме того, значения  $\sigma$  для твердых веществ недостаточно надежны.

## РАВНОВЕСИЕ РАСТВОР — РАСТВОР В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ

## § 1. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ГАЗ ДЛЯ ПОЛНОСТЬЮ СМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

## 1. Идеальный раствор — смесь идеальных газов

Газовую фазу можно считать смесью идеальных газов, если раствор находится под небольшим давлением и в соответствии с законом Дальтона

$$P = P_1 + P_2 \quad \text{или} \quad P_i = PN_i^{\Gamma} \quad (\text{X}, 1)$$

где  $P$  — общее давление смеси;  $P_i$  — парциальное давление соответствующего вещества.

Согласно (VIII, 45) парциальное давление компонента идеального раствора пропорционально его концентрации. Поэтому для каждой температуры зависимость парциального и общего давлений от состава раствора выражается прямыми [см. рис. 95 (линии парциального давления нанесены только при  $t = 36,1$ )].

Сочетая (VIII, 45) и (X, 1), получим уравнение

$$P_i = P_i^{\circ} N_i^{*} = PN_i^{\Gamma} \quad (\text{X}, 2)$$

с помощью которого, задавшись составом жидкой фазы, легко найти состав паровой фазы, если известны  $P_1^{\circ}$  и  $P_2^{\circ}$  (это показано на рис. 96, где воспроизведена одна из изотерм рис. 95\*).

Отношение

$$K_i = N_i^{\Gamma} / N_i^{*} = P_i^{\circ} / P \quad (\text{X}, 3)$$

характеризующее распределение данного вещества между фазами, называется *константой фазового равновесия* (константой распределения или равновесным отношением).

Выразив различие в составе сосуществующих фаз при данных  $P$  и  $T$  с помощью уравнения

$$N_1^{\Gamma} / N_2^{\Gamma} = (N_1^{*} / N_2^{*}) P_1^{\circ} / P_2^{\circ} \quad (\text{X}, 4)$$

убеждаемся в том, что если  $P_1^{\circ} > P_2^{\circ}$ , то  $N_1^{\Gamma} > N_2^{\Gamma}$ . 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 жид-

\* Здесь и далее кривые, выражающие состав пара, изображены пунктиром.

костей, то можно построить диаграмму, выражающую при данном давлении зависимость температуры кипения от состава раствора. Такая диаграмма изображена на рис. 97. Она построена на основании данных рис. 95.

Кривая  $a_1 a'_1 a'_2 \dots a_0$  является кривой кипения; под ней расположена область некипящей жидкости. Кривая  $a_1 a'_1 a'_2 \dots a_0$  является кривой конденсации; над ней находится область перегретого пара. Между обеими кривыми расположена область сосуществования жидкости и пара (влажный пар). Состав равновесных фаз определяется пересечением данной изотермы с кривыми кипения и конденсации, а соотношение между этими фазами в гетерогенной области — по правилу рычага. Так, при нагревании жидкости  $l$  или при охлаждении пара  $v$  до температуры  $t$  первоначально гомогенная система превратится в гетерогенную (точка системы  $m$ ) и распадется на жидкость (фазовая точка  $a$ ) и пар (фазовая точка  $b$ ) с соотношением \*

$$\frac{\text{количество жидкости}}{\text{количество пара}} = \frac{mb}{at}$$

\* 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  $g^{\text{р}}$  кг пара состава  $N_2^{\text{р}}$  (точка  $b$ ). Тогда, очевидно

$$1 \cdot N_2 = g^{\text{ж}} N_2^{\text{ж}} + g^{\text{р}} N_2^{\text{р}} = g^{\text{ж}} N_2^{\text{ж}} + (1 - g^{\text{ж}}) N_2^{\text{р}}$$

откуда

$$g^{\text{ж}} = (N_2 - N_2^{\text{р}}) / (N_2^{\text{ж}} - N_2^{\text{р}}) \quad \text{и} \quad 1 - g^{\text{ж}} = g^{\text{р}} = (N_2^{\text{ж}} - N_2) / (N_2^{\text{ж}} - N_2^{\text{р}})$$

или

$$g^{\text{ж}} / g^{\text{р}} = (N_2 - N_2^{\text{р}}) / (N_2^{\text{ж}} - N_2)$$

Если представить прямую  $N_2^{\text{ж}} - N_2^{\text{р}}$  ( $ab$ ) в виде рычага первого рода с точкой опоры  $m$ , то равновесие будет существовать при условии, что массы  $g^{\text{ж}}$  и  $g^{\text{р}}$ , укрепленные на концах рычага, удовлетворяют этому соотношению.

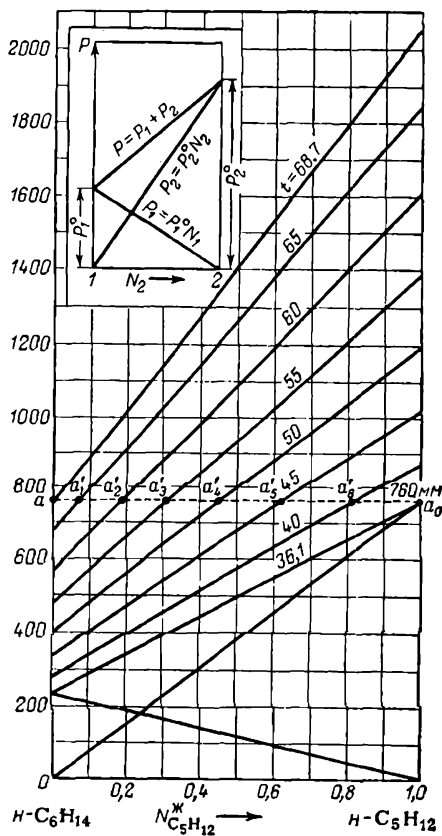


Рис. 95. Зависимость парциальных и общего давлений пара от состава идеального раствора.

Система гексан — пентан.

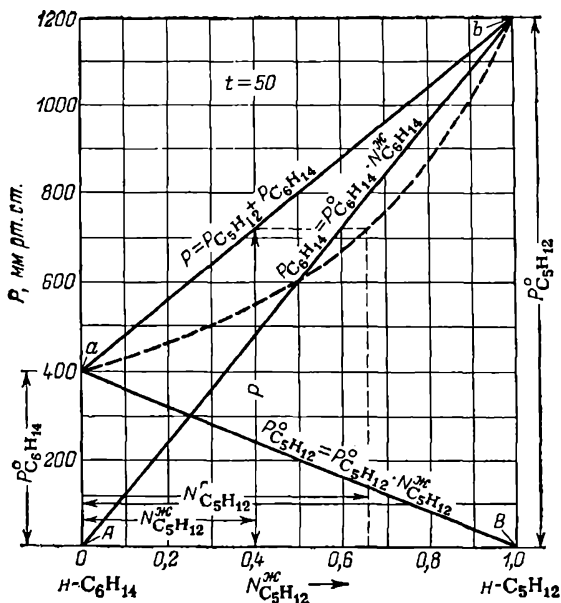


Рис. 96. Диаграмма давление — состав для идеального раствора и смеси идеальных газов.  
Изотерма в системе гексан — пентан.

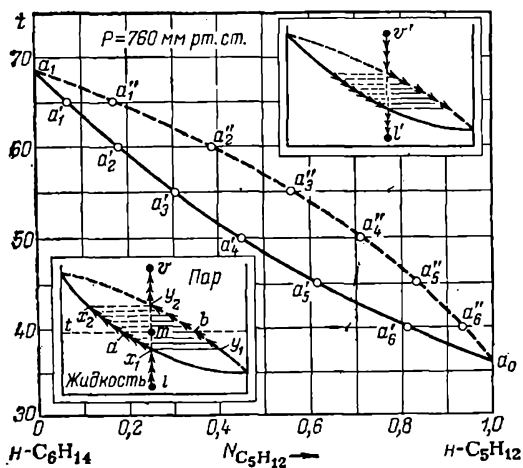


Рис. 97. Диаграмма температура — состав.  
Изобара равновесия жидкость — пар в системе гексан — пентан.

Результаты расчета представляют также в виде диаграммы состав жидкости — состав пара, 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).

## 2. Неидеальный раствор — смесь идеальных газов

Системы, в которых зависимости парциального и общего давлений от состава выражаются прямыми линиями, представляют тот предел, к которому в той или иной степени приближаются

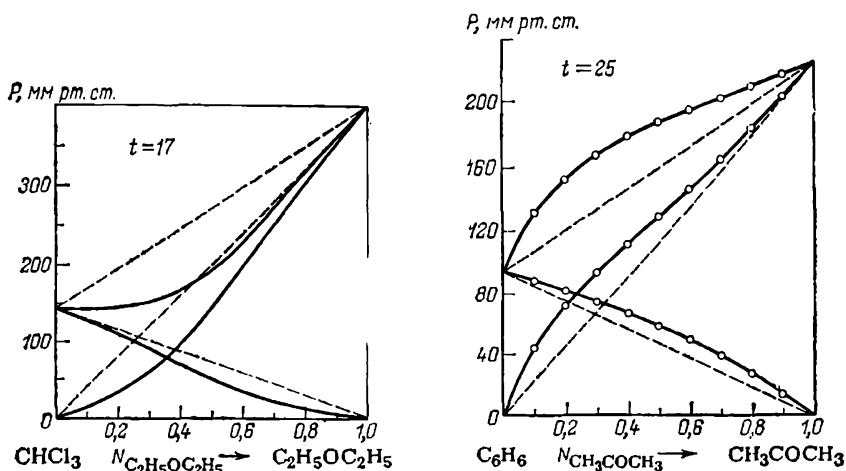


Рис. 98. Зависимость парциальных и общего давлений пара от состава. Неидеальный раствор (отрицательные отклонения от закона Рауля).

Рис. 99. Зависимость парциальных и общего давлений пара от состава. Неидеальный раствор (положительные отклонения от закона Рауля).

реальные растворы. Поэтому реальные растворы и соответствующие им графики удобно классифицировать по характеру отклонений от прямолинейной зависимости.

Если отклонения наблюдаются в сторону меньших значений, то говорят об *отрицательном* отклонении от закона Рауля (рис. 98); если же экспериментальные данные оказываются выше вычисленных по уравнению (VIII, 45), то говорят о *положительном* отклонении давления пара (рис. 99).

\* Исключение составляют системы с азеотропными смесями, дающие на графике пересечение с диагональю.

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 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.

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 идеальности может появиться минимум при отрицательных отклонениях (рис. 100 А) или максимум при положительных отклонениях (рис. 100 Б). 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 экстремума. В этих случаях давление пара целого ряда смесей различных составов выходит за пределы интервала  $P_1^0 - P_2^0$ . Минимум характерен для веществ, способных к диссоциации, максимум — для веществ, способных к ассоциации.

Очевидно, минимуму на диаграмме давление — состав будет отвечать максимум на диаграмме температура — состав и, наоборот, максимуму на диаграмме давление — состав будет отвечать минимуму на диаграмме температура — состав.

*В точках экстремума давления пара (температур кипения) составы жидкости и пара совпадают (второй закон Д. П. Коновалова, 1881 г.).*

Его справедливость можно доказать рассуждениями от обратного или же следующим путем.

Исключим из (VIII, 21) члены, содержащие  $dN_2''$ ; для этого первое уравнение умножим на  $N_1''$ , а второе на  $N_2''$ . Сложив их 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

$$\begin{aligned} [(\bar{S}_1' - \bar{S}_1'')N_1' + (\bar{S}_2' - \bar{S}_2'')N_2''] dT + [(\bar{V}_1'' - \bar{V}_1')N_1' + (\bar{V}_2'' - \bar{V}_2')N_2''] dP + \\ + (N_2'' - N_1')(\partial^2 G' / \partial N_1'^2) dN_2'' = 0 \end{aligned} \quad (X, 5)$$

Так как в точках экстремума

$$(\partial T / \partial N_2')_P = 0 \quad (\text{на изобаре температура кипения — состав})$$

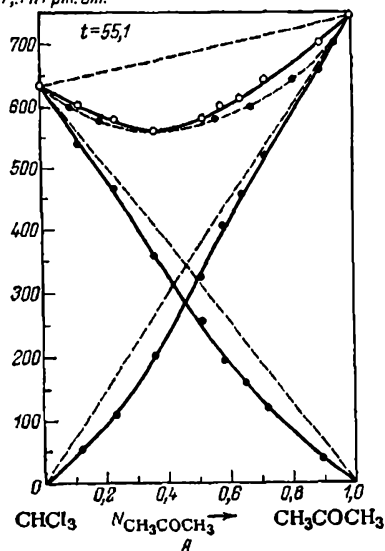
$$(\partial P / \partial N_2')_T = 0 \quad (\text{на изотерме давление — состав})$$

и множители, стоящие перед  $dT$  и  $dP$ , не обращаются в бесконечность, а  $\partial^2 G' / \partial N_2^2 = 0$ , 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  $N_1'' = N_1'$  и  $N_2'' = N_2'$ .

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.

$P$ , мм рт. ст.



$P$ , мм рт. ст.

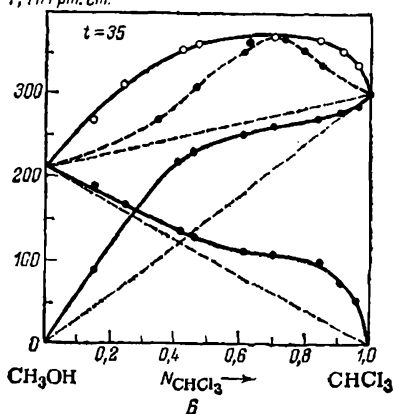


Рис. 100. Зависимость парциальных и общего давлений пара от состава (неидеальный раствор):

А — отрицательные отклонения от закона Рауля с минимумом давления пара; Б — положительные отклонения от закона Рауля с максимумом давления пара.

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 смеси. В точках экстремума по уравнению (V, 47)  $f = 2 - 1 - 2 + 2 = 1$ , а при  $P = \text{const}$  (или  $T = \text{const}$ )  $f_{\text{усл}} = 0$  (см. с. 295).

Азеотропные смеси являются смесями с предельным отклонением от идеальности, еще обладающими полной взаимной

\* От греч. —  $\xi\epsilon\epsilon\iota\nu$  — кипеть,  $\tau\rho\omicron\lambda\iota$  — перемена, изменение.



растворимостью; небольшое дополнительное отклонение от идеальности приводит к появлению области взаимной нерастворимости (см. § 3).

На рис. 101 схематически изображены диаграммы всех рассмотренных типов растворов в координатах давление — состав, температура — состав и состав жидкости — состав пара. Он в графической форме обобщает изложенный материал. Следует обратить внимание на то, что вторые и третьи диаграммы для первых трех типов растворов одинаковы.

В случае неидеальных растворов по-прежнему соблюдается первый закон Д. П. Коновалова, хотя при наличии азеотропов прибавление более летучего компонента не для всех составов увеличивает давление пара над раствором.

Появление экстремума возможно не только в системах, компоненты которых значительно отличаются по свойствам, но и в системах с веществами, имеющими почти одинаковое давление пара (точки 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 сторону 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

$$1/N_2^* = \sqrt{(\ln P_2^0 - \ln P_2) / (\ln P_1^0 - \ln P_2)} - 1 \quad (\text{X}, 6)$$

которое, как правило, дает тем лучшее совпадение с опытом, чем симметричнее отклонение от линейности зависимости  $P = \varphi(N_2^*)$  и чем менее плоский экстремум.

Обобщив уравнения (VIII, 21), А. В. Стронкин вывел совокупность законов, известных под названием законов М. С. Вревского.

Первый закон Вревского гласит: *при повышении температуры раствора заданного состава его пар обогащается тем компонентом, для которого больше дифференциальная теплота парообразования\*\**. Второй закон Вревского определяет влияние изменения температуры и давления на состав систем, имеющих экстремум давления и температуры: *если давление (температура) системы рас-*

\* 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 горизонтальной.

\*\* За отсутствием соответствующих данных обычно пользуются не парциальными мольными теплотами парообразования, а теплотами парообразования чистых компонентов. Обусловленные этим ошибки тем меньше, чем сильнее отличаются теплоты парообразования компонентов и чем меньше теплоты их смешения.

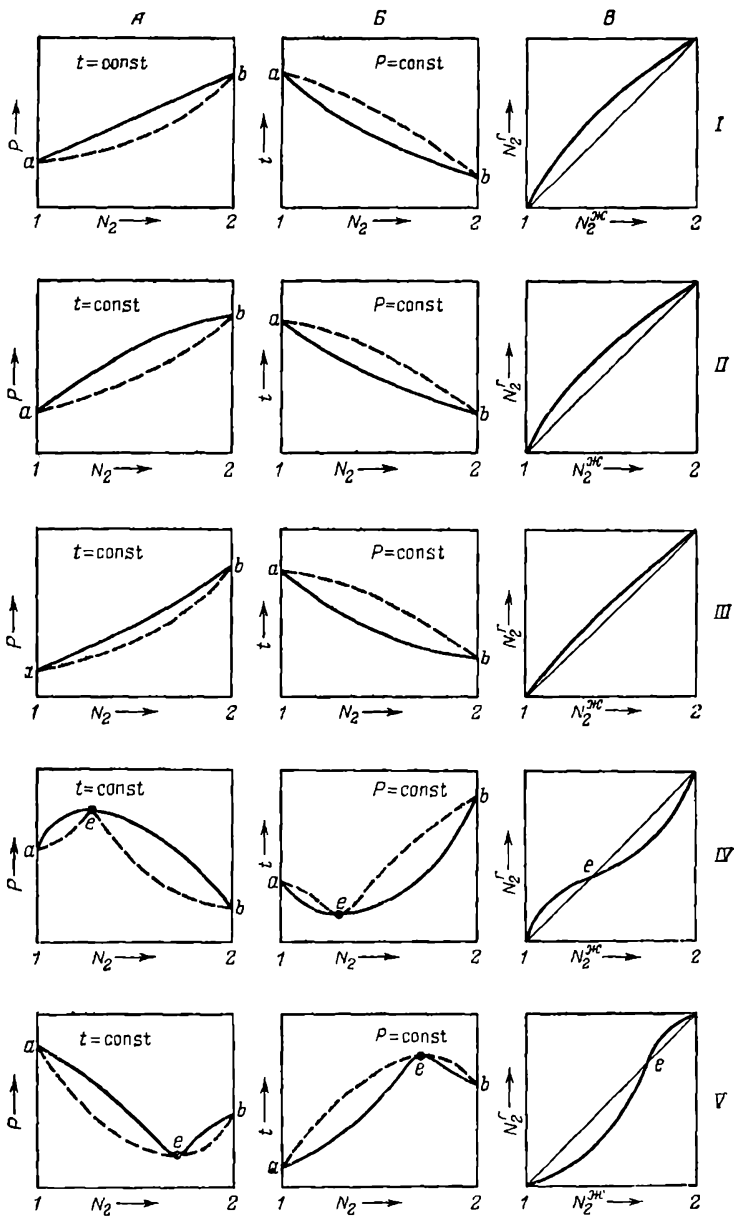


Рис. 101. Схематическое изображение разных типов диаграмм равновесия жидкость — газ.

твор — пар имеет максимум, то при повышении температуры в азеотропной смеси возрастает концентрация того компонента, для которого больше дифференциальная теплота парообразования; если же давление (температура) системы раствор — пар имеет минимум, то при повышении температуры в азеотропной смеси возрастает концентрация того компонента, для которого дифференциальная теплота парообразования меньше. Этот закон справедлив для состояний двойных систем, далеких от критических. Третий закон Вревского устанавливает связь между смещениями состава системы, имеющей экстремум давления и температуры, и свойством фазы, устойчивой выше температуры сосуществования, при изменении  $P$  и  $T$ : при изменении температуры (давления) раствора, у которого кривая давления насыщенного пара имеет максимум, состав пара раствора и состав азеотропной смеси изменяются в одном и том же направлении; при наличии минимума на кривой давления насыщенного пара эти составы изменяются в противоположных направлениях.

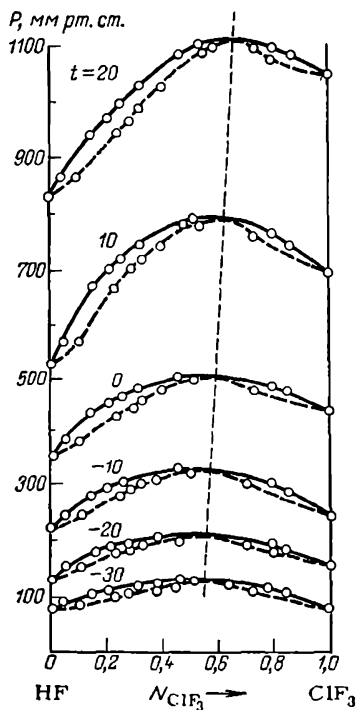


Рис. 102. Влияние температуры на состав азеотропной смеси.

Из изложенного следует, что если законы Коновалова описывают изменения состояния систем в условиях  $P = \text{const}$  или  $T = \text{const}$ , устанавливая связь между изменениями  $P$  или  $T$  сосуществования фаз и изменениями состава одной из фаз при указанных условиях, то законы Вревского описывают изменения состояния систем, когда на изменения их составов наложены ограничения либо в виде условия постоянства состава одной из сосуществующих фаз, либо в виде условия равенства составов обеих сосуществующих фаз. Таким образом, последние устанавливают связь между изменением  $P$  или  $T$  и изменениями состава при указанных ограничениях для последнего.

Рис. 102 иллюстрирует второй закон Вревского. Изображенные на нем экспериментальные данные отвечают следующим величинам: при  $T_{\text{н. т. к.}}$   $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{HF}} = 1,79$ , а  $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{C1F}_3} = 6,58$  ккал/моль, т. е.  $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{C1F}_3} > (\Delta H_{\text{пар}})_{\text{HF}}$ .

О степени влияния давления или температуры на состав азеотропной смеси можно судить по форме экстремума. Чем более он

острый, 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; в этом случае стремление к расщеплению становится значительным.

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  $C_2H_5OH$  и другие, имеющие большое промышленное значение.

### Давление пара

Для расчета давления пара над неидеальным раствором следует обратиться к уравнению (VIII, 17). Записав его для  $\bar{X} = \bar{C}$  и приняв во внимание, что при малых давлениях  $f_i = P_i$ , после сокращения на  $RT$  получим для бинарного раствора

$$N_1^* d \ln P_1 + N_2^* d \ln P_2 = 0 \quad \text{или} \quad \left( \frac{\partial \ln P_2}{\partial \ln P_1} \right)_T = - \frac{N_1^*}{N_2^*} = \frac{\partial \ln N_2^*}{\partial \ln N_1^*} \quad (X, 7)$$

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 (X, 7) могут привести к неправильным выводам либо вследствие неточности отдельных данных (например, отсутствия соответствия между  $P_1$  и  $P_2$ ), либо вследствие отклонения системы от закона Дальтона (например, при ассоциации в парах); это отклонение легко учитывается путем замены парциальных давлений компонентов их фугитивностями.

При  $N_1^* \rightarrow 1$  давление пара компонентов определяется по уравнениям  $P_1 = P_1^0 N_1^*$  (VIII, 45) и  $P_2 = K_2 N_2^*$  (VIII, 51); при  $N_2^* \rightarrow 1$  по уравнениям  $P_2 = P_2^0 N_2^*$  (VIII, 45) и  $P_1 = K_1 N_1^*$  (VIII, 51).

Для расчетов во всем интервале концентраций обычно пользуются следующими эмпирически найденным решением уравнения (X, 7)

$$P_1 = P_1^0 N_1^* \exp \left[ \frac{\alpha_2}{2} (1 - N_1^*)^2 + \frac{\alpha_3}{3} (1 - N_1^*)^3 \right] \quad (X, 8)$$

и

$$P_2 = P_2^0 N_2^* \exp \left[ \frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2} (1 - N_2^*)^2 - \frac{\alpha_3}{3} (1 - N_2^*)^3 \right]$$

которое можно считать достаточно точным.

Если известны значения  $P_1^0$  и  $P_2^0$ , то постоянные  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  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

$$\alpha_2/2 + \alpha_3/3 = \ln \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial N_1^{\text{ж}}} \right)_{N_1=0} + P_2^\circ \right] - \ln P_1^\circ$$

$$\alpha_2/2 + \alpha_3/6 = \ln \left[ P_1^\circ - \left( \frac{\partial P}{\partial N_1^{\text{ж}}} \right)_{N_1=1} \right] - \ln P_2^\circ$$

на основании значений тангенсов наклонов касательных к кривой  $P = \varphi(N)$  в точках  $N_1 = 0$  и  $N_1 = 1$ .

Оба метода не свободны от недостатков; для первого необходимо определение давления насыщенного пара, которое сложно по аппаратурному оформлению и по выполнению анализа паровой фазы, а для второго требуется графическое дифференцирование, 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 смеси не очень сильно отклоняются от идеальных растворов, то константы (X, 8) можно приближенно найти по уравнениям

$$\frac{\alpha_3}{3} = - \frac{4,606}{4(N_1^{\text{ж}})^3 - 3(N_2^{\text{ж}})^2} \lg \frac{\left( P_{N_1^{\text{ж}}} - N_1^{\text{ж}} P_1^\circ \right) P_1^\circ}{\left( P_{N_1^{\text{ж}}} - N_1^{\text{ж}} P_2^\circ \right) P_2^\circ}$$

$$\frac{\alpha_2}{2} = \frac{2,303}{(N_1^{\text{ж}})^2} \lg \frac{P_{N_1^{\text{ж}}} - N_1^{\text{ж}} P_2^\circ}{N_1^{\text{ж}} P_1^\circ} N_1 \frac{\alpha_3}{3}$$

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

$$P = \frac{0,9P_1^\circ - 0,9P_2^\circ - P_{N_1^{\text{ж}}=0,95} - P_{N_1^{\text{ж}}=0,05}}{0,04275} (N_1^{\text{ж}})^3 +$$

$$+ \frac{1,8P_2^\circ - 0,9P_1^\circ + 1,05P_{N_1^{\text{ж}}=0,05} - 1,95P_{N_1^{\text{ж}}=0,95}}{0,04275} (N_1^{\text{ж}})^2 +$$

$$+ \frac{0,04275P_1^\circ - 0,04275P_2^\circ - 0,05P_{N_1^{\text{ж}}=0,95} + 0,95P_{N_1^{\text{ж}}=0,05}}{0,04275} N_1^{\text{ж}} + P_2^\circ \quad (\text{X, 11})$$

из которого определяют 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) вычисляют константы  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$ .

\* 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  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$ , 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

$$N_1^r/N_2^r = \alpha (N_1^j/N_2^j) \quad (\text{X}, 12)$$

где  $\alpha$  — эмпирическая константа.

Для идеальных растворов  $\alpha$  в соответствии с уравнением (X, 3) равно 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  $\alpha \approx \varphi(P)$ .

### 3. Разделение компонентов раствора

#### Однократное испарение

Процесс однократного испарения (однократной конденсации) осуществляется при постоянном общем составе. Если жидкую смесь (точка  $l$  на рис. 97, с. 284) подвергнуть изобарному нагреванию, то при достижении температуры кипения (точка  $x_1$ ) и последующем подводе  $\delta Q$  теплоты появится первый пузырек пара (состава  $y_1$ ), более богатый легколетучим компонентом, чем первоначально взятая жидкость. В результате жидкость обогатится высококипящим компонентом, что вызовет увеличение его содержания в последующих порциях пара и повышение температуры кипения (исходная точка переместится вверх по кривой кипения). Так как процесс происходит без отвода пара, то отношение количества пара к количеству жидкости непрерывно увеличивается. Если бы подвод тепла продолжался до полного испарения жидкости, то пар, образовавшийся из последней капли жидкости, имел бы состав (гочка  $y_2$ ), совпадающий с составом первоначально взятой жидкости, а микроскопический остаток жидкости, переходящий в паровую фазу, имел бы состав  $x_2$ . [Процесс однократной конденсации схематически показан также на рис. 97 ( $v' - l'$ ).] Плечи рычагов, соответствующие жидким фазам, изображены сплошными линиями, а отвечающие паровым фазам — пунктирными. Из схем видно, каким образом изменяются с изменением температуры состав фаз и соотношение между ними (правило рычага). Разделение компонентов раствора путем *однократного испарения* или *перегонки в равновесии* отличается простотой и особенно удобно в тех случаях, когда температуры кипения чистых веществ резко различны или же когда требуется лишь обогащение смеси одним из компонентов. На практике обычно ограничиваются испарением части жидкости:

так, если по достижении температуры  $t$  (рис. 97) 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, при которой образующийся пар отводится и конденсируется.

Соотношение между весом и составом дистиллята и остатка при однократном и при постепенном испарении будет различным.

### Ректификация

Дифференциальная перегонка и тем более однократное испарение не могут дать полного разделения смеси. Правда, в первом случае можно получить почти чистый компонент, однако количество его будет ничтожным. Тонкое разделение осуществляется путем *ректификации*, представляющей сочетание последовательных испарений и конденсаций (рис. 103). Этот процесс проводится в ректификационных колоннах, схема действия которых показана на том же чертеже.

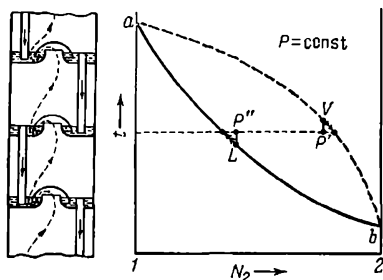


Рис. 103. Схема ректификационной колонны и диаграмма, отражающая принцип ее действия.

Если жидкость состава  $L$  и пар состава  $V$ , 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 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 труднотлетучего 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 к низу и к верху колонны (точки *a* и *b*) различие в свойствах фаз 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 (азеотропная) смесь. Прекращение процесса ректификации (или простой перегонки) в точках экстремума объясняется совпадением состава жидкости с составом пара, 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. 101, IV и V как бы состоящим из двух диаграмм, подобных рис. 101, I—III: «компонент 1 — азеотропная смесь» и «азеотропная смесь — компонент 2».

Для разделения азеотропных смесей кроме изменения давления и температуры применяют введение третьего вещества. Здесь существенное значение приобретает химическая природа компонентов, так как добавление третьего вещества приводит к различному изменению давления пара компонентов смеси.

Высокая теоретическая эффективность процесса ректификации (полное разделение, большие выходы, благоприятный тепловой баланс) на практике ниже за счет многочисленных необратимых явлений. 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 *n*, *n*. д. ректификационных колонн могут быть верными лишь приблизительно.

## § 2. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ГАЗ ДЛЯ ПОЛНОСТЬЮ СМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

При высоком давлении компоненты раствора не следуют уравнению (VIII, 45); в то же время паровую фазу нельзя рассматривать как смесь идеальных газов, т. е. нельзя пользоваться уравнением (VI, 14). Поэтому расчет равновесия по уравнению (X, 2) приводит к большим ошибкам.

Вместо (X, 2) пользуются уравнением

$$f_i = (f_i^*)^{\circ} N_i^{*K} = (f_i^{\circ})^{\circ} N_i^{\Gamma} \quad \text{или} \quad \frac{N_i^{\Gamma}}{N_i^{*K}} = \frac{(f_i^*)^{\circ}}{(f_i^{\circ})^{\circ}} = K_i = \varphi(P, T) \quad (X, 13)$$



откуда

$$N_1^* = (1 - K_2)/(K_1 - K_2) \quad \text{и} \quad N_2^* = (1 - K_1)/(K_2 - K_1) \quad (X, 14)$$

В (X, 13) фугитивности чистого компонента в жидкой и газовой фазах взяты при температуре и давлении раствора (рис. 104). При не очень большом давлении фугитивность чистого жидкого компонента под общим давлением можно заменить его фугитивностью при давлении насыщенного пара (при данной температуре). При значительной разности между  $P$  и  $P_i^s$  необходим пересчет по уравнению (VIII, 41):

$$\ln \frac{(f_i^o)_P}{(f_i^o)_{P_i^s}} = \frac{1}{RT} \int_{P_i^s}^P V_i^o dP$$

Естественно, что уравнение (X, 13), так же как и (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, причем для

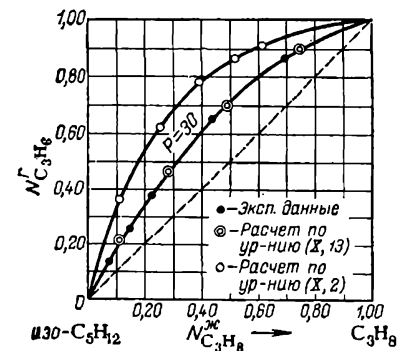


Рис. 104. Равновесные составы жидкости и пара при высоких давлениях в системе пропан — изопентан. Проверка уравнений (X, 2) и (X, 13). (См. пример 4.)

любого компонента  $K = 1$  в критической точке смеси (см. ниже) и при давлении пара чистого компонента (при данной температуре).

Расчет равновесия жидкость — газ 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. 105 (вкл. в конце книги) объединяет данные для ряда углеводородов.

Для определения состава одной из фаз (например, пара) по известному составу другой фазы вычисляют  $\pi$  и  $\tau$  и определяют фугитивность чистых веществ в жидком состоянии при давлении, равном давлению насыщенного пара при температуре системы. Если давление в системе значительно отличается от последнего, то расчет уточняют по уравнению (VIII, 41). Затем вычисляют фугитивности чистых компонентов в газовой 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 газовой фазе должна равняться единице. Если же  $\sum N_i^g \neq 1$ , 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 фугитивность можно найти лишь с помощью экспериментальных данных о распределении компонентов в жидкой и газовой фазах. Подобный график изображен на

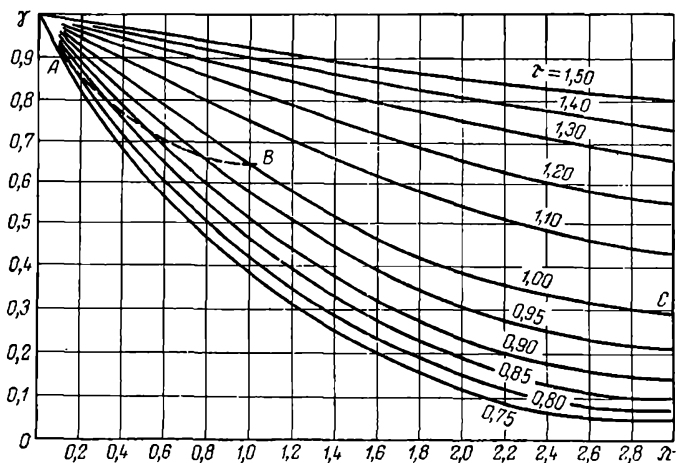


Рис. 106. Зависимость коэффициентов активности газобразных углеводородов от приведенных температуры и давления.

рис. 106. Линии  $\tau = \text{const}$  в указанной области отделены от зоны устойчивости газобразной фазы кривой ABC. Ниже нее график построен по экспериментальным значениям констант распределения,

причем отношение  $(f_i^{\circ})_{p, T}^{\text{ж}} / (f_i^{\circ})_{p, T}^{\text{г}}$  заменено отношением  $(f_i^{\circ})_{p_i^{\circ}}^{\text{ж}} / (f_i^{\circ})_{\text{усл}}^{\text{г}}$ ,

где  $(f_i^{\circ})_{\text{усл}}^{\text{г}}$  подбирается таким образом, чтобы при замене фугитивности жидкости под общим давлением ее фугитивностью при давлении насыщенного пара соотношение (X, 13) не изменилось. Следовательно, рис. 106 особенно удобен, когда нужно определить фугитивность жидкости при столь значительных давлениях, при которых уже надо учитывать изменение  $(f_i^{\circ})_{p}^{\text{ж}}$  с изменением давления, так как необходимость пользоваться уравнением (VIII, 41) отпадает.

На рис. 107 представлен график для непосредственного определения фугитивности жидких углеводородов при условии равновесия их с паром. Этот график еще более упрощает вычисления,

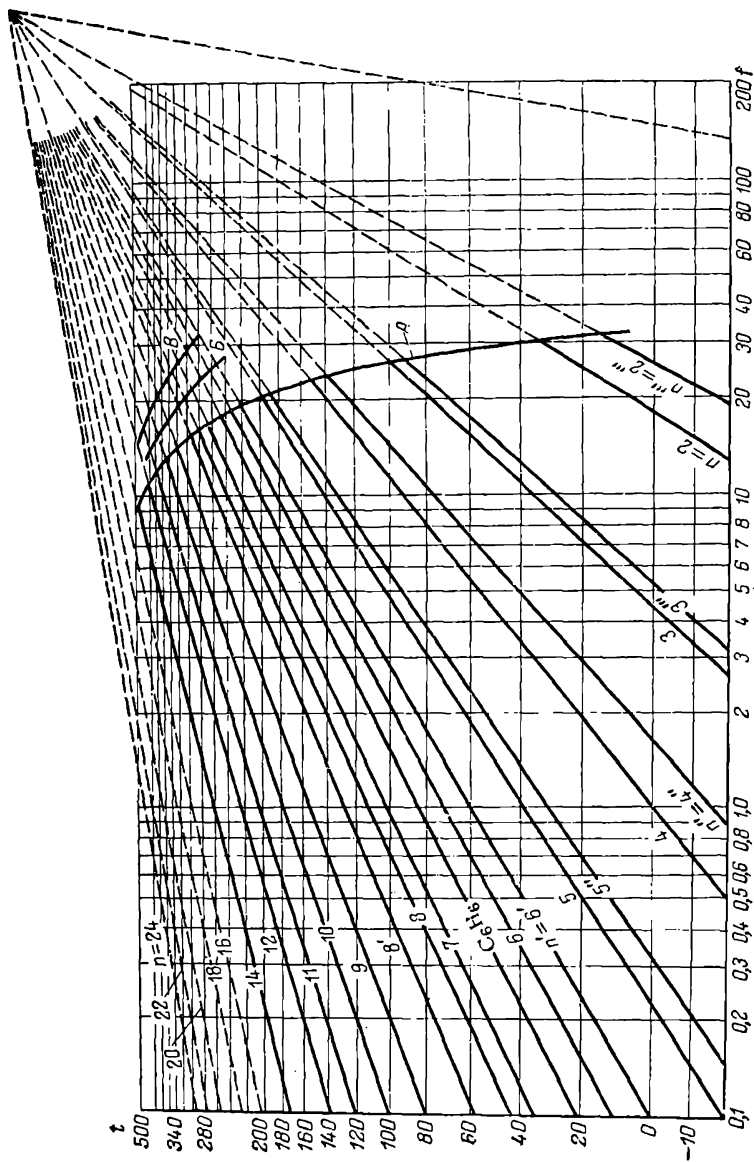


Рис. 107. Футигивности жидких углеводородов:

$n$  — парафины;  $n'$  — дизопарафины;  $n''$  — изопарафины;  $n'''$  — олефины.  
Цифры на прямых — число атомов углерода в молекуле.

Кривые А, Б и В объединяют критические точки — соответственно алканов, нафтенов и ароматических соединений.

поскольку отпадает необходимость в определении значения давления пара и его экстраполяции выше критической температуры (если  $T > T_{кр}$ ).

**Пример 1.** Найти коэффициент распределения пропана при  $t = 75$  и общем давлении  $P = 10$ .

**Решение.** С помощью данных, приведенных в табл. 10 (с. 202), вычисляем  $\tau = 0,94$  и  $\pi = 0,24$ . Далее по рис. 40 (с. 169) находим  $\gamma = 0,9$ , откуда фугитивность чистого газообразного пропана при  $t = 75$  и  $P = 10$  равна  $(f_{C_3H_8}^g)^{\circ} = 9$ . Давление насыщенного пара пропана при  $t = 75$   $P_{C_3H_8}^{\circ} = 29$  (см. рис. 56), что отвечает  $\pi = 0,67$  ( $\tau = 0,94$ ). Из рис. 40  $\gamma = 0,71$ , что соответствует фугитивности чистого пара и тем самым равновесного с ним жидкого пропана  $(f_{C_3H_8}^j)^{\circ} = 28 \cdot 0,71 = 19,9$  (при  $P_{C_3H_8}^{\circ}$ ). Считая  $V^{ж} = \text{const}$  производим пересчет последней величины на фугитивность  $C_3H_8(ж)$  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  $V_{C_3H_8}^{ж} = 112,5$  ( $\rho = 0,391$  г/см<sup>3</sup>) определен по рис. 61 (см. с. 201). Расчет даст  $f_{P, \text{общ}} = 18,6$ . Несмотря на почти трехкратную разницу между давлением пара пропана и общим давлением над раствором.  $(f_{C_3H_8}^{\circ})^{ж}$  при  $P_{C_3H_8}^{\circ}$  отличается от  $(f_{C_3H_8}^{\circ})^{ж}$  всего на 7%.

В соответствии с уравнением (X, 13) получаем  $K = 18,6/9 \approx 2,1$ . Этот результат означает, что для любого идеального раствора концентрация пропана в газовой фазе будет в 2,1 раза больше, чем в жидкости. Для раствора  $C_3H_8$  —  $изо-C_5H_{12}$  опыт дает  $K \approx 2,3$  (см. рис. 105 и 113).

**Пример 2.** На основании данных, приведенных на рис. 106, вычислить фугитивность пропана при  $t = 30$  и  $P = 20$ .

**Решение.** По значениям  $\tau = 0,82$  и  $\pi = 0,48$  находим из рис. 106, что  $\gamma = 0,68$  и  $f = 13,6$ .

Давление пара пропана по рис. 56 при  $t = 30$  равно 11 атм, т. е.  $\pi = 0,26$ , а по рис. 40  $\gamma = 0,84$  и  $(f_{C_3H_8}^g)^{\circ} = 0,85 \cdot 11 = 9,3$  (при  $P_{C_3H_8}^{\circ}$ ). Следовательно,  $0,68 = 9,3/f$ , т. е.  $f = 13,7$ .

**Пример 3.** С помощью данных, приведенных на рис. 106 и 107, вычислить константы распределения пропана и изопентана и состав равновесных фаз при  $P = 30$  и  $t = 125$ .

**Решение.** По значениям критических параметров (см. табл. 10, с. 202) вычисляем  $\pi_{C_3H_8} = 0,71$ ;  $\tau_{C_3H_8} = 1,08$ ;  $\pi_{изо-C_5H_{12}} = 0,91$  и  $\tau_{изо-C_5H_{12}} = 0,86$ . По рис. 106  $(f^g/P)_{C_3H_8} = 0,81$  и  $f_{C_3H_8}^{\circ} = 24,3$ ;  $(f^g/P)_{изо-C_5H_{12}} = 0,51$  и  $f_{изо-C_5H_{12}}^{\circ} = 15,3$ . По рис. 107  $f_{C_3H_8}^{ж} = 36,5$  и  $f_{изо-C_5H_{12}}^{ж} = 9,2$ ; таким образом

$$K_{C_3H_8} = \frac{36,5}{24,3} = 1,5 \quad \text{и} \quad K_{изо-C_5H_{12}} = \frac{9,2}{15,3} = 0,6$$

По уравнению (X, 14) вычисляем

$$N_{C_3H_8}^{ж} = \frac{1 - 0,6}{1,5 - 0,6} = 0,445 \quad \text{и} \quad N_{C_3H_8}^g = 1,5 \cdot 0,445 = 0,667$$

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. 104, 108, 112 и 113.

**Пример 4.** На основании приведенных на рис. 108 данных для  $P = 30$ :  
1) построить диаграмму  $N_{C_3H_8}^g = \Phi(N_{C_3H_8}^{ж})$  и 2) произвести расчет фазового

равновесия по (X, 13) и (X, 2) при  $t = 100, 120, 140$  и  $160$ ; результаты расчета сравнить с экспериментальными данными.

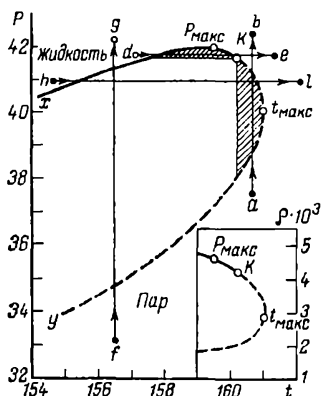
**Решение.** После построения графика  $N_{C_3H_8}^r = \varphi(N_{C_3H_8}^{\text{ж}})$  (см. рис. 104, с. 296) последовательно вычисляем константы распределения и по уравнению (X, 13) — состав (см. пример 1). Затем находим  $P_{C_3H_8}^o$  (экстраполяцией) и  $P_{\text{изо-C}_5\text{H}_{12}}^o$  и производим расчет по уравнению (X, 2). Результаты расчета сведены в таблицу:

$t$	Эксперимент		$K_{C_3H_8}$	$K_{\text{изо-C}_5\text{H}_{12}}$	По (X, 13)				По (X, 2)	
	$N_{C_3H_8}^{\text{ж}}$	$N_{C_3H_8}^r$			$N_{C_3H_8}^{\text{ж}}$	$N_{C_3H_8}^r$	$P_{C_3H_8}^o$	$P_{\text{изо-C}_5\text{H}_{12}}^o$	$N_{C_3H_8}^{\text{ж}}$	$N_{C_3H_8}^r$
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. 104) 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 неудовлетворительным результатам.

**Пример 5.** Смесь, состоящую из 47%  $C_3H_8$ , 8%  $\text{изо-C}_4\text{H}_{10}$ , 32%  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ , 4%  $\text{изо-C}_5\text{H}_{12}$  и 9%  $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ , сжижают. Вычислить состав жидкой фазы и необходимое для конденсации давление, если  $t = 93$

**Решение.** Задаваясь общим давлением, по номограмме (см. рис. 105) вычисляем  $K_i$ , а затем по уравнению (X, 13) — состав жидкой



**Рис. 108.** Фрагмент фазовой диаграммы давление — температура при постоянном составе в критической области.

Система пропан — изопентан ( $N_{C_3H_8} = 0,393$ ).

фазы. Расчет повторяем до тех пор, пока принятое значение  $P_{\text{общ}}$  не будет удовлетворять условию  $\sum N_i^{\text{ж}} = 1$ . Результаты расчета сведены в таблицу. Они указывают на то, что конденсация начнется при давлении, несколько большем 17 атм.

Компоненты	$N_i^r$	$P_{\text{общ}} = 15$		$P_{\text{общ}} = 17,5$		$P_{\text{общ}} = 17$	
		$K_i$	$N_i^{\text{ж}}$	$K_i$	$N_i^{\text{ж}}$	$K_i$	$N_i^{\text{ж}}$
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

## 1. Критические явления

Для чистых веществ в критической точке равновесие существует при  $P_{\text{макс}}$  и  $t_{\text{макс}}$  и свойства фаз при этом тождественны (см. с. 198). Для бинарных систем, как видно из рис. 108, это не наблюдается (сравните также рис. 61 на с. 201 с чертежом в правом нижнем углу рис. 108). 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 ростом температуры (участок  $P_{\text{макс}}-K$ ). В критической области первый закон Д. П. Коновалова и законы М. С. Вревского неприменимы.

Для бинарной системы данного состава существует определенная область  $P$  и  $T$ , в которой при изотермическом сжатии пара след за частичной конденсацией происходит превращение жидкости в пар. Это превращение получило название *обратной (ретроградной) конденсации*. Возможно и *обратное (ретроградное) испарение*: при изобарном нагревании жидкость 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.

Сказанное можно проиллюстрировать графически. Кривая  $xKu$  на рис. 108, отвечающая смеси из 60,7% изопентана и 39,3% пропана, включает в себе область, содержащую две фазы; справа — вниз от ветви  $yK$  — пар, слева — вверх от ветви  $xK$  — жидкость. Кривая конденсации  $yK$  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 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  $Ky$ , либо  $Kx$  (процессы  $ab$  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 (испарение).

Для каждого состава имеется своя ортобарная петля вида  $xKu$ , но ширина ее и положение меняются при переходе от одного состава к другому. Меняется также и положение критической точки: для смесей, богатых одним из компонентов, она 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  $P-T$ , сужается в соответствии с уменьшением различия в составе жидкой и парообразной фаз. 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  $K$ ) сливаются в одну; петля превращается в кривую  $P = \varphi(T)$  для чистого вещества. Рис. 109, построенный на основании данных о фазовых равновесиях в системе  $C_3H_8 - \text{изо-}C_5H_{12}$ , иллюстрирует сказанное.

Критическая кривая  $K_{C_3H_8} - K' - K'' - \dots - K_{\text{изо-}C_5H_{12}}$  (кривая точек складки) объединяет критические точки для смесей всех составов, начиная от пропана (точка  $K_{C_3H_8}$ ) и кончая изопентаном ( $K_{\text{изо-}C_5H_{12}}$ ). Петли отвечают пяти различным составам смесей (приведенная на рис. 108 кривая  $xKy$  является увеличенным изображением верхней части кривой равновесия для  $N_{\text{изо-}C_5H_{12}}^{\text{жк}} = 0,607$ ).

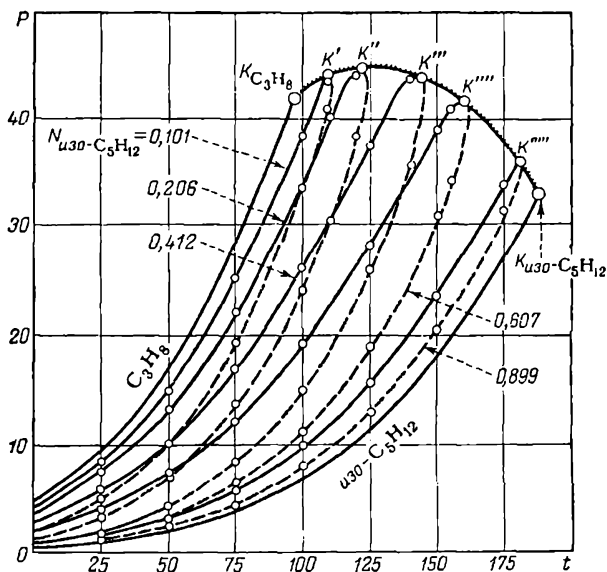


Рис. 109. Равновесие жидкость — пар в системе пропан — изопентан для смесей различного состава.

Построим на основании данных рис. 109 пространственную диаграмму температура — давление — состав. Она (рис. 110) дает общую картину фазового равновесия. На оси абсцисс отложена температура (кипения), на оси ординат давление (пара) и в направлении, перпендикулярном к плоскости  $P - T$ , — мольная доля  $\text{изо-}C_5H_{12}$  ( $N_2$ ). На передней плоскости координатного параллелепипеда (плоскость чистого пропана) изображена кривая  $P_{C_3H_8} = \varphi(t)$ , обрывающаяся в критической точке  $C_3H_8$  (точка  $K_1$ ), а на задней (плоскость  $\text{изо-}C_5H_{12}$ ) — кривая зависимости давления насыщенного пара  $\text{изо-}C_5H_{12}$  от температуры, оканчивающаяся в его критической точке (точка  $K_2$ ). Обе критические точки связаны кривой точек складки, идущей от передней плоскости к задней. Эта кри-

вая объединяет критические точки для бинарных систем всех составов, в том числе и тех, для которых изучалось равновесие в данной системе (см. рис. 109). Им отвечает пять сечений, отмеченных на рис. 110 горизонтальной штриховкой. Проекция кривой  $P_{C_3H_8}^2 = \varphi(t)$  и пяти сечений плоскостями постоянного состава на плоскость чистого  $изо-C_5H_{12}$  показаны на рис. 109.

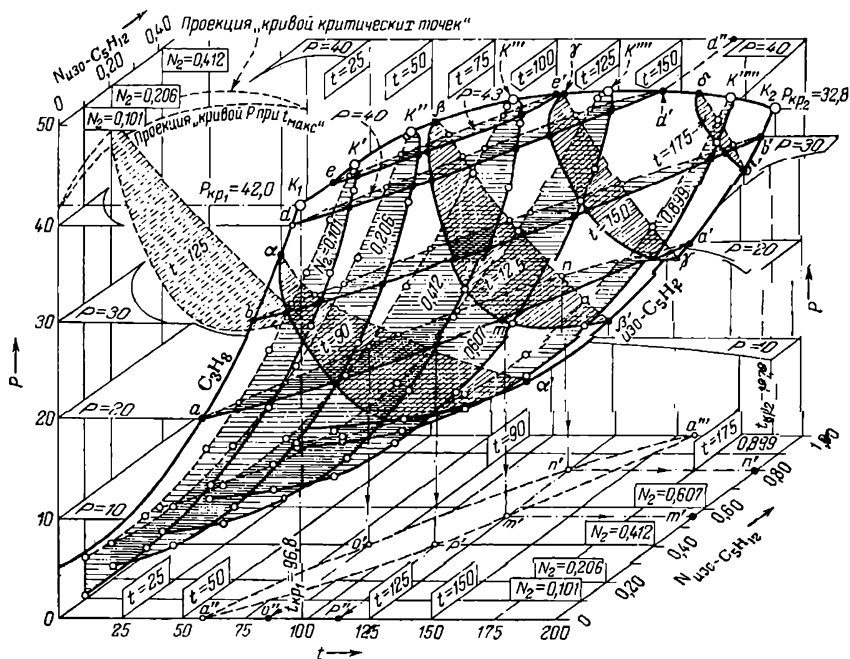


Рис. 110. Пространственная диаграмма равновесия жидкость — пар в системе пропан — изопентан (индекс «1» относится к  $C_3H_8$ ; индекс «2» к  $изо-C_5H_{12}$ ). Указаны разрезы  $N = \text{const}$  (см. рис. 109),  $P = \text{const}$  (см. рис. 111) и  $t = \text{const}$  (см. рис. 112).

На рис. 110 приведены также изобарные разрезы ( $P = 20, 30, 40$  и  $43$ ), причем одна из изобар ( $P = 20$ , плоскость  $aa'$ ) спроецирована на основание фигуры, т. е. на плоскость температура — состав.

Проекция изобар на горизонтальную плоскость, приведена на рис. 111, на котором показана также проекция кривой точек складки на плоскость  $P = \text{const}$ . При  $P < (P_{кр}^0)_{C_3H_8}$ , сечения дают контуры, подобные контуру  $ama'n'a$  на рис. 111 ( $P = 20$ ); кривые контуров упираются в плоскости чистых  $C_3H_8$  и  $изо-C_5H_{12}$ , ограничивающие параллелепипед рис. 110. При давлениях между  $(P_{кр}^0)_{C_3H_8}$  и  $(P_{кр}^0)_{изо-C_5H_{12}}$ , сечения не доходят до поверхности  $изо-C_5H_{12}$  на определенное расстояние (для  $P = 40$ , например, на расстояние  $d'd''$ ; см. рис. 110 и 111). Это расстояние с ростом давления



возрастает. Наконец, при  $P > (P_{кр})_{\text{изо-}C_3H_{12}}$  изобарные плоскости не доходят до обеих ограничивающих плоскостей ( $P = 43$ ).

Изотермические разрезы ( $t = 90, 125, 150$  и  $175$ ; на рис. 110 они отмечены наклонной штриховкой) образуют сечения, перпендикулярные изобарам. Разрез  $t = \text{const}$  при  $t < (t_{кр})_{C_3H_8}$  ( $90^\circ\text{C}$ ) дает кривые, упирающиеся в обе плоскости (сечение  $\alpha\alpha'$ ). Сечение  $t = 125$  уже не доходит до плоскости  $N_{C_3H_8} = 1$ , ибо эта температура выше  $(t_{кр})_{C_3H_8}$ . Наконец, при  $t = 175$  интервал составов, отвечающий сосуществованию двух фаз, становится еще менее значи-

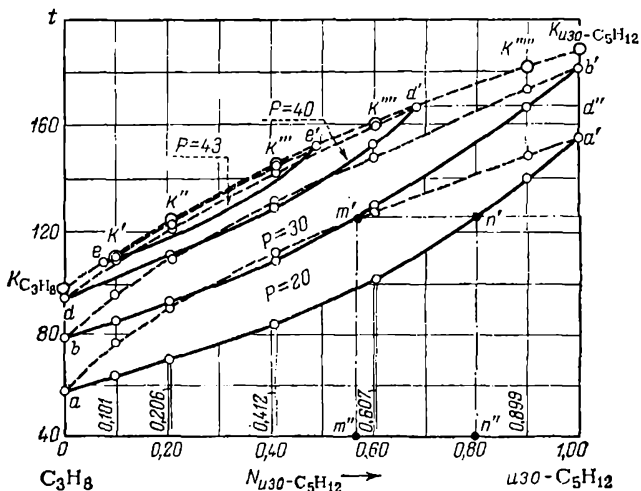


Рис. 111. Равновесие жидкость — пар в системе пропан — изопентан, (Изобары температура — состав.)

тельным. Проекция изотерм на плоскость  $P - N$  представлена на рис. 112, на котором показана также проекция кривой точек  $P_{\text{макс}}$  на плоскость  $t = \text{const}$ .

Любая вертикаль, отвечающая заданному составу системы, 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 доля жидкости будет максимальной.

Если бы мы изобразили изотермы для рассматриваемой системы в координатах  $N_{C_3H_8}^F = \varphi(N_{C_3H_8}^K)$ , 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. 110, не доходили бы до угла  $N_{C_3H_8} = 1$ .

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. Она (рис. 110)

включает гетерогенную область, ограниченную двумя криволинейными плоскостями, одна из которых (ближайшая к нам и более округлая) характеризует изменение состава паробразной фазы с изменением температуры и давления, 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  $l_{\text{кр}}$  (см., например, рис. 108), 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

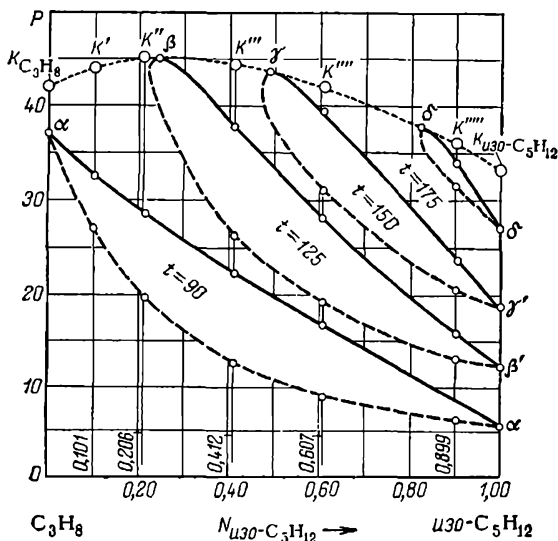


Рис. 112. Равновесие жидкость — пар в системе пропан — изопентан.  
(Изотермы давление — состав).

температуры на ней лишь немногим больше температур на кривой точек максимального давления (не более  $3^\circ C$ ), 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 сужается вверху; ребрами служат кривые  $P = \varphi(t)$  для компонентов смеси.

На рис. 113 показана зависимость константы распределения  $C_3H_8$  и  $iso-C_5H_{12}$  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 увеличением  $P$  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.

Из изложенного следует ряд практически важных выводов, в частности, невозможность разделения при высоких  $P$  и  $T$  смесей любого состава. Для осуществления перегонки необходимо либо понизить  $P(t)$ , либо изменить состав. Когда в системе осуществимо равновесие газ — газ (см. § 3), разделение смеси становится возможным, так как при достижении очень высоких давлений (выше  $P_{кр}$ ) не исключено попадание в область петли, подобной изображенному на рис. 118 (с. 311).

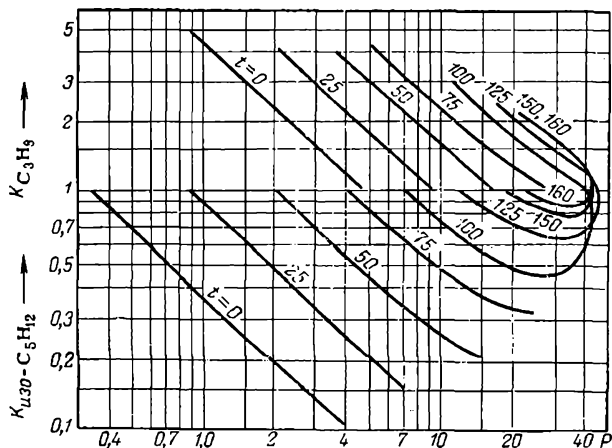


Рис. 118. Зависимость константы распределения от температуры и давления.  
Система пропан — изопентан.

**Пример 6.** С помощью рис. 110 найти коэффициенты распределения пропана и изопентана при  $t = 125$  и  $P = 20$ .

**Решение.** Проецируя линию пересечения изотермической плоскости ( $t = 125$ ) изобарной плоскостью  $P = 20$  (линия  $mn$ ) на плоскость  $t-N$  (см. также рис. 111, линия  $m'n'$ ), получаем  $N_{изоп-C_5H_{12}}^ж = 0,80$  и  $N_{изоп-C_5H_{12}}^г = 0,56$ , откуда  $K_{изоп-C_5H_{12}} = 0,56/0,8 = 0,7$  и  $K_{C_3H_8} = 0,44/0,2 = 2,2$ .

### Критические температуры и давления

Критические температуры смеси различных углеводородов могут быть подсчитаны по правилу аддитивности Страуса (1880 г.) — Павлевского (1882 г.):

$$T_{кр} = \frac{g_1(T_{кр})_1 + g_2(T_{кр})_2}{100} \quad (X, 15)$$

где  $g_1$  и  $g_2$  — весовые проценты компонентов смеси. Определение состава в процентах дает лучшее совпадение с опытом, чем в мольных долях, хотя результаты, как правило, несколько превышают экспериментальные\*.

Для априорного определения  $P_{кр}$  любых веществ еще не найдено удовлетворительного метода.

Очевидно

$$P_{кр} = (P_{кр})_2 + \frac{g_1}{100} [(P_{кр})_1 - (P_2)_{кр}] + P_{\Delta} \quad (X, 16)$$

или

$$P_{кр} = (P_{кр})_2 + \frac{(T_{кр})_2 - T_{кр}}{(T_{кр})_2 - (T_{кр})_1} [(P_{кр})_1 - (P_{кр})_2] + P_{\Delta} \quad (X, 17)$$

где  $P_{\Delta}$  — отклонение в значении критического давления смеси от правила аддитивности; индекс 1 относится к более летучему компоненту (первое из этих уравнений следует из рис. 112, второе — из рис. 109).

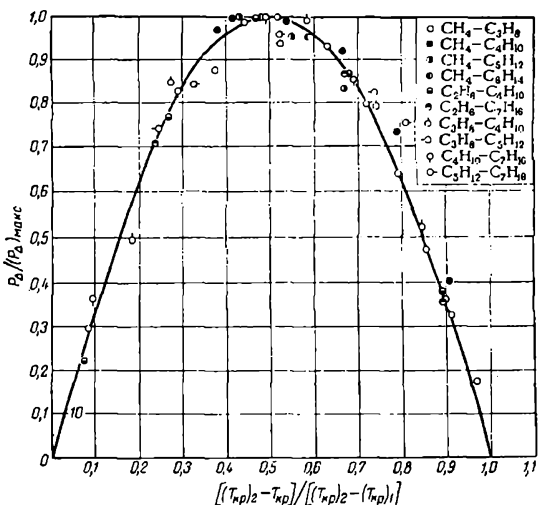


Рис. 114. Критические температуры и давления в бинарных смесях углеводородов.

Проверка экспериментальных данных показывает, что величина  $P_{\Delta}$  достигает максимального значения для состава, близкого к 50% по весу, причем для смесей углеводородов ряда метана получается общая кривая (рис. 114).

### § 3. РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМАХ С ОГРАНИЧЕННО РАСТВОРИМЫМИ ЖИДКОСТЯМИ

#### 1. Равновесие жидкость — газ

Для жидкостей, смешивающихся лишь в определенном соотношении, получаются различные типы диаграмм равновесия

\* Критическую температуру смеси двух жидкостей впервые определил О. Э. Страус. С помощью уравнения (X, 15) он рассчитал критическую температуру воды по критическим температурам спирта и смеси спирта с водой.

жидкость — газ. Два из них схематически изображены на рис. 115 и 116.

Рис. 115 относится к системам, в которых давление пара над

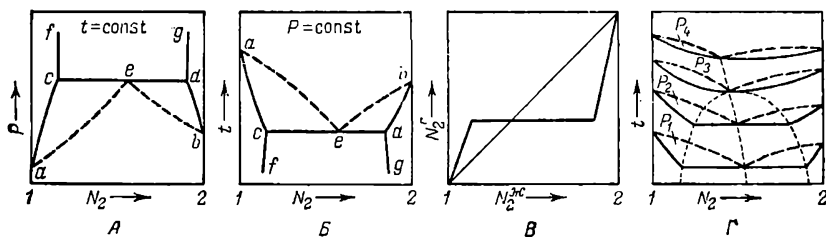


Рис. 115. Схема фазовых равновесий для систем, состоящих из ограниченно растворимых жидкостей (случай I).

любыми смесями больше давления пара чистых жидкостей. Кривые  $ac$  и  $db$  (рис. 115 А) выражают зависимость  $P$  от состава системы над ненасыщенными растворами, а кривые  $ae$  и  $be$  соответствуют составу насыщенного пара над ними. Горизонталь  $cd$ , соединяющая фигуративные точки насыщенных растворов  $c$  и  $d$ , охватывает интервал расслоения, точка  $e$  характеризует состав пара, находящегося в равновесии с сосуществующими насыщенными растворами  $c$  и  $d$ . 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 очень мало.

Та же диаграмма и с теми же обозначениями в координатах  $t - N$  изображена на рис. 115 Б. На рис. 115 В показана взаимосвязь между составом кипящей жидкости и сухого насыщенного пара. Рассматриваемые системы являются как бы логическим продолжением систем с минимумом температуры кипения, что наглядно показано на рис. 115 Г, на котором точечный пунктир охватывает область расслоения (см. с. 309, 310).

На рис. 116 представлена диаграмма для систем, в которых давление пара над смесями лежит между  $P_1^*$  и  $P_2^*$ . Известны системы, для которых на участке  $db$  изотермы кипящей жидкости имеется максимум; в этой точке кривая  $N_2^G = \varphi(N_2^ж)$  пересекает диагональ. Примером может служить смесь фенола с водой. Если на рис. 115 Г точка состава пара находится между точками состава растворов, то на рис. 116 В — за его пределами.

Во всех случаях точки  $c$ ,  $d$  и  $e$  лежат на одной горизонтали, так как давления пара (общее и парциальные) над сопряженными растворами (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.

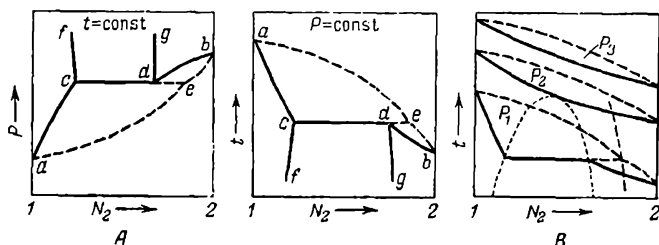


Рис. 116. Схема фазовых равновесий для систем, состоящих из ограниченно растворимых жидкостей (случай II).

В согласии с правилом Коновалова для раствора, богатого первым (I) и вторым (II) компонентами

$$P_1 = K_1 (N_1^*)_{II} = P_1^\circ (N_1^*)_I \quad \text{и} \quad P_2 = K_2 (N_2^*)_I = P_2^\circ (N_2^*)_{II} \quad (X, 18)$$

Очевидно также, что

$$P = P_1 + P_2 = P_1^\circ (N_1^*)_I + K_2 (N_2^*)_I$$

и

$$P = P_1 + P_2 = P_2^\circ (N_2^*)_{II} + K_1 (N_1^*)_{II}$$

Сочетая эти уравнения с законом Дальтона, получим

$$N_1^r = \frac{P - K_2}{P_1^\circ - K_2} \quad \text{и} \quad N_2^r = \frac{K_1}{P} \frac{P - P_2^\circ}{K_1 - P_2^\circ} \quad (X, 19)$$

Вычислив с помощью (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 A; кривую же сухого насыщенного пара ( $aeb$ ) строят с помощью уравнения (X, 19).

## 2. Равновесие жидкость — жидкость

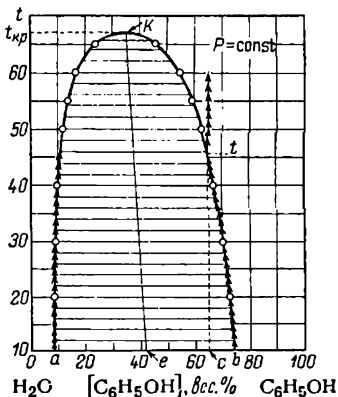
Взаимная растворимость жидкостей при  $P = \text{const}$  зависит только от температуры ( $f_{\text{учл}} = 2 - 2 + 1 = 1$ ). Рассмотрим случай возрастания растворимости с ростом температуры (рис. 117), что обусловлено положительными значениями дифференциальных теплот растворения жидкостей. Кривая  $aK$  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 ней  $f = 2 - 1 - 2 + 2 = 1$ , 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 ней, отвечает расслоению, область над ней — гомогенным системам.

Изменения состава фаз и соотношения между их количеством показаны на примере смеси состава  $c$ . При ее нагревании содержащиеся фазы, представляющей раствор второй жидкости в первой, будут уменьшаться и при температуре, отвечающей точке  $t$ , станет равным нулю, т. е. система превратится в гомогенную.

Согласно правилу В. Ф. Алексеева (1886 г.) при разделении соединительных линий фазовой диаграммы пополам точки деления ложатся на общую прямую, которая заканчивается в критической точке растворения (прямая  $eK$ ). Это правило позволяет дополнить экспериментальные данные о взаимной растворимости жидкостей, а также найти составы в критической точке по известным значениям  $t_{\text{кр}}$ . Правило Алексеева приближенно, наиболее точно оно при выражении состава в весовых процентах.

Рис. 117. Диаграмма температура — состав для ограниченно смешивающихся жидкостей с верхней критической точкой.



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. с. 222).

### 3. Равновесие газ — газ

На возможность гетерогенного равновесия газ — газ указывал еще Ван-дер-Ваальс. Однако экспериментальное подтверждение эти предположения получили сравнительно недавно в работах И. Р. Кричевского, П. Е. Большакова и Д. С. Циклиса [Б87]. Ограниченная взаимная растворимость газов наблюдается при очень высоких давлениях, когда действие межмолекулярных сил становится столь значительным, что уже нельзя говорить об энергетической независимости

\* Взаимную растворимость двух жидкостей и ее зависимость от температуры впервые изучил Д. Н. Лбашев (1857 г.); он же предсказал существование критической точки и впоследствии исследовал зависимость теплоты растворения от природы жидкостей В Ф Алексеевым описаны рассмотренные системы, разработана экспериментальная методика их изучения и открыто существование критических точек растворения (1875—1886 г.).

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 изотермами на рис. 118. Из рисунка видно, что при данной температуре существует давление, ниже которого газы смешиваются безгранично (критические точки растворения  $K$ ). При более высоких давлениях наступает расслоение гомогенной 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, содержащую 57 мол. %  $\text{NH}_3$ , то до  $P = 2600$  (точка  $K$ ) она будет гомогенной; при дальнейшем повышении давления наступит расслоение и, например, при  $P = 5000$  смесь будет состоять из двух фаз, содержащих соответственно 18 (точка  $a$ ) и 84,5 (точка  $b$ ) %  $\text{NH}_3$ . Если состав подвергаемой изотермическому 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 меняется мало.

Все эти выводы указывают на аналогию между поведением газовых смесей при высоких давлениях и жидкого раствора с ограниченной взаимной растворимостью при низких температурах, т. е. раствора, обладающего верхней критической точкой. Каждую изотерму рис. 118 можно рассматривать как «прокинутую» изобару рис. 117. Это сходство не является чисто формальным вследствие очевидной аналогии в действии повышения давления и понижения температуры. Подобие 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. Для решения вопроса, существует ли давление, выше которого наступает расслоение, необходимо выяснить, может ли у смеси при высоких давлениях на кривой фугитивность — мольная доля появиться точка перегиба, имеющая горизонтальную касательную\*\*.

Дифференцируя (VII, 9) по мольной доле компонента при  $P, T = \text{const}$  и приравнявая производную нулю, получаем

$$RT \left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial N_i} \right)_{P, T} = \frac{RT}{N_i} + \int_0^P \left( \frac{\partial \bar{V}_i}{\partial N_i} \right)_{P, T} dP = 0 \quad (\text{X}, 20)$$

\* Косвенным подтверждением этого могут служить большие плотности сильно сжатых газов. Так, при  $t = 65$  и  $P = 15\,000$  плотность газообразного водорода почти вдвое превышает нормальную плотность жидкого водорода.

\*\* Опуская 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. 60 (с. 199) и уравнения (VII, 10) и (VII, 11)].

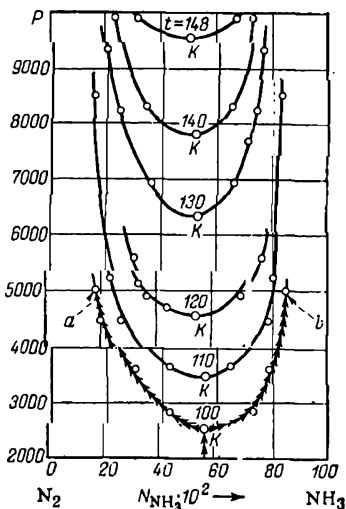


Рис. 118. Ограниченная взаимная растворимость газов.

Изотермы равновесия газ — газ в системе азот — аммиак.



Из этого уравнения следует, что  $(\partial \ln f_i / \partial N_i)_{P, T} = 0$ , лишь когда

$$(\partial \bar{V}_i / \partial N_i)_{P, T} < 0 \quad (\text{X. 21})$$

Уравнение (X, 21) — необходимое и достаточное условие расслоения смеси. Таким образом, в соответствии с принципом Ле-Шателье распад на две газоподобные фазы возможен только у тех смесей, которые образуются из чистых веществ с увеличением объема

Из (X, 20) следует, что расслоение не может наступить ни при  $N_i \rightarrow 0$ , ни при  $N_i \rightarrow 1$ , так как в первом случае  $RT/N_i$  стремится к бесконечности, в то время как производная  $(\partial \bar{V}_i / \partial N_i)_P$  сохраняет постоянное значение (см. рис. 77А, с. 248); во втором случае, хотя  $RT/N_i$  минимально,  $(\partial \bar{V}_i / \partial N_i)_{P, T}$  тоже стремится к нулю. Поэтому расслоение вероятнее всего в «средних» областях концентраций.

К сожалению, произвести расчет по (X, 20) для определения давления, при котором наступит расслоение, затруднительно из-за отсутствия числовых данных о 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 об. %  $\text{NH}_3$  и имеющая температуру  $130^\circ\text{C}$ , начнет распадаться на две фазы. Принять, что во всем интервале давлений от  $P = 0$  до  $P_{\text{кр}}$  значение  $(\partial \bar{V}_2 / \partial N_2)_{P, T} = -10$ . Проверить правдоподобность этого допущения на основании экспериментальных данных, приведенных на рис. 118.

**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. 118  $P = 6300$ .

#### § 4. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ГАЗ ДЛЯ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ

Рассматриваемая система является одновариантной. При наличии обеих жидкостей состав и давление пара определяются только температурой и не зависят от соотношения между компонентами, причем

$$P = P_1^\circ + P_2^\circ \quad (\text{X. 22})$$

(изотерма  $a'b'$  на рис. 119).

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. 119, и, во-вторых, не должна доходить до осей чистых компонентов (см. рис. 115А). 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

$$N_1^r = P_1^\circ / (P_1^\circ + P_2^\circ) \quad \text{и} \quad N_2^r = P_2^\circ / (P_1^\circ + P_2^\circ) \quad (\text{X. 23})$$

Так, для системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_6$  при  $t = 100$

$$N_{\text{C}_6\text{H}_6}^r = 1350 : (760 + 1350) = 0,64$$

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 рт. ст. начнется кипение.

Если исходная смесь имеет тот же состав, что и образующийся пар (например, точка  $L$ ), то после изобарного испарения всей смеси ( $f_{\text{усл}} = 2 - 3 + 1 = 0$ ) давление начнет понижаться ( $f_{\text{усл}} = = 2 - 1 + 1 = 2$ ), т. е. пар будет перегреваться. При изотермическом сжатии пара рассмотренные явления будут происходить в обратной последовательности. Если состав исходной смеси отличается от состава пара, процессы испарения (и конденсации) будут протекать иначе: после испарения обоих компонентов (в рассматриваемом примере в отношении 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 ( $f_{\text{усл}} = 2 - 2 + 1 = 1$ ). 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 системе будет равно соответственно  $760:0,8 = = 950$  мм рт. ст. (точка  $l_1$ ) и  $760/0,6 = 1265$  мм рт. ст. (точка  $l_2$ ); при  $N_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0,7$  и  $0,85$  давление в системе будет равно соответственно  $1350:0,7 = 1930$  мм рт. ст. (точка  $l_3$ ) и  $1350:0,85 = = 1590$  мм рт. ст. (точка  $l_4$ ). Следовательно, кривые  $al$  и  $bl$  являются геометрическим местом точек росы, а линия  $a'l'b'$  — линией начала конденсации.

Таким образом, выше  $a'b'$  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.

Следует указать, что если сжатая смесь, содержащая 40%  $\text{C}_6\text{H}_6$ , окажется под давлением 2110 мм рт. ст., то после испарения из нее всего бензола (вместе с водой в отношении 0,64: 0,36)

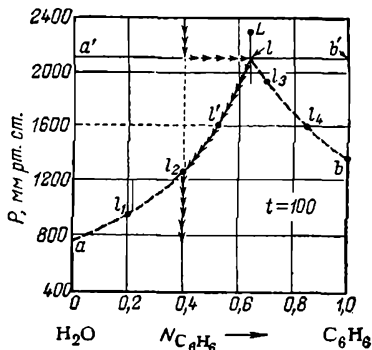


Рис. 119. Диаграмма давление — состав для двух несмешивающихся жидкостей.

начнет испаряться вода. Разбавление паровой фазы водяными парами приведет к изменению ее состава (вдоль кривой  $la$ ). При давлении 1265 мм рт. ст. жидкая фаза исчезнет; поэтому при  $P < 1265$  мм рт. ст. точки системы совпадают с фазовыми точками. Если бы давление было снижено, например, только до  $P = 1600$  мм рт. ст., 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 рт. ст. началась бы конденсация бензола, т. е. паровая фаза обогащалась бы  $H_2O$  (перемещение вдоль кривой  $bl$ ); при достижении точки  $l$  оставшиеся пары конденсируются при неизменном составе жидкости.

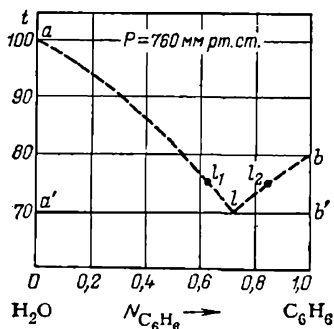


Рис. 120. Диаграмма температура — состав для двух несмешивающихся жидкостей.

С повышением температуры фигура  $albb'a'$  сдвинется вверх, причем смещение точки  $l$ , характеризующей состав нераздельно кипящей смеси, может быть найдено по первому закону М. С. Вревского (с. 288). 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. 120) 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  $P = 760$  мм рт. ст.  $t \approx 70$ , 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  $N_2^0 = P_2^0 / P$ . Подобным путем строят и кривую  $bl$  точек росы второго компонента. Так, при  $t = 75$   $P_{H_2O}^0 = 289$  мм рт. ст. и  $P_{C_6H_6}^0 = 760 - 289 = 471$  мм рт. ст., т. е.  $N_{C_6H_6}^0 = 471 : 760 = 0,62$  (точка  $l_1$ ); аналогично  $P_{C_6H_6}^0 = 648$  и  $P_{H_2O}^0 = 760 - 648 = 112$  мм рт. ст., т. е.  $N_{C_6H_6}^0 = 648 : 760 = 0,85$  (точка  $l_2$ ). Полученная диаграмма является как бы перевернутым изображением рис. 119.

Следует обратить внимание на очевидное сходство рассмотренной диаграммы с диаграммой плавкости бинарных неизоморфных систем (см. рис. 81, с. 256).

## РАВНОВЕСИЕ В ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

## § 1. ИЗОБРАЖЕНИЕ СОСТАВА

## 1. Трехкомпонентные системы

## Треугольник состава

Состав изображается с помощью точек, расположенных на плоскости равностороннего треугольника; его вершины отвечают индивидуальным веществам, точки, находящиеся на сторонах, — соответствующим двухкомпонентным системам, а точки внутри треугольника — тройным смесям (рис. 121). Так как состав обычно выражается в долях или процентах (всесовых или мольных), то стороны треугольника делятся на 100 (или на 10) частей и через точки деления проводятся прямые, 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 из любой точки внутри равностороннего

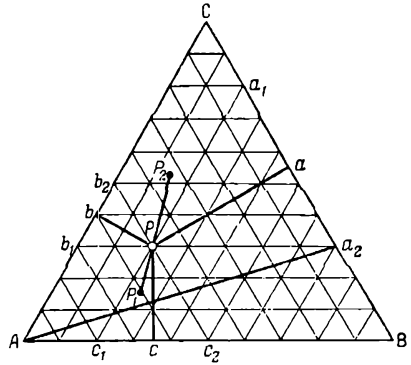


Рис. 121. Изображение состава трехкомпонентных систем (треугольник состава).

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  $P$ , выразится соответственно отрезками  $Pa$ ,  $Pb$  и  $Pc$ , по второму методу — отрезками  $Pa_1 = Pa_2 = Bc_2$ ,  $Pb_1 = Pb_2 = Ac_1$  и  $Pc_1 = Pc_2 = c_1c_2$ . Следовательно, система  $P$  содержит 50% А, 20% В и 30% С.

Оба метода приводят, разумеется, к одинаковому результату, так как стороны и высоты равностороннего треугольника пропорциональны друг другу.

Очевидно, что:

1) с уменьшением концентрации данного компонента точка, характеризующая состав смеси, перемещается в сторону, противоположную отвечающей ему вершине (так, сдвиг вдоль  $Aa_2$  по направлению к  $a_2$  означает уменьшение содержания А);

2) прямая, параллельная стороне, противоположащей данной вершине, является линией постоянного содержания компонента, которому эта вершина отвечает (например, любая точка на линии  $b_2Pc_2$  отвечает 50% А);

3) прямая, проходящая через вершину треугольника, отвечающую данному компоненту, является линией, соответствующей постоянному соотношению между двумя остальными компонентами\* (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 так, что соотношение между количествами двух составляющих систем определяется правилом рычага; например, если система  $P$  может быть разложена на системы  $P_1$  и  $P_2$  или же получена из них, то точка  $P$  должна лежать на прямой  $P_1P_2$ , причем

$$\frac{\text{количество } P_1}{\text{количество } P_2} = \frac{PP_2}{PP_1}$$

5) 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 (1 000) граммов или молей вещества А, или же в %). Линия постоянного соотношения между В и С будет прямой, проходящей через начало координат.

Этот способ изображения (*метод Шрейнемакерса*) особенно удобен для изображения систем, представляющих разбавленные растворы. Он широко применяется при изучении водных растворов солей с общим ионом (А —  $H_2O$ ; 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, соот-

---

\* Это положение следует из пропорциональности перпендикуляров, опущенных из любой точки прямой на соответственные стороны.

ветствующие чистым В и С, лежат (по горизонтали и вертикали) в бесконечности. Поэтому приводимые ниже пропорции, иллюстрирующие применение правила рычага, относятся только к тем чертежам, на которых изображен треугольник состава.

## 2. Четырехкомпонентные системы

Для выражения состава систем, состоящих из трех одноионных солей (например, одноанионных солей  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{MgCl}_2$ ) и воды, применяют правильный тетраэдр (рис. 122), длина ребра которого принята за 100%, а вершины отвечают чистым веществам ( $A - \text{H}_2\text{O}$ ). Его ребра изображают соответствующие двойные системы, грани — тройные. Плоскости, параллельные граням, соответствуют системам, содержащим постоянный процент того вещества, которое противоположит этой грани. Так, плоскость  $bcd$  отвечает примерно 40% А,  $b'c'd'$  — 30% В. Линии пересечений двух подобных плоскостей отвечают системам с постоянным содержанием двух веществ. Так, линия  $kl$  соответствует 40% А и 30% В. Для отыскания точки, отвечающей системе заданного состава, достаточно по ребру  $AB$  по направлению от А к В отложить содержание В (в %), затем из полученной точки вниз в плоскости  $ABD$  параллельно  $AD$  отложить отрезок, равный содержанию С, а из конца последнего отрезка внутрь тетраэдра по направлению к точке С и параллельно  $BDC$  — отрезок, равный содержанию D (порядок откладывания отрезков может быть любым).

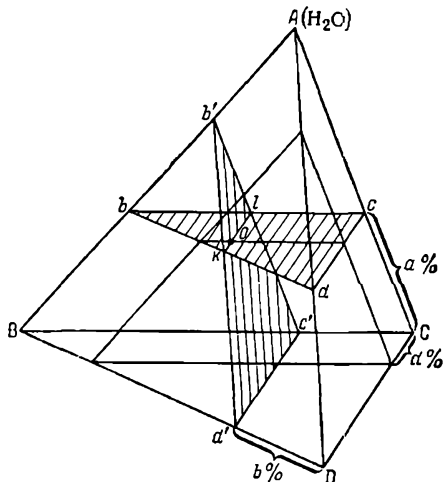


Рис. 122. Изображение состава четырехкомпонентных систем (три одноионные соли и вода).

Если в воде растворены разноионные соли ( $\text{BM} + \text{CN} \rightleftharpoons \text{BN} + \text{CM}$  — взаимные пары), то для выражения состава строят четырехгранную пирамиду, основанием которой является квадрат, а гранями — равносторонние треугольники (рис. 123). 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. В силу взаимодействия [в (V, 48)  $q = 1$ ] состав солевой массы в таких системах может быть выражен

тремя солями. Количество солей выражают в эквивалентах, относя их к постоянному количеству воды (например, к 1000 моль). Для отыскания точки, отвечающей системе заданного состава, поступают так же, как и в случае одноионных солей. На рис. 123 отрезки  $a$ ,  $b$  и  $c$  выражают соответственно число грамм-эквивалентов солей  $CM$ ,  $BM$  и  $VN$  в постоянном количестве воды. Они проведены параллельно соответствующим ребрам пирамиды, причем отрезок  $c$  направлен внутрь ее.

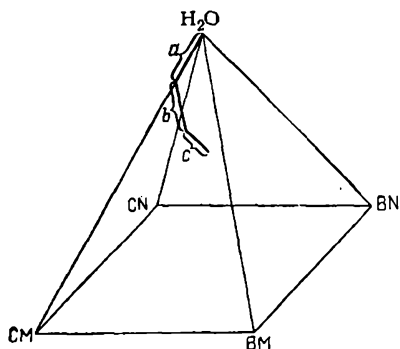


Рис. 123. Изображение состава четырехкомпонентных систем (взаимные пары солей).

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

### 1. Системы из веществ, не образующих соединений

Диаграмма плавкости (*политерма растворимости*) изображается в виде прямой трехгранной призмы, основанием которой служит треугольник состава, а по высоте отложена температура (рис. 124). Точки  $a$ ,  $b$  и  $c$  представляют температуры плавления чистых веществ — соответственно  $A$ ,  $B$  и  $C^*$ . На боковых гранях призмы нанесены кривые  $aE_1b$ ,  $cE_2b$  и  $cE_3a$  кристаллизации двойных систем. Так как прибавление третьего компонента понижает температуру плавления смеси двух других, то, например, введение в эвтектическую смесь  $A + B$  (точка  $E_1$ ) вещества  $C$  вызовет понижение температуры кристаллизации — получится идущая книзу и внутрь призмы кривая  $E_1E$  равновесия «тройной раствор — твердые  $A + B$ ». Аналогично образуются кривые  $E_2E$  и  $E_3E$  (их иначе называют пограничными). Все они сходятся в точке  $E$  (тройная эвтектика), в которой раствор насыщен всеми компонентами; это — наиболее легкоплавкая смесь.

Кривые кристаллизации бинарных систем для поверхности насыщения (*поверхность ликвидуса*) на поля кристаллизации  $A$ ,  $B$  и  $C$  (соответственно  $aE_1EE_3$ ,  $bE_1EE_2$  и  $cE_2EE_3$ ), над которыми нахо-

\* По-прежнему 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.

дится 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

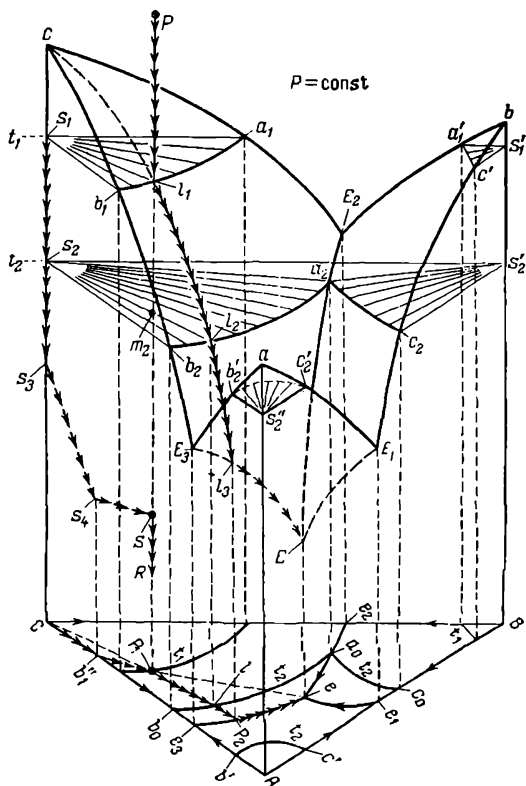


Рис. 124. Политерма растворимости смеси трех веществ, не образующих соединений (схема).

точки  $E$  система при любом соотношении между  $A$ ,  $B$  и  $C$  будет твердой.

Поля кристаллизации спроецированы на основание призмы. Стрелками указан путь охлаждения. Чтобы фиксировать и изменение температуры, на основание проецируют проведенные на различных высотах линии пересечения изотермических плоскостей с полями кристаллизации. Во избежание загромождения чертежа изотермические разрезы нанесены только при двух температурах:

$$t_1 [(t_{пл})_A < t_1 > t_{E_1}] \text{ и } t_2 [(t_{пл})_A > t_2 < t_{E_2}]$$



В сечении  $t_2$  вся область треугольника состоит из пяти полей: поля  $s_2a_2l_2b_2$  равновесия кристаллов С (точка  $s_2$ ) с растворами, насыщенными С (кривая  $b_2l_2a_2$  и ее проекция  $b_0l_0a_0$ ); поля  $a_2s_2c_2$  равновесия кристаллов В (точка  $s_2'$ ) с растворами, насыщенными В (кривая  $a_2c_2$  и ее проекция  $a_0c_0$ ); поля  $b_2c_2s_2$  равновесия кристаллов А (точка  $s_2''$ ) с растворами, насыщенными А (кривая  $b_2c_2$  и ее проекция  $b_0c_0$ ); поля  $s_2s_2'a_2$  равновесия смеси кристаллов С и В (линия  $s_2s_2'$ ) с насыщенными В и С растворами состава  $a_2$  (в проекции  $a_0$ ) и поля насыщенных растворов (между линиями  $b_2c_2$  и  $b_2a_2c_2$ , а в проекции — в контуре  $b'b_0a_0c_0c'$ ).

Рассмотрим процесс охлаждения какого-либо ненасыщенного раствора, например  $P$ . Система трехвариантна ( $f_{усл} = 3 - 1 + 1 = 3$ ), в соответствии с чем фигуративная точка лежит в объеме (можно менять температуру и концентрацию двух веществ \*). В условиях, которым отвечает точка  $l_1(P_1)$ \*\*, начнется кристаллизация С и система станет двухвариантной. В связи с выпадением С концентрация А и В в жидкой фазе будет увеличиваться, а температура кристаллизации понижаться; следовательно, фигуративная точка начнет перемещаться от  $l_1$  по плоскости  $cE_2EE_3$  вниз. Траектория ее перемещения в соответствии с неизменным отношением А к В в жидкой фазе будет лежать на продолжении прямой  $cl_1(CP_1)$ , т. е. кристаллизация С будет продолжаться в условиях, которым отвечает путь кристаллизации  $l_1l_2l_3(P_1lP_2)$ . В процессе кристаллизации изменение состояния твердой фазы будет характеризоваться точками, расположенными на вертикали  $s_1s_2s_3$ . Соотношение между фазами определяется по правилу рычага. Так, при  $t_2$  (точка системы  $m_2$ )

$$\frac{\text{количество закристаллизовавшегося С}}{\text{количество оставшегося раствора } l_2} = \frac{m_2l_2}{m_2s_2} = \frac{P_1l}{CP_1}$$

В условиях, которым отвечает точка  $l_3(P_2)$ \*\*\*, раствор станет насыщенным и в отношении А, т. е. при продолжающейся кристаллизации С начнется осаждение А. В процессе совместной кристаллизации С и А изменение состава кристаллической массы отвечает линии  $s_3s_4(cb''_1)$ , а состав жидкой фазы — линии  $l_3E(P_2e)$ . На этой стадии охлаждения система одновариантна: каждой температуре отвечает единственный состав жидкой фазы, в соответствии с чем фигуративная точка и окажется на кривой. Когда составу жидкой фазы будет отвечать точка  $E$ , раствор окажется насыщенным всеми компонентами и оставшаяся жидкая масса отвердеет без изменения состава; система становится безвариантной, т. е. характеризуется единственными значениями температуры и concentra-

\* Концентрация третьего вещества не является независимой переменной.

\*\* Здесь и в дальнейшем в скобках указаны соответствующие обозначения в проекции на основание призмы (или пирамиды).

\*\*\* Очевидно, что  $Cs_3 = P_2l_3$ .

ции компонентов. На последней стадии отвердевания фигуративная точка кристаллической массы будет перемещаться из точки  $s_4$ , лежащей на грани призмы, в точку  $S(P_1)$ , расположенную внутри нее\*. В точке  $S$  система окажется полностью отвердевшей, т. е. одновариантной. Ее фигуративная точка ( $S$ ) окажется вновь на вертикали, отвечающей исходному составу. Поэтому дальнейший отвод тепла не может вызвать изменения фазового состава; он приведет лишь к понижению температуры (линия  $SR$ ).

Температуры отвердевания последовательно кристаллизующихся компонентов и соотношения между количествами фаз определяются составом первоначально взятой смеси. Если бы состав 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 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 температур и теплоты плавления компонентов с помощью уравнения (IX, 3)

$$\left. \begin{aligned} \lg(N_1)_T &= \frac{(\Delta H_{пл})_1}{4,576} \left[ \frac{1}{(T_{пл})_1} - \frac{1}{T} \right] \\ \lg(N_2)_T &= \frac{(\Delta H_{пл})_2}{4,576} \left[ \frac{1}{(T_{пл})_2} - \frac{1}{T} \right] \\ \lg(N_3)_T &= \frac{(\Delta H_{пл})_3}{4,576} \left[ \frac{1}{(T_{пл})_3} - \frac{1}{T} \right] \end{aligned} \right\} \quad (XI, 1)$$

Величину  $T$  (в частности,  $T_{звт}$ ) 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 политерма, а изотермические сечения (см. с. 322 сл.).

## 2. Системы из веществ, образующих соединения

Если вещества образуют соединения (в случае водных растворов — гидраты, двойные соли и т. д.), то на диаграмме и на ее горизонтальной проекции появятся новые поля кристаллизации, число которых будет равно числу новых твердых фаз.

\* Очевидно, что  $b''_1 s_4 = P_1 S = eE$ , т. е. прямая параллельна основанию призмы (изотерма).

Так, если два из трех компонентов образуют одно соединение (например, когда соли В и С образуют в воде — компоненте А — двойную соль D), то диаграмма будет иметь вид, изображенный на рис. 125 А (двойная соль устойчива в широком интервале температур — от криогидратной до температур совместного плавления с безводными солями), 125 В (двойная соль устойчива до некоторой температуры  $t$ ) или 125 В (двойная соль устойчива 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 ее составу, при

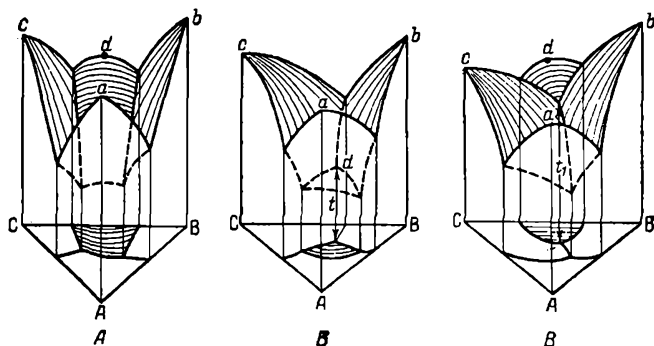


Рис. 125. Варианты политермы растворимости смеси трех компонентов, образующих двойную соль.

всех условиях попадает в поле кристаллизации двойной соли, во втором и третьем случаях это происходит соответственно при низких и высоких температурах; выше  $t$  во втором случае и ниже  $t_1$  в третьем изотермическое испарение вызовет кристаллизацию чистого компонента (см. ниже).

### 3. Изотермы водных растворов двух одноионных солей

Вещества не взаимодействуют

На рис. 126 А и Б на примере системы  $H_2O - NaCl - KCl$  изображены изотермические диаграммы растворимости солей (с общим ионом), не вступающих в соединение ни друг с другом, ни с водой. Этот график совпадает с чертежом, полученным при проведении через призму рис. 124 изотермического сечения при условии, что С и В — соли, А — вода и изотерма лежит ниже температуры эвтектики соль — соль, но выше температуры замерзания 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. 124 при  $t_2$ .

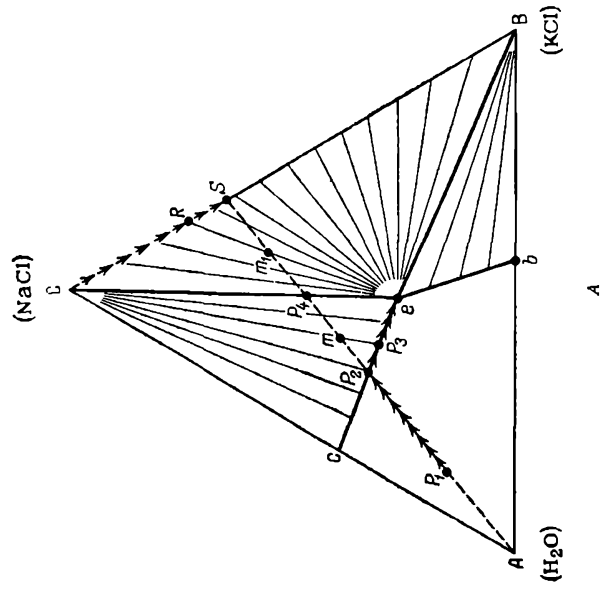
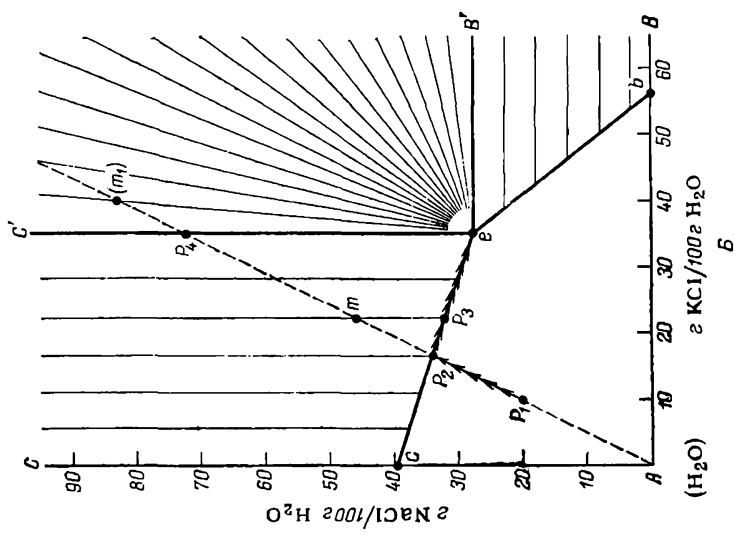


Рис. 126. Изотерма растворимости в воде двух одноионных не взаимодействующих солей в координатах треугольника (А) и в прямоугольных координатах (Б). Система  $H_2O-NaCl-KCl$ ,  $t=100$ . (См. пример 1.)

Точки  $b$  и  $c$  выражают растворимость солей в воде. Кривые растворимости  $be$  и  $ce$  показывают изменения концентрации растворов, насыщенных соответственно 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. Если бы соли взаимно не влияли на растворимость, то линии  $ce$  и  $be$  были бы параллельны соответствующим сторонам концентрационного треугольника. Случай увеличения растворимости встречается сравнительно редко; он может быть обусловлен, например, образованием комплексного иона. Точка  $e$  [ $a_2(a_0)$  на рис. 124] характеризует состав раствора, насыщенного при данной температуре обеими солями. По предложению Н. С. Курнакова и С. Ф. Жемчужнова (1919 г.) она названа *эвтонической* \* *точкой*. Происхождение этого термина объясняется тем, что в этой точке давление пара над системой минимально, так как суммарная концентрация растворенных веществ в ней наибольшая.

Независимо от исходного состава конечным пунктом кристаллизации будет точка  $e$ . Ее сходство с эвтектической точкой заключается и в том, что в ней  $f = 3 - 4 + 2 = 1$  и при  $t = \text{const}$   $f_{\text{усл}} = 0$ . Любая точка в контуре  $Aceb$  отвечает ненасыщенным растворам; поля  $beB$  и  $cSe$  на рис. 126 А и соответственно поля, расположенные правее кривой  $eb$  и выше кривой  $ce$  и ограниченные соответствующими параллельными прямыми  $bB$  и  $eB'$ ,  $cC$  и  $eC'$  на рис. 126 Б, — смеси соответствующей соли и насыщенного ею раствора; наконец, область  $SeB$  (рис. 126 А) и соответственно  $C'eB'$  (рис. 126 Б) отвечает смеси растворов, насыщенных обеими солями с различным избытком их в твердой фазе.

Тонкими прямыми на этих и последующих чертежах изображены соединительные линии. Они 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. 126 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.

Рассмотрим изотермическое испарение ненасыщенного раствора (например, смеси  $P_1$ ).

Так как до насыщения раствора кристаллизация не наступает, то соотношение между солями не изменяется. Поэтому первая стадия процесса изобразится прямой, являющейся продолжением линии  $AP_1$ . Когда раствор будет иметь состав  $P_2$ , он станет насыщенным и из него начнет выпадать С. В этот момент соотношение

\* От греч. *eutopik* — легко напряженный.

между количествами испарившейся воды и оставшегося раствора будет равно  $P_1P_2/AP_1$ .

При дальнейшем выпаривании состав системы будет характеризоваться точками, лежащими на продолжении луча испарения  $AP_2$ . Они уже будут отвечать гетерогенным системам — смесям твердой  $S$  и насыщенного ею раствора. В соответствии с тем, что кристаллизация  $S$  вызовет обогащение раствора солью  $B$ , фазовая точка раствора будет перемещаться из  $P_2$  в  $e$ , а точки системы — из  $P_2$  в  $P_4$ . 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 точка системы достигнет  $P_4$ , а фазовая точка — эвтонической точки  $e$ , раствор станет насыщенным и солью  $B$ . После этого начнется одновременное осаждение обеих солей. Они будут кристаллизоваться в том же соотношении, в котором находятся в оставшемся растворе. (В этот момент количество раствора по отношению к количеству выпавшего  $S$  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 в тот момент, когда состав солевой смеси будет характеризоваться точкой  $R$ , т. е. соотношение между количеством выпавших солей станет равным  $RB/CR$ , то точка системы окажется в  $m_1$ , а доля твердой фазы выразится дробью  $m_1e/Re$ .

Соотношение между количеством трех фаз в точке  $m_1$  можно найти с помощью правила центра тяжести.

В точке  $S$  смесь будет полностью обезвожена; это видно по двум совпадающим признакам:

- 1) на стороне  $BC$  отсутствует компонент  $A(H_2O)$  и
- 2) плечо жидкой фазы на соединительной линии при достижении пункта  $S$  обращается в нуль.

Легко проследить также испарение раствора, богатого  $B$ .

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.

**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  $NaCl$  + 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. 126)

Исходный раствор содержит

$$\frac{10}{10 + 20 + 100} \cdot 100 = 7,7\% KCl, 15,4\% NaCl \text{ и } 76,9\% H_2O$$

т. е. его состояние изобразится точкой  $P_1$ .

1. а) Чтобы найти количество испарившейся воды (до начала кристаллизации), соединим точку  $P_1$  с  $A$  и продолжим эту линию до пересечения с линией  $ce$ . По рис. 126 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

$$\frac{[NaCl], \% \text{ в } P_2}{[H_2O], \% \text{ в } P_2} = \frac{34}{49} = \frac{20}{x} \quad \text{или}$$

$$\frac{[KCl], \% \text{ в } P_2}{[H_2O], \% \text{ в } P_2} = \frac{17}{49} = \frac{10}{x}$$

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)  $100 - 28,8 = 71,2$  кг  $H_2O$ .

б) По рис. 126 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

$$\frac{[KCl], \% \text{ в } e}{[H_2O], \% \text{ в } e} = \frac{35}{38} = \frac{10}{x}$$

откуда количество воды в эвтонической точке  $x = 10,8$ , т. е. в процессе кристаллизации  $NaCl$  испарится  $28,8 - 10,8 = 18,0$  кг  $H_2O$ .

Количество невыпавшего  $NaCl$  определится из пропорции

$$\frac{[KCl], \% \text{ в } e}{[NaCl], \% \text{ в } e} = \frac{35}{27} = \frac{10}{x}$$

т. е.  $x = 7,7$  кг  $NaCl$ ; в осадок перейдет  $20 - 7,7 = 12,3$  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  $7,7 - 3,5 = 4,2$  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  $10 - 4,6 = 5,4$  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

$$\frac{\kappa}{\text{ж}} = \frac{16,5 + 5,4}{5 + 3,5 + 4,6} = \frac{1,67}{1} = \frac{em_1}{m_1R}$$

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, 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

$$\frac{[NaCl], \%}{[KCl], \%} = \frac{13,5}{19} = \frac{20}{x}$$

количество KCl в конечном растворе ( $x$ ) будет равно 28 кг, т. е. надо прибавить к исходному раствору  $28 - 10 = 18$  кг KCl.

### Одна из солей образует кристаллогидрат

1. Если кристаллогидрат (обозначим его  $H$ ) устойчив, то изотерма растворимости примет вид, изображенный на рис. 127.

Эту диаграмму можно рассматривать как диаграмму простейшего типа (рис. 126  $A$ ), в которой треугольник  $ACB$  заменен треугольником  $АНВ$  и дополнен полем  $НСВ$  равновесия твердых безводных солей и кристаллогидрата. Диаграмма в прямоугольных координатах (рис. 127  $B$ ) отличается от рис. 126  $B$  тем, что точка  $H$  будет находиться не в бесконечности, а в точке, отвечающей концентрации  $C$  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  $H$  ( $H'HeB'$ ).

Испарение раствора  $P_1$  вплоть до точки  $S$  будет протекать аналогично испарению раствора солей, не вступающих во взаимодействие с водой (см. рис. 126), с той лишь разницей, что будет выпадать не  $C$ , а  $H$ , 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  $H$ , и, например, в момент достижения точки  $m_2$  (рис. 127  $A$ ) твердая масса будет состоять из  $B$  и  $C$  (в соотношении  $cR_1/R_1B$ ), и  $H$ , причем доля последнего в общей массе составит  $m_2R_1/HR_1$ . В момент полного обезвоживания состав изобразится точкой  $S_1$  и сухой остаток будет состоять из  $B$  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, обезвоживая его, то диаграмма примет вид, изображенный на рис. 128. Здесь  $d$  — точка перехода, отвечающая равновесию раствора  $C$  и  $H$ , а область  $HCd$  — смеси кристаллов  $H$  и  $C$  с раствором  $d$ , насыщенным ими.



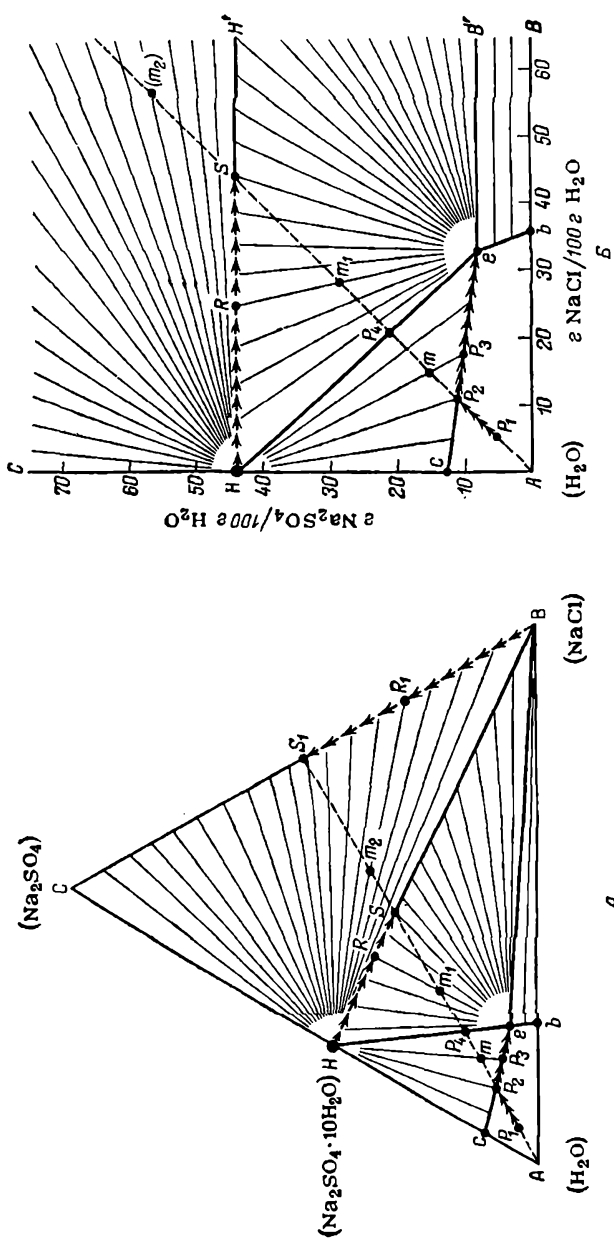


Рис. 127. Изотерма растворимости в воде двух одноионных солей, одна из которых образует устойчивый кристаллогидрат.

Система  $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaCl}$ .  $t = 15$ . (См. пример 2.)

При выпаривании раствора, для которого прямая испарения лежит в секторе  $Ad - Ab$ ; процесс будет совпадать с рассмотренным на рис. 126. Если же состав исходного раствора выражается точкой, лежащей в секторе  $Ac - Ad$  (например,  $P_1$ ), то, когда раствор станет насыщенным (в  $P_2$ ), начнется кристаллизация Н. Она закончится в  $P_3$ , когда соотношение между количеством выпавшего гидрата и оставшимся раствором будет равно  $P_3d/HP_3$ . Далее начнется кристаллизация С и обезвоживание ранее выпавшего Н. В момент прохождения прямой испарения через точку системы

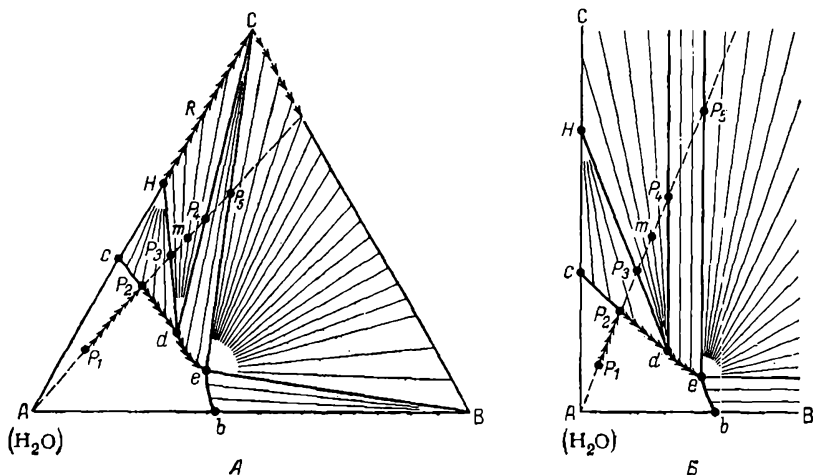


Рис. 128. Изотерма растворимости в воде двух одноионных солей, одна из которых образует неустойчивый кристаллогидрат (схема).

$m$  состав солевой массы изобразится точкой  $R$  (в ней будет примерно одинаковое количество Н и С). После полного обезвоживания гидрата (в  $P_4$ ) система из безвариантной превратится в одновариантную. Это означает, что пока в равновесии будут находиться все три фазы (раствор, соль С и кристаллогидрат), состав раствора меняться не будет. Но после того, как весь Н перейдет в С, из раствора начнет осаждаться С. При непрерывающемся осаждении С (на пути  $P_4 - P_5$ ) изменение состава раствора будет описываться кривой  $de$ .

Дальнейшее течение процесса не будет отличаться от рассмотренного ранее (см., например, с. 325); из оставшегося раствора, составу которого отвечает точка  $e$ , будут выделяться одновременно С и В.

**Пример 2.** Растворимость  $\text{NaCl}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в  $\text{H}_2\text{O}$  при  $t = 15$  выражается данными, представленными на рис. 127.

Определить выход  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при изотермическом испарении раствора, содержащего 5 кг  $\text{NaCl}$ , 5 кг  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 90 кг  $\text{H}_2\text{O}$ , до начала выделения  $\text{NaCl}$  и составить материальный баланс системы.

*Решение.* В исходном растворе (точка  $P_1$ ) содержится 5%  $\text{NaCl}$ , 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 90%  $\text{H}_2\text{O}$ . В конечном растворе (эвтоническая точка  $e$ ) будет 6%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 23%  $\text{NaCl}$  и 71%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Обозначив через  $x$  количество  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , оставшегося в растворе, получим  $23 : 6 = 5 : x$ , откуда  $x = 1,3$  кг, т. е. на участке  $P_2 - e$  выпадает  $5 - 1,3 = 3,7$  кг  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , или 74% от первоначального количества.

Обозначив через  $y$  количество оставшейся в растворе воды, получим  $23 : 71 = 5 : y$ , откуда  $y = 15,5$  кг, т. е. на участке  $P_1 - P_2 - e$  будет удалено  $90 - 15,5 = 74,5$  кг  $\text{H}_2\text{O}$ ; часть воды испарится, а часть будет выведена в составе глауберовой соли. Обозначив эту часть через  $z$ , получим  $M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} / 10M_{\text{H}_2\text{O}} = 142 : 180 = 3,7 : z$ , откуда  $z = 4,7$  кг, т. е. испарится  $74,5 - 4,7 = 69,8$  кг  $\text{H}_2\text{O}$ .

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  $\text{H}_2\text{O}$ , 5 кг  $\text{NaCl}$  и 1,3 кг  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Очевидно, что  $8,4 : (15,5 + 5 + 1,3) = eP_4/HP_4$ .

### Двойные соли

Если В и С образуют двойную соль D, то вид диаграммы будет зависеть 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 случая 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 (см. рис. 126, с. 323) наличием дополнительного поля кристаллизации D.

Если D конгруентно растворима (рис. 129), т. е. растворяется в воде без разложения, то линия, соединяющая точку с вершиной A ( $\text{H}_2\text{O}$ ), пересекает кривую  $e_1e_2$  кристаллизации D. При испарении раствора, приготовленного из D или соответствующих количеств ее составных частей, будет кристаллизоваться D (в точке  $P'_2$ ).

Если же D является инконгруентно растворимой (рис. 130), т. е. при растворении будет разлагаться с выделением соответствующей простой соли, то линия, соединяющая точки D и A, пересекает лишь продолжение линии  $de$  кристаллизации D, т. е. кривую кристаллизации одной из простых солей. В этом случае при испарении раствора отвечающего составу D, из него будет осаждаться не D, а соответствующая простая соль (в точке  $P_2$ ).

Из рис. 129 и 130 видно, что о характере растворимости D можно судить по следующим признакам: если точка соприкосновения поля кристаллизации D с полем кристаллизации простой соли лежит в треугольнике составов, отвечающих D, то она будет устойчивой, точка — эвтонической, а растворимость — конгруентной (точка  $e_1$  в треугольнике  $ACD$  на рис. 129 A). Если же указанная точка не попадает в этот треугольник, то D будет неустойчивой, точка  $d$  — точкой перехода, а растворимость — инконгруентной (точка  $d$  вне треугольника  $ACD$  на рис. 130 A). 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. 129), аналогично тому, как рис. 87 (с. 264) является как бы сочетанием диаграмм, представленных на рис. 81 (с. 256). Поэтому испарение раствора совпадает с процессом, рассмотренным на с. 324, 325, с той только разницей, что при испарении исходного раствора  $P_1$  или  $P_1$  вместо простой соли (в данном случае  $C$ ) в осадок будет выпадать  $D$ . Если же растворить  $D$  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  $A$ ),

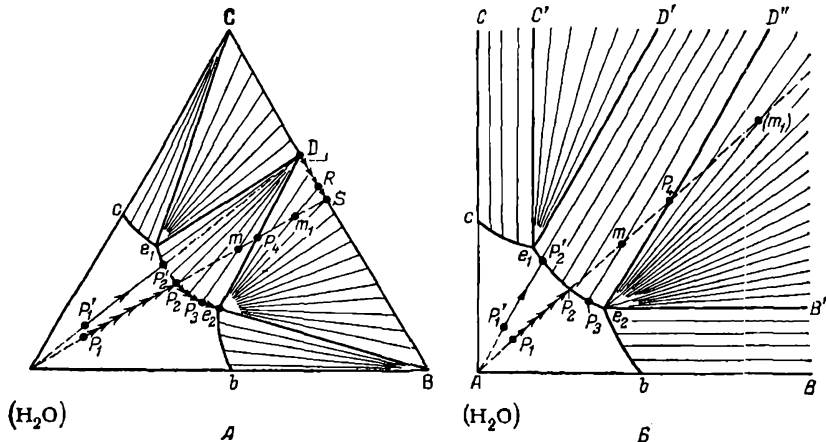


Рис. 129. Изотерма растворимости в воде двух одноионных солей, образующих устойчивую двойную соль (схема).

а затем подвергнуть его изотермическому испарению, то кристаллизация  $D$  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  $D$ , будет приготовляться из простых солей. Таким образом, в рассматриваемом случае составы твердой (точка  $D$ ) и жидкой фаз соответствуют друг другу.

Во втором случае (рис. 130) испарение исходного раствора  $P_1$  приводит после частичной кристаллизации  $C$  (вдоль кривой  $P_2d$ ) к осаждению в точке перехода  $d$  двойной соли. Но так как ее состав не соответствует составу жидкой фазы  $D$  (богаче  $C$ , чем раствор  $d$ ), на ее формирование пойдет не только раствор, но и ранее выпавшая  $C$  (см. также с. 265 сл. и рис. 88). Последняя будет растворяться так, что в каждый момент суммарный состав жидкой фазы, т. е. раствора  $d$  и частично растворившейся  $C$ , совпадает с составом  $D$ . Тожество составов отвечает правилу фаз, так как система будет безвариантной. Как только запас ранее выпавшей  $C$

иссякнет (это произойдет в точке  $P_6$ ), система станет одновариантной и дальнейшая кристаллизация D приведет к изменению состава раствора ( $d$ ), что вызовет перемещение фигуративной точки в эвтоническую точку  $e$ , которая является конгруентной. Следует

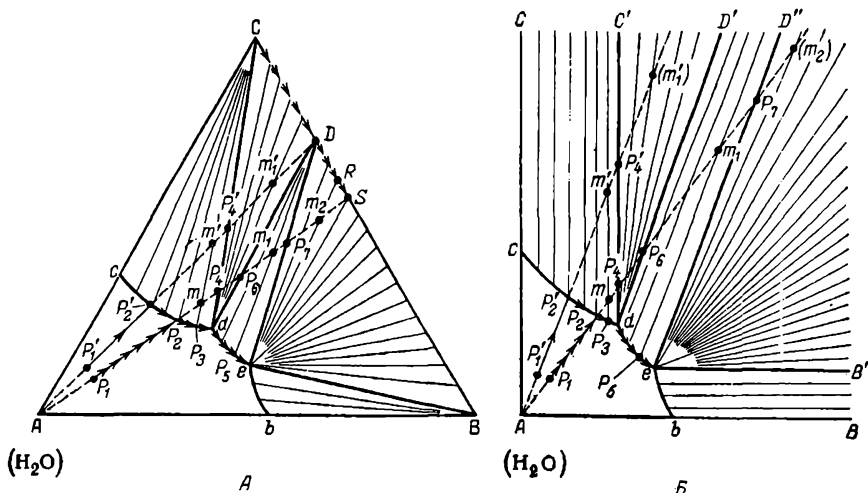


Рис. 130. Изотерма растворимости в воде двух одноионных солей, образующих неустойчивую двойную соль (схема).

иметь в виду, что если до того, как образуется раствор состава  $d$ , соли С выпадает 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 С израсходуется на пополнение состава жидкой фазы. Таким образом, этот случай аналогичен рассмотренному на с. 266 (см. рис. 88).

Во всех случаях наклон линий, ограничивающих поле кристаллизации безводной D в прямоугольных координатах ( $D'e_1$  и  $D''e_2$  на рис. 129 Б и  $D'd$  и  $D''e$  на рис. 130 Б), а также соответствующих соединительных линий определяется весовым соотношением солей, образующих D. Это соотношение проще всего найти из треугольной диаграммы по положению точки D.

На рис. 131 приведен пример системы, в которой одна из двойных солей ( $D_1$ ) является конгруентно растворимой, а другая ( $D_2$ ) инконгруентна ( $t = 40$ ); при  $t = 20$  обе соли становятся инконгруентно растворимыми.

2. Диаграмма системы, в которой при данной температуре существует двойная безводная соль, а одна из простых солей образует кристаллогидрат, представлена на рис. 132 (случай конгруентной растворимости). Анализ с помощью диаграммы процессов, происходящих в указанной системе, представляется читателю. Следует обратить внимание на то, что эту диаграмму, если мысленно раз-

бить ее на треугольники  $ADB$  и  $ACD$ , можно рассматривать как сочетание диаграмм, изображенных на рис. 126 (с. 323) и 127 (с. 328).

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

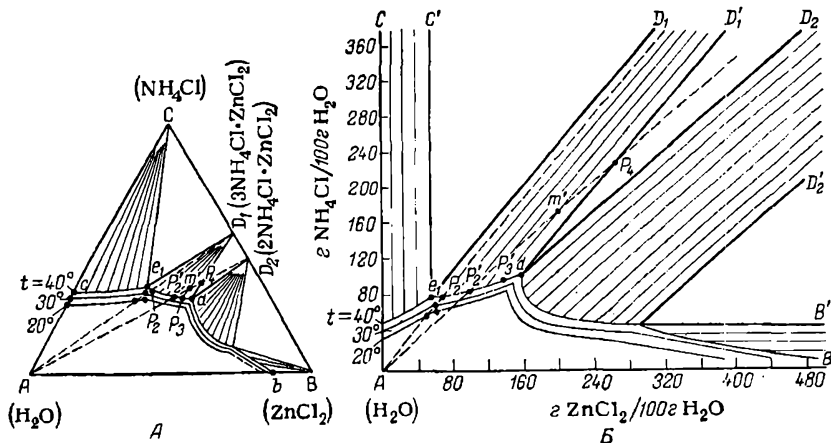


Рис. 131. Изотерма растворимости в воде двух одноионных солей, образующих две двойные соли. Инконгруэнтная ( $t=20$ ) и смешанная ( $t=30; 40$ ) растворимости.

Система  $H_2O-NH_4Cl-ZnCl_2$ .

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.

### 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. 133 и 134) выражают растворимость простых солей, а кривая  $fDg$  — растворимость двойной соли  $D$  (нижними индексами будем обозначать температуру). Наклон прямой  $AD_i$  выражает пропорцию (весовую или мольную) с которой простые соли входят в  $D$ .

При  $t_1$  кривая растворимости  $f_1D_1g_1$  двойной соли лежит в области пересыщенных растворов чистых солей. Это означает, что раствор  $D$  будет неустойчив по отношению к простым солям; при соприкосновении  $D$  с последними произойдет их кристаллизация и образуется устойчивый раствор состава  $e'_1$ . Поэтому, если проводить процесс выпаривания ненасыщенного раствора, будут выпадать только простые соли.

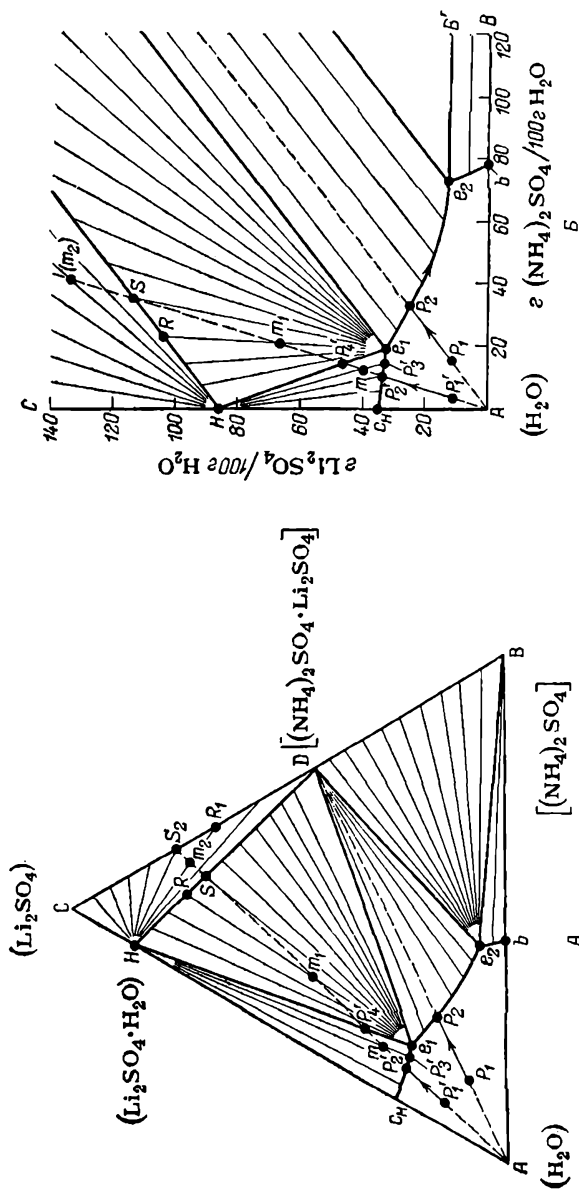


Рис. 132. Изотерма растворимости в воде двух одноионных солей, образующих двойную соль и кристаллогидрат.

Система  $\text{H}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{SO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $t=30$ .

С изменением температуры все три кривые начнут перемещаться. Пусть  $t_2$  — температура, при которой кривая растворимости D придет в соприкосновение с кривыми растворимости простых солей. Этой температуре отвечает точка превращения  $e'_2$ , в которой растворимость D в смеси простых солей будет одинаковой, т. е. раствор будет насыщен одновременно тремя солями, и поэтому процесс образования D из простых солей будет обратимым. Так как при  $t_2$  раствор, насыщенный относительно D, будет

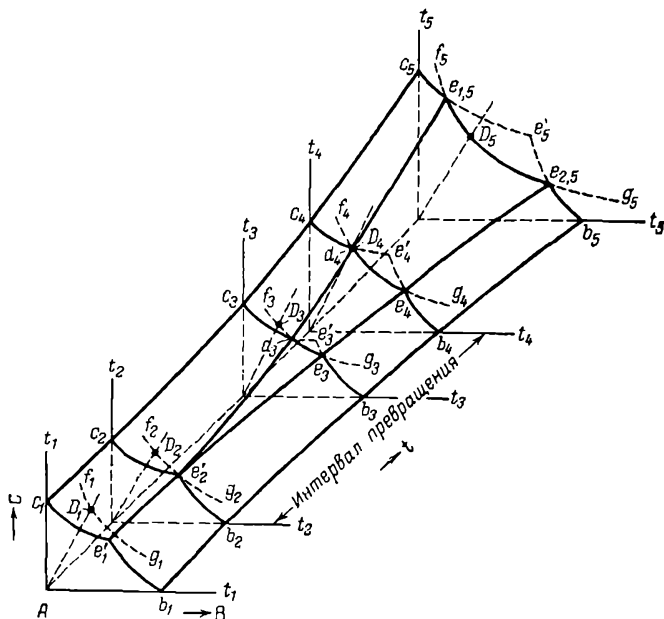


Рис. 133. Схема влияния температуры на характер растворимости двойной соли. (См. рис. 134).

пересыщен С (точка  $D_2$  лежит над кривой  $c_2e'_2$ , вследствие чего точки  $D_2$  и  $e'_2$  не совпадают), при соприкосновении D с водой избыток С будет осаждаться, а раствор — обогащаться В (перемещение из  $D_2$  в  $e'_2$ ). В момент, когда раствор достигнет состава  $e'_2$ , осаждение С закончится 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, чем точка  $e'_3$ ). Поэтому в указанном интервале составов она устойчива, однако растворяется инконгруентно (ср. с рис. 130, с. 332 и изотермой  $t = 20$  для соли  $D_1$  на рис. 131, с. 333).

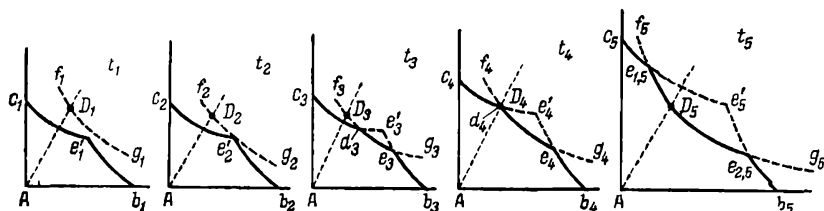


При  $t_4$  двойная соль начнет растворяться конгруэнтно (ср. с изотермой  $t = 30$  на рис. 131 для соли  $D_1$ ), а  $D$  будет выделяться из раствора  $e'_4$ , приведенного в соприкосновение с нею.

При  $t_5$  двойная соль  $D$  может существовать в твердом виде в соприкосновении с растворами, содержащими больше  $B$  и  $C$ , чем их содержится в ней самой (ср. с изотермой  $t = 40$  на рис. 131 для соли  $D_1$ ).

Температурный интервал конгруэнтной растворимости  $D$  (в данном случае  $t_2 - t_4$ ) называется *интервалом превращения*. Только вне его  $D$  растворяется без разложения. Следовательно, он является интервалом между той температурой, при которой  $D$  может 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 растворов, т. е. решать задачи, возникающие в связи с получе-



**Рис. 134.** Характер растворимости двойной соли при разных температурах.

Проекция изотерм политермы, изображенной на рис. 133, на плоскость состава.

нием, очисткой и переработкой солей. Пользоваться пространственными графиками [см., например, рис. 124 (с. 319 и 133)] неудобно, поэтому изотермические разрезы проецируются на плоскость состава, причем обычно пользуются прямоугольными координатами (см. рис. 134).

На рис. 135 приведен пример такой диаграммы, причем в верхней его части изображен в увеличенном масштабе и более детально фрагмент диаграммы, охватывающий область двояконасыщенных растворов.

Из этого графика видно следующее.

1) Поскольку растворимость  $KCl$  изменяется с изменением  $t$  значительно, чем растворимость  $NaCl$ , эвтоническая линия  $e_0 - e_{100}$  (нижними индексами отмечены значения  $t$  в  $^{\circ}C$ ) наклонена к оси  $KCl$ , таким образом, охлаждение двояконасыщенного раствора, изображающееся в начальной стадии горизонталью (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  $t$  увеличивается. Это положение справедливо, разумеется, только в отсутствие твердого NaCl; в противном случае увеличение насыщенности раствора будет компенсироваться растворимостью NaCl и результат будет зависеть от количества избыточного (твердого) NaCl.

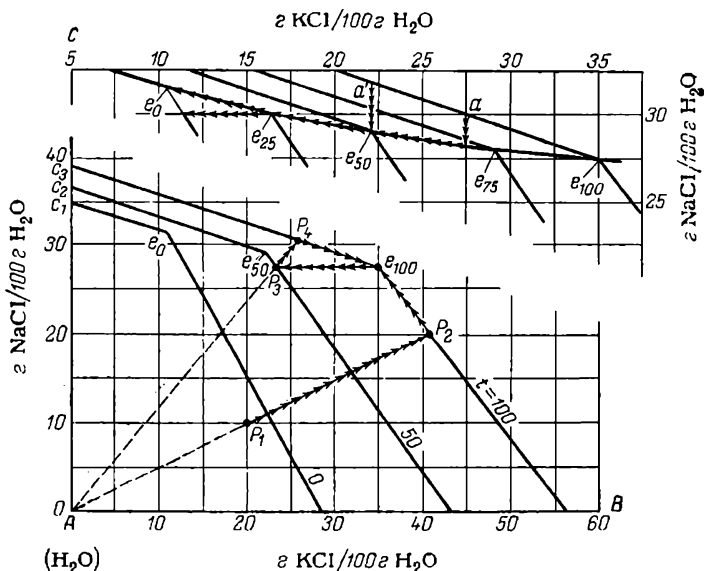


Рис. 135. Изотермы растворимости в системе  $H_2O-NaCl-KCl$ .  
(См. пример 3.)

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 вертикально. Дальнейшее течение процесса будет зависеть от того, меньше или больше растворимость NaCl при начальной температуре, чем его растворимость в двояконасыщенном растворе, имеющем конечную температуру. Покажем это для охлаждения от 100 до 0°C.

а) Первый случай рассмотрим на примере рассола  $a$ . 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  $t$  не достигнет того значения, при котором растворимость NaCl в двоя-

конасыщенном 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  $\text{NaCl}$  окажутся растворенными и раствор в отношении  $\text{NaCl}$  станет ненасыщенным.

Дальнейшее изменение состава раствора будет происходить по горизонтали  $e_{25} - b$  при продолжающемся выпадении  $\text{KCl}$ . 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  $\text{NaCl}$ . Дальнейшее же изменение состава раствора будет происходить по эвтонической кривой вплоть до  $e_0$ , так как содержание  $\text{NaCl}$  в  $e_0$  меньше, чем в  $a'$ , и поэтому выпавшего на пути  $a' - e_{50}$  хлористого натрия окажется больше, чем может раствориться при перемещении вдоль эвтонической кривой. Следовательно, в точке  $e_0$  в равновесии с раствором будет находиться не только  $\text{KCl}$ , но и избыток  $\text{NaCl}$ .

Анализ охлаждения раствора, насыщенного  $\text{KCl}$ , предоставлется 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  $\text{KCl}$ . Продолжим изотермический подвод теплоты до начала выпадения  $\text{NaCl}$  (точка  $e_{100}$ ). Затем охладим раствор до  $50^\circ\text{C}$  (точка  $P_3$ ), после чего отделим выпавший  $\text{KCl}$ , а раствор вновь нагреем до  $100^\circ\text{C}$  \*. В точке  $P_4$  начнется кристаллизация  $\text{NaCl}$ , которая будет продолжаться до точки  $e_{100}$ . Оставшийся рассол можно присоединить к исходному рассолу и цикл  $P_3 - P_4 - e_{100}$  повторить.

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  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$  в воде при  $0-100^\circ\text{C}$  выражается данными, представленными на рис. 135. 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  $(10 \cdot 10) : (100 + 10 + 20) = 0,77$  кг  $\text{NaCl}$ ;  $(10 \cdot 20) : 130 = 1,54$  кг  $\text{KCl}$  и 7,69 кг  $\text{H}_2\text{O}$ . В точке  $P_2$  на 41 г  $\text{KCl}$  (20,5 г  $\text{NaCl}$ ) приходится 100 г воды. Следовательно, на 0,77 кг  $\text{NaCl}$  (1,54 кг  $\text{KCl}$ ) будет приходиться  $(100 \cdot 0,77) : 20,5 = (100 \cdot 1,54) : 41 = 3,76$  кг  $\text{H}_2\text{O}$ , т. е. на пути  $P_1 - P_2$  выпарится  $7,69 - 3,76 = 3,93$  кг воды. Система в  $P_2$  будет состоять из 0,77 кг  $\text{NaCl}$ , 1,54 кг  $\text{KCl}$ , 3,76 кг  $\text{H}_2\text{O}$  (общий вес 6,07 кг).

В точке  $e_{100}$  на 27,5 г  $\text{NaCl}$  приходится 100 г  $\text{H}_2\text{O}$  и 35 г  $\text{KCl}$ , а на 0,77 кг  $\text{NaCl} - (100 \cdot 0,77) : 27,5 = 2,80$  кг  $\text{H}_2\text{O}$  и  $(2,8 \cdot 35) : 100 = 0,98$  кг  $\text{KCl}$ , т. е. на пути  $P_2 - e_{100}$  выпарится  $3,76 - 2,80 = 0,96$  кг  $\text{H}_2\text{O}$  и осядет  $1,54 - 0,98 = 0,56$  кг  $\text{KCl}$ , а на пути  $P_1 - P_2 - e_{100}$  испарится  $3,93 + 0,96 = 4,89$  кг  $\text{H}_2\text{O}$  и выпадет 0,56 кг  $\text{KCl}$ ; эвтонического раствора останется  $0,77 + 0,98 + 2,80 = 4,55$  кг.

При охлаждении до  $t = 50$  (процесс  $e_{100} - P_3$ ) выделяется  $\text{KCl}$ . Координаты конечной точки таковы:  $\text{NaCl} - 27,5$  г;  $\text{KCl} - 23,5$  г и  $\text{H}_2\text{O} - 100$  г. Поэтому на

\* Если не отделить  $\text{KCl}$ , то он при нагревании начнет растворяться.

2,80 кг  $H_2O$  (количество воды остается прежним) приходится  $(2,80 \cdot 23,5) : 100 = 0,66$  кг  $KCl$ , т. е. выпадает  $0,98 - 0,66 = 0,32$  кг  $KCl$  и останется  $2,80 + 0,77 + 0,66 = 4,23$  кг раствора  $P_2$ .

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  $H_2O$ ). В точке  $P_4$  будет  $(0,77 \cdot 100) : 30,5 = 2,53$  кг  $H_2O$ . т. е. на пути  $P_3 - P_4$  испарится  $2,80 - 2,53 = 0,27$  кг  $H_2O$  и останется  $2,53 + 0,77 + 0,66 = 3,96$  кг раствора  $P_4$ .

Так как в точке  $e_{100}$  на 27,5 г  $NaCl$  приходится 35 г  $KCl$  и 100 г  $H_2O$ , то останется  $(0,66 \cdot 100) : 36 = 1,83$  кг  $H_2O$  и  $(0,66 \cdot 27,5) : 35 = 0,52$  кг  $NaCl$ , т. е. испарится  $2,53 - 1,83 = 0,70$  кг  $H_2O$  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  $H_2O$ ) и 0,88 кг  $KCl$  и 0,25 кг  $NaCl$ , т. е. степень извлечения солей будет равна  $(0,88 : 1,54) \cdot 100 \approx 57\%$   $KCl$  и  $(0,25 : 0,77) \cdot 100 = 32,5\%$   $NaCl$ .

### § 3. ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ТРЕХ ЖИДКОСТЕЙ

Рассмотрим систему (рис. 136), состоящую из трех жидкостей, в которой одна пара жидкостей ограниченно растворима (точки  $a$  и  $b$  отвечают насыщенным растворам  $B$  в  $A$  и  $A$  в  $B$ ), а две дру-

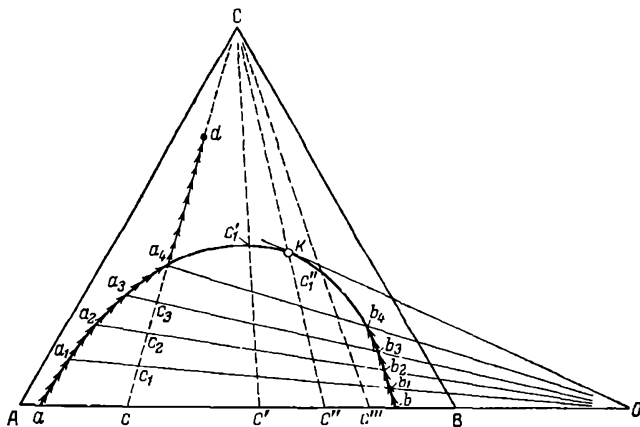


Рис. 136. Изотерма растворимости трех жидкостей. Одна пара жидкостей растворима ограниченно. (Схема.)

гие — неограниченно растворимы друг в друге. В этом случае прибавление к первой паре жидкостей, образующих гетерогенную систему, третьей жидкости приводит к увеличению взаимной растворимости первых двух. При определенном содержании прибавляемой жидкости (зависящем от соотношения количеств ограниченно смешивающихся жидкостей) система становится гомогенной. Таким образом, диаграмма растворимости оказывается разделенной бинадальной кривой  $aKb$  на гетерогенную область, лежащую под этой кривой, и гомогенную область, расположенную над ней.

Рассмотрим процесс перехода от гомогенной системы к гетерогенной. Смешаем, например, 300 г  $A$  с 100 г  $B$ ; на рис. 136 этому

случаю отвечает точка системы  $c$ . Система будет состоять из растворов  $a$  и  $b$ ; соотношение между их количествами равно  $cb/ac$ . Следовательно, раствора, богатого веществом А, будет 298 г и раствора, богатого веществом В, будет 102 г. Добавление к полученной смеси С вызовет перемещение точек системы вдоль линии  $cC$ , а фазовые точки — вдоль левой и правой ветвей бинодальной кривой. Составы тройных насыщенных растворов, богатых А, будут определяться точками  $a_i$ , а сопряженных с ними растворов, богатых В, точками  $b_i$ . Допустим, что прибавлено 50 г С; тогда точка системы окажется в  $c_1$ ; в ней будет  $(50 : 450) \cdot 100 = 11\%$  прибавленной жидкости. При этом соотношении между компонентами система по-прежнему будет двухфазной. Так как С по-разному растворяется в двух сопряженных растворах, фигуративные точки тройных насыщенных растворов окажутся не на горизонтали, а на наклонной прямой. 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 пропорцией

$$\frac{\text{количество раствора } a_1}{\text{количество раствора } b_1} = \frac{c_1 b_1}{a_1 c_1}$$

Следовательно, раствора  $a_1$  будет примерно в 3,5 раза больше, чем  $b_1$ , 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, точка системы окажется в  $c_2$ , а фазовые точки соответственно в  $a_2$  и  $b_2$ . На рис. 136 отмечены также точки, отвечающие составам системы и сопряженных растворов в тот момент, когда количество С в системе станет 150 г.

Когда содержание С в системе окажется равным 38% (точка  $a_4$ ), т. е. этой жидкости будет прибавлено 245 г, система станет гомогенной; в этот момент на диаграмме 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 первоначально система имела состав  $c'$ , то она 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  $c''_1$ .

Точка  $K$  является *критической точкой растворения*; в ней ветви кривых сопряженных растворов смыкаются. Следовательно, в  $K$

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 составов. По этой причине, если во всех точках на бинадальной кривой система условно одновариантна ( $t = \text{const}$ ), то в точке  $K$  она будет условно безвариантной: в соответствии с (V, 49)  $f_{\text{усл}} = 3 - 1 - 3 + 1 = 0$  (в отсутствие пара  $f_{\text{усл}}$  при  $P, T = \text{const}$  также равняется нулю).

Если фигуративная точка исходной смеси расположена правее  $c''$  (например,  $c'''$ ), то в отличие от рассмотренного случая по мере прибавления  $C$  уменьшается доля раствора, богатого  $A$ , 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  $b$ .

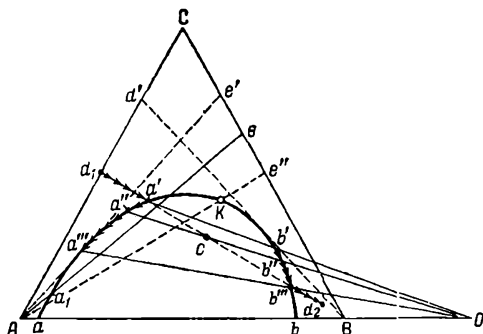


Рис. 137. Изотерма растворимости трех жидкостей. Одна пара жидкостей растворима ограниченно. (Схема.)

Согласно правилу Д. Н. Тарасенкова продолжения соединительных прямых пересекаются в одной точке, лежащей на продолжении той стороны диаграммы, на которой отложена концентрация ограниченно растворимых жидкостей (точка  $o$  на рис. 135).

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 соразстворимой жидкости в двух фазах;  $c_1$  и  $c_2$  — концентрации одной из частично смешивающихся жидкостей;  $o$  — абсцисса точки пересечения продолженных конноид.

С помощью (XI, 2) легко найти составы сопряженных растворов и положение критической точки растворения (линия  $OK$  является касательной к бинадальной кривой). Следует подчеркнуть, что рассмотренное правило является приближенным и во многих случаях не соблюдается.

Рассмотрим обратный процесс.

Допустим, что к смеси  $A$  и  $C$ , содержащей 50%  $A$  (рис. 137, точка  $d_1$ ), прибавлено  $B$ . При прохождении через точку  $a'$  система станет гетерогенной — появится первая капля сопряженного раствора  $b'$ . Дальнейшее прибавление  $B$  приведет к появлению, а вслед за этим к увеличению количества второй фазы и уменьшению количества первой фазы при непрерывном изменении их состава. Так, когда точка системы окажется в  $c'$ , в равновесии будут растворы  $a''$  и  $b''$  в соотношении  $c''b''/a''c''$ , т. е. примерно в равном количестве. При дальнейшем

прибавлении В точка системы приближается к  $b''$ , в соответствии с чем правое плечо рычага, т. е. плечо левой фазы, уменьшается, а ее фигуративная точка перемещается вдоль бинодальной кривой по направлению к  $a'''$ . В тот момент, когда точкой системы окажется  $b''$ , это плечо обратится в нуль, т. е. последняя капелька исчезающей фазы будет иметь состав  $a'''$ . Дальнейшее прибавление В отвечает перемещению от  $b''$  к В. Так, если разбавление будет завершено, когда содержание В станет равным 90%, то фазовая точка окажется в  $d_2$ . Чем ближе точки  $d_1$  и А, тем меньше концентрационный интервал сосуществования двух слоев; наоборот, по мере перемещения  $d_1$  к С он расширяется, но затем начинает уменьшаться и в точке  $d'$  исчезает, т. е. тогда при любом содержании В система гомогенна.

Аналогичные явления наблюдаются при прибавлении А к смеси С и В. Если исходной смеси отвечает точка над прямой  $Ae'$ , то система гомогенна. Перемещение в гетерогенной области (по направлению к А) под прямой  $Ae''$  соответствует уменьшению доли раствора, содержащего много В. Перемещение же между  $Ac'$  и  $Ae''$  (например, вдоль  $eA$ ) отвечает следующему: точке пересечения с бинодальной кривой соответствует начало расслоения системы; при дальнейшем перемещении точки системы плечо правой фазы сначала растет, а затем сокращается 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. Таким образом, наблюдается явление обратной растворимости, аналогичное описанному на с. 301 процессу обратной конденсации.

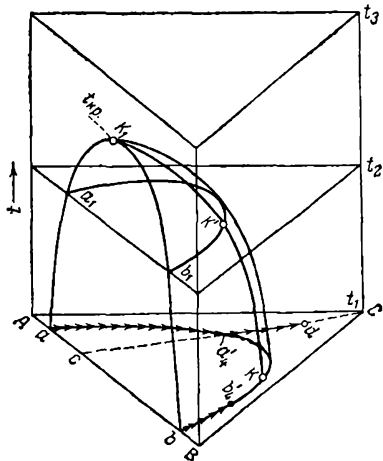


Рис. 138. Политерма растворимости трех жидкостей. Одна пара жидкостей растворима ограниченно. (Схема.)

Для определения состава системы, полученной в результате смешения двух тройных растворов, служат правила 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 три раствора, то состав получающейся смеси определяется по правилу центра тяжести.

Влияние температуры на растворимость показано на пространственной политермической диаграмме, изображенной на рис. 138. Этот случай отвечает положительным значениям дифференциальной теплоты растворения, т. е. росту растворимости с увеличением температуры. Поэтому кривая  $aK_1b$ , лежащая на передней грани призмы, совпадает с кривой, изображенной на рис. 117 (с. 310). В основании призмы лежит изотерма растворимости  $aKb$ , приведенная на рис. 136 и 137 (на рис. 138 показан также процесс, рас-

Для определения состава системы, полученной в результате смешения двух тройных растворов, служат правила 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 три раствора, то состав получающейся смеси определяется по правилу центра тяжести.

Влияние температуры на растворимость показано на пространственной политермической диаграмме, изображенной на рис. 138. Этот случай отвечает положительным значениям дифференциальной теплоты растворения, т. е. росту растворимости с увеличением температуры. Поэтому кривая  $aK_1b$ , лежащая на передней грани призмы, совпадает с кривой, изображенной на рис. 117 (с. 310). В основании призмы лежит изотерма растворимости  $aKb$ , приведенная на рис. 136 и 137 (на рис. 138 показан также процесс, рас-

смотренный на рис. 136). Линия  $K_1K'K$  — геометрическое место критических точек. По линии критических точек смыкаются поверхности сопряженных растворов  $aa_1K_1K'K$  и  $bb_1K_1K'K$ , образующие в совокупности поверхность расслоения. 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. 139. На чертеже 139 Д поле  $acb$

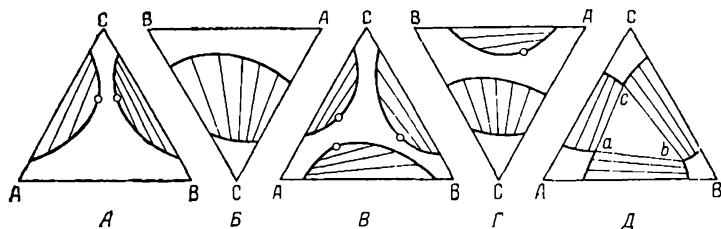


Рис. 139. Схемы некоторых случаев растворимости трех жидкостей.

соответствует 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 — ГАЗ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ

### 1. Изотерма

В простейшем случае жидкость является идеальным раствором, а паровая фаза — смесью идеальных газов. Изотермическая диаграмма равновесия жидкость — газ имеет вид, изображенный на рис. 140, где линии  $Aa$ ,  $Bb$  и  $Cc$  представляют давления паров чистых компонентов. На гранях призмы построены кривые равновесия жидкость — пар соответствующих бинарных систем. Плоскость кипящей жидкости  $acDbE$  выражает зависимость давления пара от состава раствора, поверхность пара  $afcGbH$  характеризует состав сухого насыщенного пара. Проведя изобарное 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, что на изобаре жидкости  $DE$  дана фигуративная точка  $L$ ; спроектировав эту точку на основание призмы (точка  $l$ ), определим состав раствора, после чего путем сочетания уравнений



$P_i = P_i^{\circ} N_i^*$  (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  $K(k)$ . Ее положение можно найти и графическим путем (см. схему на том же рисунке): соединяем точки  $l$  и  $B$ ; проводим прямую  $gr$ , параллельную  $de$ ; из точки  $p$  их пересечения проводим линию, параллельную  $AB$ , и получаем искомую точку  $k$ . 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.

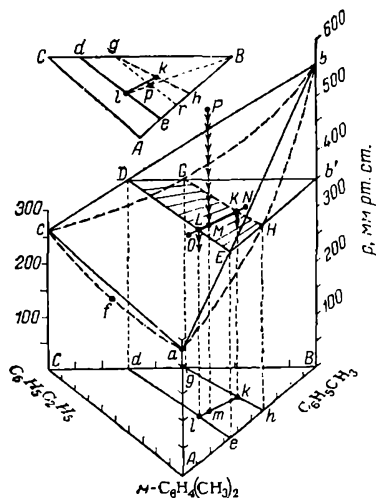


Рис. 140. Диаграмма давление — состав для идеального раствора и смеси идеальных газов.

Изотерма давления пара в системе  $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $t = 100$ .

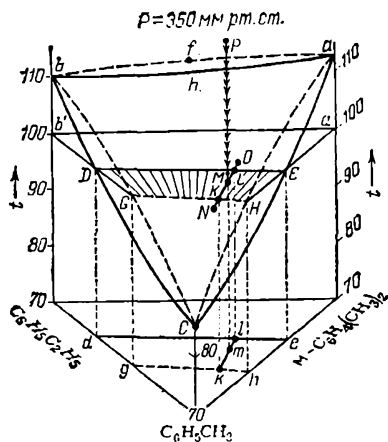
Таким образом, прямая  $lk$  является соединительной линией для данной системы. По мере приближения состава к бинарной смеси соединительная линия приближается к соответствующей стороне треугольника (в данном случае к  $AB$  или  $CB$ ) и становится почти параллельной ей.

Система состава  $P$  (давление  $\sim 550$  мм рт. ст.) представляет жидкую смесь; при изотермическом снижении давления над ней до 350 мм рт. ст. (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 они характеризуют соответственно некипящую жидкость и перегретый пар.

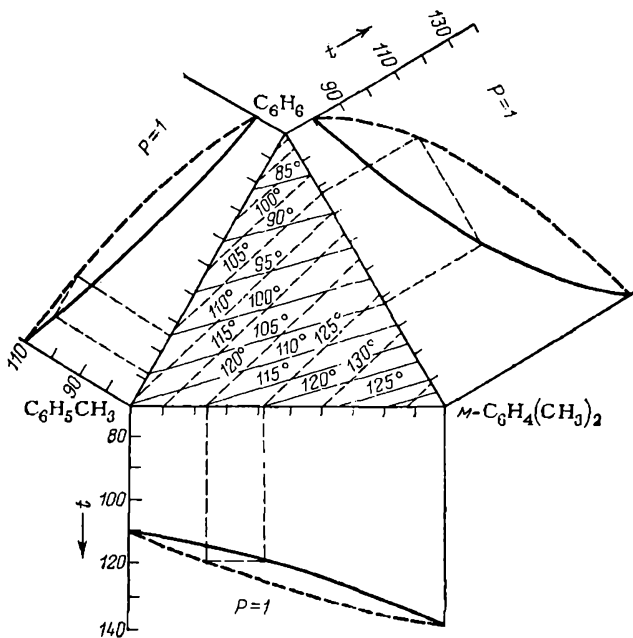
В случае неидеального раствора плоскость  $acDbE$  превратится в криволинейную поверхность, а изобары жидкости и пара — в кривые. Если одна из двойных систем образует азеотропную смесь, то экстремум будет наблюдаться и для тройных смесей (подробнее см., например, [B1]).

## 2. Изобара

Диаграмма равновесия жидкость — пар для той же системы в координатах температура — состав при  $P = \text{const}$  изображена на рис. 141 (концентрации в бинарной смеси  $AB$  отложены в направлении, противоположном направлению на рис. 140). Поверхности  $CGbfaH$  и  $CdbhaE$  характеризуют соответственно сухой насыщенный пар и кипящую жидкость.



**Рис. 141.** Диаграмма температура — состав.  
Изобара равновесия жидкость — пар в системе  
 $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ .



**Рис. 142.** Развертка диаграммы температура — состав.  
Изобара равновесия в системе  $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 - m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ .

Проведем изотермическое сечение  $b'a'EFGD$ , 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.

Допустим, что на изотерме жидкости дана фигуративная точка  $L(l)$ ; ей будет отвечать состав насыщенного пара  $K(k)$  (положение точки  $K$  определяется с помощью построения, указанного на рис. 140). В первом приближении соединительные линии, подобные линии  $KL(kl)$ , можно считать прямыми.

Точка  $M$ , расположенная на прямой  $KL$ , соответствует влажному пару, в котором содержится примерно 30% жидкости; точки  $O$  и  $N$ , лежащие на ее продолжении, характеризуют соответственно перегретый пар и некипящую жидкость.

На рис. 142 изображена развертка призмы, на основании которой спроектированы изотермы жидкости и пара (на сторонах призмы показана только одна изотерма). Изотермы кипения отмечены сплошными линиями, изотермы конденсации — пунктирными.

#### § 5. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ ДВУМЯ НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ ЖИДКОСТЯМИ

Предельным случаем систем, рассмотренных в разд. 4, являются системы, состоящие из трех веществ, из которых одно растворено в двух несмешивающихся жидкостях. Условием равновесия в такой системе является равенство парциальных мольных энергий Гиббса 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

$$(\partial \bar{G}_2' / \partial N_2')_{P, T} dN_2' = (\partial G_2'' / \partial N_2'')_{P, T} dN_2''$$

Для идеального раствора в соответствии с уравнением (VIII, 44) это уравнение принимает вид:

$$(N_2' / N_2'')_{P, T} = \text{const} \quad \text{или} \quad (c_2' / c_2'')_{P, T} = K \quad (\text{XI}, 3)$$

где  $c_2'$  и  $c_2''$  — концентрации вещества, распределенного между двумя фазами;  $K$  — константа распределения.

Следовательно, отношение равновесных концентраций вещества, распределенного между двумя фазами, не зависит от общего количества его.

Поскольку в идеальных растворах не может быть ни диссоциации, ни ассоциации растворенных молекул, постоянная уравнения (XI, 3) для них не зависит от концентрации. Если же в одном из растворителей растворенное вещество находится в ассоциирован-

ном или диссоциированном состоянии, то это осложняющее обстоятельство учитывают, либо заменяя концентрации активностями (см. гл. XII, с. 359 сл.), либо вводя в (XI, 3) коэффициент, который определяют на основании экспериментальных данных из графика  $\lg c'_2 = \varphi(\lg c''_2)$  (рис. 143). В последнем случае расчетное уравнение примет следующий вид:

$$(c'_2)^n / c''_2 = K \quad (\text{XI, 4})$$

Уравнения (XI, 3) и (XI, 4) являются количественным выражением закона распределения Нернста — Шилова.

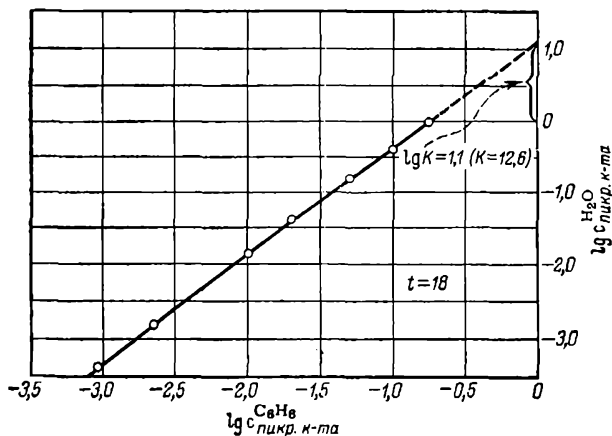


Рис. 143. Распределение вещества между двумя несмешивающимися растворителями (концентрация выражена в моль/л). Проверка уравнения (XI, 4). (См. пример 4.)

**Пример 4.** Распределение пикриновой кислоты между бензолом и водой при  $t = 18$  характеризуется следующими данными (моль/л):

$c_{\text{пикр. к-та}}^{C_6H_6}$ . . . . .	0,03932	0,00225	0,01	0,02	0,05	0,10	0,18
$c_{\text{пикр. к-та}}^{H_2O}$ . . . . .	0,03417	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 найти 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  $\lg c_{\text{пикр. к-та}}^{H_2O} = \varphi(\lg c_{\text{пикр. к-та}}^{C_6H_6})$  (рис. 143) 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 найдем  $n = 1,46$ . Следовательно

$$\frac{c_{\text{пикр. к-та}}^{\text{H}_2\text{O}}}{(c_{\text{пикр. к-та}}^{\text{C}_6\text{H}_6})^{1,46}} = 12,6 \quad \text{или}$$

$$\frac{(c_{\text{пикр. к-та}}^{\text{C}_6\text{H}_6})^{1,46}}{c_{\text{пикр. к-та}}^{\text{H}_2\text{O}}} = 0,0794$$

2. Для решения второго вопроса удобнее записать последнее уравнение в виде

$$\frac{c_{\text{пикр. к-та}}^{\text{C}_6\text{H}_6}}{(c_{\text{пикр. к-та}}^{\text{H}_2\text{O}})^{0,686}} = 0,176$$

Отсюда следует, что пикриновая кислота в воде частично диссоциирует.

3. По найденному уравнению (или по рис. 143) вычисляем равновесную концентрацию кислоты в водном растворе при  $c_{\text{пикр. к-та}}^{\text{C}_6\text{H}_6} = 5 : 229,1 = 0,0218$  моль/л. Она равна  $0,0474$ . Следовательно, в бензольный раствор должно перейти  $(50 : 229,1) - 0,0474 = 0,1708$  моль кислоты, на что потребуется  $0,1708 : 0,218 = 7,84$  л бензола. Степень экстракции равна  $0,1708 \cdot 100 : 0,2182 = 78,3\%$ .

**Пример 5. 1.** Найти соотношение, связывающее величину  $n$  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 1г),  $a = 100$  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), учитывая приведенные в условии обозначения, примет вид:

$$\frac{x_1/V_0}{(a - x_1)/V_e} = K \quad \frac{x_2/V_0}{(x_1 - x_2)/V_e} = K \quad \text{и т. д.}$$

или

$$x_1 = a \frac{KV_0}{KV_0 + V_e}, \quad x_2 = \frac{x_1 KV_0}{KV_0 + V_e} = a \left( \frac{KV_0}{KV_0 + V_e} \right)^2 \quad \text{и т. д.}$$

или после  $n$  экстракций

$$x_n = a \left( \frac{KV_0}{KV_0 + V_e} \right)^n$$

2. При экстракции двумя равными порциями в исходном растворе осталось бы

$$x_2 = 100 \left( \frac{0,2 \cdot 1}{0,2 \cdot 1 + 0,5} \right)^2 = 8,16 \text{ г}$$

а после экстракции 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 степеням извлечения соответственно 91,84 и 96,10%. Если же на обработку пустить сразу 1 л экстрагента, то степень извлечения составит всего 83,4%.

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 способствует тому, что на практике достаточно ограничиться двумя-тремя операциями.

## § 6. ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

### 1. Раствор трех солей с общим ионом

#### Вещества не взаимодействуют

На каждой грани тетраэдра строится диаграмма, подобная изображенной на рис. 126А. Если прибавить к эвтоническому раствору  $E_1$  солей В и С соль D, то совместная растворимость В и С в воде уменьшится и ее изменение изобразится кривой  $E_1E$ . В четверной эвтонической точке  $E$  раствор будет насыщен всеми солями. Аналогичные кривые  $E_3E$  и  $E_2E$  характеризуют растворимость соответствующих пар солей в присутствии третьей соли. Следовательно, поверхности  $bE_3EE_1$ ,  $E_3dE_2E$  и  $E_2EE_1c$  являются полями кристаллизации В, D и С.

Для практического применения удобнее всего пользоваться не ортогональной проекцией, применяемой в тройных системах, а клинографической. Она получается с помощью прямых, проводимых через вершину  $A$  ( $H_2O$ ) и через проектируемые точки (рис. 144)\*. Ее удобство по сравнению с ортогональной проекцией в том, что пути кристаллизации изображаются на ней прямыми линиями, поэтому, например, испарение растворителя из ненасыщенного раствора изображается неподвижной точкой. (В обоих случаях приводится состав только солевой массы).

Рассмотрим процесс изотермического испарения ненасыщенного раствора  $P$  (см. рис. 144). До насыщения раствора проекция точки  $P$  остается неподвижной (точка  $P_1$ ). Точка  $l_1$  отвечает началу кристаллизации В из раствора, что приводит к изменению солевого состава раствора и соответственно к смещению проекции точки. Так как С и D остаются в растворе, т. е. соотношение между ними не изменяется, путь кристаллизации на схеме лежит на продолжении прямой  $bl_1(BP_1)$ . Осаждению В отвечает кривая  $l_1l_2(P_1P_2)$ . Точка  $l_2$  соответствует началу совместной кристаллизации В и D. В этот момент отношение количества выпавшей соли к количеству оставшихся солей будет равно  $P_1P_2/P_1B$ , а выход В (по отношению к сумме солей раствора) выразится отрезком  $DF$ , так как из условия параллельности прямых  $P_1F$  и  $P_2D$  следует, что  $P_1P_2/BP_2 = DF/BD = DF/100\%$ . Обе соли будут выпадать совместно до точки  $E$ . К этому моменту твердая фаза обогатится D до состава S, так как в соответствии с правилом соединительной линии проекции точек, характеризующих состав жидкой фазы ( $e$ ), твердой массы (S) и смеси в целом ( $P_1$ ), должны лежать на одной прямой.

\* На последующих рисунках эти прямые проведены не полностью

Таким образом, в процессе кристаллизации D состав твердой массы будет изменяться вдоль  $BP$ . Точка  $E(e)$  будет отвечать осаждению всех трех солей, т. е. на схеме фигуративная точка твердой смеси переместится от  $S$  к  $P_1$ . Точка  $P_1$  будет характеризовать полностью обезвоженную систему.

Таким образом, рассмотренная диаграмма подобна изображенной на рис. 124 (с. 319), и процесс изотермического испарения

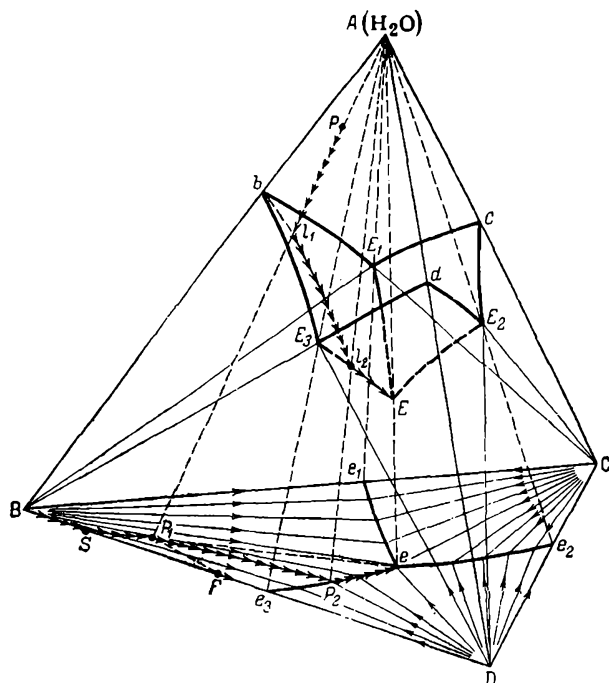


Рис. 144. Изотерма растворимости в воде трех не-  
взаимодействующих одноионных солей. (Схема.)

в данной системе аналогичен процессу охлаждения в трехкомпонентной системе.

#### Одна из солей образует кристаллогидрат

Диаграмма примет вид, схематически изображенный на рис. 145 (Н — кристаллогидрат; грань  $ABC$  совпадает с рис. 128 А, с. 329). Плоскость  $Be_3d''d_1$  — клинографическая проекция поля кристаллизации Н, плоскость  $d''ee_1d_1$  — проекция поля кристаллизации безводной соли В, плоскости  $e_1Ce_2e$  и  $e_3d''_1ee_2D$  — проекции полей кристаллизации С и D.

Так как проекции точек состава Н и В совпадают, путь кристаллизации в поле В является продолжением пути кристаллизации в поле Н.

При испарении раствора  $P$  точка  $l_1(P_1)$  будет отвечать началу осаждения Н; точка  $l_2(P_2)$  — началу выпадения D вместе с Н. Обе соли кристаллизуются совместно до точки  $d$  ( $d_1''$ ), которая соответствует началу обезвоживания ранее выпавшего Н. С этого момента

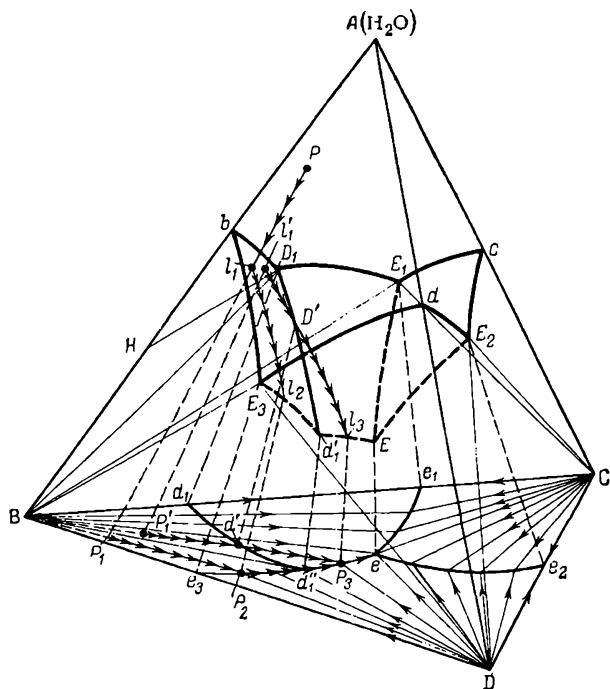


Рис. 145. Изотерма растворимости в воде трех одноионных солей, одна из которых образует кристаллогидрат (схема).

система безвариантна ( $f = 4 - 1 - 5 + 2 = 0$ ). После растворения (обезвоживания) всего Н система станет одновариантной и совместное осаждение В и D будет происходить из раствора. Фигуративная точка начнет перемещаться из  $d_1'$  ( $d_1''$ ) в  $E(e)$ . Точка  $E(e)$  будет характеризоваться совместной кристаллизацией В, D и С. Рассматриваемый процесс заканчивается не в точке  $d_1''$ , а в точке  $e$  вследствие того, что  $d_1''$ , в отличие от  $e$ , инконгруентна. Воспользуемся правилом треугольника (см. с. 330): точка  $d_1''$  соответствует равновесию В, Н и D, так как для первых двух солей точки совпадают, то треугольник, образованный фигуративными точками трех



твердых фаз, превращается в прямую ( $BD$ ). Точка  $d_1''$  лежит вне ее, поэтому она является точкой перехода и в ней не происходит осаждения  $D$ . Наоборот, точка  $e$  соответствует равновесию твердых  $B$ ,  $C$  и  $D$ , следовательно, она 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 следующее: точка  $l_1'(P_1')$  отвечает началу кристаллизации  $H$ , точка  $D'(d')$  — началу обезвоживания. После того как весь ранее выпавший  $H$  будет обезвожен, начнется осаждение безводной соли (чему будет соответствовать перемещение точки в прежнем направлении). Точка  $l_3(P_3)$  соответствует началу выпадения  $D$  вместе с  $B$  (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 с кривой  $d_1'd_1''$  закончится в точке встречи с кривой  $e_1e$  (эта точка отвечает началу совместного выпадения  $B$  и  $C$ ) и фигуративная точка свернет в сторону эвтонической точки  $e$ .

#### Двойные соли

В случае конгруентной растворимости диаграмма имеет вид, схематически представленный на рис. 146 (эвтонические точки  $e$  и  $e'$  конгруентны), в случае инконгруентной растворимости — вид, представленный на рис. 147 (эвтоническая точка  $e'$  конгруентна, точка перехода  $d'$  инконгруентна) (ср. рис. 147 с рис. 130, с. 332). На этих диаграммах плоскость  $aE_1EE_4(Ae_1ee_4)$  и соответственно  $adEE_3(Ad,d'e_3)$  — поля кристаллизации  $A$  (или при наличии кристаллогидрата — поля кристаллизации гидрата); плоскость  $E_1E_2E'E(e_1e_2e'e)$  и соответственно  $dE_1E'E(d_1e_1e'd')$  являются полями осаждения двойной соли; остальные два участка проекции представляют поля кристаллизации чистых веществ.

Рассмотрим рис. 146. 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 пересечения  $DC$  и  $ee'$ , хотя последняя точка и не является безвариантной (сдвиг прямой испарения вдоль линии  $e - e'$  означал бы изменение соотношения  $A$  и  $B$  в растворе, что невозможно).

Теперь рассмотрим рис. 147. Особенность этой системы обусловлена тем, что точка  $d'$  лежит вне треугольника  $ADC$ . В зависимости от расположения начальной точки здесь возможно пять случаев.

1) Точка в треугольнике  $CFA$ . После кристаллизации  $A$  (или  $C$ ) происходит совместная кристаллизация  $A$  и  $C$ ; по достижении точки  $d'$  начнется осаждение  $D$  с одновременным растворением  $A$ .

Последнее объясняется, тем, что D относительно богаче A, чем раствор  $d'$ . Состав жидкой фазы вплоть до ее высыхания неизменен, причем в конце процесса останется часть ранее выпавшей A.

2) Точка в треугольнике  $Cd'F$ . Этот случай отличается от предыдущего следующим: так как рассол беднее A, чем D, указанный в пункте 1 процесс закончится раньше обезвоживания раствора. Поэтому после полного превращения осевшей соли A в D будет

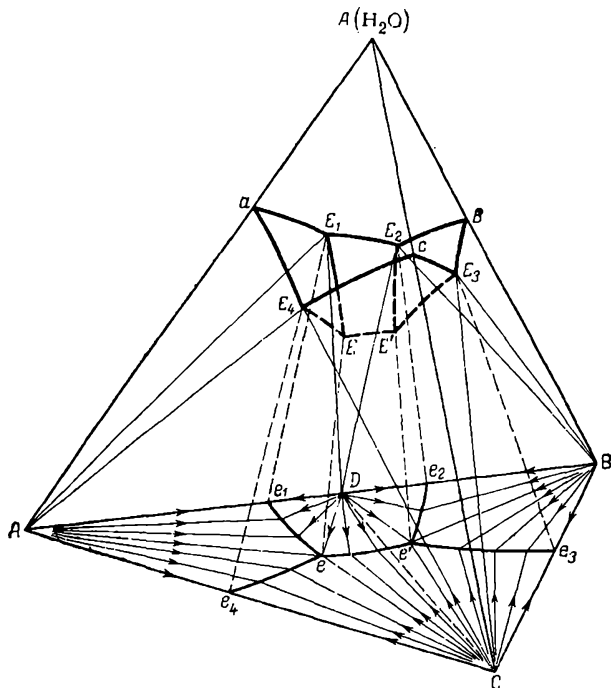


Рис. 146. Изотерма растворимости в воде трех одноионных солей, образующих конгруэнтно растворимую двойную соль (схема).

продолжаться кристаллизация D и C, что соответствует перемещению точки  $d'$  в  $e'$ . Когда будет достигнут состав  $e'$ , эти соли будут выпадать совместно с B, после чего раствор обезводится без изменения состава.

3) Точка в треугольнике  $AFD$ . После кристаллизации (процесс  $d_1d'$ ) A вновь растворяется и выпадает D. При составе  $d'$  и продолжающемся растворении A вместе с D начнет оседать и C. При содержании солей, отвечающем точке  $d'$ , раствор полностью обезводится (прежде, чем вся A растворится).

4) Точка в треугольнике  $Dd'F$ . Этот случай отличается от предыдущего тем, что при составе  $d'$  раствор не обезвоживается до

полного растворения А, поэтому кристаллизация продолжится по кривой  $d'e'$  и закончится в  $e'$  (см. пункт 2).

5) Точка в треугольнике  $d_1Dd'$ . Вначале процесс совпадает с рассмотренными в пунктах 3 и 4. Когда положение точки на кривой  $d_1d'$  совпадает с точкой пересечения прямой охлаждения, проведенной через исходную точку в точку  $D$ , протеканию процесса будет отвечать перемещение фигуративной точки по продолжению

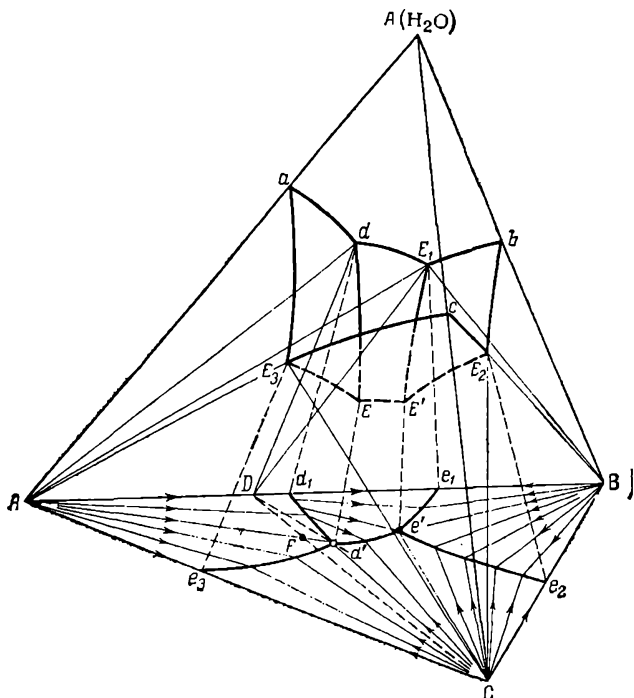


Рис. 147. Изотерма растворимости в воде трех одноионных солей, образующих инконгруентно растворимую двойную соль (схема).

этой прямой. Это означает, что растворение А закончится и будет продолжаться только кристаллизация D. Затем (попадание на кривую  $d'e'$ ) начнется совместная кристаллизация D и C, после чего (точка  $e'$ ) будут выпадать D, C и B.

### 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 моль 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 диаграмма (рис. 148), поверхность которой состоит из полей кристаллизации соответствующих веществ. Таким образом, водная диаграмма является видоизменением диаграммы, представленной на рис. 144 (с. 350). Процессы изотермического испарения (или разбавления) в обеих диаграммах тождественны; отличаются лишь тем, что в первой они изображены наклонными прямыми, а во второй — вертикальными. 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  $A$ ,  $B$  и  $C$  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 рис. 124 (с. 319); она, в частности, выражается в том, что проекция на основание плоскостей равного содержания воды (их называют *изогидрами*) сходна с изотермическими проекциями на рис. 124 (на рис. 148 показано одно такое сечение — изогидра  $h_1$ ).

При охлаждении ненасыщенного раствора состав системы не изменяется, и поэтому точка системы остается неподвижной. С уменьшением растворимости содержание воды в насыщенном растворе увеличивается, чему будет отвечать перемещение поля кристаллизации к точке системы. Как только раствор станет пересыщенным, начнется образование твердой фазы. В этот момент на водной диаграмме точка системы окажется под поверхностью кристаллизации (число и характер выпадающих солей будут зависеть от «объема кристаллизации», в котором окажется исходная точка).

Допустим, система имеет состав  $m$ ; проведем через эту точку и ребро призмы, соответствующее выпадающей соли, поверхность  $fbBf_1$ , перпендикулярную основанию призмы (для наглядности часть этой поверхности заштрихована). Если из смеси  $m$  будет кристаллизироваться  $B$ , то состояние насыщенного раствора в соответствии с правилом соединительных прямых изобразится точкой  $l_B$  ( $l'_B$ ). Если же из рассола выпадает  $H$ , то его состав изобразится точкой  $l_H$  ( $l'_H$ ). Обе эти точки, характеризующие состав жидкой фазы после охлаждения, естественно, будут лежать на прямой кристаллизации  $B$  и  $H$ , т. е. на продолжении линии  $bn$ .

По мере уменьшения содержания воды в начальном растворе, чему отвечает понижение точки  $m$ , опускаются и точки  $l_B$  и  $l_H$ . Когда содержание воды уменьшится настолько, что эти точки окажутся ниже  $f$ , совместно с  $B$  (или  $H$ ) начнет кристаллизироваться  $A$  и состав насыщенного раствора изобразится точкой, лежащей в «водоразделе»  $E_1E$  ниже точки  $f$ . Поэтому точка твердой смеси начнет смещаться от  $B$  к  $A$  или — в случае осаждения кристаллогидрата — от  $H$  к  $A$ . 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 смени-

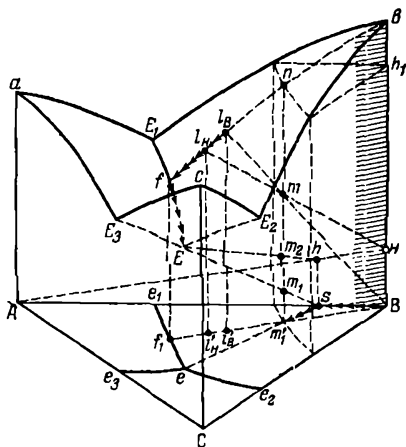


Рис. 148. Водная диаграмма для растворов трех одноионных солей (схема).

лось 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).

## 2. Раствор разноионных солей (взаимные пары)

Изотерма растворимости в воде четырех солей, образующих взаимные пары (см. с. 317), изображена на рис. 149. Поверхности  $aE_2E'E_1$ ,  $E_2bE_3E''E'$ ,  $E_3cE_4E''$  и  $dE_4E''E'E_1$  являются соответственно

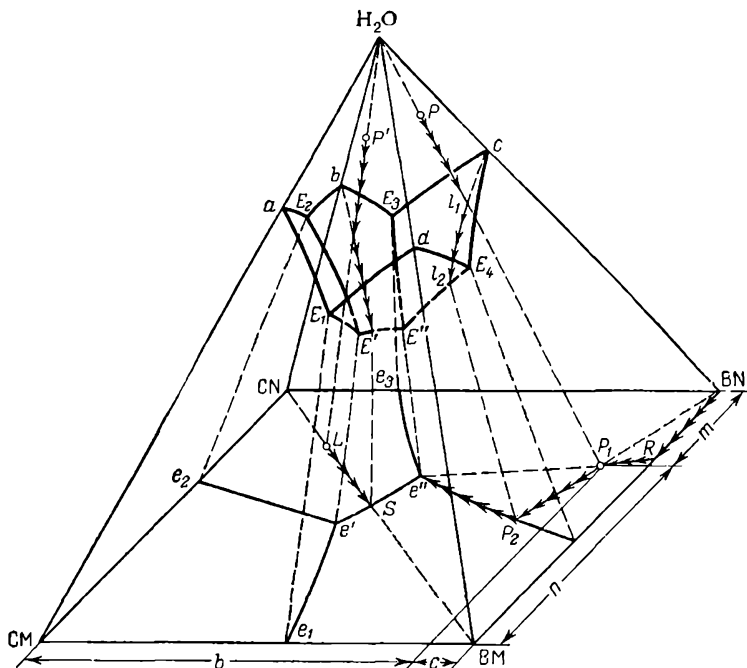


Рис. 149. Изотерма растворимости в воде четырех солей, образующих взаимные пары (схема).

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% ка-

тиона В. Поэтому, если задан состав солевой массы  $mM + nN + bV + cS$ , он изобразится точкой  $P(P_1)$ . Если в систему входят ионы различной валентности, то для иона с меньшей валентностью применяются соответственные кратные величины (например,  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$  — с двухвалентными,  $\text{Na}_3\text{Cl}_3$  — с трехвалентными и т. д.).

Для того чтобы судить о количестве воды в системе, строят водную диаграмму, откладывая по вертикали содержание воды, т. е. заменяют пирамиду призмой. Проводя на различной высоте изогидры и проецируя сечения их по лем кристаллизации на основание призмы, получают график, изображенный на рис. 150.

Процесс изотермического испарения раствора  $P'$  после рассмотрения аналогичного процесса для раствора трех солей с общим ионом (рис. 144 и 145) 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. 149). Действительно, в соответствии с правилом фаз  $f = 4 - 5 + 2 = 1$  при  $t = \text{const}$  получим  $f_{\text{усл}} = 0$ , 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 при  $t = \text{const}$  безвариантна) обуславливается растворением одной из солей (в данном случае  $\text{BM}$ ), т. е. течением процесса  $\text{BM}$  (из осадка) +  $\text{CN}$  (из раствора) =  $\text{BN}(\kappa) + \text{CM}(\kappa)$ . Следовательно, эвтоническая точка  $e_1$  (см. рис. 150) будет инконгруентной. Здесь может быть три случая.

а) Исходная точка расположена дальше от вершины  $\text{BM}$ , чем диагональ  $\text{CM} - \text{BN}$  (точка  $P_1$ , рис. 150). Солевой состав рассола по мере испарения воды изменяется 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  $\text{CM}$ , поэтому точка  $R$  будет перемещаться по направлению к  $e_1$ . В момент достижения точки  $o$

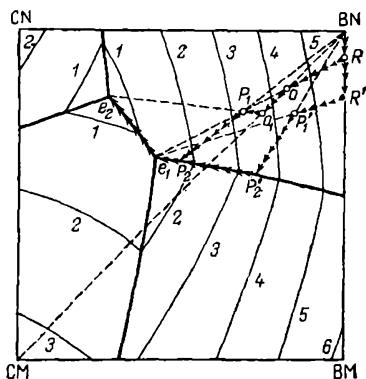


Рис. 150. Проекция изотермы растворимости в воде четырех солей, образующих взаимные пары (схема).

ранее выпавшая  $BM$  окажется полностью израсходованной, и так как из оставшегося раствора будут продолжать выпадать  $CM$  и  $BN$ , то состав жидкости начнет изменяться 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  $CM$ ), система станет вновь безвариантной и, когда по составу солевой массы точка  $o_1$  достигнет исходного пункта  $P_1$ , вся смесь окажется высушенной.

б) Исходная точка расположена ближе к вершине  $BM$ , чем диагональ  $CM - BN$  (точка  $P'_1$ ). 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  $e_1$ .

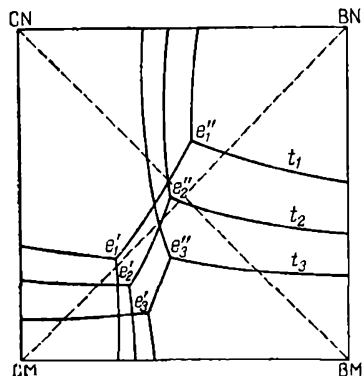


Рис. 151. Проекция изотерм растворимости в воде четырех солей, образующих взаимные пары (схема).

в) Исходная точка лежит на диагонали  $CM - BN$  (например, в точке  $o_1$ ); процесс закончится в точке  $e_1$  при одновременном исчезновении  $BM$  и  $CN$ , т. е. солевая масса — это смесь  $CM$  и  $BN$ .

3. Линия тройных эвтоник пересекает диагонали квадрата, таким образом обе эвтоники конгруэнтны. При охлаждении любого раствора с фигуративной точкой, лежащей на этой диагонали, например  $P'(L)$  на рис. 149, вслед за кристаллизацией того компонента, в поле которого

лежит исходная точка, происходит осаждение «соседней» соли. Так как обе соли кристаллизуются в том же соотношении, в каком находятся в растворе, процесс в этой точке заканчивается (точка  $S$ ). Таким образом, в  $S$  раствор полностью обезвоживается, хотя система и не является безвариантной ( $f = 4 - 4 + 2 = 2$  и при  $t = \text{const } f_{\text{усл}} = 1$ ).

4. При изменении температуры концентрация насыщенного раствора изменяется, поэтому изменяется и положение кривых на горизонтальной проекции (рис. 151) и размер полей кристаллизации. В связи с этим насыщенный раствор может оказаться в поле, насыщенном другой солью, и тройная эвтоника может из конгруэнтной стать инконгруэнтной и наоборот. Все это позволяет указать конкретный путь изменения температуры для осаждения соответствующей соли.

## ● АКТИВНОСТИ ●

### § 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В неидеальных растворах концентрация перестает быть величиной, однозначно характеризующей раствор. Различные поправки, вводимые с целью количественного учета факторов, отличающих реальный раствор от идеального, далеко не всегда приводят к удовлетворительным результатам, а если и приводят, то лишь ценой значительных усложнений. Это создает большие практические неудобства.

Как уже указывалось, в случае реальных систем давление следует заменить фугитивностью, а концентрацию — активностью. Активность, а не стехиометрическая концентрация, является мерой реального действия вещества 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 фугитивностью, только в уравнениях, характеризующих равновесие. При такой замене, например, закон распределения для любых систем примет вид:

$$a'_2 / a''_2 = \text{const}$$

так как надобность в показателях степеней, учитывающих неидеальность растворов [уравнение (XI, 4)], отпадает.

По аналогии с фугитивностью 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.

Необходимости замены концентрации активностью для электролитов возникает, естественно, при меньших концентрациях, чем для неэлектролитов. Известно также, что все выражения, в которые согласно теории электролитической диссоциации входит концентрация, для сильных электролитов не справедливы (аномалии в осмотическом давлении, электропроводности, э. д. с.). При



замене концентраций активностями эти аномалии можно в расчет не принимать.

Отношение активности компонента раствора к его концентрации носит название *коэффициента активности*. В соответствии с различными выражениями концентрации раствора коэффициенты активности записывают так:

$$\gamma_i = a_i/m_i, \quad \gamma_i' = a_i/c_i, \quad \gamma_i'' = a_i/N_i \quad (\text{XII, 1})$$

Связь между этими коэффициентами можно найти из соотношения между  $m_i$ ,  $c_i$  и  $N_i$ . Для разбавленных растворов эти коэффициенты равны или почти равны друг другу. Так, для одновалентного электролита различие между  $\gamma_i'$  и  $\gamma_i''$  до  $c_i = 0,1$  М не превышает 0,3%, до  $c_i = 1$  М составляет 1,7%. Поэтому в дальнейшем везде употребляется величина  $\gamma_i$ , хотя, строго говоря, в уравнение (XII, 25) входит  $\gamma_i'$ , а в уравнения (XII, 27—32) —  $\gamma_i''$ .

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 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  $\nu$  ионов ( $\nu_+$  положительных и  $\nu_-$  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  $a_+ \neq a_-$ , непосредственное определение активностей отдельных ионов невозможно. Поэтому целесообразно ввести понятие о среднегеометрической активности ионов

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/\nu} = \sqrt[\nu]{a} \quad (\text{XII, 3})$$

где  $\nu = \nu_+ + \nu_-$ .

Коэффициент активности электролита определяется величиной

$$\gamma_{\pm} = a_{\pm}/m_{\pm} \quad (\text{XII, 4})$$

которая в предельном случае для бесконечно разбавленного раствора совпадает с кажущейся степенью диссоциации  $\alpha$  (рис. 152).

Комбинируя уравнение (XII, 3) с (XII, 4), получаем

$$a = (m_{\pm} \gamma_{\pm})^{\nu} \quad (\text{XII, 5})$$

Точно так же, как и  $(f/P)_{P \rightarrow 0} \rightarrow 1$ , отношение активности к концентрации при уменьшении последней стремится к единице; в бес-

конечно разбавленном растворе активности совпадают с концентрациями.

В соответствии с определением активности

$$\mu_i = RT \ln a_i + \mu_i^\circ(P, T)$$

или

$$\bar{G}_i = RT \ln a_i + \text{const} = RT \ln \gamma_i + RT \ln m_i + \text{const} \quad (\text{XII, 6})$$

Коэффициент активности, выражение для которого в случае идеального раствора уже упоминалось (с. 244), в соответствии с (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 реальный раствор той же концентрации. Чем больше разбавление раствора, тем меньше эта работа; в случае идеального раствора она в соответствии с уравнением (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 значительной, что коэффициент активности превышает единицу (см. рис. 152), и активность (эффективная концентрация) становится больше фактической концентрации.

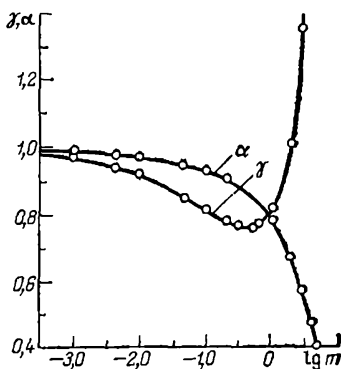


Рис. 152. Зависимость кажущейся степени диссоциации и коэффициента активности HCl при  $t = 25$  от концентрации соляной кислоты.

Согласно (XII, 6) активность является относительной величиной. Ее значение может быть вычислено с точностью до независимой от концентрации постоянной, которая равна парциальной мольной энергии Гиббса компонента раствора в стандартном состоянии.

Следовательно, разность между парциальной мольной энергией Гиббса в состоянии, которому отвечает активность  $a_i$ , и ею в стандартном состоянии, когда  $a_i = 1$ , выражается уравнением

$$\bar{G}_i - G_i^\circ = RT \ln a_i \quad (\text{XII, 7})$$

Если для отыскания свойств реальных газов следует обратиться к вычислению фугитивности, то в случае неидеальных растворов надо вычислять активности. Нахождение связи между активностью, с одной стороны, и температурой, давлением и концентрацией, с другой, делает возможным применение термодинамических закономерностей к реальным растворам.

Очевидно, что активность данного компонента в каждом случае должна относиться к одному и тому же стандартному состоянию, выбор которого определяется соображениями удобства.

Для растворителя в качестве стандартного состояния обычно принимают состояние чистого растворителя, т. е. полагают, что

$$a_1^{\circ} = N_1^{\circ} = 1$$

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

$$a_2^{\circ} = a_2^* = m_2^*$$

(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 равны концентрациям.

Если известна активность одного из компонентов раствора, вернее, зависимость активности от концентрации, то активность второго компонента (в случае бинарного раствора) определяется из уравнения (VIII, 47), которое в соответствии с (XII, 7) примет вид:

$$N_1 d \ln a_1 + N_2 d \ln a_2 = 0$$

или

$$d \ln a_2 = (-N_1/N_2) d \ln a_1 = (-55,51/m) d \ln a_1 \quad (\text{XII, 8})$$

или же в соответствии с (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

$$(\partial \ln a_i / \partial P)_{T, N} = \bar{V}_i / RT \quad (\text{XII, 10})$$

совпадающим с (VIII, 7).

Зависимость активности от температуры определяется уравнением

$$(\partial \ln a_i / \partial T)_{P, N} = (H_i^{\circ} - \bar{H}_i) / RT^2 \quad (\text{XII, 11})$$

совпадающим с (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  $\Delta G = RT \ln \gamma$ , отвечающей работе переноса одного моля растворенного вещества из идеального в неидеальный раствор при постоянной концентрации. Для теоретического вычисления  $\Delta G$  требуется ввести предположение о природе и действии сил, вызывающих отклонение раствора от идеального состояния. Этот расчет удалось осуществить лишь для весьма разбавленных растворов электролитов (его краткое описание будет дано ниже).

## 1. Неэлектролиты

### Расчет по закону распределения

Для равновесного распределения какого-либо вещества между двумя несмешивающимися 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.

Константу распределения  $K$  определяют из предельных условий: так как при бесконечном разбавлении  $a_2^* = N_2^*$ , то

$$K = (a'_2)^* / (a''_2)^* = (N'_2)^* / (N''_2)^*$$

**Пример 1.** Распределение  $\text{HgCl}_2$  между водой и бензолом при 25 °С характеризуется следующими данными:

$c_{\text{HgCl}_2}^{\text{C}_6\text{H}_6}$ . . . . .	0,03155	0,03310	0,03618	0,00524	0,01222	0,0210
$m_{\text{HgCl}_2}^{\text{H}_2\text{O}}$ . . . . .	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 ее с концентрацией раствора.

**Решение.** Считая для разбавленных растворов  $a_{\text{HgCl}_2}^{\text{H}_2\text{O}} = m$ , находим константу распределения делением  $m$  на  $c$ :

$$m/c = 0,001845 / 0,03155 = 11,90$$

Поскольку константа распределения характеризует равновесие, заменяем при больших концентрациях отношение  $m/c$  через  $a_{\text{HgCl}_2}^{\text{H}_2\text{O}} / a_{\text{HgCl}_2}^{\text{C}_6\text{H}_6}$ . Считая, что  $a_{\text{HgCl}_2}^{\text{H}_2\text{O}} = K a_{\text{HgCl}_2}^{\text{C}_6\text{H}_6}$  (где  $K = 11,90$ ), получаем  $a_{m=0,2866}^{\text{H}_2\text{O}} = 11,90 \cdot 0,0210 = 0,250$ , что отличается от значения концентрации на 12,8%.

### Расчет по давлению 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  $a_2^* = (N_2^*)^*$  и  $a_2^r = P_2$ , поэтому зависимость  $a_2 = K a_2^r$  в соответствии с (VIII, 51) примет вид  $N_2^* = K' P_2$ , где значение константы экстраполировано на бесконечное разбавле-

ние. Построив по опытным данным график в координатах  $N_2^*/P_2 = \varphi(N_2^*)$  и продолжив прямую до  $N_2^* = 0$ . (рис. 153), получим в точке ее пересечения с осью ординат величину  $K$ , так как при бесконечном разбавлении активность равна концентрации и  $K = K'$ . Умножая далее  $K$  в согласии с уравнением  $a_2^* = Ka_2^r$  на парциальное

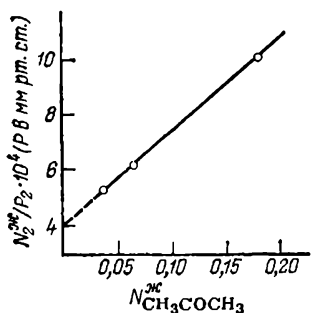


Рис. 153. Определение активности по зависимости давления пара от состава раствора (индекс «2» относится к  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ). (См. пример 2.)

ное давление пара растворенного вещества при различных концентрациях его в растворе, определяем, что  $a_2^r = \varphi(N_2^*)$ .

Активность растворителя в соответствии с предположением, что его поведение в газовой фазе следует уравнению (VIII, 45), определяют из отношения парциального давления к давлению насыщенного пара чистого растворителя, т. е. с помощью уравнения  $a_1 = P_1/P_1^r$ . Этот метод определения  $a_1$  особенно удобен в тех случаях, когда растворитель обладает измеримым давлением пара.

**Пример 2.** На основании данных, приведенных в ([Г5], 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  $N_2^*/P_2 = K'$  при различных значениях  $N_2^*$ , строим график в координатах  $K' = \varphi(N_2^*)$  (рис. 153); экстраполируя затем  $K'$  на бесконечное разбавление, находим  $(K')^* = K = 0,0004$ . Далее из уравнения  $a_2^*/a_2^r = a_2^*/P_2 = K = 0,0004$  вычисляем активность ацетона при различных концентрациях.

Активность сероуглерода принимаем равной отношению его парциального давления (при данной концентрации) к давлению пара чистого растворителя.

Ниже приведены 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 летучесть  $\text{CS}_2$  при всех концентрациях больше, чем  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ . Для обоих компонентов она 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. 78, с. 250).

### 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 графическим интегрированием по зависимости  $a_2 = \varphi(N_2)$  (рис. 154).

Уравнение для расчета  $a_2$  по  $a_1$  совпадает с (XII, 12), отличаясь от него лишь индексами, однако вычисления приводят к неточным результатам: если в расчете  $a_1$  по  $a_2$  кривая  $\lg \gamma_2 = \varphi(\lg \gamma_1)$  экстраполируется в начало координат (рис. 154), то в случае вычисления  $a_2$  (по  $a_1$ ) кривая асимптотически приближается к вертикальной оси (так как по мере разбавления, т. е. увеличения отношения  $N_1/N_2$  до  $\infty$ , 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 27].

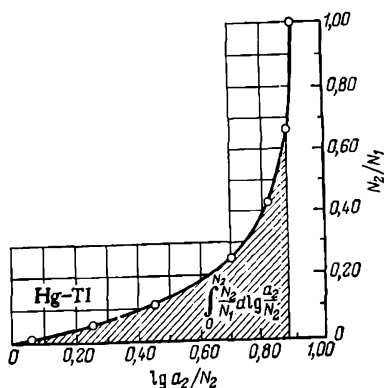
В случае летучего растворителя расчет производят с помощью соответствующего графика, построенного на основании уравнения

$$\int_{a_2'}^{a_2''} d \ln a_2 = - \int_{P_1}^{P_1'} \frac{N_1}{N_2} d \ln \frac{P_1}{P_1'} \quad (\text{XII, 13})$$

**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  $N_2/N_1 = \varphi(\lg a_2/N_2)$  (см. рис. 154).



**Рис. 154.** Определение активности растворителя по зависимости активности растворенного вещества от концентрации.

Амальгама Tl,  $t = 25$ . (См. пример 3.)

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

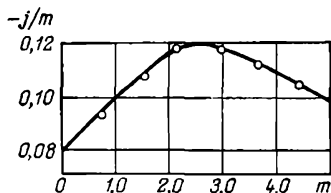
Разделив уравнение (XII, 8) на  $dT$ , получим

$$\frac{d \ln a_2}{dT} = - \frac{N_1}{N_2} \frac{d \ln a_1}{dT} = - \frac{N_1}{N_2} \frac{\Delta H_{пл}}{RT^2}$$

а для водных растворов

$$\frac{d \ln a_2}{dT} = - \frac{55,51}{m} \frac{\Delta H_{пл}}{RT^2}$$

Последнее соотношение в соответствии с тем, что для разбавленных водных растворов  $RT^2 : 55,51 \Delta H_{пл} = 1,858$  (с. 257), примет вид



$$d \ln a_2 = \frac{d(T^\circ - T)}{1,858m} = \frac{d\phi}{1,858m} \quad (\text{XII, 14})$$

Рис. 155. Определение активности растворенного вещества по понижению температуры отвердевания раствора.

Водный раствор тростникового сахара. (См. пример 4.)

В уравнении (XII, 14)  $d\phi = d(T^\circ - T)$ , где  $T^\circ$  и  $T$  равны соответственно температурам отвердевания чистого растворителя и раствора. Для удобства интегрирования вводят [А 27] величину

$$j = 1 - \phi/1,858m \quad (\text{XII, 15})$$

Дифференцируем уравнение (XII, 15). Полученное соотношение в сочетании с (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. 155).

\* Действительно, переписав (XII, 15) в виде

$$-j = \phi/1,858m - 1$$

найдем, что

$$-dj = d\phi/1,858m - \phi dm/1,858m^2$$

или

$$d\phi/1,858m = (\phi/1,858m) d \ln m - dj = (1 - j) d \ln m - dj$$

или

$$d \ln a_2 = d \ln m - j d \ln m - dj$$

Для очень разбавленных растворов отношение  $j/m$  можно считать примерно постоянным; при этом уравнение (XII, 16) превращается в

$$\ln(a_2/m) = -2j \quad (\text{XII, 17})$$

Вычисление активности по повышению температуры кипения можно осуществить аналогичным приемом, однако с меньшей точностью.

**Пример 4.** По приведенным ниже значениям 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
$\vartheta$ . . . . .	1,60	3,42	4,91	7,31	9,32	11,98

*Решение.* Прежде всего по (XII, 15) вычисляем значения  $j$ . Затем определяем отношение  $j/m$  и в соответствии с (XII, 16) строим график в координатах

$j/m = \varphi(m)$  (см. рис. 155). По этому графику вычисляем  $\int_0^m j d \ln m$ , а затем  $\lg \gamma_2$  и  $\gamma_2 = a_2/m$ .

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
$\gamma_2$ . . . . .	1,161	1,357	1,585	1,915	2,133	2,495

## 2. 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 с. 376, и метода э. д. с., перенесенного в гл. XIV в связи с расчетом равновесия в электрохимических системах (с. 473 сл.).

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 разбавление, так как тогда получаются (для одно-одновалентного электролита)

$$\sqrt{c_2}/c_1 = K' \gamma_1 \quad \text{и} \quad a_{\pm}/m = \sqrt{a_2}/m = \sqrt{P}/m = K\gamma$$

коэффициенты пропорциональности которых равны  $\sqrt{c_2}/c_1$  и  $\sqrt{P}/m$  (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 для электролитов видоизменяется следующим образом. Уравнение (XII, 14) в соответствии с (XII, 4) примет вид

$$d \ln \gamma_{\pm} = dT/1,858m - d \ln m \quad (\text{XII, 18})$$

Для интегрирования уравнения (XII, 18) была введена [А 27] эмпирическая функция

$$j = (a/1,858v) m^b \quad (\text{XII, 19})$$

которая дает определенное значение при экстраполяции на бесконечное разбавление. Коэффициенты (XII, 19) определяют из графика

$$\lg(1,858v - \theta/m) = \varphi(\lg m)$$

[где  $\theta$  — понижение температуры отвердевания (рис. 156)], поскольку при сочетании (XII, 15), записанного для электролита, с (XII, 19) следует, что

$$1,858v - \theta/m = am^b$$

Комбинируя (XII, 16), записанное в дифференциальной форме, с (XII, 19), получаем \*

$$\lg \gamma_{\pm} = -a(1+b)m^{b-1}/4,279vb \quad (\text{XII, 20})$$

или для данного электролита

$$\lg \gamma_{\pm} = -Km^b \quad (\text{XII, 21})$$

где

$$K = a(1+b)/4,279vb$$

\* Действительно,  $d \ln \gamma = j d \ln m - dj = (a/1,858v) \cdot m^{b-1} dm - (a/1,858v) d \cdot (m^b)$ , поэтому  $\ln \gamma = -(a/1,858v)(m^b/b) - (a/1,858v)m^b$  (так как константа интегрирования равна нулю); из последнего уравнения следует  $\ln \gamma = -(a/1,858v)(1/b + 1)m^b$ .

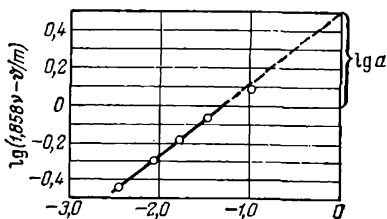


Рис. 156. Определение активности растворенного вещества по понижению температуры отвердевания раствора электролита.

Водный раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . (См. пример 5.)

Результаты вычисления точны до  $m = 0,01 \div 0,05$  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  $25^\circ\text{C}$ . Более полные таблицы значений  $\gamma$  (охватывающие и высокие концентрации) приведены в [Б12].

Разлагая в ряд, получим (для  $b = 0,5$ )

$$\gamma_{\pm} = 1 - \frac{3a}{1,858v} \sqrt{m} + \frac{1}{2} \left( \frac{3a \sqrt{m}}{1,858v} \right)^2 + \dots$$

Пренебрегая для очень разбавленных растворов всеми членами разложения, кроме первых двух, в соответствии с (XII, 19) найдем

$$\gamma = 1 - 3j \quad (\text{XII, 22})$$

Для расчета коэффициента активности в концентрированных растворах, где уже нельзя пренебречь теплотой разбавления и ее зависимостью от температуры, необходимо знать парциальные мольные теплоемкости и энтальпии.

Расчеты показывают, что для одно-одновалентных электролитов  $b \approx 0,5$  т. е.

$$j = a \sqrt{m}/1,858v \quad (\text{XII, 23})$$

и в соответствии с уравнениями (XII, 20) и (XII, 22)

$$\ln \gamma_{\pm} = - 3a \sqrt{m}/1,858v = - 3j \quad (\text{XII, 24})$$

**Пример 5.** Водные растворы  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  имеют следующие температуры отвердевания:

$m$ . . . . .	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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  для  $m = 0,001; 0,002; 0,005$  и  $0,01$ .

*Решение.* Для отыскания коэффициентов  $a$  и  $b$ , входящих в (XII, 20), в соответствии с (XII, 19) строим график в координатах

$$\lg(1,858v - \theta/m) = \varphi(\lg m)$$

(см. рис. 156. с. 368). По графику находим  $b = 0,3846$  и  $a = \text{anti } \lg 0,50 \approx 3,16$ .

Следовательно, уравнение (XII, 20) имеет вид:

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{3,16(1 + 0,3846)}{4,279 \cdot 3 \cdot 0,3846} m^{0,3846} = - 0,889m^{0,3846}$$

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

Таблица 15. Коэффициенты активности электролитов в водных растворах при  $t = 25^{\circ}$ 

Электролит	γ при m											
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2	3
AgNO <sub>3</sub>							0,734	0,657	0,536	0,429	0,316	0,252
BaCl <sub>2</sub>				0,508	(0,66)	0,55	0,508	0,450	0,403	0,401	0,401	1,483
CaCl <sub>2</sub>				0,518			0,518	0,472	0,448	0,500	0,792	0,0305
CdBr <sub>2</sub>	0,787	0,699	0,570	0,468	0,370	0,259	0,190	0,132	0,0780	0,0518	0,0361	0,0352
CdCl <sub>2</sub>	0,819	0,743	0,623	0,524	0,456	0,304	0,228	0,1638	0,1006	0,0669	0,0441	
CdI <sub>2</sub>			0,490	0,379	0,281	0,167	0,108	0,0685	0,0376	0,0251	0,0180	
HBr	0,966	(0,954)	0,930	0,906	0,879	0,838	0,805	0,782	0,789	0,871	1,168	1,674
HCl	0,966	0,952	0,929	0,905	0,876	0,830	0,796	0,767	0,756	0,809	1,009	1,316
HNO <sub>3</sub>	0,965	(0,953)	0,927	0,902	0,871	0,825	0,791	0,754	0,720	0,724	0,781	0,859
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,830	0,757	0,639	0,514	0,453	0,340	0,266	0,209	0,156	0,132	0,128	0,142
KBr	0,965	(0,953)	0,927	0,903	0,872	0,822	0,772	0,722	0,657	0,617	0,593	0,595
KCl			0,927	0,902	(0,87)	0,816	0,770	0,718	0,649	0,604	0,573	0,569
KI							0,778	0,733	0,676	0,645	0,637	0,652
KOH							0,776	0,739	0,712	0,735	0,863	1,061
MgSO <sub>4</sub>							(0,150)	0,107	0,0575	0,0485	0,0417	0,0492
NaBr	0,966	(0,954)	0,933	0,906	0,879	0,838	0,782	0,741	0,697	0,683	0,731	0,812
NaCl							0,778	0,735	0,681	0,657	0,668	0,714
NaNO <sub>3</sub>							0,762	0,703	0,617	0,548	0,478	0,437
NaOH						0,82	0,764	0,735	0,688	0,677	0,707	0,782
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>						0,53	0,452	0,371	0,270	0,204	0,1544	0,1387
PbCl <sub>2</sub>	0,859	0,803	0,704	0,612	0,497							

ZnBr <sub>2</sub>					0,680	0,600	0,547	0,510	0,511	0,552	0,572	0,598
ZnCl <sub>2</sub>		0,789	0,731	0,667	0,628	0,515	0,462	0,394	0,339	0,289	0,287	
ZnI <sub>2</sub>	0,851	0,799	0,799	0,690	0,621	0,581	0,559	0,610	0,800	1,028	1,123	
ZnSO <sub>4</sub>	0,700	0,608	0,477	0,298	0,202	0,150	0,104	0,0630	0,0435	0,0357	0,0408	

У при т

Электролит	У при т											
	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	1,0	1,5	2,0	2,5	3	4	5
AlCl <sub>3</sub>	(0,337)	0,305	0,302	0,331	0,388	0,539		(2,536)	(5,705)	(13,28)		
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	(0,0350)	0,0225	0,0175	0,0143	0,0142	0,0175						
BaBr <sub>2</sub>	0,517	0,469	0,450	0,438	0,446	0,473	(0,552)	0,661	(0,878)	(1,254)		
BaI <sub>2</sub>	0,536	0,503	0,496	0,517	0,556	0,642	(0,86)	1,208	(1,791)	(2,72)		
CaBr <sub>2</sub>	0,532	0,492	0,481	0,490	0,521	0,596	(0,81)	1,119	1,654	2,53		
CaI <sub>2</sub>	0,552	0,524	0,524	0,553	0,605	0,731	(1,01)	1,617	(2,468)	(3,973)		
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,488	0,429	0,397	0,365	0,349	0,338	0,338	0,347	0,362	0,382	0,438	0,510
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,516	0,467	0,445	0,428	0,426	0,436	(0,48)	0,518	0,573	(0,630)	(0,764)	(0,919)
CdSO <sub>4</sub>	0,150	0,102	0,0829	0,0615	0,0505	0,0415	0,0342	0,0321	0,0317	0,0329		
CoCl <sub>2</sub>	0,523	0,479	0,463	0,462	0,479	0,531	(0,685)	0,860	1,120	1,458	2,22	3,33
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,540	0,474	0,465	0,448	0,458	0,493	(0,585)	0,730	0,926	1,189	1,984	0,453
CsBr	0,754	0,694	0,654	0,603	0,571	0,538	0,505	0,486	0,474	0,465	0,457	(1,689)
CsCH <sub>3</sub> COO	0,799	0,771	0,761	0,762	0,776	0,802	0,868	0,950	1,041	1,145	(1,397)	0,475
CsCl	0,756	0,694	0,656	0,606	0,575	0,544	0,514	0,496	0,485	0,479	0,474	
CsI	0,754	0,692	0,651	0,599	0,567	0,533	0,495	0,470	0,450	0,434		
CsNO <sub>3</sub>	0,733	0,655	0,602	0,528	0,478	0,422						
CsOH	0,809	0,774	0,757	0,752	0,761	0,785						

Электролит	У при п											
	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	1,0	1,5	2,0	2,5	3	4	5
$\text{Cs}_2\text{SO}_4$	0,464	0,390	0,345	0,297	0,267	0,240	0,215	(0,200)	(0,191)	(0,184)	(0,177)	(0,173)
$\text{CuCl}_2$	0,510	0,457	0,431	0,413	0,411	0,419	(0,434)	0,463	0,496	0,522	0,575	0,623
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0,512	0,461	0,440	0,427	0,432	0,455	(0,528)	0,610	0,728	0,905	1,384	2,05
$\text{CuSO}_4$	0,150	0,104	0,0829	0,0620	0,0512	0,0423						
$\text{FeCl}_2$	0,520	0,475	0,456	0,452	0,465	0,509	(0,640)	0,790	0,923	1,215	1,773	2,479
$\text{HClO}_4$	0,803	0,778	0,768	0,769	0,785	0,823	0,923	1,055	1,227	1,448	2,08	3,11
$\text{HI}$	0,818	0,807	0,811	0,839	0,883	0,965	1,139	1,356	1,641	2,015	(3,122)	(5,06)
$\text{KBrO}_3$	0,745	0,674	0,625	0,552								
$\text{KCH}_3\text{COO}$	0,796	0,766	0,754	0,751	0,759	0,783	0,840	0,910	0,995	1,086	(1,284)	(1,503)
$\text{KCNS}$	0,769	0,716	0,685	0,646	0,623	0,599	0,573	0,556	0,546	0,538	0,529	0,524
$\text{KClO}_3$	0,749	0,681	0,635	0,568	0,518							
$\text{KF}$	0,775	0,727	0,700	0,670	0,654	0,645	0,646	0,658	0,678	0,705	0,779	0,874
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	0,731	0,653	0,602	0,529	0,477	0,421	0,359					
$\text{KNO}_3$	0,739	0,663	0,614	0,545	0,496	0,443	0,380	0,333	0,297	0,269		
$\text{K}_2\text{CrO}_4$	0,466	0,390	0,347	0,298	0,269	0,240	0,215	0,200	0,194	0,194		
$\text{K}_2\text{SO}_4$	0,436	0,356	0,313	0,281	0,229							
$\text{LiBr}$	0,796	0,766	0,756	0,753	0,767	0,803	0,896	1,015	1,16	1,341	1,897	2,74
$\text{LiCH}_3\text{COO}$	0,784	0,742	0,721	0,700	0,689	0,689	0,705	0,729	0,762	0,798	0,877	(0,964)
$\text{LiCl}$	0,790	0,757	0,744	0,739	0,748	0,774	0,838	0,921	1,026	1,156	1,510	2,02
$\text{LiClO}_4$	0,812	0,794	0,792	0,808	0,834	0,887	(0,995)	1,158	1,350	1,582	2,18	(2,98)
$\text{LiI}$	0,815	0,802	0,804	0,824	0,852	0,910	1,03	1,198	1,418	1,715	(2,536)	(3,87)

RbI	0,762	0,705	0,671	0,629	0,602	0,575	0,548	0,533	0,524	0,518	0,515	0,517
RbNO <sub>3</sub>	0,734	0,658	0,606	0,534	0,485	0,430	0,366	0,321	0,285	0,257	0,216	
Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,460	0,382	0,338	0,285	0,234	0,224	0,197		(1,269)	(1,791)	(3,897)	
SrBr <sub>2</sub>	0,527	0,483	0,468	0,467	0,484	0,535	(0,68)	0,906	0,862	1,135	1,993	
SrCl <sub>2</sub>	0,515	0,466	0,446	0,437	0,437	0,465	(0,55)	0,675	(2,12)	(3,31)	(9,01)	(28,14)
SrI <sub>2</sub>	0,549	0,516	0,513	0,532	0,573	0,675	(0,90)	1,396	0,232	0,223	0,214	
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,478	0,410	0,373	0,329	0,302	0,283	(0,258)	0,238	0,405	0,486	0,647	0,791
Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	0,279	0,225	0,203	0,189	0,191	0,207	(0,262)	0,326	0,422	0,405	0,376	0,354
TiCl <sub>3</sub> COO	0,750	0,686	0,644	0,589	0,553	0,515	0,472	0,444	0,422	0,405	0,376	
Zn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,581	0,564	0,573	0,629	0,720	0,929	(1,5)	2,74	5,15	9,99	38,8	
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,530	0,487	0,472	0,471	0,487	0,533	(0,650)	0,814	1,045	1,358	2,30	3,86
LiNO <sub>3</sub>	0,788	0,752	0,736	0,726	0,729	0,743	0,783	0,835	0,896	0,966	1,125	1,310
LiOH	0,718	0,663	0,628	0,583	0,553	0,529	0,500	0,485	0,475	0,467	0,454	0,455
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,478	0,406	0,369	0,326	0,303	0,283	0,270	0,269	2,56	4,20	12,2	36,1
MgBr <sub>2</sub>	0,542	0,512	0,511	0,538	0,591	0,714	(1,04)	1,593	1,538	2,32	5,53	13,92
MgCl <sub>2</sub>	0,528	0,488	0,476	0,480	0,505	0,569	(0,775)	1,051	4,78	8,99	33,3	
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,577	0,565	0,576	0,633	0,723	0,925	(1,51)	2,59	4,27	7,81	28,6	113
MgI <sub>2</sub>	0,571	0,550	0,558	0,605	0,688	0,879	(1,41)	2,39	4,27	7,81	28,6	
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,522	0,480	0,467	0,469	0,488	0,536	(0,66)	0,835	0,796	0,938	1,240	1,56
MnCl <sub>2</sub>	0,518	0,471	0,452	0,442	0,450	0,481	(0,571)	0,671	0,0349	0,0373	0,0473	
MnSO <sub>4</sub>	0,150	0,105	0,0848	0,0640	0,0530	0,0439	0,0373	0,0351	0,426	0,982	(1,132)	(1,297)
NaBrO <sub>3</sub>	0,758	0,696	0,657	0,605	0,569	0,528	(0,481)	0,450	0,914	0,982	(1,132)	
NaCH <sub>3</sub> COO	0,791	0,757	0,744	0,735	0,740	0,757	0,799	0,831	0,779	0,814	0,897	1,009
NaCNS	0,787	0,750	0,731	0,715	0,710	0,712	0,727	0,744	0,779	0,814	0,897	

• В скобках указаны значения, найденные графической интерполяцией, экстраполяцией или путем сравнительного расчета.

Продолжение табл. 15

Электролит	У при т											
	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	1,0	1,5	2,0	2,5	3	4	5
NaClO <sub>3</sub>	0,772	0,720	0,688	0,645	0,617	0,589	(0,558)	0,538	0,525	0,515	0,500	0,488
NaClO <sub>4</sub>	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	0,765	0,710	0,676	0,632	0,603	0,573						
NaI	0,787	0,751	0,735	0,723	0,724	0,736	0,771	0,820	0,883	0,978	1,25	1,72
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	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 <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0,479	0,407	0,364	0,317	0,289	0,261	0,237	0,229	0,232	0,244	0,294	(0,410)
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,466	0,390	0,347	0,298	0,267	0,239	0,214	0,202	0,199	0,203	(0,222)	
NiCl <sub>2</sub>	0,523	0,479	0,463	0,464	0,482	0,536	(0,70)	0,906	1,236	1,692	2,96	4,69
NiSO <sub>4</sub>	0,150	0,105	0,0848	0,0627	0,0515	0,0425	0,0360	0,0343	0,0357			
RbBr	0,763	0,706	0,673	0,632	0,605	0,578	0,552	0,536	0,526	0,520	0,514	0,515
RbCH <sub>3</sub> COO	0,796	0,767	0,756	0,755	0,766	0,792	0,856	0,933	1,023	1,126	(1,365)	(1,644)
RbCl	0,764	0,709	0,675	0,634	0,607	0,583	0,559	0,546	0,539	0,536	0,538	0,543

В отличие от температуры изменение концентрации существенно влияет на значения коэффициентов активности. Для слабых электролитов можно принимать  $\gamma_i = \alpha_i$  и таким образом связать уменьшение коэффициентов активности при увеличении концентрации с падением степени диссоциации. При значительных концентрациях, а для сильных электролитов — при всех концентрациях такое объяснение совершенно неудовлетворительно (все это иллюстрирует рис. 152, с. 361).

Решение задачи необходимо искать в электрической природе межмолекулярного 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 проницаемостью 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  $\mu$  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  $\text{Cl}^-$  и  $\text{K}^+$ , 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

\* Иногда под ионной силой подразумевают величину  $\sum m z_i^2$ .



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 значения коэффициентов активности приведены ниже:

$\mu$ . . . . .	0,001	0,01	0,02	0,05	0,10
$\gamma$ одновалентных ионов .	0,98	0,92	0,89	0,85	0,80
двухвалентных ионов .	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, из (XII, 4) следует, что коэффициент активности соли должен изменяться обратно пропорционально средней молярности ее ионов. Если

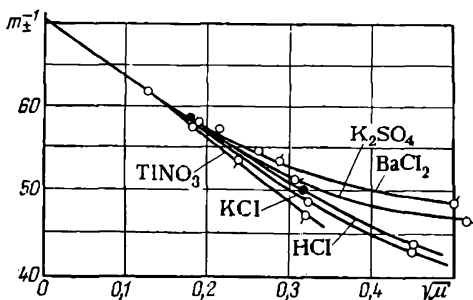


Рис. 157. Определение коэффициентов активности по растворимости солей в растворах электролитов.

TiCl в воде в присутствии других солей;  $t=25$ . (См. приме.) б.)

на основании данных о растворимости исследуемой соли в присутствии других солей построить график в координатах  $m_{\pm}^{-1} - \varphi(\sqrt{\mu})$  (рис. 157), то экстраполяцией кривой до пересечения с осью ординат легко найти предельное значение  $1/m_{\pm}^*$ . Разделив любое из экспериментальных значений  $m_{\pm}^{-1}$  на найденную величину, получим коэффициент активности, отвечающий данной концентрации \*. Этот способ расчета отличается большой точностью. Им можно решать и обратную задачу — определять растворимость малорастворимой соли в присутствии других солей. При этом легко показать, что в присутствии солей, содержащих одноименные ионы, растворимость малорастворимой соли уменьшается, а в присутствии со-

\* Почему по оси абсцисс откладывается не  $\mu$ , 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. с. 377).

лей, не содержащих одноименных ионов, она возрастает по сравнению с растворимостью в чистой воде.

**Пример 6.** На основании данных, приведенных в ([Г5], 10, 268), определить коэффициент активности  $\text{TiCl}$  в 0,025  $M$  водном растворе  $\text{KCl}$ . Растворимость  $\text{TiCl}$  в этом растворе при  $t = 25$  равна 0,00869 моль/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  $m_{\pm} = (0,00869 \cdot 0,03369)^{1/2} = 0,01711$ ; следовательно,  $m_{\pm}^{-1} = 58,4$ .

Проведя подобный расчет для других концентраций и определив для них по (XII, 26) значения  $\mu$ , строим график в координатах  $m_{\pm}^{-1} - \Phi(\sqrt{\mu})$  (см. рис. 157), по которому экстраполяцией определяем  $(m_{\pm}^{-1})^* = 70,3$ . Затем находим

$$(\gamma_{\pm})_{m_{\text{KCl}}=0,025} = 58,4 : 70,3 = 0,831$$

### Уравнения Дебая-Хюккеля

Понятие об активности и коэффициенте активности как о чисто эмпирических функциях нашло теоретическое обоснование в разработанной Дебаем, Хюккелем (1923 г.) 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 слоя (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:

$$-\lg \gamma_{\pm} = \frac{z_i^2 e^3 \sqrt{2\pi N_A / 1000}}{2,303 (DkT)^{3/2}} \sqrt{m_i z_i^2} \quad (\text{XII, 27})$$

где  $N_A$  — число Авогадро;  $D$  — диэлектрическая проницаемость 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

$$-\lg \gamma_{\pm} = z_+ z_- A \sqrt{\mu} \quad (\text{XII, 28})$$

\* В соответствии с тем, что  $\lg \gamma_{\pm} = (1/\nu)(\nu_+ \lg \gamma_+ + \nu_- \lg \gamma_-)$ , и очевидным равенством  $\nu_+ z_+ = \nu_- z_-$ .

Следовательно, при равных ионных силах электролиты должны иметь одинаковые коэффициенты активности. Так получает обоснование правило ионной силы.

Для водных растворов при 25 °C  $A = 0,5085$ , поэтому уравнение (XII, 28) принимает вид:

для одно-одновалентных электролитов, у которых в соответствии с (XII, 26)  $\mu = m$

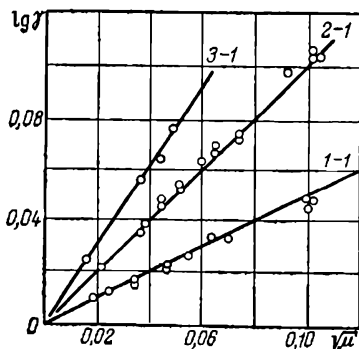
$$-\lg \gamma_{\pm} \approx 0,5 \sqrt{m} \quad (\text{XII, 29})$$

для одно-двухвалентных электролитов, у которых  $z_+z_- = 2$  и  $\mu = 3m$

$$-\lg \gamma_{\pm} \approx 1,0 \sqrt{3m} \quad (\text{XII, 30})$$

для одно-трехвалентных электролитов, у которых  $z_+z_- = 3$  и  $\mu = 6m$

$$-\lg \gamma_{\pm} \approx 1,5 \sqrt{6m} \quad (\text{XII, 31})$$



**Рис. 158.** Зависимость коэффициентов активности от ионной силы, найденная по растворимости солей различных типов в растворах разных электролитов. Проверка уравнения (XII, 28).

и т. д. Эти уравнения хорошо передают экспериментальные данные (рис. 158). 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 (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 проницаемости). Эти допущения справедливы лишь для очень разбавленных растворов. 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 котором константа  $B$  объединяет несколько постоянных, а постоянная  $A$  имеет то же значение, что и в уравнении (XII, 28). Значения этих констант для водных растворов приведены в табл. 16.

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 него 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 ( $a_0 = 2 \cdot 10^{-8} \div 5 \cdot 10^{-8}$ ).

Т а б л и ц а 16. 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

Хюккель, учитывая изменения диэлектрической проницаемости около иона, вывел более точное уравнение, отличающееся от (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 от опыта. Из (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  $t = 30$  ([Г5], 6, 359) коэффициент активности его в насыщенном растворе.

**Решение.** По (XII, 26) находим ионную силу  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в насыщенном растворе:  $\mu_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 1/2 (1 \cdot 0,0202 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,0202 \cdot 1^2) = 0,0606$ .

Принимая  $a_0 = 4 \cdot 10^{-8}$ , в соответствии с данными табл. 16 по (XII, 32) получим

$$-\lg \gamma_{\pm} = \frac{2 \cdot 1 \cdot 0,513 \sqrt{0,0606}}{1 + 4 \cdot 10^{-8} \cdot 0,329 \cdot 10^8 \sqrt{0,0606}} = 0,1908$$

и

$$\gamma_{\pm} = 0,64$$

## КОНСТАНТА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ И ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ГИББСА\*

### § 1. ВВЕДЕНИЕ

Первые попытки (начало XVIII в.) дать количественную оценку способности различных веществ вступать в химическое взаимодействие 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 появились и количественные соотношения. По мере накопления данных обнаружилось много исключений из этих таблиц. Поэтому сама идея их составления в конце концов была поставлена под сомнение, в чем большую роль сыграло введение Бертолле понятия о химическом равновесии и предположения 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 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 г.), математика Гульдберга и химика Вааге (1867 г.) найдено подтверждение мысли 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 — обратимость химической реакции получила количественное выражение.

Что же является мерой «сродства»?

Томсен (1853 г.); а вслед за ним Бертелло (1867 г.) предложили измерять химическое сродство количеством выделенной при реакции теплоты. Эта идея впоследствии была возведена Бертелло в принцип (*принцип Бертелло*), согласно которому химические реакции самопроизвольно протекают в направлении выделения теплоты.

По мере накопления экспериментального материала обнаружили, что принцип Бертелло в общем виде неверен. Во-первых,

\* Перед изучением настоящей главы рекомендуется повторить материал гл. V, особенно разделы 1, 2 и 4.

пришлось считаться с тем, что существует огромное число самопроизвольных эндотермических процессов. Во-вторых, в результате работ Н. Н. Бекетова (1865 г.) 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 выяснении ограниченности применения принципа Бертело принадлежит Д. И. Менделееву (1875 г.), и особенно А. Л. Потылицыну (1874 г.), который в ряде работ доказал справедливость принципа лишь как предельного закона при  $T = 0$ . На это же обстоятельство указал и Н. Н. Бекетов в своем курсе «Физикохимия» (1886 г.)\*.

Современной теории химического сродства положили начало Гиббс (1878 г.) и Гельмгольц (1884 г.). Вант-Гофф (1885 г.) развил ее и облек в математическую форму, дав термодинамический вывод закона действия масс.

Мерой химического сродства служит та работа, которую можно получить при обратимом проведении данного процесса, т. е. изменение термодинамического потенциала. В применении к процессам с  $P, T = \text{const}$  это означает, что мерой сродства является изменение энергии Гиббса. Действительно:

1) величина  $\Delta G$  зависит не от пути процесса, а от свойств реагентов и от их состояния;

2) знак  $\Delta G$  определяет направление процесса;

3) при равновесии потенциал минимален, т. е. самопроизвольные изменения в системе исключаются.

Решение проблемы об истинной мере сродства позволяет обосновать методику его измерения и расчета и создает возможность дать верную оценку принципу Бертело. Последнее имеет большое значение и потому, что гораздо легче определить  $\Delta H$ , чем  $\Delta G$ .

Различие между истинной мерой сродства ( $-\Delta G$ ) и мерой сродства по Бертело ( $-\Delta H$ ) выражается уравнением (V, 22)

$$-\Delta G = -\Delta H + T \Delta S = -\Delta(H - TS)$$

Из него 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 энергии Гиббса.

Аналогичные рассуждения можно применить и к (V, 7).

Из уравнения, связывающего  $\Delta G$  и  $\Delta H$ , следует, что принцип Бертело строго справедлив в двух частных случаях:

1) при  $\Delta S = 0$ , т. е. когда в соответствии с уравнением  $(\partial \Delta G / \partial T)_P = -\Delta S$ , вытекающем из (V, 24), максимальная полезная работа не зависит от температуры;

---

\* Необходимо отметить, что принцип Бертело предвосхитил Г. И. Гесс (1839 г.); он утверждал, что «... чем прочнее соединяются вещества между собой, тем больше должно выделяться тепла» и «... количество выделяющегося тепла может служить мерой химического сродства» (1842 г.). Однако Гесс не придавал этому положению категорического смысла.

2) при  $T = 0$ . Чем ближе  $T$  к абсолютному нулю, тем точнее величина  $\Delta H$  выражает величину  $\Delta G$  и тем вероятнее такое направление процесса, при котором теплота будет выделяться.

В сущности, достаточно, чтобы значения  $\Delta S$  или  $T$  были невелики, а не равны нулю, так как если  $T \Delta S$  будет мало, знаки  $\Delta H$  и  $\Delta G$  совпадут. Действительно, при очень низких температурах самопроизвольно протекающими обычно оказываются экзотермические процессы. Поэтому при низких температурах принцип Бертелло 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  $\Delta S$  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  $\Delta H \gg T \Delta S$ .

Для самопроизвольно протекающих эндотермических реакций и для неосуществимых (в данных условиях) экзотермических реакций  $\Delta H$  и  $\Delta G$ , однако, уже отличаются не только по порядку величины, но и по знаку. Так, если горение графита является примером процесса, для которого  $\Delta G$  и  $\Delta H$  при  $P = 1$  совпадают по знаку и величине, то реакция образования пентана из простых веществ может служить примером, когда  $\Delta G$  и  $\Delta H$  отличаются и по знаку, и по величине; в последнем случае  $\Delta H < 0$ , а  $\Delta G > 0$ , т. е. вопреки принципу Бертелло эта реакция неосуществима.

Таким образом принцип Бертелло, названный им *принципом максимальной работы*, вернее было бы назвать *правилом максимальной теплоты*. Несмотря на все недостатки и неудачное название, которое может только ввести в заблуждение, отрицать значение принципа Бертелло безусловно нельзя. Он был первой серьезной попыткой дать количественную оценку сродства и способствовал накоплению обширного экспериментального материала, позволившего установить истинную меру химического сродства. Наконец, существенно то, что при очень низких температурах реакции протекают практически без изменения энтропии, т. е. принцип Бертелло 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 (V, 4) равна уменьшению энергии Гиббса.

## § 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ $\Delta G$ ПО Э. Д. С.

Для того чтобы найти изменение энергии Гиббса, необходимо провести реакцию обратимо и при  $P, T = \text{const}$ . Наиболее целесообразно использовать метод определения  $\Delta G$  по э. д. с. гальва-

нического элемента, так как протекающий в нем процесс максимально приближается к обратимому: э. д. с. элемента и внешняя э. д. с. могут быть точно сбалансированы.

Измеряя потенциометрическим методом максимальную э. д. с. элемента, определяют  $\Delta G$  реакции по уравнению

$$\Delta G = -n\mathcal{F}E_{\text{макс}} = -23062nE_{\text{макс}} \quad (\text{XIII, 1})$$

(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.

Ввиду невозможности определения абсолютного потенциала электрода в качестве условного нуля-электрода принят водородный электрод, погруженный в раствор, содержащий ионы водорода с активностью, равной единице. В соответствии с принятым правилом знаков электрод с более сильными окислительными свойствами, чем у водорода, является положительным.

Сочетая уравнения (XIII, 1) и (V, 26), получаем

$$\Delta G = -23062nE = \Delta H - 23062nT \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$$

откуда

$$E = -\Delta H/23062n + T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \quad (\text{XIII, 2})$$

Это уравнение выражает связь между электрической энергией обратно работающего элемента (при  $P, T = \text{const}$ ) и тепловым эффектом токообразующего процесса.

Соотношение между  $\Delta G$  и  $\Delta H$  определяется знаком температурного коэффициента электродвижущей силы элемента. Возможны следующие случаи (рис. 159).

1. Температурный коэффициент э. д. с.  $(\partial E/\partial T)_P = 0$  (линия 1); тогда  $-\Delta G = A'_{\text{макс}} = -\Delta H$ , т. е. работа происходит за счет убыли энтальпии, поэтому элемент работает без теплообмена. Процессы, для которых  $\Delta H = 0$  ( $E = 0$ ) или  $\Delta H > 0$  ( $E < 0$ ), исключаются. Рассматриваемый случай отвечает правилу Томсона (1847 г.), установленному им на основании закона сохранения энергии. Ясно, что правило Томсона является принципом Бертелло в применении к электрохимическим процессам; оно так же, как и этот принцип, справедливо не только при  $\Delta S = 0$ , т. е. при  $(\partial E/\partial T)_P = 0$ , но и при  $T \rightarrow 0$ .

2. Значение  $(\partial E/\partial T)_P < 0$  (кривая 2); тогда  $-\Delta G(A_{\text{макс}}) < < -\Delta H$ , т. е. работа меньше теплового эффекта соответствующего химического процесса. Исключаются процессы, для которых  $\Delta H < 0$  ( $E < 0$ ). Избыток энергии элемент отдает в окружающую среду, т. е. только часть химической энергии переходит в электри-



ческую. Если отвод теплоты от элемента невозможен, то он 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. Значение  $(\partial E/\partial T)_P > 0$  (кривые 3); тогда  $-\Delta G(A'_{\text{макс}}) > -\Delta H$ , т. е. работа электрического тока больше теплового эффекта реакции. Поэтому теплота заимствуется из окружающей среды,

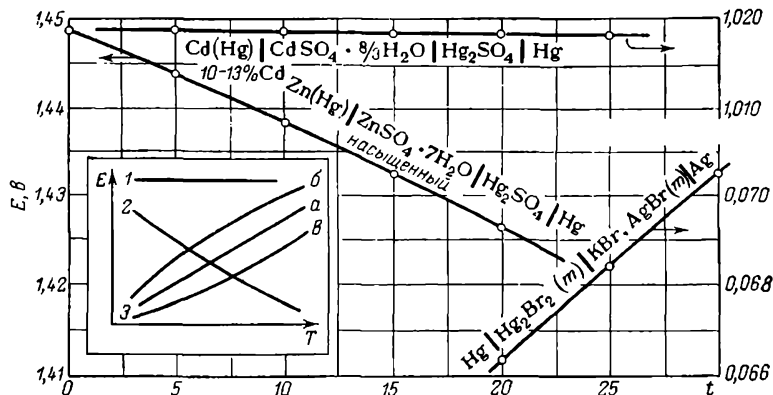


Рис. 159. Зависимость э. д. с. от температуры.  
К расчету изменения изобарного потенциала. (См. пример 2.)

а при адиабатном режиме элемент бесконечно медленно охлаждается.

В последнем случае надо учитывать характер изменения  $E$  с  $T$ :

а) если зависимость  $E$  от  $T$  прямолинейная (линия 3а), т. е.  $(\partial E/\partial T)_P = \text{const}$  или  $(\partial E/\partial T)_P = (E/T)_P$ , то  $T(\partial E/\partial T)_P = E$  и в соответствии с (XIII, 2)  $\Delta H = 0$ ; это означает, что работа производится только за счет теплоты из окружающей среды;

б) если температурный коэффициент с ростом температуры 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), т. е. работа производится частично за счет поглощения теплоты извне;

в) если величина  $(\partial E/\partial T)_P$  с возрастанием температуры увеличивается (кривая 3в), 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. При этом необходимо, чтобы второй член правой части (XIII, 2) был по абсолютной величине больше первого (малые  $\Delta H$ , высокие  $T$ ).

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 и из влияния знака  $\Delta H$  на характер изменения  $E$  с  $T$ , т. е. на основании принципа Ле-Шателье (см. гл. V, пример 6, с. 125).

Следует отметить, что при отсутствии фазовых превращений в изучаемом температурном интервале, как правило,  $\partial E/\partial T \approx \text{const}$ . Если температурный коэффициент электродвижущей силы строго постоянен, то  $\Delta C_P = 0$ . Действительно, в этом случае  $\partial^2 \Delta G/\partial T^2 = 0$  и в соответствии с (V, 26)

$$\partial \Delta G/\partial T = \partial \Delta H/\partial T + T \partial^2 \Delta G/\partial T^2 + \partial \Delta G/\partial T = 0$$

т. е.

$$\partial \Delta H/\partial T = 0$$

Если же в изучаемом температурном интервале происходит фазовое превращение (например, плавление одного из электродов), то при неизменной э. д. с. ( $-n \mathfrak{F} \Delta E_{\text{ф.п.}} = \Delta G_{\text{ф.п.}} = 0$ ) величина  $\partial E/\partial T$  в этой точке скачкообразно изменится, так как

$$23062n \partial E/\partial T = (\partial \Delta G/\partial T)_{\text{ф.п.}} = -\Delta S_{\text{ф.п.}} \neq 0$$

По скачку  $(\partial E/\partial T)_{\text{ф.п.}}$  можно определить  $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ : так как  $E_{T_{\text{ф.п.}}+dT} = E_{T_{\text{ф.п.}}-dT}$ , в соответствии с (XIII, 2)

$$-\frac{\Delta H_{T_{\text{ф.п.}}+dT}}{23062n} + T_{\text{ф.п.}} \frac{\partial E_{T_{\text{ф.п.}}+dT}}{\partial T} = -\frac{\Delta H_{T_{\text{ф.п.}}-dT}}{23062n} + T_{\text{ф.п.}} \frac{\partial E_{T_{\text{ф.п.}}-dT}}{\partial T}$$

или

$$T_{\text{ф.п.}} \partial \Delta E/\partial T = -\Delta H_{\text{ф.п.}}/23062n$$

откуда

$$\Delta H_{\text{ф.п.}} = -23062nT \partial \Delta E/\partial T$$

Описанный метод расчета  $\Delta G$  получил распространение лишь при изучении неорганических реакций; в органической химии он может быть применен для сравнительно немногих окислительно-восстановительных процессов. Поэтому его нельзя рассматривать, как один из общих методов расчета равновесия.

Следует указать на актуальную проблему, вытекающую из возможности проведения реакции в гальваническом элементе, а именно, на проблему превращения химической энергии топлива непосредственно (без промежуточного перевода в тепло) в электрическую. Расчет показывает, что обратимо работающий углеродно-кислородный элемент, т. е. элемент, в котором протекала бы реакция  $C + O_2 = CO_2$ , позволил бы превратить 99,78% энергии горения в полезную работу ( $\Delta G \approx \Delta H$ ). Теоретическая возможность доведения коэффициента использования топлива до больших величин привлекает к задаче создания топливного элемента большое внимание.

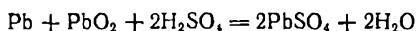
Проведя реакцию в гальваническом элементе, можно помимо  $\Delta G$  найти тепловой эффект реакции. Из (XIII, 2) следует, что для этого необходимо располагать зависимостью э. д. с. от температуры в соответствующем температурном интервале. Для расчета можно обратиться к графику  $E = \varphi(T)$ , по которому легко найти

необходимые для вычисления  $\Delta H$  значения  $E$  и  $(\partial E/\partial T)_P$ . Результаты вычислений отличаются высокой точностью потому, что электрохимическая реакция фактически может являться обратимым процессом и электрохимические измерения точнее (и проще) калориметрических.

Анализ (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 правило, позволяющее производить оценку величин теплот образования 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  $E_{298} = 2,03$ .

**Решение.** Если поместить раствор серной кислоты, свинец и двуокись свинца в калориметр с постоянным давлением, то произойдет необратимый процесс



сопровождающийся выделением 121,41 ккал (см. Приложение 1). Но из тех же веществ можно построить гальванический элемент. Погрузим его в термостат при  $t = 25$  и замкнем цепь накоротко; при этом на каждый грамм-атом прореагировавшего свинца будет выделяться 60 705 кал. Если же элемент будет работать в условиях компенсации, то его э. д. с. будет 2,03 В. Поэтому, разряжая аккумулятор обратимо, получим работу в  $2 \cdot 23\,062 \cdot 2,03 \approx 94\,600$  кал.

В соответствии с (V, 22) и (XI, 2)

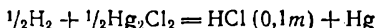
$$T \Delta S = 23\,062 \cdot 2 \cdot 298,2 (\partial E/\partial T)_P = 33\,895$$

Это значение представляет собой теплоту, поглощаемую реагирующими веществами (в расчете на грамм-атом свинца) из окружающей среды при обратной изотермической и изобарной разрядке аккумулятора. Если же разрядка осуществляется адиабатно, то аккумулятор охлаждается. Таким образом, в данном случае тепловые эффекты необратимого ( $-60\,705$ ) и обратимого ( $+33\,895$ ) процессов отличаются не только по величине, но и по знаку.

Из последнего соотношения следует, что

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \frac{33\,895}{23\,062 \cdot 2 \cdot 298,2} \approx 0,002464 \text{ В/К}$$

**Пример 2.** Найти стандартный тепловой эффект реакции



если для элемента  $\text{Pt}(\text{H}_2) | \text{HCl} | (0,1 m) \frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$   $E = 0,39946$  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. 73, с. 235) приводит к значительной абсолютной величине  $\Delta C_P$ , и поэтому в соответствии с (III, 22) температурный коэффициент  $\Delta H$  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, взяв из Приложения 1 значения теплоемкости  $H_2$ ,  $Hg_2Cl_2$  и  $Hg$  и определив по рис. 73 теплоемкость  $HCl$  ( $0,1 m$ ), получим

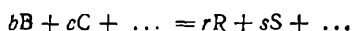
$$\Delta H_{291} \approx -8420 + [(-29,3 + 6,69) - (1/2 \cdot 6,89 + 1/2 \cdot 23,88)] (-7) \approx -8153$$

Это значение отличается от найденного калориметрическим путем на 1,3%.

### § 3. СВЯЗЬ МЕЖДУ ИЗМЕНЕНИЕМ ЭНЕРГИИ ГИББСА И КОНСТАНТОЙ РАВНОВЕСИЯ

Наиболее важным и общим методом расчета изменения энергии Гиббса является определение его из данных о химическом равновесии.

Если при  $P, T = \text{const}$  протекает реакция



то изменение энергии Гиббса определится уравнением

$$\Delta G = (r\bar{G}_R + s\bar{G}_S + \dots) - (b\bar{G}_B + c\bar{G}_C + \dots)$$

Если же все вещества находятся в стандартном состоянии, совпадающем со стандартным состоянием чистых компонентов, то изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  (называемое иногда *нормальным* или *стандартным сродством*) будет равно

$$\Delta G^\circ = (rG_R^\circ + sG_S^\circ + \dots) - (bG_B^\circ + cG_C^\circ + \dots)$$

Поэтому

$$\begin{aligned} \Delta G - \Delta G^\circ &= [r(\bar{G}_R - G_R^\circ) + s(\bar{G}_S - G_S^\circ) + \dots] - \\ &- [b(\bar{G}_B - G_B^\circ) + c(\bar{G}_C - G_C^\circ) + \dots] \end{aligned}$$

Это уравнение справедливо для любой системы: как гомогенной, так и гетерогенной. Единственным требованием остается условие, чтобы стандартное изменение энергии Гиббса 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  $CO + 2H_2 = CH_3OH(g)$ , то указанное условие означает, что в течение всего процесса  $P_{CO} = P_{H_2} = P_{CH_3OH} = 1$ , т. е. общее давление равно 3 атм. Сохранение постоянства давления возможно при условии, что взаимодействие («исчезновение» 1 моль  $CO$  и 2 моль  $H_2$  и «появление» 1 моль  $CH_3OH$ ) не приводит к изменению свойств смеси, т. е. что исходное количество каждого компонента по сравнению с прореагировавшим и образовавшимся очень велико (строго говоря, бесконечно велико). Необходимость практической неизменности концентрации каждого из реагентов следует из того, что только в этом случае парциальные мольные энергии Гиббса каждого компонента в течение рассматриваемого процесса остаются неизменными.

Поскольку изменение энергии Гиббса при переходе 1 моль  $i$ -того вещества из выбранного стандартного состояния в данное в соответствии с (VI, 35) равно

$$\bar{G}_i - G_i^\circ = RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ} = RT \ln a_i$$

то

$$\Delta G - \Delta G^\circ = RT \ln \frac{a_R^r \cdot a_S^s \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \dots} \quad (\text{XIII, 3})$$

Но при равновесии  $\Delta G = 0$  (V, 31), поэтому

$$-\Delta G^\circ = RT \ln \left[ \frac{a_R^r \cdot a_S^s \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \dots} \right]_{\text{равн}} \quad (\text{XIII, 4})$$

Величины  $a_R$ ,  $a_S$  и т. д. в (XIII, 4) являются равновесными активностями реагентов в отличие от величин уравнения (XIII, 3), где они представляют активности, соответствующие любому моменту реакции, в частности и исходному состоянию системы.

В соответствии с (XIII, 4) уравнение (XIII, 3) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \Delta G &= RT \ln \frac{a_R^r \cdot a_S^s \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \dots} - RT \ln \left[ \frac{a_R^r \cdot a_S^s \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \dots} \right]_{\text{равн}} = \\ &= RT \ln \frac{a_R^r \cdot a_S^s \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \dots} - RT \ln K_a \end{aligned} \quad (\text{XIII, 5})$$

$$K_a = \left[ \frac{a_R^r \cdot a_S^s \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \dots} \right]_{\text{равн}} \quad (\text{XIII, 6})$$

(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 активности — величины отвлеченные, то и константа равновесия безразмерна — вывод, вытекающий непосредственно и из (XIII, 4), и из сравнения размерностей  $\Delta G^\circ$  и  $RT$ .

Уравнение (VIII, 6) является общим выражением *закона действия масс*. Для идеальных систем (для них активность компонента равна его концентрации) оно переходит в уравнение закона действия масс в той форме, в которой он в простейшем случае может быть найден с помощью кинетических представлений. Приведенный вывод (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  $K_a = K_f$ , т. е. в константу равновесия входят фугитивности 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 выражается 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 представить также через равновесные концентрации, т. е. считать

$$K_c = \frac{c_R^r \cdot c_S^s \dots}{c_B^b \cdot c_C^c \dots}$$

( $c_i$  выражена в моль/л). Тогда в соответствии с тем, что для компонента смеси идеальных газов

$$P_i = (n_i/V) RT = c_i RT$$

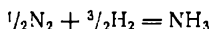
получим

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad (\text{XIII, 7})$$

где  $\Delta n$  — изменение числа молей газообразных реагентов.

Из (XIII, 7) следует, что соотношение между  $K_p$  и  $K_c$  определяется знаком  $\Delta n$  и что  $K_p = K_c$ , лишь если  $\Delta n = 0$ , так как случай  $RT = 1$  не может иметь практического значения (он отвечает  $T = 12,2$ ).

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 их основу, справедлив для любых газов. Однако эти уравнения практически можно считать справедливыми и при  $P \approx 1$ . 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

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a = -4,576T \lg K_a \quad (\text{XIII, 8})$$

Уравнения (XIII, 5) и (XIII, 8) являются одними из наиболее важных в химической термодинамике и носят название уравнений *изотермы химической реакции*.

Из (XIII, 3) и (XIII, 5) видно, что химическое сродство изменяется в зависимости от исходных (произвольных) концентраций реагентов, от давления и от температуры. Но если  $\Delta G = \varphi(P, T, n_B, n_C, \dots, n_R, n_S, \dots)$ , то поскольку выбор стандартного состояния уже фиксирует давление и агрегатное состояние реагентов, величина  $\Delta G^\circ$  зависит только от температуры. Иначе говоря, для рассматриваемой при данной температуре реакции бесчисленны

значениям  $\Delta G$  отвечает единственное значение  $\Delta G^\circ$ . 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  $\partial K_a/\partial P \neq 0$ , 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

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta G^\circ}{T} \right) = - \frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

Подставив в него значение  $\Delta G^\circ$  из (XIII, 8), после преобразования получим уравнение Вант-Гоффа

$$d \ln K_a/dT = \Delta H^\circ/RT^2 \quad (\text{XIII, 9})$$

где  $\Delta H^\circ$  — стандартный тепловой эффект реакции (не  $\Delta H^\circ$ , так как стандартным состоянием для всех реагентов было принято их состояние в чистом виде).

В дальнейшем (гл. XV) индекс  $^\circ$  будет применяться лишь для сохранения единства общепринятых записей. Эта оговорка объясняется незначительной зависимостью  $\Delta H$  от давления (и концентрации). Поскольку  $K_a$  зависит только от температуры, замена (XIII, 9) уравнением  $(\partial \ln K_a/\partial T)_P = \Delta H/RT^2$  является излишней. Поэтому (XIII, 9) следует называть *уравнением изобары реакции* только в том смысле, что в него входит изобарный тепловой эффект, в то время как уравнение

$$(\partial \ln K_p/\partial T)_P = \Delta H/RT^2 \quad (\text{XIII, 10})$$

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  $c_i = 1$ , то (XIII, 10) приняло бы вид:

$$d \ln K_a/dT = \Delta U^\circ/RT^2$$

и, в частности, для идеального раствора

$$d \ln K_c/dT = \Delta U^\circ/RT^2$$

или в общем виде

$$(\partial \ln K_c/\partial T)_V = \Delta U/RT^2$$

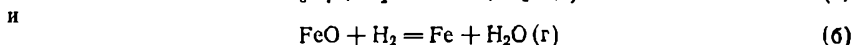
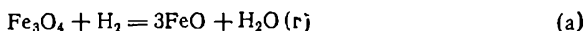
которое обычно называют *уравнением изохоры реакции*. Строго говоря, это уравнение и было выведено Вант-Гоффом (1885 г.), оно связано с уравнением изобары, так как оба они согласуются с уравнениями (XIII, 7) и (VI, 10).

Уравнение (XIII, 9) имеет исключительно большое значение: применение константы равновесия можно распространить на лю-

бые типы равновесия, включая гомогенные и гетерогенные реакции и фазовые равновесия в однокомпонентных и многокомпонентных системах. Поэтому, например, уравнения (VII, 2) и (IX, 2) можно рассматривать как частные случаи (XIII, 9), первое — когда  $K_a = P$ , и второе — когда  $K_a = N_2$ . Но эта тождественность формальная: в (XIII, 9) величина  $\Delta H^\circ$  является тепловым эффектом заторможенного процесса (стандартной реакции), а в уравнении (VII, 2)  $\Delta H$  представляет тепловой эффект равновесного перехода. Впрочем, переход от стандартных условий к реальным практически не отражается на значении теплового эффекта.

Из (XIII, 9) следует, что  $K_a$  увеличивается с повышением  $T$  в процессах, сопровождающихся поглощением теплоты ( $\Delta H^\circ > 0$ ). Если же стандартная реакция является экзотермическим процессом, т. е.  $\Delta H^\circ < 0$ , 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 с. 476 сл.).

**Пример 3.** При получении водорода железо-паровым способом в период восстановления протекают реакции



С помощью данных табл. 1 (с. 45) определить влияние температуры на их направление.

**Решение.** Из табл. 1, пользуясь законом Гесса, получаем для реакций (а) и (б) соответственно  $\Delta H_{298}^\circ = 19\,300$  и  $5\,600$ . Знак  $\Delta H^\circ$  указывает, что повышение  $T$  благоприятствует восстановлению. Так как  $\Delta H_1^\circ > \Delta H_2^\circ$ , то  $(K_a)_1$  увеличивается с ростом температуры быстрее, нежели  $(K_a)_2$ .

## 1. Приближенное интегрирование

Если допустить в первом приближении, что  $\Delta H^\circ = \text{const}$  ( $\Delta C_p = 0$ ), то из (XIII, 9) следует

$$\left. \begin{aligned} \lg K_a &= -\Delta H^\circ/4,576T + \text{const} \quad \text{или} \quad \lg K_a = A/T + B \\ \Delta H^\circ &= -4,576 \, d \lg K_a / dT^{-1} = -4,576 \lg \alpha \end{aligned} \right\} \quad (\text{XIII, 11})$$

отсюда

$$\lg \frac{(K_a)_{T_2}}{(K_a)_{T_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{4,576} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{XIII, 12})$$

где  $A$  и  $B$  — постоянные;  $\alpha$  — угол, образованный прямой линией  $\lg K = \varphi(T^{-1})$  и осью абсцисс.



Подобный график приведен на рис. 160, 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  $A$  и  $B$  для реакций образования некоторых соединений из простых веществ дана в табл. 17.

Таблица 17. 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	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	7 835	-24,02
CO <sub>2</sub>	20 600	+0,153	$n\text{-C}_6\text{H}_{12}$	9 050	-28,95
HCl	4 796	+0,525	$n\text{-C}_8\text{H}_{14}$	10 210	-33,89
H <sub>2</sub> O	12 650	-2,32	$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	11 470	-38,86
NH <sub>3</sub>	2 410	-5,20	CH <sub>3</sub> OH	10 560	-6,91
CH <sub>4</sub>	3 958	+4,24	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	12 370	-11,72
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-11 850	+3,08	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	9 635	-12,10
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-2 276	-2,82	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	12 940	-22,46
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4 505	-14,06	HCON	6 090	-1,05
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (пропен)	-979	+7,59	CH <sub>3</sub> CON	9 206	-5,99
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6 685	-19,07	CH <sub>3</sub> Cl	4 300	-4,70
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (бутен-1)	105	-12,66	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	5 560	-9,48

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  $\Delta H^\circ$  реакции в данном температурном интервале.

Этот метод расчета  $\Delta H^\circ$  аналогичен методам определения теплот парообразования и растворения [ср. рис. 160 с рис. 54 (с. 189) и 80 (с. 255)]. В общем случае наиболее точные результаты дает применение (XIII, 12) к реакциям, протекающим при сравнительно невысоких температурах.

Если известны стандартные энергии Гиббса и тепловые эффекты, то (XIII, 12) целесообразнее придать вид:

$$\lg (K_a)_T - \lg (K_a)_{298} = \Delta H_{298}^\circ / 1364 - \Delta H_{298}^\circ / 4,576T$$

или в соответствии с (XIII, 8)

$$\lg (K_a)_T = 0,07330 (\Delta H_{298}^\circ - \Delta G_{298}^\circ) - \Delta H_{298}^\circ / 4,576T \quad (\text{XIII, 13})$$

Это уравнение полезно для оценки возможности протекания реакции, для которой известны только данные при  $t = 25$ . Они, разумеется, неточны, особенно при высоких температурах, так как

в расчете по (XIII, 12) обычно пользуются значением.

$$\Delta H^\circ \approx \frac{1}{2} (\Delta H_{T_1}^\circ + \Delta H_{T_2}^\circ)$$

а в (XIII, 13) фигурирует тепловой эффект, отвечающий одной из крайних температур. При малом тепловом эффекте и при неравномерном его изменении с температурой среднеарифметическое значение  $\Delta H^\circ$  не будет удовлетворять зависимости  $K_a$  от  $T$ .

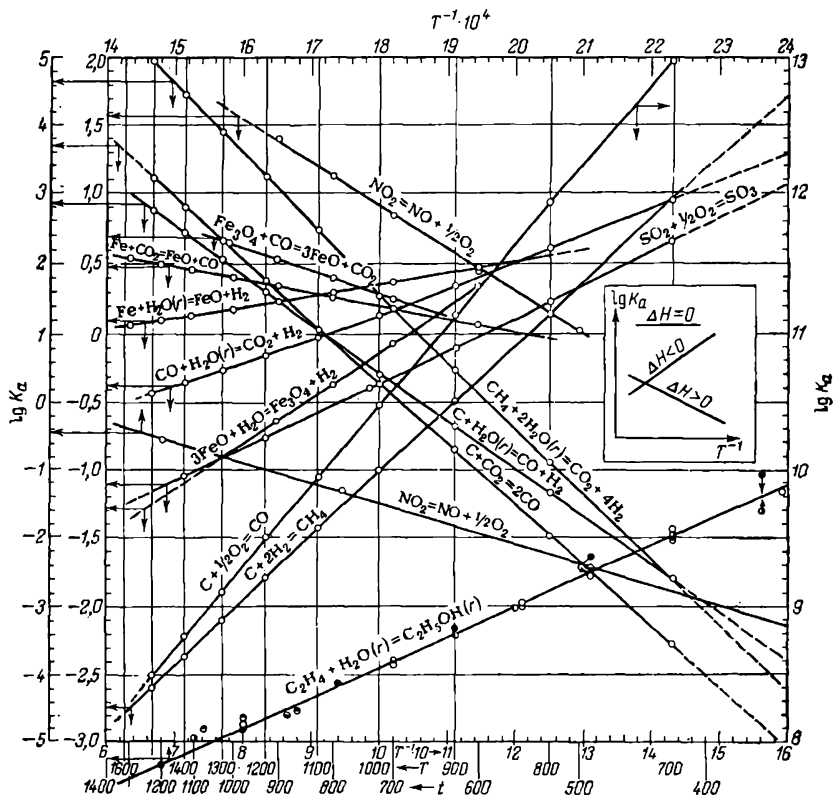


Рис. 160. Зависимость логарифма константы равновесия некоторых реакций от обратной абсолютной температуры. (Для реакции  $C_2H_4 + H_2O(g) = C_2H_5OH(g)$  приведены данные, полученные разными авторами.)

Проверка уравнения (XIII, 11).

Если в рассматриваемом интервале температур  $\Delta H^\circ$  изменяется линейно, можно пользоваться (XIII, 12) в более широком интервале, но в этом случае  $\Delta H$  будет отвечать значению

$$T = T_1 T_2 \frac{\ln T_2 / T_1}{T_2 - T_1} \quad (\text{XIII, 14})$$

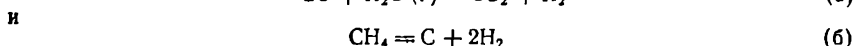
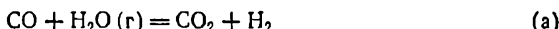
**Пример 4.** На основании приведенных ниже данных о реакции крекинга метана определить среднее значение  $\Delta H^\circ$  в температурных интервалах 700—800, 1100—1200 и 1400—1500 К. Сопоставить результаты решения с результатами графического расчета.

$T$ . . .	700	800	900	1 000	1 100	1 200	1 300	1 400	1 500
$\Delta G^\circ$ . .	3050	550	-2 010	-4 610	-7 220	-9 850	-12 500	-15 140	-17 800

**Решение.** Вычисляем  $K_a$  по (XIII, 8); из (XIII, 12) получаем соответственно  $\Delta H_1^\circ = 20\,550$ ,  $\Delta H_2^\circ = 21\,710$  и  $\Delta H_3^\circ = 22\,100$  (отклонение от наиболее точных значений не превышает 100 кал). Построив график  $\lg K_a = \varphi(T^{-1})$  (см. рис. 160), из угла наклона прямой в соответствии с (XIII, 11) находим среднее значение теплового эффекта рассматриваемой реакции в интервале 700—1500 К:

$$\Delta H^\circ = -4,576 \frac{-0,95 - 2,59}{(14,6 - 6,67) 10^{-4}} = 21240$$

**Пример 5.** Для реакций



$\Delta H_{1100}^\circ$  и  $\Delta G_{1100}^\circ$  соответственно равны -8070 и 21 650 ( $\Delta H^\circ$  — см. рис. 16, с. 67) и 12 500—7220 кал/моль.

1. Вычислить по (XIII, 11)  $\lg K_a = \varphi(T)$  в интервале 700—1500 К (через каждые 200°) и сопоставить с данными рис. 160.

2. Оценить возможность расчета с помощью табличных значений  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $\Delta G_{298}^\circ$ .

**Решение.** 1. Подставляя в (XIII, 11)  $\Delta H^\circ$  и  $K_a$ , найденное по (XIII, 8), получаем значения коэффициента  $B$  в (XIII, 11). Они равны -1,628 (а) и 5,737 (б). Следовательно, для реакции (а)  $\lg K_a = 1764/T - 1,628$  и для реакции (б)  $\lg K_a = -4732/T + 5,737$ .

2. Взяв из табл. 1 (с. 45) и 18 (с. 402) значения  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $\Delta G_{298}^\circ$  для соответствующих веществ, получаем для реакции (а)

$$\Delta H_{298}^\circ = (\Delta H_{298}^\circ)_{\text{CO}_2} - (\Delta H_{298}^\circ)_{\text{CO}} - (\Delta H_{298}^\circ)_{\text{H}_2\text{O}}^\text{г} = -9840$$

и аналогично  $\Delta G_{298}^\circ = -6843$ ; для второго процесса  $\Delta H_{298}^\circ = 17\,880$  и  $\Delta G_{298}^\circ = 12\,146$ . Эти данные в соответствии с (XIII, 13) приводят к следующему

для реакции (а)  $\lg K_a = 2151/T - 2,197$  и для реакции (б)  $\lg K_a = -3908/T + 4,205$ .

Результаты расчета приведены ниже, они сопоставлены с точными значениями  $\lg K_a$  (см. рис. 160).

$T, K$ . . . . .		700	900	1100	1300	1500
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2 + \text{H}_2$						
$\lg K_a$	{ точное значение	0,96	0,34	-0,02	-0,26	-0,43
	{ 1 . . . . .	0,89	0,33	-0,02	-0,27	-0,45
	{ 2 . . . . .	0,88	0,19	-0,24	-0,54	-0,76
$\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$						
$\lg K_a$	{ точное значение	-0,95	0,49	1,43	2,10	2,59
	{ 1 . . . . .	-1,02	0,48	1,43	2,10	2,58
	{ 2 . . . . .	-1,38	0,14	0,65	1,20	1,60

Неточность расчета по  $\Delta H_{298}^{\circ}$  и  $\Delta G_{298}^{\circ}$  объясняется тем, что исходные данные лежат далеко за пределами рассматриваемого температурного интервала. Первый способ дает хорошие результаты, несмотря на то, что была допущена неизменность  $\Delta H^{\circ}$  в восьмисотградусном температурном интервале. Большая точность вычисления для второго процесса объясняется сравнительно незначительным изменением  $\Delta H^{\circ}$  с изменением  $T$  [см. рис. 16 (с. 67)].

**Пример 6.** Для реакции  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  ( $K_a$ )<sub>500</sub> = 126,0 и ( $K_a$ )<sub>1500</sub> = 0,3704. Вычислить  $\Delta H^{\circ}$  и оценить на этом примере надежность (XIII, 14), если в указанном температурном интервале  $\Delta H^{\circ}$  изменяется с  $T$  линейно ( $\sim 235$  кал на каждые 100 градусов).

**Решение.** На основании (XIII, 12)  $\Delta H^{\circ} \approx 8690$ . Найденному значению  $\Delta H^{\circ}$  в соответствии с (XIII, 14) отвечает  $T = 824$ . Точное значение  $\Delta H_{824}^{\circ}$ , найденное с помощью закона Гесса (по рис. 16), отличается от вычисленной величины на 0,6%, в то время как среднееарифметическая величина ( $\Delta H_{1000}^{\circ} = 8310$ , см. рис. 16) отличается на 4,6%.

### Некоторые закономерности

Для приближенных расчетов часто применяют уравнение

$$\Delta G^{\circ} = a + bT \quad (\text{XIII, 15})$$

полученное сочетанием (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.

Вместо экспериментального определения свойств часто используют значения свойств, предсказанных на основании известных свойств небольшого числа соединений какого-либо класса или гомологического ряда. Такого рода данные, относящиеся к  $\Delta G_{298}^{\circ}$  приведены в табл. 18.

Легче всего установить закономерность для простейших органических соединений — углеводов, тем более, что термодинамика углеводов в последние десятилетия стала особенно актуальной в связи с широким применением ряда новых органических реакций (крекинг, пиролиз, синтез бензина, превращение олефинов в высшие спирты и т. д.).

Экспериментальные данные о зависимости  $\Delta G^{\circ}$  от  $T$  сведены в ряд эмпирических уравнений.

Так, были предложены приближенные уравнения:  
для  $n$ -алканов

$$\Delta G^{\circ} = -10550 - 5890n + 25,2nT - 2,2T \quad (\text{XIII, 16})$$

для 1-алкенов ( $\alpha$ -олефинов)

$$\Delta G^{\circ} = 20321 - 5835n + 24,52nT - 33,26T \quad (\text{XIII, 17})$$

для алкинов

$$\Delta G^{\circ} = 70425 - 8633n + 26,09nT - 67,5T \quad (\text{XIII, 18})$$

и для простейших полиметиленовых углеводородов

$$\Delta G^\circ = 10375 - 8633n + 26,09nT - 15,19T \quad (\text{XIII}, 19)$$

где  $n$  — число атомов углерода в соединении.

Погрешность расчета по (XIII, 16—19) составляет примерно до 500 кал/моль.

## 2. Точное интегрирование

В случае точных расчетов и при больших температурных интервалах при интегрировании (XIII, 9) необходимо учесть зависимость теплового эффекта реакции от температуры.

Сочетая (XIII, 9) с уравнением  $\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 + \frac{1}{3} \Delta cT^3 - \Delta c'/T$  (III, 25) и интегрируя, получаем

$$\begin{aligned} \ln K_a &= -\frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{1}{R} \int \frac{dT}{T^2} \int \Delta C_p dT + I' = \\ &= -\frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + \frac{\Delta c'}{2R} T^{-2} + I' \end{aligned}$$

или

$$\lg K_a = -\frac{\Delta H_0^\circ}{4,576T} + \frac{\Delta a}{1,987} \lg T + \frac{\Delta b}{9,150} T + \frac{\Delta c}{27,45} T^2 + \frac{\Delta c'}{9,150} T^{-2} + I'' \quad (\text{XIII}, 20)$$

или в соответствии с (XIII, 8)

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta H_0^\circ - T \int \frac{dT}{T^2} \int \Delta C_p dT + IT = \\ &= \Delta H_0^\circ - \Delta aT \ln T - \frac{1}{2} \Delta bT^2 - \frac{1}{6} \Delta cT^3 - \frac{1}{2} \Delta c'T^{-1} + IT \quad (\text{XIII}, 21) \end{aligned}$$

Константы интегрирования этих уравнений связаны очевидным равенством

$$I = -45,76 \cdot I'' = -1,987 \cdot I'$$

Уравнение (XIII, 21) может быть найдено и непосредственно интегрированием (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  $\Delta G^\circ$  и тем самым для нахождения константы равновесия при любой температуре в общем случае необходимо знать:

1) зависимость  $C_p$  от  $T$  (теоретически  $C_p^\circ$  от  $T$ ) для всех реагентов;

2) одно значение  $\Delta H$ ;

3) величину  $K_a$  или  $\Delta G^\circ$  хотя бы при одной температуре.

Первые два требования связаны с необходимостью располагать значением константы интегрирования  $\Delta H_0^\circ$  уравнения (III, 25)

(см. с. 69 сл.). Третье обусловлено тем, что прежде чем вычислять  $\Delta G^\circ$  или  $K_a$  при заданной температуре, надо определять константу интегрирования (XIII, 20) или (XIII, 21).

Подставляя  $(K_a)_T$  в (XIII, 20) или же  $\Delta G_T^\circ$  в уравнение (XIII, 21), находим константу интегрирования  $I''$  или  $I$ . После этого становится возможным определить  $K_a$  или  $\Delta G^\circ$  при любой температуре. Вычисления упрощаются, если пользоваться табличными значениями  $\Delta G_{298}^\circ$  (с. 402) или же особыми способами расчета (см. ниже).

Располагая значениями  $K_a$  или  $\Delta G^\circ$  при двух температурах и решая совместно уравнения (III, 25) и (XIII, 21), можно найти обе константы интегрирования, т. е.  $\Delta H_0$  и  $I$ .

При наличии соответствующих табличных данных для расчетов пользуются и приведенной энергией Гиббса

$$\frac{G_T^\circ - H_{T_1}^\circ}{T} = \frac{H_T^\circ - H_{T_1}^\circ}{T} - S_T^\circ$$

где базисная температура  $T_1$  равна или нулю, или 298 К. Эти функции обычно табулируют с шагом в 100 градусов. Они удобны, так как в отличие от  $G_T^\circ$  и  $\Delta G_T^\circ$  мало изменяются с изменением температуры, что облегчает интерполяцию. Приведенные энергии Гиббса определяют для газов на основании спектральных данных (см. гл. XV), для кристаллических веществ, следующих третьему закону термодинамики, — по уравнению

$$\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} = \frac{1}{T} \int_0^T \left( \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \right) dT - \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$$

или

$$\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} = \frac{1}{T} \int_0^T C_p dT - \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$$

При наличии для всех реагентов величин  $(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$  расчет можно осуществить по уравнению

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + \Delta T \left( \frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} \right) - \Delta (H_{T_1}^\circ - H_0^\circ) \quad (\text{XIII, 23})$$

Если стандартные тепловые эффекты известны для температуры, отличающейся от базисной, для которой есть величины  $(G_T^\circ - H_T^\circ)/T$ , то вместо (XIII, 23) следует применять уравнения

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + T \Delta \left( \frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} \right) + \Delta (H_{298}^\circ - H_0^\circ) \quad (\text{XIII, 23a})$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + T \Delta \left( \frac{G_T^\circ - H_{T_1}^\circ}{T} \right) \quad (\text{XIII, 236})$$

### Метод $\Sigma$ -функции

Если известен ряд значений  $K_a$  при нескольких температурах, то можно воспользоваться графическим приемом одновременного нахождения  $\Delta H_0^\circ$  и  $I$ : переписывая (XIII, 20) в виде

$$\begin{aligned} \Sigma = & -4,576 \lg K_a + 2,303 \cdot \Delta a \lg T + 1/2 \Delta b T + \\ & + 1/6 \Delta c T^2 + 1/2 \Delta a c' T^{-2} = \Delta H_0^\circ T^{-1} + I \end{aligned} \quad (\text{XIII, 22})$$

находим, что левая часть (XIII, 22) является линейной функцией  $T^{-1}$ . График  $\Sigma = \varphi(T^{-1})$  представляет собой прямую линию, на-

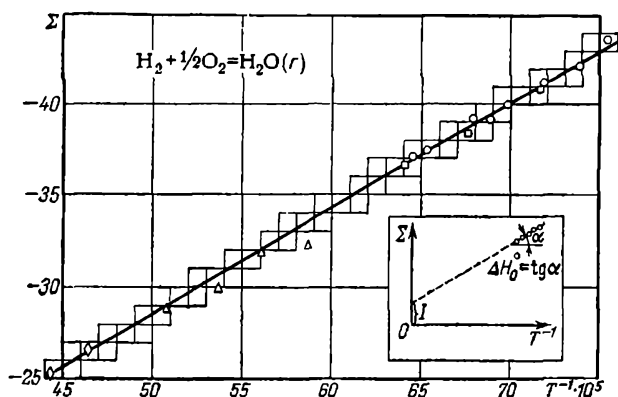


Рис. 161. Зависимость  $\Sigma$ -функции от обратной абсолютной температуры.

Проверка уравнения (XIII, 22). (См. пример 8.)

клон которой равен  $\Delta H_0^\circ$ , а отсекаемый ею отрезок ординаты — константе интегрирования  $I$  (рис. 161).

Последнюю можно определить и иным путем: подставив в уравнение  $\Sigma = \varphi(T)$  найденное из графика значение  $\Delta H_0^\circ$ , 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  $\Delta H^\circ = \varphi(T)$ ; это целесообразно в тех случаях, когда имеются достоверные константы равновесия и значения теплоемкости реагентов, а тепловые эффекты неизвестны или сомнительны.

**Пример 7.** Найти уравнение  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  для реакции  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(г) = \text{CO} + 3\text{H}_2$ , если  $(K_a)_{1000} = 26,56$ ,  $\Delta H_{298}^\circ = 49\,260$  [по табл. 1 (с. 45) на осно-

вании закона Гесса] и температурная зависимость теплоемкости реагентов выражается уравнениями:

$$\begin{aligned}(C_p)_{\text{CO}} &= 6,25 + 2,091 \cdot 10^{-3}T - 0,459 \cdot 10^{-6}T^2 \\(C_p)_{\text{H}_2} &= 6,88 + 0,066 \cdot 10^{-3}T + 0,279 \cdot 10^{-6}T^2 \\(C_p)_{\text{CH}_4} &= 3,422 + 17,845 \cdot 10^{-3}T - 4,165 \cdot 10^{-6}T^2 \\(C_p)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}} &= 7,219 + 2,374 \cdot 10^{-3}T + 0,267 \cdot 10^{-6}T^2\end{aligned}$$

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 (III, 25) значения  $\Delta H_{298}^{\circ} = 49\,260$ ,  $\Delta a = 16,249$ ,  $\Delta b = -17,930 \cdot 10^{-3}$  и  $\Delta c = 4,276 \cdot 10^{-6}$ , находим  $\Delta H_0^{\circ} = 45\,174$ . Тогда уравнение  $\Delta G^{\circ} = \varphi(T)$  запишется в виде:

$$\Delta G^{\circ} = 45\,174 - 16,249T \ln T + 8,965 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,712 \cdot 10^{-6}T^3 + IT$$

Подставляя в это уравнение значение  $\Delta G_{1000}^{\circ} = -6517$ , вычисленное по величине  $K_a$  с помощью (XIII, 8), находим константу интегрирования  $I = 52,318$ . Следовательно, для процесса конверсии метана водяным паром

$$\Delta G^{\circ} = 45\,174 - 37,42T \lg T + 8,965 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,712 \cdot 10^{-6}T^3 + 52,318T$$

Поэтому в соответствии с (XIII, 8) уравнение (XIII, 20) примет вид:

$$\lg K_a = -\frac{9872,8}{T} + 8,1794 \lg T - 1,9596 \cdot 10^{-3}T + 0,1556 \cdot 10^{-6}T^2 - 11,433$$

Ниже приводим сравнение результатов вычисления  $\Delta G^{\circ}$  по найденному уравнению с наиболее достоверными данными:

$T$ . . . . .	300	700	1 100	1 500
$\Delta G_{\text{выч}}^{\circ}$ . . . . .	33 868	11 436	-12 577	-36 869
$\Delta G_{\text{точн}}^{\circ}$ . . . . .	33 873	11 437	-12 563	-36 869

**Пример 8.** Изучение равновесия  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}(\text{г})$  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  $\Sigma$ -функции, найти уравнение  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  для указанного процесса. Принять, что

$$(C_p)_{\text{H}_2\text{O}}^g = 8,22 + 0,15 \cdot 10^{-3}T + 1,34 \cdot 10^{-6}T^2$$

$$(C_p)_{\text{H}_2} = 6,62 + 0,81 \cdot 10^{-3}T$$

$$(C_p)_{\text{O}_2} = 6,26 + 2,746 \cdot 10^{-3}T - 0,770 \cdot 10^{-6}T^2$$

*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:

$$\Sigma = -4,576 \lg K_a - 3,524 \lg T - 1,0165 \cdot 10^{-3}T + 0,2875 \cdot 10^{-6}T^2 = \Delta H_0^\circ \cdot T^{-1} + I$$

Вычислив значение  $\Sigma$  при указанных в условии задачи температурах, строим график  $\Sigma = \varphi(T^{-1})$  (см. рис. 161, на котором отмечены результаты, полученные в разных исследованиях). Через найденные таким образом точки проводим прямую, наклон которой в соответствии с (XIII, 22) дает  $\Delta H_0^\circ \approx -57\,500$ , 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 чертеже, вписанном в поле рис. 161). В результате получаем

$$\Delta G^\circ = -57\,500 + 3,524T \lg T + 1,0165 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,2875 \cdot 10^{-6}T^3 - 0,10T$$

Для проверки определяем по (III, 25) на основании значений  $\Delta C_p^\circ = \varphi(T)$  и  $\Delta H_{298}^\circ = -57\,796$  (см. табл. 1) значение  $\Delta H_0^\circ = -57\,265$ ; она в пределах ошибок исходных данных совпадает с принятым значением этой постоянной. Если по наиболее достоверному значению  $\Delta G_{298}^\circ = -54\,638$  (см. табл. 18 с. 402) и по  $\Delta H_0^\circ = -57\,265$  найти по (XIII, 22) константу интегрирования  $I$ , то она окажется равной  $-0,174$ . Хотя эта величина значительно отличается от найденной по графику  $\Sigma = \varphi(T^{-1})$ , она мала, и расхождение, равное в общем случае  $0,074 T$ , даже при  $T = 3000$  составит только 220 кал. Поэтому при приближенных расчетах последним членом найденного уравнения  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  вообще можно пренебречь.

### Некоторые закономерности

В основу расчета  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  можно положить допущение, что стандартная энергия образования Гиббса обусловлена природой и числом атомных связей в молекуле соединения, т. е. приписать каждому типу связи определенное значение энергии образования Гиббса. Суммированием этих величин можно найти  $\Delta G^\circ$  для данного вещества (этот метод аналогичен рассмотренному на с. 47 методу расчета  $\Delta H$ ).

Значения  $\Delta G^\circ$  для различных связей могут быть найдены из наиболее точных уравнений  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  для соответствующих веществ. Так, например, делением уравнения  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  для метана на 4 получается уравнение  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  для C—H-связи. Вычитая затем из уравнения  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  для октана  $18 \Delta G_{\text{C-H}}^\circ$  и разделив результат на 7, получаем  $\Delta G_{\text{C-C}}^\circ$ . Подобным образом могут

быть найдены уравнения для  $\Delta G^\circ$  других связей (В. Б. Фальковский):

$$\left. \begin{aligned} \Delta G_{\text{C-H}}^\circ &= -3344,5 + 2,97T \ln T - 2,25 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,188 \cdot 10^{-6}T^3 - 13,68T \\ \Delta G_{\text{C-C}}^\circ &= 4\,437 + 0,421T \ln T + 1,7 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,62 \cdot 10^{-6}T^3 + 9,53T \\ \Delta G_{\text{C=C}}^\circ &= 28\,024 + 2,75T \ln T - 1,4 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,80 \cdot 10^{-6}T^3 - 24,86T \\ \Delta G_{\text{C-C}_2\text{H}_5}^\circ &= -7\,624 + 10,42T \ln T - 5,7 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,15 \cdot 10^{-6}T^3 - 36,12T \\ \Delta G_{\text{C-OH}}^\circ &= -34\,984 + 5,18T \ln T - 3,3 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,311 \cdot 10^{-6}T^3 - 18,6T \\ \Delta G_{\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{H} \end{array}}^\circ &= 22\,933 - 12,91T \ln T + 6,84 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,56 \cdot 10^{-6}T^3 + 50,13T \\ \Delta G_{\text{C-COOH}}^\circ &= -89\,867 + 6,29T \ln T - 6,8 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,56 \cdot 10^{-6}T^3 - 7,37T \end{aligned} \right\} \text{(XIII, 24)}$$

Упрощенные уравнения для некоторых связей имеют следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} \Delta G_{\text{C-C}}^\circ &= -3\,845 + 3,0T \ln T - 2 \cdot 10^{-3}T^2 - 13,7T \\ \Delta G_{\text{C-H}}^\circ &= 4\,440 + 0,4T \ln T + 2 \cdot 10^{-3}T^2 + 9,5T \\ \Delta G_{\text{C=C}}^\circ &= 28\,020 + 2,8T \ln T - 1 \cdot 10^{-3}T^2 - 24,9T \\ \Delta G_{\text{C-C}_2\text{H}_5}^\circ &= -7,620 + 10,4T \ln T - 6 \cdot 10^{-3}T^2 - 36,1T \end{aligned} \right\} \text{(XIII, 24a)}$$

Значение  $\Delta G_T^\circ$  образования органических соединений можно оценить на основании изменения этой величины, обусловленного изменением структуры молекулы, в частности, по методу Ван Кревелина и Чермена, рекомендовавших групповые составляющие коэффициентов уравнения (XIII, 15). Последние приведены в табл. 18; они являются приближенными и в большинстве случаев могут служить лишь для ориентировочных расчетов. Более надежные данные могут быть получены по уравнению (V, 22) на основании приближенных значений  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $\Delta S_{298}^\circ$ , вычисленных по методам, изложенным соответственно на с. 48—50, 442.

**Пример 9.** Найти  $\Delta G_{1000}^\circ$  для образования  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  из простых веществ по уравнениям (XIII, 16), (XIII, 24) и (XIII, 24a).

*Решение.* По (XIII, 16)

$$\Delta G_{1000}^\circ = -10\,550 - 5890 \cdot 4 + 25,2 \cdot 4 \cdot 1000 - 2,2 \cdot 1000 = 64\,490$$

По (XIII, 24)  $\Delta G^\circ = 10 \Delta G_{\text{C-H}}^\circ + 3 \Delta G_{\text{C-C}}^\circ =$

$$= -20\,134 + 30,963T \ln T - 17,4 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,02 \cdot 10^{-6}T^3 - 108,21T$$




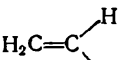
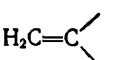
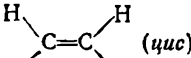
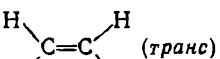
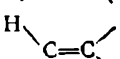
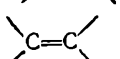
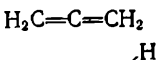
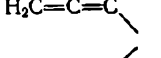
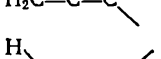
откуда  $\Delta G_{1000}^\circ = 68\,200$ .








По (XIII, 24a)  $\Delta G^\circ = -25\,130 + 31,2T \ln T - 14 \cdot 10^{-3}T^2 - 108,5T$

откуда  $\Delta G_{1000}^\circ = 67\,930$ . Точный расчет дает  $\Delta G_{1000}^\circ = 64\,500$ .





Таблица 18. Групповые составляющие и поправки на отклонение в структуре углеводорода для вычисления  $(\Delta G_T^\circ)_{обр}$  (в ккал/моль) по Чермену

А. Коэффициенты групповых составляющих уравнения (XIII, 15) для алканов, нафтянов, алкенов, алкинов и ароматических углеводородов

Группы	T = 300+600		T = 600+1500	
	A	B·10 <sup>2</sup>	A	B·10 <sup>2</sup>
CH <sub>4</sub>	-18,719	2,180	-21,161	2,587
-CH <sub>3</sub>	-10,833	2,176	-12,393	2,436
	-5,283	2,443	-5,913	2,548
	-0,756	2,942	-0,756	2,942
	3,060	3,636	3,840	3,506
H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	11,653	1,552	9,451	1,889
	14,281	1,642	13,513	1,770
	16,823	1,864	15,785	2,037
 (цис)	18,407	1,834	16,781	2,114
 (транс)	17,019	2,007	16,755	2,051
	20,273	2,306	19,913	2,366
	23,955	2,839	25,731	2,543
H <sub>2</sub> C=C=CH <sub>2</sub>	45,293	1,010	43,439	1,319
	48,871	1,063	48,133	1,186
	51,159	1,481	51,159	1,481
	53,176	1,528	52,690	1,609
HC≡	27,104	-0,775	26,678	-0,704



Группы	T=300+600		T=600+1500	
	A	B·10 <sup>2</sup>	A	B·10 <sup>2</sup>
—C≡	27,478	-0,617	27,346	-0,595
HC  (ароматические)	3,100	0,610	2,536	0,704
—C  (то же)	5,280	0,994	5,634	0,935
	2,260	0,553	2,566	0,502
Сопряженные алкены:				
H <sub>2</sub> C 	9,634	1,088	8,980	1,197
HC 	3,100	0,610	2,536	0,704
HC 	12,302	1,438	12,408	1,420
	5,280	0,994	5,634	0,935

**Б. Коэффициенты поправок на отклонение в структуре алканов, нафтенов и ароматических углеводородов**


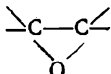
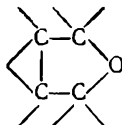
Поправка	T=300+600		T=600+1500	
	A	B·10 <sup>2</sup>	A	B·10 <sup>2</sup>
Разветвление в алканах: боковая цепь с 2C и более	1,31	0,0	1,31	0,0
3 смежные CH 	2,312	0,0	2,312	0,0
смежные  CH и 	1,625	0,0	1,625	0,0
2 смежные 	2,543	0,0	2,543	0,0
Образование нафтенных колец:				
трехчленных	27,215	-3,147	26,495	-3,027
четырёхчленных	25,689	-2,901	24,459	-2,696
пятичленных	5,511	-2,583	3,417	-2,234
шестичленных	-0,707	-1,623	-1,145	-1,550
циклопентеновых	3,455	-2,448	2,189	-2,237
циклогексеновых	-1,043	-2,070	-0,737	-2,121

Поправка	T=300+600		T=600+1500	
	A	B·10 <sup>2</sup>	A	B·10 <sup>2</sup>
<b>Разветвление в нафтсах:</b>				
пятичленное кольцо				
одна группа	-0,665	-0,065	-0,443	-0,102
две группы в положении 1,1	-1,880	-0,138	-1,112	-0,266
цис 1,2	-1,485	0,245	-0,939	-0,159
транс 1,2	-2,163	-0,138	-1,377	-0,269
цис 1,3	-1,423	0,0	-0,637	-0,131
транс 1,3	-1,888	-0,138	-1,048	-0,278
шестишленное кольцо				
одна группа	-0,370	-0,106	0,452	-0,243
две группы в положении 1,1	-1,722	0,0	-0,432	-0,215
цис 1,2	-0,500	0,0	1,432	-0,322
транс 1,2	-2,003	-0,138	-0,173	-0,443
цис 1,3	-3,055	0,0	-1,687	-0,228
транс 1,3	-1,718	0,0	0,262	-0,330
цис 1,4	-1,152	0,0	0,0	-0,192
транс 1,4	-3,125	0,034	-1,205	-0,286
<b>Разветвление в ароматических циклах:</b>				
положение 1,2	0,955	0,055	1,687	-0,067
1,3	0,352	-0,057	0,574	-0,094
1,4	-0,183	0,105	0,615	-0,028
1,2,3	1,453	-0,112	1,039	-0,043
1,2,4	0,297	-0,070	0,243	-0,061
1,3,5	-0,320	-0,137	-0,436	-0,116
1,2,3,4	3,664	-0,007	4,456	-0,139
1,2,3,5	2,861	0,025	3,359	-0,058
1,2,4,5	2,736	-0,150	3,072	-0,206
5 замещений	4,400	0,091	5,468	-0,087
6 замещений	8,254	0,260	10,006	-0,032

**В. Коэффициенты групповых составляющих неуглеродных групп**

Группа	T=300+600		T=600+1500	
	A	B·10 <sup>2</sup>	A	B·10 <sup>2</sup>
H <sub>2</sub> O	-58,076	1,154	-59,138	1,316
—O—	-15,790	-0,85		
	-18,37	0,80	-16,07	0,40
H <sub>2</sub> CO	-29,118	0,653	-30,327	0,854
HC=O	-29,16	0,663	-30,102	0,802
	-28,08	0,91	-28,08	0,91

Группа	T = 300 + 600		T = 600 + 1500	
	A	B · 10 <sup>2</sup>	A	B · 10 <sup>2</sup>
HC=O	-87,66	2,473	-90,569	2,958
OH				
-C=O	-98,39	2,86	-98,83	2,93
OH				
-C=O	-92,62	2,61	-92,62	2,61
O-				
H <sub>2</sub> C=CO	-14,515	0,295	-14,515	0,295
HC=C=O	-12,86	0,46	-12,86	0,46
C=C=O	-9,62	0,72	-9,38	0,73
HCN	31,179	-0,826	30,874	-0,775
-C≡N	30,75	-0,72	30,75	-0,72
-N=C	46,32	-0,89	46,32	-0,89
NH <sub>3</sub>	-11,606	2,556	-12,972	2,784
-NH <sub>2</sub>	2,82	2,71	-6,78	3,98
NH	12,93	3,16	12,93	3,16
N-	19,46	3,82	19,46	3,82
N	11,32	1,11	12,26	0,96
-NO <sub>2</sub>	-9,0	3,70	-14,19	4,38
HF	-64,476	-0,145	-64,884	-0,081
F-	-45,10	-0,20		
HCl	-22,10	-0,215	-22,460	-0,156
-Cl	-8,25	0,0	-8,25	0,0
HBr	-12,533	-0,234	-13,010	-0,158
-Br	-1,62	-0,26	-1,62	-0,26
HI	-1,130	-2,215	-1,718	-0,176
-I	7,80	0,0	7,80	0,0
H <sub>2</sub> S	-20,552	1,026	-21,366	1,167
-S-	-3,32	1,42	-3,32	1,44

Группа	T = 300 ÷ 600		T = 600 ÷ 1500	
	A	B · 10 <sup>2</sup>	A	B · 10 <sup>2</sup>
	-0,97	0,51	-0,65	0,44
-S-S-	-18,606	2,664	-18,204	2,597
-SH ( <i>перв</i> )	-11,827	0,975	-11,815	0,973
=SO	-30,19	3,39	-30,19	3,39
=SO <sub>2</sub>	-82,58	5,58	-80,69	5,26
-OH ( <i>перв</i> )	-42,959	1,134	-43,103	1,158
-OH ( <i>втор</i> )	-44,538	1,18	-44,232	1,136
-OH ( <i>трет</i> )	-49,407	1,020	-49,193	1,001
-OH ( <i>арильная</i> )	-45,644	1,533	-45,506	1,510
Кольца:				
	12,86	-0,63	12,86	-0,63
	-5,82	0,25	-3,53	-0,16

## § 5. КОСВЕННЫЙ РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЯ

### 1. Стандартные энергии Гиббса

Изменение энергии Гиббса можно пересчитать на любые температуры и давления, поэтому достаточно, чтобы были известны величины  $\Delta G$ , отнесенные к одному давлению и к одной температуре. Обычно пользуются величиной  $\Delta G_{298}^{\circ}$ . Такая систематизация материала устраняет возможность ошибок, которые могли бы возникнуть, если бы значения  $\Delta G$  были отнесены к разным, хотя и достаточно близким друг к другу состояниям веществ.

Величины  $\Delta G_{298}^{\circ}$  (табл. 19 и Приложение I) представляют изменение энергии Гиббса, которое наблюдалось бы в изотермическом процессе при условии, что расходуемые простые вещества и получающиеся соединения находятся при давлении в 1 атм каждое (более строго, при активностях, равных единице), причем первые находятся в модификациях, устойчивых при  $t=25$  и  $P=1$ . Если реагенты находятся в смеси или в растворе, то требуется и указание стандартной  $c$  (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)\*.

Т а б л и ц а 19. Стандартные энергии Гиббса (в ккал/моль) образования некоторых веществ\*

Вещество	$\Delta G_{298}^{\circ}$	Вещество	$\Delta G_{298}^{\circ}$
CO (г)	-32,778	NO (г)	20,693
CO <sub>2</sub> (г)	-94,259	NO <sub>2</sub> (р)	-8,86
CaCO <sub>3</sub> (к)	-269,78	SO <sub>2</sub> (г)	-71,752
H (г)	48,582	CH <sub>4</sub> (г)	-12,146
HBr (г)	-12,75	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г)	49,827
HBr (р)	-24,88	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г)	16,334
HCl (г)	-22,78	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	-7,883
HNO <sub>3</sub> (р)	-20,67	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (ж)	29,72
H <sub>2</sub> O (г)	-54,638	CH <sub>3</sub> OH (ж)	-39,94
H <sub>2</sub> O (ж)	-56,703	CH <sub>3</sub> COOH (ж)	-93,06
H <sub>2</sub> S (г)	-8,081	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ж)	-41,64
NH <sub>3</sub> (г)	-3,993	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl (ж)	21,32
NH <sub>3</sub> (р)	-6,37	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> (ж)	34,95
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (р)	-19,00	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> (ж)	35,63

\* См. также Приложение 1.

Значение  $\Delta G_{298}^{\circ}$  для ионов (см. Приложение 1) 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. Рассмотренная унификация важна не только потому, что  $\Delta G_{298}^{\circ}$  (или в общем случае  $\Delta G_T^{\circ}$ )\*\* непосредственно связана с константой химического равновесия, но и по другой причине: различие в значениях  $\Delta G_{298}^{\circ}$  ( $\Delta G_T^{\circ}$ ) образования двух веществ, так же, как и различие в значениях  $\Delta H_{298}^{\circ}$  ( $\Delta H_T^{\circ}$ ), отражает лишь различие в природе этих веществ.

Необходимо помнить, что температура, при которой происходит подавляющее большинство химических процессов, значительно выше 25°C, и поэтому экстраполировать результаты расчета на

\* Поправки к  $\Delta H$  на неидеальность (при переходе в стандартное состояние) можно не вводить, так как в соответствии с уравнением (IV, 23) энтальпия будет изменяться с повышением давления лишь при очень больших давлениях.

\*\* И те, и другие приведены в справочной литературе.



высокие температуры следует с осторожностью. Реакции синтеза многих веществ при стандартных условиях являются гипотетическими. Это, однако, не может служить препятствием к расчету  $\Delta G_{298}^\circ$ , так как изменение энергии Гиббса не зависит от пути перехода. В то же время, если бы таблицы содержали значения  $\Delta G_{298}^\circ$  только для веществ, устойчивых в стандартных условиях, то для очень 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 на примере.

Во всех расчетах оперируют для  $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$  величиной  $\Delta G_{298}^\circ$ , хотя состояние водяного пара в идеализированного газа при  $P = 1$  и  $t = 25$  экспериментально неосуществимо. Действительно, пар при  $25^\circ\text{C}$ , 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 атм. Но термодинамические свойства пара при этих условиях могут быть найдены экспериментально. Для пересчета слугит уравнение

$$(\Delta G_{298}^\circ)^{\text{г}} = (\Delta G_{298}^\circ)^{\text{ж}} + 1364 \lg(1/P_{298}) \quad (\text{XIII}, 25)$$

где  $P_{298}$  — давление насыщенного пара данного вещества при  $t = 25$ .

**Пример 10.** На основании данных приведенных в табл. 19 и на рис. 55, вычислить  $\Delta G_{298}^\circ$  для реакции  $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$ .

*Решение.* Из табл. 19 для реакции  $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$

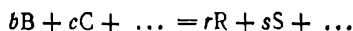
$$\Delta G_{298}^\circ = -39\,940 - (-32\,778) = -7162$$

По графику  $P = \Phi(T)$  (рис. 55) для  $\text{CH}_3\text{OH}$   $P_{298} = 0,15$ , откуда в соответствии с уравнением (XIII, 25) для процесса  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$  получаем:  $\Delta G_{298}^\circ = -4\,576 \cdot 298,2 \cdot \lg 0,15 = 1\,120$ . Следовательно, для синтеза газообразного метанола  $\Delta G_{298}^\circ = -7\,162 + 1\,120 = -5\,802$ .

## 2. Расчет константы равновесия

Величина  $\Delta G_{298}^\circ$  для данного процесса может быть вычислена по правилу, аналогичному тому, которое было применено при вычислении тепловых эффектов (см. гл. III, разд. I). Это еще один метод расчета константы равновесия (при комбинировании необходимо, чтобы все вещества во всех реакциях были при одинаковых  $P$  и  $T$  и в одинаковых агрегатных состояниях).

Для реакции



$$\Delta G_T^\circ = [r(\Delta G_R^\circ)_T + s(\Delta G_S^\circ)_T + \dots] - [b(\Delta G_B^\circ)_T + c(\Delta G_C^\circ)_T + \dots]$$

или в соответствии с (XIII, 8)

$$(K_a)_T = \frac{(K_a)_R^r \cdot (K_a)_S^s \dots}{(K_a)_B^b \cdot (K_a)_C^c \dots}$$

где  $\Delta G_i^\circ$  и  $(K_a)_i$  отвечают реакциям образования соответствующих соединений из простых веществ.

Подобный расчет можно сделать для любой температуры  $T$ , имея значения  $\Delta G_T^\circ(K_T)$  для всех реагентов, а также для некоторого температурного интервала, комбинируя уравнения  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  [или  $K_a = \varphi(T)$ ] для соответствующих процессов.

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, разд. 4). Естественно, что он особенно полезен, когда изучить 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



были предложены соответственно следующие уравнения:

$$\lg (K_a)_a = 6366/T - 2,961 \lg T + 0,0_37668T - 0,0_61764T^2 + 2,3$$

$$\lg (K_a)_б = -2413/T - 5,589 \lg T + 0,001025T + 0,0_6175T^2 + 13,0$$

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.

$$\lg (K_a)_в = 3953/T - 8,55 \lg T + 0,0017918T - 0,0_814T^2 + 15,3$$

откуда

$$\Delta G_{в}^\circ = -18085 + 39,116T \lg T - 0,008198T^2 + 0,0_38064T^3 - 70,0T$$

## § 6. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ И ТЕПЛОВЫЙ ЗАКОН

### 1. Реакции в конденсированных системах

Полученные ранее уравнения позволяют рассчитать константу равновесия для любой температуры, но при условии обязательного ее определения хотя бы при одной температуре: значение постоянной  $I$  в (XIII, 21) нельзя вычислить заранее, так как не известно, какими свойствами реагентов она обусловлена. Будучи

независимой от температуры, она различна для разных реакций. Иными словами, неопределенность  $I$  препятствует отысканию  $\Delta G$  интегрированием уравнения (V, 26). Она не может быть определена с помощью первого и второго начал термодинамики, дающих только дифференциальное соотношение для химического сродства (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 вытекает также из того, что равенство  $\Delta G = \Delta H$  соблюдается только в двух частных случаях (см. с. 381).

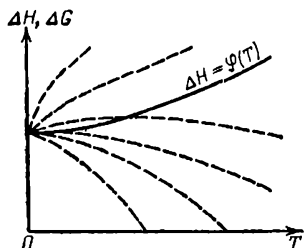


Рис. 162. Кривые  $\Delta H = \varphi(T)$  и  $\Delta G = \varphi(T)$  в области низких температур.

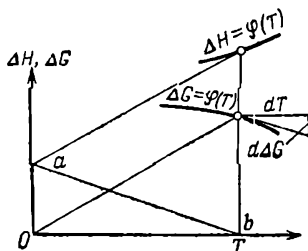


Рис. 163. Схема построения кривой  $\Delta G = \varphi(T)$  по кривой  $\Delta H = \varphi(T)$ .

Попытка определить  $I$  с помощью начальных условий не приводит к положительным результатам: уравнение (V, 26), записанное в виде

$$\Delta G = -T \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + IT$$

при  $T = 0$  дает неопределенность, которую невозможно раскрыть без дополнительных допущений. Таким образом, по значениям  $\Delta G_0$  вычислить  $\Delta G_T$  не представляется возможным.

Все это наглядно иллюстрируется рис. 162. Ход кривой  $\Delta H = \varphi(T)$  ясен из термических данных, но наличие  $I$  делает неопределенным положение кривой  $\Delta G = \varphi(T)$ . Константа не может быть выбрана произвольно, а должна иметь вполне определенное значение, иначе  $\Delta G$  вообще не может быть однозначной функцией температур. Без опытных данных нельзя выбрать какую-либо одну кривую  $\Delta G$  из бесчисленного числа кривых, отличающихся величиной  $I$ . Если же значение константы равновесия при какой-нибудь температуре известно, то можно найти истинную кривую. Действительно, зная  $(K_a)_T$  и тем самым  $\Delta G_T$ , можно найти при данном значении  $I$  направление кривой  $\Delta G = \varphi(T)$ , так как согласно (V, 26) нужно лишь перенести разность  $\Delta H - \Delta G$  из начала координат вверх (рис. 163). Линия  $ab$  дает направление касательной к кривой  $\Delta G$  для  $\Delta G_T$ , так как  $\partial(\Delta G)/\partial T = aO : Ob$ . Строя путем последовательного передвижения касательные к кривой, можно провести полную кривую  $\Delta G = \varphi(T)$ .

Нернстом (1906 г.) было высказано предположение, что кривые  $\Delta H = \varphi(T)$  и  $\Delta G = \psi(T)$  при  $T = 0$  имеют общую касательную, т. е.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_P = \lim_{T \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_P \quad (\text{XIII, 26})$$

Индексы  $P$  ( $^\circ$ ) могут быть отброшены, так как в конденсированных системах  $\Delta H$  и  $\Delta G$  практически не зависят от давления. Поэтому единственным ограничением значений  $\partial(\Delta H)/\partial T$  и  $\partial(\Delta G)/\partial T$  можно считать отнесение их к области температур, близких к  $T = 0$ .

Из (V, 26) следует, что производная  $\partial(\Delta G)/\partial T$  при  $T = 0$  превращается в неопределенность, так как

$$\left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_{T \rightarrow 0} = \frac{(\Delta G)_{T \rightarrow 0} - (\Delta H)_{T \rightarrow 0}}{0} = \frac{0}{0}$$

Но взяв для раскрытия неопределенности отношение пределов производных числителя и знаменателя (V, 26), найдем в соответствии с (XIII, 26), что

$$\left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_{T \rightarrow 0} = \frac{[\partial(\Delta G)/\partial T]_{T \rightarrow 0} - [\partial(\Delta H)/\partial T]_{T \rightarrow 0}}{(\partial T/\partial T)_{T \rightarrow 0}} = 0$$

Поэтому (XIII, 26) может быть окончательно записано в виде:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \partial(\Delta H)/\partial T = \lim_{T \rightarrow 0} \partial(\Delta G)/\partial T = 0 \quad (\text{XIII, 27})$$

или в соответствии с (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 первоначальный вид так называемого *теплового закона* (теоремы Нернста). По смыслу он относится только к конденсированным системам.

Тепловой закон можно рассматривать как распространение принципа Бертелло с  $T = 0$  на  $T > 0$ . Этот закон был высказан вначале в виде гипотезы, однако вскоре получил экспериментальное подтверждение. Оказалось, что при реакциях, протекающих между чистыми кристаллическими и жидкими веществами, разность между  $\Delta H$  и  $\Delta G$  невелика, а изменение ее с изменением температуры в области низких температур незначительно.

Из (XIII, 28) следует, что теплоемкость конденсированной системы при  $T \rightarrow 0$  не должна изменяться при реакции. Поэтому правило аддитивности теплоемкостей (см. с. 63) 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. По этой причине адiabата и изотерма при  $T = 0$  совпадают.

Первоначально идея нового закона была выражена с помощью равенства  $(\Delta G)_{T \rightarrow 0} = (\Delta H)_{T \rightarrow 0}$  и уравнения (XIII, 26).

В дальнейшем было показано, что его существование может быть сведено к условию

$$[\partial(\Delta G)/\partial T]_{T \rightarrow 0} = 0$$

Равенство  $[\partial(\Delta H)/\partial T]_{T \rightarrow 0} = 0$ , вопреки (XIII, 27), казалось, могло бы иметь место и в тех случаях, когда  $[\partial(\Delta G)/\partial T]_{T \rightarrow 0} \neq 0$ . Действительно, с одной стороны

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\Delta G - \Delta H}{T} = \frac{\left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_{T \rightarrow 0} - \left[ \frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_{T \rightarrow 0}}{\left( \frac{\partial T}{\partial T} \right)_{T \rightarrow 0}} = \left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_{T \rightarrow 0} - \left[ \frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_{T \rightarrow 0}$$

а с другой

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\Delta G - \Delta H}{T} = \left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_{T \rightarrow 0}$$

отсюда

$$[\partial(\Delta G)/\partial T]_{T \rightarrow 0} = [\partial(\Delta G)/\partial T]_{T \rightarrow 0} - [\partial(\Delta H)/\partial T]_{T \rightarrow 0}$$

Но из последнего соотношения вытекает, что  $[\partial(\Delta H)/\partial T]_{T \rightarrow 0} = 0$  при единственном требовании, чтобы  $[\partial(\Delta G)/\partial T]_{T \rightarrow 0} \neq 0$ . Это равенство соблюдалось бы и в том случае, если бы тепловой закон был неверен и  $[\partial(\Delta G)/\partial T]_{T \rightarrow 0} \neq 0$ . Лишь при соблюдении теплового закона обе производные равны.

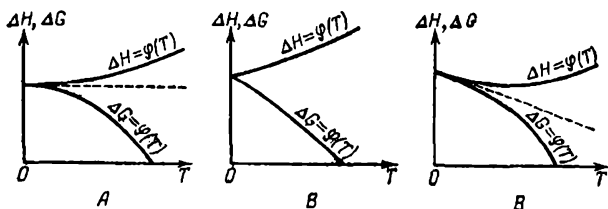


Рис. 164. Кривые  $\Delta H = \varphi(T)$  и  $\Delta G = \varphi(T)$  (верен вариант А).

Из (XIII, 27) следует, что кривая  $\Delta G = \varphi(T)$  должна горизонтально достигать оси ординат. Поэтому кривые  $\Delta H = \varphi(T)$  и  $\Delta G = \varphi(T)$  не просто соединяются в точке абсолютного нуля, но касаются друг друга уже при приближении к ней; в соответствии с (XIII, 27) они имеют общую горизонтальную касательную (рис. 164 А).

Как долго кривые  $\Delta H$  и  $\Delta G$  идут слитно, т. е. до какой температуры справедлив «принцип максимальной работы» и соблюдается аддитивность теплоемкостей и энтропий, не может быть указано

термодинамикой. Можно сказать лишь одно: чем меньше  $\partial(\Delta G)/\partial T$ , а потому и  $\Delta G - \Delta H$ , тем выше температура, при которой процесс начинает выходить из области равенства величин  $\Delta H$  и  $\Delta G$ . Для химических (и электрохимических) процессов в конденсированных системах кривые  $\Delta H$  и  $\Delta G$  начинают заметно расходиться уже при сравнительно низких температурах (см., например, рис. 165). Наоборот, для процессов, которые протекают только за счет кинетической энергии движения (например, чисто механические процессы) или же за счет внутриядерной энергии (радиоактивные процессы), практически при всех температурах  $\Delta G = \Delta H$ . Иначе говоря, для подобных процессов принцип максимальной работы справедлив при любых температурах.

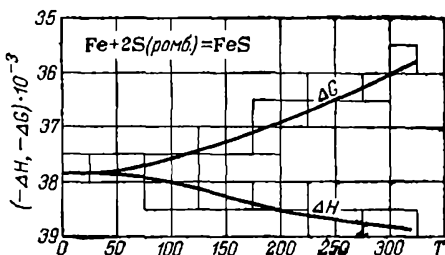


Рис. 165. Графический расчет  $\Delta G = \varphi(T)$ .  
(См. пример 13.)

## 2. Уравнения $\Delta H = \varphi(T)$ и $\Delta G = \varphi(T)$ для конденсированных систем

Тепловой закон позволяет выбрать для конденсированных систем кривую  $\Delta G$  на основании кривой  $\Delta H$ . Выводы, вытекающие из него, можно распространить и на область высоких температур, но лишь при условии, что не происходит фазовых превращений. Действительно, если, например, один из реагентов при некоторой  $T$  начнет сублимироваться, то в этой точке на кривой  $\Delta G$  произойдет излом (так как изменится величина  $\Delta S$ ), а кривая  $\Delta H$  сдвинется по вертикали (на  $\Delta H_{\text{субл}}$ ) и на ней появится перегиб (так как изменится величина  $\Delta G_P$ ). Ход кривых  $\Delta H$  и  $\Delta G$  станет совершенно иным и их экстраполяция к  $T = 0$  не приведет к ситуации, отвечающей уравнению (XIII, 27) и рис. 164 А.

Поэтому уравнения  $\Delta H = \varphi(T)$  и  $\Delta G = \varphi(T)$  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 (см. с. 57). Учитывая это, снабдим все постоянные, входящие в уравнения температурной зависимости теплового эффекта и изменения изобарного потенциала для конденсированных систем, индексом <sup>кд</sup>. Величина  $\Delta H_0^{\text{кд}}$  в отличие от  $\Delta H_0$  имеет физический смысл теплового эффекта реакции при  $T = 0$ . Также и константа  $I^{\text{кд}}$ , оставаясь постоянной вплоть до абсолютного нуля, приобретает смысл изменения энтропии при  $T = 0$ ; она отличается от константы интегрирования в (XIII, 21).

Взяв производные  $\partial(\Delta H^{кд})/\partial T$  и  $\partial(\Delta G^{кд})/\partial T$  в соответствии с уравнением (XIII, 27) получим \*

$$\Delta a^{кд} = 0 \quad (\text{XIII, 29})$$

$$I^{кд} = 0 \quad (\text{XIII, 30})$$

Поэтому (III, 25) и (XIII, 21) \*\* для конденсированных систем должны быть записаны в виде

$$\Delta H^{кд} = \Delta H_0^{кд} + 1/2 \Delta b^{кд} T^2 + 1/3 \Delta c^{кд} T^3 \quad (\text{XIII, 31})$$

$$\Delta G^{кд} = \Delta H_0^{кд} - 1/2 \Delta b^{кд} T^2 - 1/6 \Delta c^{кд} T^3 \quad (\text{XIII, 32})$$

В дальнейшем индекс отбросим, помня о том, что он должен ставиться во всех случаях, когда речь идет о свойствах веществ вблизи абсолютного нуля.

Из (XIII, 31) и (XIII, 32) следует, что кривые  $\Delta H$  и  $\Delta G$  расходятся в противоположные стороны, а при условии, что  $\Delta c = 0$ , являются симметричными. Это не значит, что при любых температурах производные  $\partial(\Delta H/\partial T)$  и  $\partial(\Delta G/\partial T)$  будут иметь различные знаки, так как при высоких температурах на  $\Delta H$ - и  $\Delta G$ -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  $\Delta G = \varphi(T)$ , 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 одно значение  $\Delta H_T$ . По этим данным строят кривую  $\Delta C_P = \varphi(T)$  и графическим интегрированием определяют  $\Delta H$  при разных температурах (см. стр. 68). Затем строят кривую  $\Delta H = \varphi(T)$ , а по ней  $\Delta G = \varphi(T)$ . Концы обеих кри-

\* Из

$$\frac{\partial(\Delta G^{кд})}{\partial T} = -\Delta a^{кд}(1 + \ln T) - \Delta b^{кд} T - \frac{1}{2} \Delta c^{кд} T^2 + I^{кд}$$

следует, что  $\Delta a^{кд}$  может равняться либо 0, либо  $\infty$ . Действительно, если  $\Delta a^{кд} \neq 0$ , то при  $T \rightarrow 0 \ln T \rightarrow -\infty$  и

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial(\Delta G^{кд})}{\partial T} = -a^{кд}(1 + \ln T) + I^{кд} = +\infty$$

что дает  $\Delta a^{кд} = \infty$ . Но так как это значение  $\Delta a^{кд}$  абсурдно (ему отвечает  $C_P = \infty$ ), то  $\Delta a^{кд} = 0$ , а поэтому и  $I^{кд} = 0$ . Таким образом, существенно то, что  $\Delta a^{кд}$  не просто очень малая величина, а нуль.

\*\* Первое уравнение без последнего, а второе без предпоследнего члена, т. е. полученные на основании уравнения (III, 19), так как применение уравнения (III, 20) привело бы к абсурду:  $\lim_{T \rightarrow 0} C_P, \Delta H, \Delta G = \infty$ .

вых в области очень низких температур экстраполируют (см. рис. 165).

Уравнение (XIII, 31) 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  $T^\alpha$  (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 (монок.), если для этого процесса  $\Delta H = 50,4 + 3,69 \cdot 10^{-4}T^2$ .

**Решение.** Так как в точке перехода  $\Delta G = 0$ , то на основании (XIII, 32)  $50,4 - 3,69 \cdot 10^{-4}T^2 = 0$ , откуда температура превращения равна 369,6 К или 96,4 °С (вместо опытного значения, равного 96 °С).

Подобная задача может быть решена также графически. Получится рисунок, сходный с рис. 165 (с. 413). В соответствии с данными, приведенными в условии, обе кривые начнутся (при  $T = 0$ ) в точке  $\Delta H = \Delta G = 50,4$ . Затем кривая  $\Delta H = \varphi(T)$  пойдет вверх, а кривая  $\Delta G = \varphi(T)$  — вниз, причем они будут симметричны. Точка пересечения кривой  $\Delta G$  с осью абсцисс ( $\Delta G = 0$ ) отвечает температуре перехода. Ниже нее устойчива ромбическая сера ( $\Delta G > 0$ ), выше — моноклиническая ( $\Delta G < 0$ ).

#### Формула с двойными интегралами. Расчетные таблицы

Если учесть (XIII, 30), уравнение (V, 26) для реакций в конденсированных системах примет вид

$$\Delta G = -T \int_0^T \Delta H \frac{dT}{T^2}$$

(нижний предел интегрирования, строго говоря, указать нельзя, так как  $\Delta G = 0$ , еще когда  $T \neq 0$ ). Комбинируя последнее уравнение с (XIII, 31), записанным в виде

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p dT \quad (\text{XIII, 33})$$

получим

$$\Delta G = \Delta H_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C_p dT \quad (\text{XIII, 34})$$

Уравнения (XIII, 33) и (XIII, 34) удобны для расчета  $\Delta H$  и  $\Delta G$ , 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, [A15]),



в которых для различных веществ приведены значения

$$H_T - H_0 = \int_0^T C_P dT$$

$$\frac{G_T - G_0}{T} = - \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P dT$$

и

$$G_T - G_0 = -T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P dT$$

Первый интеграл рассчитывается по графику  $C_P = \varphi(T)$ , второй — по графику  $\frac{1}{T^2} \int_0^T C_P dT = \varphi(T)$ . Для удобства все величины в таблицах отнесены к грамм-атому.

Если известно  $\Delta H$  при данной температуре, то с помощью таблиц нетрудно найти значения  $\Delta H$  и  $\Delta G$  при любой температуре, в частности при температуре, достаточно близкой к абсолютному нулю, когда значения  $\Delta H$  (и  $\Delta G$ ) не поддаются непосредственному измерению. Расчет по (XIII, 33) и (XIII, 34) дает более надежные результаты, чем по (XIII, 31) и (XIII, 32), так как степенные ряды  $C_P = \varphi(T)$  не всегда точны.

**Пример 13.** На основании приведенных ниже данных, взятых из справочных таблиц, вычислить  $\Delta G_{298}$  для реакции  $\text{Fe} + 2\text{S}(\text{ромб.}) = \text{FeS}_2$  и построить график температурной зависимости  $\Delta G$  и  $\Delta H$  от  $T = 0$  до  $T = 300$ . Тепловой эффект  $\Delta H_{298}$  принять равным  $-39\,000$ .

$T$ . . . . .	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
$-(G_T - G_0)$ . . . . .	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
$-(G_T - G_0)$ . . . . .	1,68	28,2	144	592	908	1112	1197	1274	1434
$\frac{1}{3}\text{FeS}_2$									
$H_T - H_0$ . . . . .	0,08	2,73	42,5	323	534	672	720	769	867
$-(G_T - G_0)$ . . . . .	0,02	0,92	14,7	161	306	415	455	496	586

**Решение.** Интерполируя приведенные данные, в соответствии с (XIII, 33) находим  $\Delta H_0 = -39\,000 - [3 \cdot 759 - (1056 + 2 \cdot 1056)] = 38\,109$ . Затем по (XIII, 34) вычисляем

$$\Delta G_{298} = -38\,109 - [3 \cdot 488 - (800 + 2 \cdot 1257)] = -36\,259$$

Подставляя табличные величины при разных температурах в (XIII, 33) и (XIII, 34), получаем зависимость  $\Delta H$  и  $\Delta G$  от  $T$  (рис. 165, с. 413).

### 3. Газовые и гетерогенные реакции

#### Точное решение

Нернст показал, что тепловым законом можно пользоваться и 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 сублимации продуктов реакции.

Тогда, найдя  $\Delta G^\circ$  (вывод опускаем)\*, получим

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H_0^\circ}{4,576T} - \int_0^T \frac{\Delta C_P dT}{RT} + \Delta j \quad (\text{XIII, 35})$$

где  $\Delta j$  — алгебраическая сумма так называемых истинных химических постоянных (о них см. ниже).

Если в соответствии с (III, 18) разделить теплоемкость газообразных реагентов на две составляющие: не зависящую от температуры  $(C_P)_{\text{const}}$  и зависящую от нее  $(C_P)_{\varphi(T)}$ , то после подстановки в (XIII, 35) уравнения  $\Delta H^\circ = \varphi(T)$  получим

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H_0^\circ}{4,576T} + \frac{(\Delta C_P)_{\text{const}}}{1,987} \lg T + \frac{1}{4,576} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (\Delta C_P)_{\varphi(T)} dT + \Delta j \quad (\text{XIII, 36})$$

где  $\Delta H_0^\circ$  — тепловой эффект реакции, пересчитанный на абсолютный нуль.

Уравнению (XIII, 36) соответствует точная зависимость давления насыщенного пара от температуры

$$\lg P = -\int_0^T \frac{\Delta H^\circ}{4,576} \frac{dT}{T^2} + j = -\frac{\Delta H_0^\circ}{4,576T} + \frac{(C_P)_{\text{const}}^r}{1,987} \lg T + \frac{1}{4,576} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T [(C_P)_{\varphi(T)} - (C_P)_{\text{const}}^{\text{кд}}] dT + j \quad (\text{XIII, 37})$$

которая получается в результате интегрирования уравнения (VII, 2) и выражения  $\Delta H^\circ = \varphi(T)$  в виде уравнения

$$\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + \int_0^T [(C_P)^r - (C_P)_{\text{const}}^{\text{кд}}] dT$$

с последующей заменой величины  $(C_P)^r$  на  $(C_P)_{\text{const}}^r + (C_P)_{\varphi(T)}^r$ . Уравнение (XIII, 37) по виду совпадает с эмпирическим уравнением (VII, 5).

Сравнивая (XIII, 35) с (XIII, 20) и принимая во внимание (XIII, 8) и (XIII, 30), находим

$$I'' = \Delta j \quad \text{или} \quad I = -4,576 \Delta j \quad (\text{XIII, 38})$$

\* См., например, [A15].

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 вида кристаллической модификации. Так, для паров ромбической, моноклинной или жидкой серы уравнение  $P = \varphi(T)$  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 [A15], или же из Приложений 3 и 4 на основании данных Приложения 5.

Таблица 20. Истинные химические постоянные некоторых газов

Газ	I		Газ	I	
	экспериментальные по (XIII, 37)	теоретические		экспериментальные по (XIII, 37)	теоретические
Ag	2,10	1,45	Br <sub>2</sub>	2,57	2,47
Al	0,79	0,81	Cl <sub>2</sub>	1,65	1,347
Ar	0,79	0,813	H <sub>2</sub>	-3,68	-3,357
Au	1,00	1,11	I <sub>2</sub>	3,08	3,03
Br	1,91	1,25	N <sub>2</sub>	-0,153	-0,174
C	-0,79	—	O <sub>2</sub>	0,547	0,533
Cd	1,50	1,488	CO	-0,075	0,041
Cl	1,44	0,73	CO <sub>2</sub>	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	HI	0,65	0,61
I	2,08	1,56	H <sub>2</sub> O	-1,860	-1,775
K	1,10	1,0	H <sub>2</sub> S	-0,918	-0,897
Mg	0,47	0,49	NH <sub>3</sub>	-1,50	-1,55
Na	0,78	0,756	NO	0,55	0,550
Ne	0,396	—	N <sub>2</sub> O	0,86	1,10
Pb	1,80	1,887	PH <sub>3</sub>	-0,666	-0,662
Zn	1,21	1,135	CH <sub>4</sub>	-1,941	-1,90

Следует отметить, что если в уравнениях (XIII, 36) и (XIII, 37) температурная зависимость теплоемкости реагентов предполагается заданной квантовыми формулами, то в (XIII, 20) и (XIII, 21) она дается эмпирическими степенными рядами, которые обычно

рассчитываются по данным, отнесенным к температурам выше  $0^{\circ}\text{C}$ , т. е. справедливы, как правило, начиная с  $0^{\circ}\text{C}$ . Поэтому (XIII, 38) будет абсолютно точным, если в (XIII, 20) и (XIII, 21) будут фигурировать квантовые формулы. Иными словами, если в эти уравнения подставить значения  $\Delta j$ , отвечающие (XIII, 36), то значения  $\lg K_p$  в общем случае окажутся несколько «смещенными» и для получения правильных значений  $\lg K_p$  понадобится замена  $\Delta j$  на некоторую величину, которую нужно определять подбором.

Константы  $j$  вычисляют либо по экспериментальным данным, т. е. в соответствии с (XIII, 37) на основании температурной зависимости давления пара, значений теплоемкостей и теплот агрегатных превращений, либо теоретически (гл. XV, разд. 2). В табл. 20 приведены результаты обоих методов вычисления.

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.

Кроме того, 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 (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 [A15]  $H_{234,4} - H_0 = 1256$ ;  $(G_{234,4} - H_0)/234,4 = 8,34$ .

**Решение.** Так как пары ртути одноатомны,  $(C_p)_\text{const}^r = 3/2R + R$  и  $(C_p)_\varphi(T) = 0$ . Поэтому (XIII, 37) принимает вид

$$\lg P = -\frac{\Delta H_0^\circ}{4,576T} + 2,5 \lg T - \frac{1}{4,576} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p dT + I$$

Энтальпию  $\Delta H_0^\circ$  для сублимации определяем по (XIII, 33), согласно которому

$$\Delta H_0^\circ = \Delta H_T^\circ - \int_0^T (C_p^r - C_p^{\text{кл}}) dT$$

Поскольку  $C_p^r \neq \varphi(T)$ , то

$$\Delta H_0^\circ = \Delta H_T^\circ - C_p^r T + \int_0^T C_p^{\text{кл}} dT$$

или

$$\Delta H_0^\circ = (14\,884 + 555) - 2,5R \cdot 234,4 + 1256 = 15\,531$$

Тогда по (XIII, 37)

$$\lg 2,67 \cdot 10^{-9} = -\frac{15\,532}{4,576 \cdot 234,4} + 2,5 \lg 234,4 - \frac{8,34}{4,576} + j$$

откуда  $i = 1,83$ , что отличается от теоретической величины (табл. 20) менее чем на 2%.

### Приближенные решения

Нернст упростил (XIII, 36), предложив приближенные уравнения

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H_0^\circ}{4,576T} + 1,75 \Delta n \lg T + \frac{\Delta b}{9,150} T + \Delta i \quad (\text{XIII, 39})$$

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{4,576T} + 1,75 \Delta n \lg T + \Delta i \quad (\text{XIII, 40})$$

где  $\Delta i$  — алгебраическая сумма так называемых условных (эмпирических) химических постоянных.

Им же предложено уравнение

$$\Delta H_0^\circ = \Delta H_T^\circ - 3,5 \Delta n T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 \quad (\text{XIII, 41})$$

причем (в отличие от нахождения  $\Delta b$ ) при определении  $\Delta n$  учитывают только газообразные компоненты.

Уравнение (XIII, 39) получается из (XIII, 36) в предположении линейного хода теплоемкости реагентов по эмпирическому уравнению

$$C_p = 3,5 + bT \quad (\text{XIII, 42})$$

[Поэтому величины  $\Delta H_0^\circ$  в (XIII, 36) и (XIII, 39) отличаются друг от друга.] Уравнение (XIII, 40) получается из первого, если заменить  $\Delta H_0^\circ$  на  $\Delta H_{298}^\circ$  и пренебречь температурной зависимостью теплоемкостей. В соответствии с (XIII, 42) член  $[(\Delta C_p)_{\text{const}}/1,987] \lg T$  уравнения (XIII, 36) превращается в  $(3,5 \Delta n/1,987 \lg T) = 1,75 \Delta n \lg T$ . При  $\Delta n = 0$  уравнения (XIII, 39) и (XIII, 40) становятся тождественными.

Условные химические постоянные некоторых газов приведены в табл. 21.

Таблица 21. Условные химические постоянные  $i$  некоторых газов

Газ	$i$	Газ	$i$	Газ	$i$	Газ	$i$
Br	1,6	HBr	3,2	CO <sub>2</sub>	3,2	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3,2
Cl	1,6	HCl	3,0	CS <sub>2</sub>	3,1	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,8
H	0,6	HF	3,4	HCN	3,8	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2,6
I	2,0	H <sub>2</sub>	1,6	H <sub>2</sub> O	3,6	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3,0
N	1,3	I <sub>2</sub>	3,9	H <sub>2</sub> S	3,0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	4,1
O	1,4	NO	3,5	H <sub>2</sub> O	3,3	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	3,7
Br <sub>2</sub>	3,2	N <sub>2</sub>	2,6	SO <sub>2</sub>	3,3	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	3,3
CO	3,5	O <sub>2</sub>	2,8	NH <sub>3</sub>	3,3	CHCl <sub>3</sub>	3,2
Cl <sub>2</sub>	3,1	S <sub>2</sub>	2,8	CH <sub>4</sub>	2,8	CCl <sub>4</sub>	3,4

Значения  $i$  могут быть найдены либо подбором, причем ошибки, связанные с переходом от (XIII, 36) к (XIII, 39) и (XIII, 40), должны быть по возможности скомпенсированы, либо по приближенным уравнениям кривой давления пара, т. е. в соответствии с (XIII, 39) по уравнению

$$\lg P = -\frac{\Delta H_0^\circ}{4,576T} + 1,75 \lg T + \frac{b}{9,150} T + i \quad (\text{XIII, 43})$$

и в соответствии с (XIII, 40) по уравнению

$$\lg P = -\frac{\Delta H^\circ}{4,576T} + 1,75 \lg T + i \quad (\text{XIII, 44})$$

Определение  $i$  по (XIII, 44) дает ориентировочные результаты, вследствие чего в этом случае метод подбора предпочтителен.

При отсутствии каких-либо данных о зависимости  $P = \varphi(T)$  значения  $i$  могут быть приближенно определены по эмпирическим формулам

$$i = 0,14 \frac{(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{н. т. к}}}{T_{\text{н. т. к}}}, \quad i = 1,1a, \quad i = 1,761 \lg P_{\text{кр}}$$

где  $a$  — константа уравнения Ван-дер-Ваальса.

Из данных табл. 21 следует, что при отсутствии значений условных постоянных приближенно можно считать, что для одноатомных газов они равны 1,5, а для всех прочих 3. Это облегчает расчет, так как единственная неизвестная величина в (XIII, 40), т. е.  $\Delta H_{298}^\circ$ , может быть найдена с помощью соответствующих таблиц по закону Гесса.

Разумеется, пользоваться  $i$  можно только при расчете параметров равновесия по (XIII, 39) и (XIII, 40), в то время как расчет по (XIII, 36) требует знания истинных химических постоянных [ $j$  отличаются от  $i$  не только абсолютной величиной, но иногда и знаком (см. табл. 20 и 21)].

Если в реакции кроме газов участвуют и твердые вещества, то рассмотренные уравнения можно использовать, но необходимо лишь во все члены с теплоемкостью вводить ее составляющие для твердых реагентов, помня, что для них  $(C_P)_0 = 0$  и  $j = 0$ .

**Пример 15.** Рассчитать равновесие реакции  $\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$  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. Значение  $\Delta H_0^\circ$  вычисляем по (XIII, 33), пользуясь значением  $\Delta H_{298}^\circ = 57\,796$  (см. табл. 1, с. 45). Так как  $T$  мало, значения  $\theta/T$  очень велики и последний член уравнения (III, 18) очень мал, поэтому (XIII, 33) примет вид  $\Delta H_{93}^\circ = \Delta H_0^\circ + 298,2 \Delta C_P$  или  $57\,796 = \Delta H_0^\circ + 298,2(6,96 + 0,5 \cdot 6,96 - 7,95)$ , откуда  $\Delta H_0^\circ = 57\,054$ . Второй член (XIII, 36) в соответствии с (III, 18) равен  $1,253 \lg T$ .

Третий член, содержащий алгебраическую сумму интегралов  $\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_P)_{\varphi(T)} dT$ , вычисляем по данным, приведенным в Приложении 5. Последний член уравне-

ния определяем по табл. 20 (с. 418):  $\Delta j = [(-3,357) + 0,5 \cdot 0,533] - (-1,775) = -1,315$ .

Таким образом, для процесса диссоциации водяного пара (XIII, 36) примет вид

$$\lg K_p = -\frac{12\,471}{T} + 1,253 \lg T + \frac{1}{4,576} \left\{ \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi\left(\frac{6130}{T}\right) dT + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi\left(\frac{2224}{T}\right) dT - \left[ \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi\left(\frac{2290}{T}\right) dT + \right. \right. \\ \left. \left. + \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi\left(\frac{5370}{T}\right) dT + \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi\left(\frac{5510}{T}\right) dT \right] \right\} - 1,315 \quad (a)$$

Значения интегралов определяем по Приложению 3. 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, с. 399) 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  $H_2O(g)$ , находим

$$(C_p)_{H_2} = 3,5 + 3,93 \cdot 10^{-3}T$$

$$(C_p)_{O_2} = 3,5 + 4,74 \cdot 10^{-3}T$$

$$(C_p)_{H_2O}^g = 3,5 + 6,21 \cdot 10^{-3}T$$

По (XIII, 41)

$$\Delta H_0^\circ = 57\,796 - 3,5 \cdot 0,5 \cdot 298,2 - 0,5 (3,93 + 0,5 \cdot 4,74 - 6,21) 10^{-3} \cdot 298,2^2 = 57\,270$$

Уравнение (XIII, 39) в соответствии с данными табл. 20 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 указаны данные, полученные по уравнению (б) с  $\Delta i = -0,12$ . В последней строке даны наиболее точные значения, сравнение с которыми дает среднюю по-

грешность: 0,3% по (а), 15,5% по (б) и 16,4% по (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  $\text{CaCO}_3$ , если наиболее достоверные опытные данные отвечают  $T_{\text{дисс}} = 1167,6$ . Можно ли сушить влажный карбонат на воздухе при  $T = 1000$  без опасности его разложения?

**Решение.** 1. Из уравнения (XIII, 40) и табл. 21 следует, что

$$\lg K_p = \lg P_{\text{CO}_2} = 0 = -\frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{4,576T} + 1,75 \lg T + 3,2$$

Это уравнение в графическом виде представлено на рис. 166.

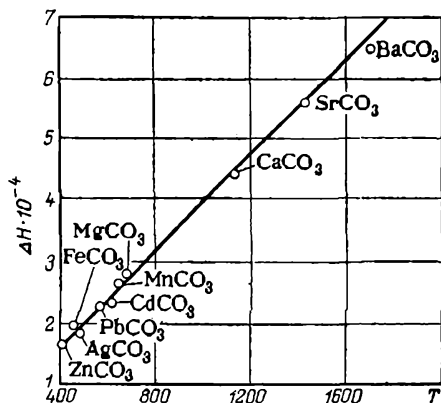
2. Значение  $\Delta H_{298}^{\circ}$  для диссоциации  $\text{CaCO}_3$  определяем по теплотам образования соответствующих веществ (см. табл. 1, с. 45):

$$\Delta H_{298}^{\circ} = (\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{CaO}} + (\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{CO}_2} - (\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{CaCO}_3} = 42\,610$$

Поэтому в соответствии с найденным уравнением  $9312/T = 1,75 \lg T + 3,2$ . Путем последовательных приближений находим  $T_{\text{дисс}} \approx 1100$ , что отличается от экспериментального значения на 67 градусов.

При  $T = 1000$  по найденному уравнению  $\lg P = \varphi(T)$   $P_{\text{CO}_2} \approx 7,70 \cdot 10^{-2}$ , т. е. на воздухе произойдет разложение. Избежать его можно, либо понизив температуру, либо доведя содержание  $\text{CO}_2$  в газовой фазе примерно до 10%.

При оценке изложенного метода расчета необходимо отметить следующее: точное уравнение громоздко, требует для решения многочисленных данных, которые зачастую отсутствуют, и большой затраты времени. Приближенные уравнения в общем случае неточны и большей частью могут служить лишь для ориентировочных вычислений. Особенно это относится к (XIII, 40). При его выводе предполагалось, что теплоемкости жидких и кристаллических реагентов равны нулю, а теплоемкости газов неизменны и для



**Рис. 166.** Теплоты и температуры диссоциации некоторых карбонатов. Проверка уравнения (XIII, 40). (См. пример 16.)

\* Почти одинаковая погрешность расчета по (XIII, 39) и (XIII, 40) обусловлена тем, что в данном случае значение  $\Delta b$  крайне мало.



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, (XIII, 40) наиболее точно, если реакция протекает без изменения числа молей, тогда уравнение становится двухчленным, т. е. совпадает с (XIII, 11). При  $\Delta n = \pm 1$  результаты расчета не всегда достаточно надежны, а при  $\Delta n = \pm 2$  и, тем более, при  $\Delta n = \pm 3$  могут оказаться неудовлетворительными (следует помнить, что ошибка на каждую единицу в значении  $\lg K_p$  отвечает десятикратной погрешности в значении  $K_p$ ).

Если в ряде случаев удается весьма точно передать зависимость  $K_p$  от  $T$  даже посредством (XIII, 40), то это большей частью осуществляется заменой табличного значения  $i$  на другое значение, определяемое подбором. Поэтому в отсутствие каких-либо экспериментальных данных нельзя предугадать, насколько надежны результаты в каждом отдельном случае; кроме того, ошибки вычисления растут вместе с абсолютным значением последнего члена уравнения (XIII, 40).

При экстраполяции 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 г.), при высоких температурах дает уменьшение давления с ростом температуры.

В настоящее время при расчетах равновесия уравнениями (XIII, 36, 39, 40) пользуются редко, предпочитая более простой и точный метод, основы которого изложены ниже.

## § 7. РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЯ ПО АБСОЛЮТНЫМ ЗНАЧЕНИЯМ ЭНТРОПИИ

### I. Абсолютные значения энтропии

До сих пор речь шла только об изменениях свойств системы ( $H$  и  $C_p$ ,  $G$  и  $S$  или соответственно  $U$  и  $C_v$ ,  $F$  и  $S$ ). Абсолютные величины теплоемкости и энтропии по уравнению (XIII, 28) нельзя вычислить, т. е. они могут иметь любые (конечные) значения. 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 о температурной зависимости теплоемкости и квантовой теорией теплоемкости (см. с. 55 сл.).

Планк расширил тепловой закон, перенеся 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  $\omega$  (см. гл. V, раздел 3) резко уменьшается и при  $T = 0$ , когда все ионы окажутся в узлах кристаллической решетки,  $\omega$  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 (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 (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, А. Ф. Капустинский (1945 г.), исходя из соотношения (IV, 19), выдвинул 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, например у камфоры до  $P = 35\,000$  обнаружено 11 модификаций.

Иногда постулаты Нернста и Планка 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), энтропии и абсолютной температуре (второе начало), а только ограничивает в соответствии с (XIII, 46) значение одной из них.

Уравнение (XIII, 46) может быть записано в виде соотношения

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right) = 0 \quad (\text{XIII, 47})$$

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. с. 115).

В частности, если  $X = P$  и соответственно  $x = V$ , 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 (IV, 18).

Из (XIII, 46) следует также, что

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\partial S / \partial P)_T = 0$$

и в соответствии с (IV, 19)

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\partial V / \partial T)_P = 0$$

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 ( $G, H, F, V, C_p, C_v$ , коэффициенты термического расширения, электропроводности и т. д.) вблизи абсолютного нуля перестает зависеть от температуры.*

Из этого следует, что еще при  $T \rightarrow 0$  свойства вещества становятся такими, что достижение абсолютного нуля температур принципиально невозможно. Действительно, при достаточном приближении к абсолютному нулю теплоемкость вещества становится исчезающе малой, вследствие чего нельзя отнятием теплоты достичь абсолютного нуля.

Наличие предельно низкой температуры предсказывал еще М. В. Ломоносов. 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.*

Технический прогресс позволяет достигать все более низких температур (в настоящее время осуществлено охлаждение до 0,002 К)\*\*, однако это вовсе не означает, что когда-нибудь удастся достичь абсолютного нуля.

---

\* Ломоносов М. В. Полн. собр. соч. В 10-ти т. Т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1951. См. с. 39.

\*\* С помощью адиабатного размагничивания парамагнитных веществ.

Уравнение (XIII, 46) позволяет вычислить абсолютное значение энтропии. Необходимость выбора условного начала для отсчета этой функции теперь отпадает. Действительно, интегрируя уравнение (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 (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 квантовой теорией, не было справедливым, то энтропия стремилась бы к бесконечности, что противоречит (XIII, 46).

Абсолютное значение энтропии в соответствии с (XIII, 49) вычисляют по уравнению

$$S_T = \int_0^{T_{I-II}} \frac{(C_P)_I^k}{T} dT + \frac{\Delta H_{I-II}}{T_{I-II}} + \int_{T_{I-II}}^{T_{пл}} \frac{(C_P)_{II}^k}{T} dT + \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} + \\ + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C_P^ж}{T} dT + \frac{\Delta H_{пар}}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^T \frac{C_P^r}{T} dT \quad (\text{XIII, 50})$$

Первый член равен энтропии кристаллического вещества при температуре  $T_{I-II}$  перехода его из одной 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 модификаций число членов соответственно увеличивается. Если при данной температуре вещество, энтропию которого надо определить, находится не в газообразном, а в жидком или кристаллическом состоянии, то в (XIII, 50) исчезнут соответствующие члены. Например, при вычислении  $S_{300}$  для  $H_2O$  в (XIII, 50) выпадут последние два

члена, а верхний предел предпоследнего интеграла станет равным 300 К.

Так как значения  $C_p = \varphi(T)$  известны в большинстве случаев, начиная лишь с  $T \approx 90$  (и с 10—20 К, если охлаждение осуществляется с помощью жидкого водорода)\*, то первый член (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

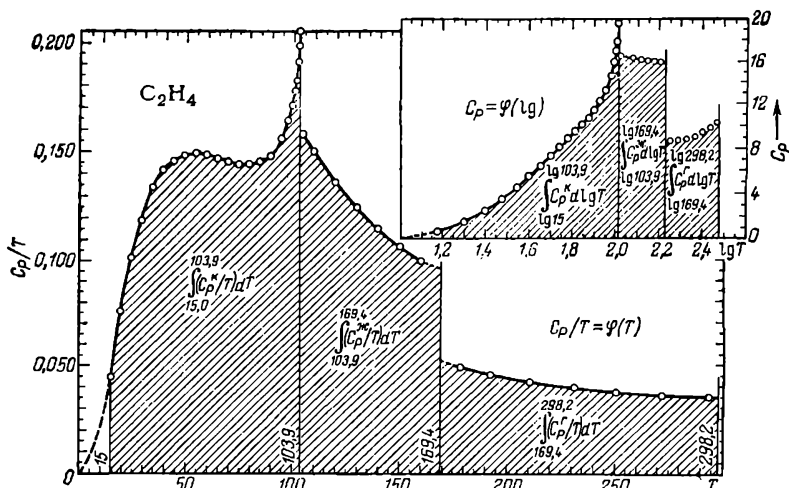


Рис. 167. Графический метод расчета энтропии.  
(См. пример 17.)

данных, приведенных в Приложении 4, либо графической экстраполяцией кривой теплоемкости, или же, наконец, специально разработанными методами (см., например, [Б58] и [Г72]).

Энтропия кристаллических веществ при температуре, начиная с которой получены экспериментальные данные, может быть также вычислена экстраполяцией на основании уравнений (III, 14) или (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), определяют по графикам  $C_p/T = \varphi(T)$  или  $C_p = \varphi(\lg T)$  (рис. 167). Даже в тех случаях, когда значение энтропии можно найти с помощью теоретических

\* Лишь в последние десятилетия удалось измерить теплоемкости, начиная с 0,1 К.

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 (III, 14) при повышенных температурах дает малоудовлетворительные 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 (заниженные результаты), но при низких температурах, когда теплоемкость быстро уменьшается до нуля, погрешность ничтожно мала.

Вычисление абсолютной энтропии вещества будет рассмотрено в примере 17 (стр. 434).

### 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, смесью, образует метастабильную кристаллическую модификацию, 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 (остаточная) энтропия*, величину которой в большинстве случаев можно оценить.

Допустим, что данное вещество, являющееся смесью, можно считать идеальным раствором. В соответствии с уравнениями (V, 24) и (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  $(S_0)_i = 0$ , получим для раствора  $S_0 = -R \sum N_i \ln N_i$ . Так, для бинарного раствора, в котором  $N_1 = 0,272$

$$S_0 = -4,576 (0,272 \lg 0,272 + 0,728 \lg 0,728) = 1,16$$

что находится в согласии с величиной  $1,03 \pm 0,15$  э. е., найденной на основании экспериментальных данных (для смеси  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgBr}$ , содержащей 27,2 мольных процента  $\text{AgCl}$ ).

Если жидкость при отвердевании становится стеклообразной, кривая  $C_P/T = \varphi(T)$  в точке плавления не разрывается (рис. 167). Поэтому при прочих равных условиях энтропия стекла оказывается больше энтропии кристаллического тела на величину

$$\Delta S_0 = \int_0^{T_{\text{пл}}} \left( \frac{C_P^{\text{ст}}}{T} - \frac{C_P^{\text{к}}}{T} \right) dT + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}}$$

Первый член правой части этого уравнения равен заштрихованной на рис. 168 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 графиком, подобным рис. 168, при условии, что  $T_{пл} \approx T_{перев}$ , а нижняя и верхняя кривые характеризуют соответственно устойчивую и неустойчивую модификации), то

$$\Delta S_{перев} = \int_0^{T_{перев}} \left[ \frac{(C_P^k)_{неуст}}{T} - \frac{(C_P^k)_{уст}}{T} \right] dT + \frac{\Delta H_{перев}}{T_{перев}}$$

Величина  $\Delta S_{перев}$  равна заштрихованной на рис. 168 площади. Например, для фосфора ( $T_{перев} = 49,34$ ) член, содержащий интеграл, равен 3,748 э. е., а  $\Delta S_{перев} = 3,757$  э. е.

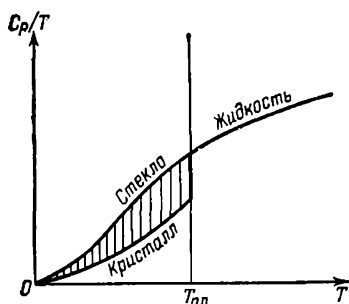


Рис. 168. К графическому методу расчета энтропии.

Помимо этих двух случаев, обусловленных переохлаждением фаз, а также возможным нарушением правильного строения твердого тела, источником искажений может быть и неупорядоченность структуры кристаллов, так как при охлаждении кристалла до очень низких температур ориентационное торможение становится столь значительным, что упорядочение в расположении молекул может не успевать 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 энергии Гиббса.

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.

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  $-4,576 (0,5 \lg 0,5 + 0,5 \lg 0,5) = 1,377$  э. е. Разность же между значениями абсолютной (найденной на основании спектроскопических данных) и калориметрической энтропиями для  $CO$  при  $T = 298$  оказалась равной 1,10 э. е.; для сходных с  $CO$  линейных молекул  $N_2O$  и  $NO$  она составляет соответственно 1,14 и 0,75 э. е.\*

\* 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. 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  $S_0 \approx 0$ .

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, обусловленная эффектом изотопии, может быть количественно учтена, если считать смесь изотопов идеальным раствором. Энтропия ядерного спина проявляется в молекулах, атомы которых обладают спином ядра; имеются молекулы (к ним относятся водород и дейтерий), в которых на эффект ядерного спина накладывается эффект неупорядоченности. Так, при охлаждении водорода должен происходить переход ортоводорода в пароводород. Ниже указан процент пароводорода 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 при  $T = 0$  водород представляет заторможенную систему (твердый раствор обеих форм).

В табл. 22 представлены разности между значениями спектроскопической и калориметрической энтропии при  $T = 298,2$  для  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $H_2O$  и  $D_2O$  и указаны теоретические значения  $S_0^\circ$ .

Т а б л и ц а 22. Энтропии  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $H_2O$  и  $D_2O$ , найденные на основании калориметрических и спектроскопических данных

Вещество	$(S_{298}^\circ)_{\text{спектр}}$	$(S_{298}^\circ)_{\text{калорим}}$	$\Delta S_{298}^\circ$	$(S_0^\circ)_{\text{теор}}$
$H_2$	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

Различия в значениях  $S_0$ , найденных в результате калориметрических измерений (с. 427) и теоретических расчетов (см. гл. XV), свидетельствуют в первую очередь 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 не учитывать эти ограничения даже в тех единичных случаях, когда они достигают значительных величин, то расхождения в  $S$  и  $\Delta S$  будет порядка  $R$  э. е., что в пересчете на  $\Delta G$  составляет значение, лежащее, как правило, в пределах точности тепловых эффектов. Ошибки, обусловленные такими постоянно действующими факторами, как эффект изотопии и спин



ядра, при определении  $\Delta S$  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. с. 445) значительно упрощается благодаря наличию таблиц значений  $S_{298}^{\circ}$  (об аналогичных таблицах  $\Delta H_{293}^{\circ}$  и  $\Delta G_{298}^{\circ}$  см. соответственно с. 42 сл. и с. 401 сл.), найденных одним 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

$$S_T^{\circ} = S_T + \frac{27}{32} \cdot \frac{RT_{\text{кр}}^3}{T^3} \cdot \frac{P}{P_{\text{кр}}} \quad (\text{XIII, 52})$$

которое получается сочетанием уравнения состояния (VI, 20) и уравнения (IV, 19).

Поправка, выражаемая уравнением (XIII, 52), составляет, как правило, значение порядка 0,1 э. е. и в приближенных расчетах может не учитываться.

Значения  $S_{298}^{\circ}$  для соединений в состоянии идеального газа (когда при 25°C вещества находятся в жидком или твердом состоянии) рассчитаны по уравнению

$$(S_{298}^{\circ})^{\text{г}} = S_{293}^{\text{ж}} + \frac{(\Delta H_{\text{пар}})_{293}}{298} + \frac{27R^3_{\text{кр}} P_{293}}{32 \cdot 298,2^3 \cdot P_{\text{кр}}} - R \ln \frac{1}{P_{298}} \quad (\text{XIII, 53})$$

Значения  $S_{298}^{\circ}$  для ионов (в водном растворе) в отличие от других стандартных значений энтропии не являются абсолютными. Они отнесены к стандартной энтропии водородного иона, принятой равной нулю. Такая условность отпадает, если вычисляют суммарную энтропию ионов, на которые распадается химическое соединение. Например, величина

$$2(S_{293}^{\circ})_{\text{H}^+} + (S_{298}^{\circ})_{\text{CO}_3^{2-}} = 2 \cdot 24,12 + (-13,6) = 34,64 \text{ э. е.}$$

\* Исключения составляют процессы изотопного обмена и низкотемпературные реакции, в которых принимает участие водород (ниже 0°C) или дейтерий (ниже -70°C).

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 (см гл XV).

3. С помощью косвенных методов вычисления, например на основании значений  $\Delta G_{298}^{\circ}$  и  $\Delta H_{298}^{\circ}$  в сочетании с известными значениями  $S_{298}^{\circ}$ , т. е. по уравнению (V, 22).

4. Посредством приближенных методов расчета (см. с. 437—444). Значения  $S_{298}^{\circ}$  (не считая оцененных) в настоящее время известны более чем для 2500 веществ.

Сводка стандартных энтропий дана в табл. 23, 24 и Приложении I.

Т а б л и ц а 23. Стандартные энтропии некоторых веществ \*

Вещество	$S_{298}^{\circ}$	Вещество	$S_{298}^{\circ}$
Ba (к)	16,0 **	H <sub>2</sub> O (г)	45,106
Br <sub>2</sub> (г)	58,645	H <sub>2</sub> O (ж)	16,75
C (алмаз)	0,566	KBr (к)	22,93
C (графит)	1,372	KCl (к)	19,73
CO (г)	47,214	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (к)	46,2 **
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH (ж)	51,0 ***	MgS (к)	10,6 **
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (г)	67,5	NO (г)	50,33
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	54,85	NOCl (г)	62,53
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (г)	64,34	NaCl (к)	17,24
CaS (к)	13,5	NaI (к)	24,0 ***
CaSiO <sub>3</sub> (к)	19,6	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (к)	27,21
Ca <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> (к)	31 4*	S <sub>2</sub> (г)	54,50
FeCl <sub>2</sub> (к)	28,2	Sn (к), серое	10,55
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (к)	34,94	SrS (к)	17,0 **
H <sub>2</sub> (г)	31,195	ZnCl <sub>2</sub> (к)	26,64

\* См. также табл. 24 и Приложение I.

\*\* Рассчитано по методу Киреева (см. с. 437).

\*\*\* Рассчитано по уравнению (XIII, 66) с  $X = Cr$ .

4\* Рассчитано по уравнению (XIII, 65).

В табл. 24 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 24. Стандартные энтропии некоторых газов, вычисленные термодинамическими и статистическими методами

Газ	$S_{298}^{\circ}$		Газ	$S_{298}^{\circ}$	
	термохимич.	спектроскоп.		термохимич.	спектроскоп.
Ar	36,95±0,2	36,99±0,01	FBr	47,63±0,15	47,46±0,05
Kr	39,17±0,10	39,20±0,01	HCN	47,98±0,2	48,21±0,10
Ne	35,01±0,10	34,95±0,01	HCl	44,47±0,15	44,64±0,05
Xe	40,7±0,3	40,54±0,01	HI	49,48±0,15	49,35±0,05
Cl <sub>2</sub>	53,31±0,10	53,29±0,01	H <sub>2</sub> S	49,10±0,10	49,18±0,10
N <sub>2</sub>	45,93±0,15	45,77±0,01	NH <sub>3</sub>	45,96±0,10	46,03±0,03
O <sub>2</sub>	49,10±0,10	49,00±0,01	PH <sub>3</sub>	50,35±0,10	50,37±0,2
CO	46,2	47,21±0,01	SO <sub>2</sub>	59,24±0,10	59,29±0,15
CO <sub>2</sub>	51,11±0,10	51,07±0,05	CH <sub>4</sub>	44,45±0,2	44,52±0,10
COS	55,27±0,10	55,32±0,10	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	52,48	52,45

Пример 17. На основании приведенных ниже данных вычислить стандартную энтропию этена:

$T$	$C_p$	$T$	$C_p$	$T$	$C_p$
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 <sup>4*</sup>
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

\*  $T_{пл}$ ; \*\*  $\Delta H_{пл}$ ; \*\*\*  $T_{кип}$ ; 4\*  $\Delta H_{пар}$ .

Решение. Энтропия этена в соответствии с уравнением (XIII, 50) равна

$$S_{298}^{\circ} = \int_0^{15} \frac{(C_p)_{C_2H_4}^k}{T} dT + \int_{15}^{103,9} \frac{(C_p)_{C_2H_4}^k}{103,9} dT + \frac{800,8}{103,9} +$$

$$+ \int_{103,9}^{169,4} \frac{(C_p)_{C_2H_4}^ж}{T} dT + \frac{3237}{169,4} + \int_{169,4}^{298,2} \frac{(C_p)_{C_2H_4}^r}{T} dT$$

Находим интегральные члены, построив график в координатах  $C_p/T = \Phi(T)$  (см. рис. 167, с. 428), для чего пересчитываем приведенные значения  $C_p$  в  $C_p/T$ .

Первый интеграл, получаемый по графику экстраполяцией, дает  $S_{15,0} = 0,24$  [вычисление по (XIII, 51) дает  $S_{15,0} = 0,23$ , экстраполяция по (III, 14) ( $\theta = 130$ ) дает  $S_{15,0} = 0,25$ ]. В результате имеем:

$S_{15,0}^K - S_0^K$ , экстраполяция . . . . .	0,24
$S_{103,9}^K - S_{15,0}^K$ , графическое интегрирование . . . . .	12,21
$\Delta S_{пл} = S_{103,9}^K - S_{103,9}^L = 800,8 : 103,9$ . . . . .	7,70
$S_{169,4}^K - S_{103,9}^K$ , графическое интегрирование . . . . .	7,91
$\Delta S_{пар} = S_{169,4}^L - S_{169,4}^K = 3237 : 169,4$ . . . . .	19,11
$(S_{169,4}^G)^r - S_{169,4}^L = \frac{27 \cdot 1,987 \cdot 282,4^3 \cdot 1}{32 \cdot 169,4^3 \cdot 50,0}$ . . . . .	0,16
$S_{298,2}^G - S_{169,4}^L$ , графическое интегрирование . . . . .	5,12
<hr/>	
$S_{298}^0$ . . . . .	52,45 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 (XIII, 52) (критические параметры заимствуем из табл. 10, с. 202). Таким образом, сумма первых шести членов равна энтропии этилена в состоянии идеального газа при  $P = 1$  и  $T = 169,4$ .

### Энтропия и природа вещества

Введение стандартных энтропий позволяет поставить вопрос о связи между энтропией и особенностями веществ, так как разница в значениях  $S_{298}^0 (S_0^0)$  отражает (при одинаковом агрегатном состоянии) лишь различие в природе веществ.

Энтропия в рядах  $\text{Э}_n$ ,  $\text{ЭСI}_n$ ,  $A \cdot nH_2O$  и в подобных им родственных рядах веществ растет с ростом молекулярного веса. Примером могут служить  $\text{Se}(r)$  ( $S_{298}^0 = 42,21$  э. е.)\*,  $\text{Se}_2(r)$  (60,22),  $\text{Se}_6(r)$  ( $\sim 110$ );  $\text{PtBr}_2(k)$  (12,77);  $\text{PtBr}_3(k)$  (26,60),  $\text{PtBr}_4(k)$  (39,09). Энтропия увеличивается в гомологических рядах органических соединений.

Из уравнения (IV, 26) следует, что при прочих равных условиях  $S_{298}^0$  должна падать с возрастанием твердости вещества, т. е. межатомного притяжения в нем. Так,  $S_{Cs(10)} >> S_{W(k)} (7,80)$ .

Наиболее отчетливо связь  $S_0^0$  (и, в частности,  $S_{93}^0$ ) с природой вещества проявляется при рассмотрении неорганических веществ с позиций Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Общая картина периодичности выражается графиком, подобным

\* Здесь и далее в скобках указаны значения  $S_{298}^0$  в э. е.

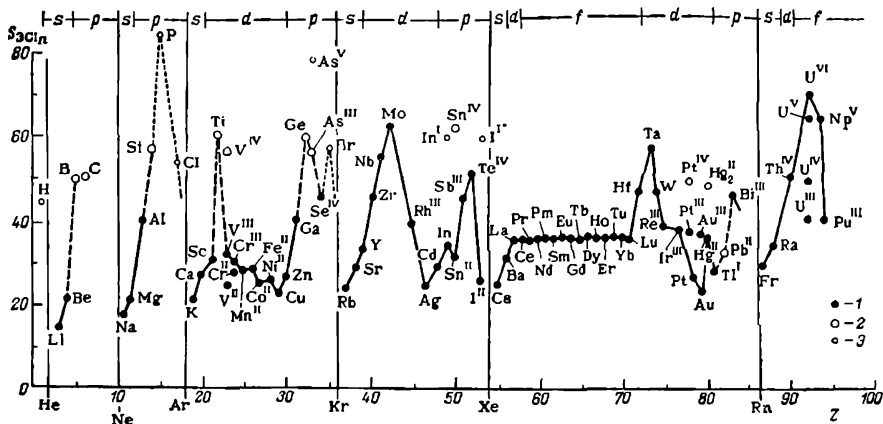


Рис. 169. Зависимость стандартных энтропий  $S_{298}^{\circ}$  хлоридов от порядкового номера элемента:  
1 — кристаллические; 2 — жидкие; 3 — газообразные соединения.

представленному на рис. 169. В данном случае, учитывая чувствительность значений  $S$  к агрегатному состоянию вещества ( $S^r \gg S^ж > S^к$ ), она несколько искажена тем, что некоторые хлориды в стандартных условиях являются жидкими (например,  $\text{SiCl}_4$ ), а некоторые — газообразными (например,  $\text{HCl}$ ). Это приводит к увеличению (особенно резкому для газообразных веществ) значений

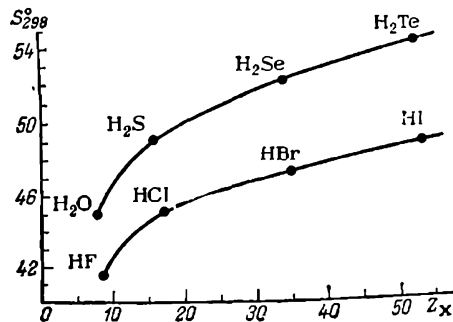


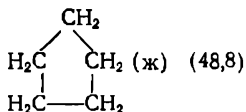
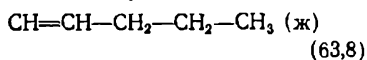
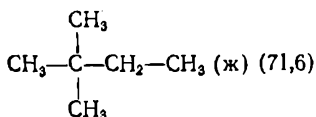
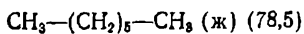
Рис. 170. Зависимость стандартных энтропий  $\text{H}_2\text{X}$  и  $\text{HX}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) от  $Z_x$ .

$S_{298}^{\circ}$ , т. е. смещению соответствующих точек на рис. 169 вверх. В ряду сходных веществ  $S_{298}^{\circ}$  в подгруппе растет (рис. 170). В периоде изменение  $S_{298}^{\circ}$  может быть более сложным. Это видно на одном примере из рис. 171; переход от мягкого лития к сверхтвердому алмазу сопровождается падением  $S_{298}^{\circ}$  (хотя атомный вес возрастает), затем в связи с газообразным состоянием последующих элементов  $S_{298}^{\circ}$  резко увеличивается. (Из представленных на этом чертеже значений  $S_{298}^{\circ}$  для элементов

подгруппы VII следует, что водород является в какой-то мере аналогом галогенов.) Сходство веществ, обусловленное расположением составляющих их элементов в периодической системе, проявляется и в близости стандартных энтропий этих веществ. Так,

$S_{\text{AIn}}^{\circ} (\sim 4,8) \approx S_{\text{C}}^{\circ} (0,566) + S_{\text{Si}}^{\circ} (4,50)$ ,  $S_{\text{InAs}}^{\circ} (\sim 20) \approx S_{\text{Ge}}^{\circ} (7,44) + S_{\text{Sn}}^{\circ} (12,32)$ . Такого рода приближенные равенства тем точнее, чем ближе сравниваемые вещества по структуре (и твердости).

Обратимся к органическим соединениям. У них особенно ярко проявляется чувствительность энтропии к структуре, в частности к тому, что упорядочение строения (большая симметричность) молекул приводит к падению энтропии. Вот два примера:



В ряду газообразных *n*-пентан (83,0), пентен-1 (82,5) и пентин-1 (78,82) энтропия понижается не столько за счет уменьшения числа атомов водорода, сколько в связи с ростом кратности связи — последнее делает структуру молекулы более жесткой.

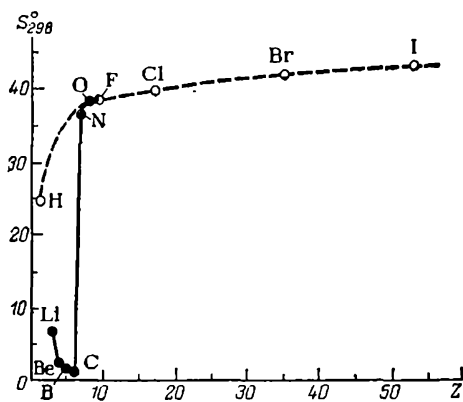


Рис. 171. Зависимость стандартных энтропий элементов 2-го периода (сплошная линия) и VIIA — подгруппы (пунктир) от порядкового номера.

### Некоторые приближенные методы

Наличие значений  $S_{298}^{\circ}$  для большого числа различных веществ позволяет обнаружить некоторые закономерности. Это дает возможность расширить количество данных, не прибегая к непосредственному измерению равновесия и трудоемким калориметрическим измерениям при низкой температуре. Ниже приведены некоторые уравнения для расчета стандартной энтропии неорганических и органических соединений (обозначения  $S_{298}^{\circ}$  большей частью заменены S).

**Неорганические вещества.** В основу расчета  $S^{\circ}$  по методу В. А. Киреева положены:

1)  $\Delta S_f^{\circ}$  — энтропии образования соединения из элементов в гипотетическом состоянии одноатомного идеального газа при данных  $P$  и  $T$ ;

2)  $\Delta S_i^{\circ}$  — энтропии образования соединений из элементов при условии, что и элементы, и соединения находятся в состоянии идеального газа (для элементов — одноатомного).

Следовательно

$$\Delta S_a^\circ = S - \sum n_{эл} (S_{эл}^\circ)_i \quad (\text{XIII, 54})$$

и

$$\Delta S_i^\circ = S_i^\circ - \sum n_{эл} (S_{эл}^\circ)_i \quad (\text{XIII, 55})$$

Связь между  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta S_a^\circ$  и  $\Delta S_i^\circ$  выражается соотношением

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= \Delta S_a^\circ - [\sum n_{эл} S_{эл}^\circ - \sum n_{эл} (S_{эл}^\circ)_i] = \\ &= \Delta S_i^\circ + (S^\circ - S_i^\circ) - [\sum n_{эл} S_{эл}^\circ - \sum n_{эл} (S_{эл}^\circ)_i] \quad (\text{XIII, 56}) \end{aligned}$$

Величина  $\Delta S_a^\circ$  определяется, за исключением единичных случаев, в основном количеством атомов в молекуле соединения. При сравнительно больших колебаниях значений  $\Delta S_a^\circ$  можно, объединив вещества по признаку однотипности молекул (по составу и структуре) в подгруппы, сузить интервал колебаний. Так, для 42 изученных пятиатомных соединений  $\Delta S_a^\circ$  меняется в пределах от  $-127$  до  $-183$  э. е., для окислов и сульфидов ( $\text{Me}_2\text{O}_3$  и  $\text{Me}_2\text{S}_3$ ) — от  $-173$  до  $-183$  э. е., для  $\text{MeCO}_3$  и  $\text{MeSiO}_3$  — от  $-164$  до  $-175$  э. е., для соединений типа  $\text{MeXO}_3$  ( $X = \text{N, Cl, Br, I}$ ) — от  $-157$  до  $-163$  э. е. Внутри подгруппы однотипных соединений, в свою очередь, обнаруживаются закономерности, обусловленные видом металла, кислотного остатка и положением соответствующего 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  $\Delta S_a^\circ$  однотипных соединений.

В результате закономерность изменений  $\Delta S_a^\circ$  проявляется столь отчетливо, что можно предсказать неизвестные значения  $\Delta S_a^\circ$ , а по ним с помощью (XIII, 54) вычислить стандартные энтропии еще не изученных веществ. Изменения энтропии при переходе 1 г-атом элемента из нормального его состояния в стандартных условиях в состояние идеального одноатомного газа, т. е. величины  $(S_{эл}^\circ)_i - S_{эл}^\circ$ , необходимые для пересчета, известны почти для всех элементов; они приведены в табл. 25. Для их вычисления послужили значения стандартной энтропии элементов, теплоты диссоциации, теплоты сублимации (или парообразования) и давления насыщенного пара при  $25^\circ\text{C}$ .

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. 23). В среднем погрешность расчета составляет 1—2 э. е. и лишь в единичных случаях возрастает до 5 э. е. При сопоставлении энтропии большого числа соединений и при высокой точности данных, по которым производили расчет  $\Delta S_a^\circ$ , погрешность вычисления удается снизить до величин меньше 1 э. е.

Вследствие исключения влияния агрегатного состояния элементов в значениях  $\Delta S_a^\circ$  имеются определенные закономерности. Еще

более это характерно для  $\Delta S_i^\circ$ , так как в них исключается влияние агрегатного состояния самого соединения:  $\Delta S_i^\circ$  внутри групп испытывают меньшие колебания, а между  $\Delta S_i^\circ$  разных групп имеется более резкая граница, чем в случае  $\Delta S_a^\circ$ . Так, для 52 изученных двухатомных соединений  $\Delta S_a^\circ$  лежит в пределах от  $-52$  до  $-74$  э. е., а  $\Delta S_i^\circ$  меняется от  $-17$  до  $-28$  э. е.; для 15 галогенидов MeX первая величина 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  $S^\circ$  для неизученных соединений.

Таблица 25. Изменение энтропии при переходе 1 г-атом элемента из нормального состояния в стандартных условиях в состояние идеального одноатомного газа

H	11,78	Be	30,28	Al	32,56	Ge	30,0	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	I	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				

Ограниченность экспериментального материала [ $\Delta H_{\text{пар}}$ ,  $\Delta H_{\text{субл}}$ ,  $P = \varphi(T)$ ] для соединений, а также невозможность в ряде случаев установить эти данные для неустойчивых соединений, например для кристаллогидратов, карбонатов, двойных солей, не позволяет широко применять расчет  $\Delta S_i^\circ$ . Поэтому расчет через  $\Delta S_a^\circ$  был произведен В. А. Киреевым для 260 соединений, а расчет через  $\Delta S_i^\circ$  удалось выполнить только для 70 соединений.

А. Ф. Капустинский и К. Б. Яцимирский предложили метод расчета энтропии кристаллических соединений ионного типа, основанный на аддитивности энтропий ионов в кристалле. В качестве исходной величины было принято значение  $S_{\text{K}^+}^\circ = 10$  э. е., отвечающее значению  $S_{\text{KCl}}^\circ = 19,8$  э. е. Энтропии ионов, необходимые для вычисления, могут быть найдены либо по энтропиям изученных соединений на основании правила аддитивности, либо по уравнению

$$S_i^\circ = \frac{3}{2}R \ln A - 1,5z^2/r \quad (\text{XIII}, 57)$$

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 развитии 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 двуокиси углерода, водных солей и  $H_2O(\tau)$  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

$$S^\circ = \sum S_{\text{окисл}}^\circ + \Delta S^\circ$$

причем в первом приближении  $\Delta S^\circ = 0$ , во втором  $\Delta S^\circ = \text{const}$ .

Веннер [B4] рекомендует приближенные соотношения:

1) для твердых соединений

$$S = A \lg M + B \quad (\text{XIII}, 58)$$

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, галогенидов  $MeX$  или окислов  $MeO$  и т. д.), можно по графику  $\ln S = \phi(\ln M)$  найти энтропии неизученных веществ.

Подобный прием можно использовать и для расчета по (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 г.), 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 г.) нашел, что

$$S^\circ \sqrt[3]{c} \approx \text{const} = 4,9n \quad (\text{XIII}, 61)$$

где  $c$  — удельная теплоемкость при  $t = 25^\circ\text{C}$ ;  $n$  — число атомов в соединении.

Проверка (XIII, 61) на элементах галогенидах (с двух-, трех- и четырехатомными молекулами) и сульфидах (с двух-, трех-, четырех- и пятиатомными молекулами) показала, что погрешность не превышает в среднем 1—2 э. е.

Из других уравнений следует отметить приближенную формулу К. Б. Яцимирского (1947 г.)

$$S = \sum S_{\text{эл}} - a \cdot \Delta V \quad (\text{XIII}, 62)$$

точность которой для бинарных соединений оценивается автором в  $\pm 2$  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  $\Delta V$  будет равна разности между объемом 1 моль соединения и суммой мольных объемов составных частей. При выражении  $\Delta V$  в  $\text{см}^3/\text{моль}$  константа пропорциональности  $a \approx 1/3$ .

А. Ф. Капустинский (1941 г.) установил, что в растворах

1) энтропии ионов, обладающих одинаковыми размерами, являются линейными функциями зарядов ионов;

2) энтропии ионов одинаковой валентности являются линейной функцией обратной величины ионных радиусов.

**Пример 18.** На основании данных, приведенных в табл. 23 (с. 433), 25 (с. 439) и в Приложении 1, найти энтропию образования KCl из элементов, взятых в состоянии одноатомного идеального газа. Пользуясь полученным значением, вычислить  $S_{298}^{\circ}$  для KX и MeCl. Оценить также точность вычисления  $S_{298}^{\circ}$  по методу Киреева для MeX.

**Решение.** В соответствии с табличными данными энтропии элементов в идеализированном состоянии равны

$$(S_i)_{\text{K}} = 23,1 + 15,34 = 38,44$$

$$(S_i)_{\text{Cl}} = 12,81 + 0,5 \cdot 53,293 = 39,46$$

Тогда по (XIII, 54)  $(\Delta S_a^{\circ})_{\text{KCl}} = 19,73 - (38,44 + 39,46) = -58,17$ .

Принимая найденное значение за  $\Delta S_a^{\circ}$  и для KBr, получим  $-58,17 = (S_{\text{KBr}}^{\circ})_{298} - [38,44 + (23,46 + 0,5 \cdot 33,38)]$ , откуда  $(S_{\text{KBr}}^{\circ})_{298} = 21,92$ , что отличается от табличного значения на 1,0 э. е. Среднее расхождение для изученных солей типа KX составляет  $\sim 1,2$  э. е.

Расчет  $S_{298}^{\circ}$  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 NaI, если  $r_{\text{Na}^+} = 0,95$  и  $r_{\text{I}^-} = 2,16 \text{ \AA}$ .

**Решение.** 1. Пользуясь правилом аддитивности, на основании данных, приведенных в табл. 23 и Приложении 1, находим

$$S_{\text{I}^-}^{\circ} = S_{\text{KI}}^{\circ} - S_{\text{K}^+}^{\circ} = 24,9 - 10 = 14,9 \text{ э. е.}$$

$$S_{\text{Cl}^-}^{\circ} = S_{\text{KCl}}^{\circ} - S_{\text{K}^+}^{\circ} = 19,8 - 10 = 9,8 \text{ э. е.}$$

$$S_{\text{Na}^+}^{\circ} = S_{\text{NaCl}}^{\circ} - S_{\text{Cl}^-}^{\circ} = 17,2 - 9,8 = 7,4 \text{ э. е.}$$

Поэтому  $S_{\text{NaI}}^{\circ} = S_{\text{Na}^+}^{\circ} + S_{\text{I}^-}^{\circ} = 7,4 + 14,9 = 22,3$  э. е., что отличается от табличного значения на  $\sim 1,7$  э. е.

2. По (XIII, 57) получаем

$$S_{\text{Na}^+}^{\circ} = \frac{3}{2} R \ln 23,0 - 1,5 \frac{1^2}{0,95} = 7,77 \text{ э. е.}$$

и

$$S_{\text{I}^-}^{\circ} = \frac{3}{2} R \ln 126,9 - 1,5 \frac{1^2}{2,16} = 13,75 \text{ э. е.,}$$

откуда  $S_{\text{NaI}}^{\circ} = 7,77 + 13,75 = 21,52$  э. е.

**Пример 20.** Вычислить стандартную энтропию KCl по уравнениям (XIII, 58), (XIII, 60) и (XIII, 61) и сравнить с точным значением  $S_{298}^{\circ} = 19,73$ .

**Решение 1.** Для расчета по (XIII, 58) воспользуемся значениями  $S_{\text{NaCl}}^{\circ} = 17,34$  и  $S_{\text{KBr}}^{\circ} = 23,05$ , тогда после подстановки получаем

$$17,34 = 1,7668A + B \quad \text{и} \quad 23,05 = 2,0756A + B$$

откуда  $A = 18,6$  и  $B = -15,6$ . Следовательно, для галогенидов  $S_{\text{MeX}}^{\circ} = 18,6 \lg M - 15,6$ ;  $S_{\text{KCl}}^{\circ} = 19,2$ .

2. Находим по справочнику  $\rho_{\text{KCl}} = 1,992$  г/см<sup>3</sup> ([Г6] т. 5, с. 183) и ( $t_{\text{пл}}$ )  $\kappa_{\text{Cl}} = 772,3$  ([Г6], т. 7, с. 323) и по (XIII, 60) получаем

$$S_{\text{KCl}}^{\circ} = 4,576 \left( \frac{3}{2} \lg \frac{74,553}{2} + \lg \frac{74,553}{2 \cdot 1,992} - \frac{3}{2} \lg 1045,5 \right) + 12,5 = 8,3 \text{ кал/(град} \cdot \text{г} \cdot \text{атом)}$$

откуда  $S_{\text{KCl}}^{\circ} = 16,6$ .  
3. По (XIII, 61)

$$S_{\text{KCl}}^{\circ} = \frac{4,9 \cdot 2}{\sqrt[3]{0,164}} = 17,5$$

где 0,164 — удельная теплоемкость KCl при  $t = 25$  (см. Приложение 1).

**Органические вещества.** Для оценки  $S$  органических соединений в состоянии идеального газа можно применить метод вычисления, аналогичный методу расчета стандартной теплоты образования [B26] (см. с. 48 сл.). Необходимые для вычисления величины приведены в Приложении 2. Расхождение с экспериментальными данными не превышает 2 э. е. Для приближенного расчета можно рекомендовать уравнение (XIII, 58).

Для весьма ориентировочной оценки энтропии соединений в твердом и жидком состоянии можно воспользоваться данными, полученными на основании сопоставления изменения значений  $\Delta S$ , вызванных различными изменениями молекулярной структуры. Сводка таких данных приведена в табл. 26.

Для примерной оценки можно воспользоваться уравнениями И. И. Стрелкова (1936 г.)

$$S^{\text{K}} \approx 1,1C_p^{\text{K}} \quad \text{и} \quad S^{\text{Ж}} \approx 1,4C_p^{\text{Ж}} \quad (\text{XIII, 63})$$

Стандартные энтропии жидких алифатических углеводородов с разветвленной цепью и ароматических углеводородов могут быть оценены по уравнению

$$S \approx 25,0 + 7,7m + 4,5r + 19,5p_1 + 26,5p_2 \quad (\text{XIII, 64})$$

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):


Основное вещество (СН <sub>4</sub> ) (Приложение 2А) . . . . .	44,50
Замещение первичного Н группой СН <sub>3</sub> (Приложение 2В)	10,35
	(А) (В)
Замещение вторичного Н группой СН <sub>3</sub> (Приложение 2В)	1 1 . . . . . 10,10
	1 2 . . . . . 9,18
	1 2 . . . . . 9,18
	1 2 . . . . . 9,18
Боковые метильные группы (Приложение 2В)	2 2 . . . . . 7,15
	2 3 . . . . . 6,53

106,17 э. е.

что отличается от экспериментального значения 106,11 на 0,06 э. е.

Для 2,2-диметилгексана составляющие  $S_{298}^{\circ}$  те же, за исключением последней величины, равной 3,87 [(A) = 3 и (B) = 2]. Поэтому для этого соединения  $S_{298}^{\circ} = 103,51$  э.е., что отличается от экспериментального значения 103,06 на 0,45 э. е.

Т а б л и ц а 26. Изменения  $S_{298}^{\circ}$  в зависимости от изменений молекулярной структуры [Б 58]

Структурное изменение	Изменение мольной энтропии	
	кристаллического вещества	жидкости
Введение группы 		
в углеводородную цепь при образовании сложного эфира	—	13,2
Введение в цепь связи —О— при образовании простого эфира	—	5,0
Замещение Н в главной углеводородной цепи группой $\text{CH}_3$	5,0 (?)	3,2
Замещение Н в главной углеводородной цепи группой $\text{C}_2\text{H}_5$	—	10,9
Замещение Н группой $\text{CH}_3$ в углеводородном кольце	5,8	7,7
Замещение Н группой $\text{C}_2\text{H}_5$ в углеводородном кольце	11,6 (?)	15,4
Замещение Н группой $\text{COOH}$ с образованием кислоты	5,8	7,7
Замещение Н группой $\text{NH}_2$ с образованием амина	0,0	0,0
Замещение Н группой $\text{NO}_2$ с образованием нитросоединения	7,0	8,0
Замещение Н группой $\text{OH}$ с образованием первичного одноатомного спирта	0 (?)	—1,5
Замещение Н группой $\text{C}_2\text{H}_5$ группой $\text{OH}$ с образованием вторичного одноатомного спирта	0,5 (?)	—4,0
Замещение Н группой $\text{OH}$ с образованием третичного одноатомного спирта	0,5 (?)	—6,0
Замещение Н группой $\text{OH}$ с образованием фенола	0,0	0 (?)
Замещение Н на $\text{OH}$ 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 группы $\text{C}_6\text{H}_5$ , связанной с С	17,0	19,5
Замещение Н, связанного с С, кольцом циклогексана или циклопентана	—	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 (?)
Преращение простой связи в двойную, этиленового типа	—2,7	—2,7
Удлинение углеводородной цепи на группу $\text{CH}_2$	5,8	7,7

**Сравнительный расчет.** Для приближенного расчета энтропии неорганических и органических веществ можно воспользоваться

методами сравнительного расчета [Б31], в частности зависимостями

$$S_{II} \approx AS_I + B \quad (\text{XIII, 65})$$

$$S \approx AX + B \quad (\text{XIII, 66})$$

соответствующими сопоставлению (при данных условиях) значений  $S$  в двух рядах I и II сходных веществ (пример первого метода сравнительного расчета) и значений  $S$  и характеристики  $X$

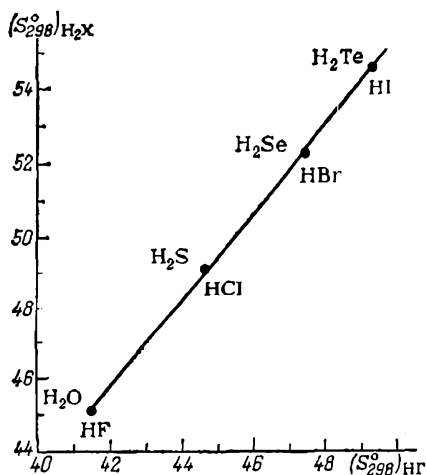


Рис. 172. Взаимосвязь между стандартными энтропиями одноступенчатых соединений  $HГ$  ( $Г - F, Cl, Br, I$ ) и  $H_2X$  ( $X - O, S, Se, Te$ ).

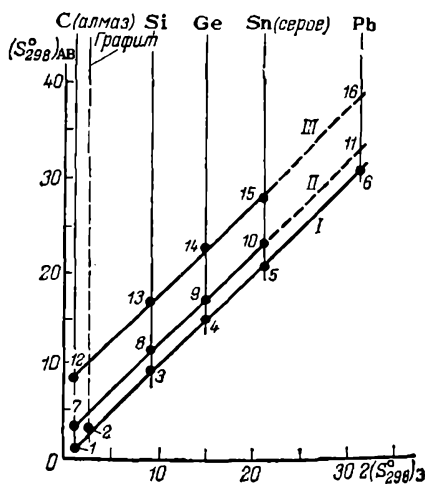


Рис. 173. Взаимосвязь между удвоенными стандартными энтропиями  $S_{298}^0$  элементов подгруппы углерода и стандартными энтропиями соединений  $A^{III}B^V$  (I),  $A^{II}B^VI$  (II) и  $A^I B^VII$  (III):

I — BN (боразон); 2 — BN; 3 — AlP; 4 — GaAs; 5 — InSb; 6 — TlBi; 7 — BeO; 8 — MgS; 9 — CaSe; 10 — SrTe; 11 — BaPo; 12 — LiF; 13 — NaCl; 14 — KBr; 15 — RbI; 16 — CsAt.

в одном ряду сходных веществ (пример второго метода сравнительного расчета), а также соотношением типа

$$S_N \approx AS_M + B \quad (\text{XIII, 67})$$

в котором сопоставляются значения  $S$  двух веществ ( $M$  и  $N$ ) при одинаковых значениях переменного параметра (пример четвертого метода сравнительного расчета). Иллюстрацией (XIII, 65) служит зависимость, представленная на рис. 172. Линейность является результатом симбатности в ходе значений  $S_{298}^0$  в сопоставляемых рядах сходных веществ (см. рис. 170); в каждом ряду молекулы содержат общую частицу, а отличаются частицей — аналогом по Периодической системе элементов. Чем ближе сопоставляемые ряды, тем ближе  $A$  в (XIII, 65) к единице. Это непосредственно видно из рис. 173.

Другим примером (XIII, 65) служит зависимость

$$(S_{298}^{\circ})_{\text{г}}(r) \approx (S_{298}^{\circ})_{\text{ж}}(r) - 7,3$$

связывающая (со средней погрешностью меньше 0,3 э. е.) стандартную энтропию газообразных гидридов и фторидов щелочных металлов и свидетельствующая об уже упоминавшейся выше аналогии водорода с галогенами. Для наиболее близких веществ не только  $A_1 \approx 1$ , но и  $B_1 \approx 0$  (прямая I на рис. 173).

Примером соотношения (XIII, 66) является связь, представленная рис. 174, — рост плотности изоструктурных аналогов (рутилоподобные модификации  $\text{SiO}_2$ ) приводит к падению их энтропии. Другим примером может служить линейная зависимость между энтропией и теплоемкостью ( $X = C_p$ ) в некоторых рядах подобных соединений.

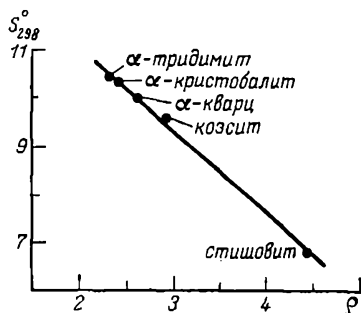


Рис. 174. Взаимосвязь между плотностью и стандартной энтропией различных модификаций  $\text{SiO}_2$ .

Рис. 175 показывает справедливость (XIII, 67) на примере различных пар сходных веществ. Обращает на себя внимание прямая III: во-первых, сходство  $\text{CO}$  и  $\text{N}_2$  столь велико, что для них  $A_4 \approx 1$ ; во-вторых, сходство простирается на весь изученный интервал температур, охватывающий как газообразное, так и жидкое и кристаллическое состояние этих веществ-аналогов. Уравнение (XIII, 67) можно использовать и в виде соотношения

$$(S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ})_N \approx A (S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ})_M + B$$

И здесь нередко  $A \approx 1$  (или  $B \approx 0$ ).

## 2. Расчет равновесия по абсолютным значениям энтропии

Расчет равновесия производится на основании уравнения (V, 22)

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T \Delta S_T^{\circ} \quad (\text{XIII, 67a})$$

где  $\Delta S^{\circ}$  — алгебраическая сумма (с учетом стехиометрических коэффициентов) стандартных энтропий  $S_T^{\circ}$  реагентов.

Вычислив  $\Delta G_T^{\circ}$ , определяют с помощью (XIII, 8) константу равновесия при данной температуре, а по уравнениям (XIII, 20, 21)  $\Delta G^{\circ}$  и  $K_a$  при любой температуре. Тем самым задача равновесия по одним лишь термическим данным оказывается решенной. При наличии значений  $S_{298}^{\circ}$  (см. с. 432 сл.) вычисления еще более упрощаются, так как в этом случае расчетное уравнение примет вид

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - 298,2 \Delta S_{298}^{\circ} \quad (\text{XIII, 68})$$

т. е. отпадает не только необходимость вычисления энтропий реагентов, но и теплового эффекта, так как величины  $\Delta H_{298}^{\circ}$  можно заимствовать из таблиц или определить косвенным путем (например, по закону Гесса). Заметим попутно, что именно с помощью уравнения (XIII, 68) были рассчитаны значения  $\Delta G_{298}^{\circ}$  для многих соединений.

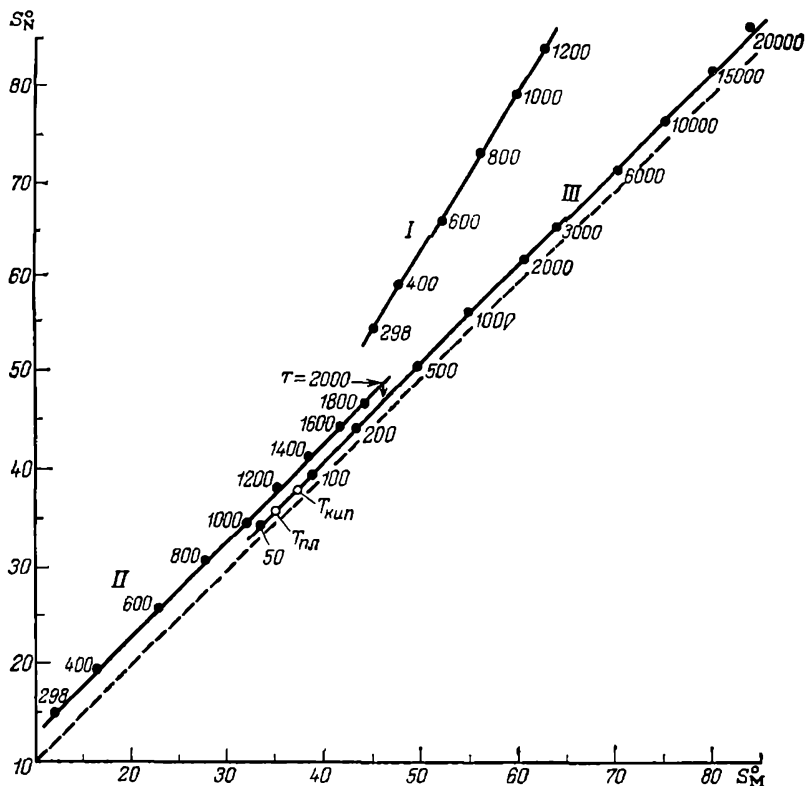


Рис. 175. Взаимосвязь между стандартными энтропиями сходных веществ при одинаковой температуре:  
I —  $\text{CH}_4$  (M) и  $\text{C}_2\text{H}_6$  (N); II —  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{HfO}_2$ ; III —  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}$ .

При наличии табулированных значений  $H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}$  и  $S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$  для всех реагентов можно воспользоваться

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T \Delta S_{298}^{\circ} + \Delta (H_T^{\circ} - H_{298}^{\circ}) - T \Delta (S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ})$$

Тепловой эффект реакции может быть также найден подобно  $\Delta S_T^{\circ}$  алгебраическим суммированием энтальпий веществ. Комбинируя (XIII, 8) с (XIII, 52), получаем

$$\lg K_a = \frac{1}{4,576} \left( \Delta S_T^{\circ} - \frac{\Delta H^{\circ}}{T} \right)$$

или

$$\lg K_a = \frac{1}{4,576} \left[ \Delta S_T^\circ - \frac{\Delta(H_T^\circ - H_0^\circ)}{T} - \frac{\Delta H_0^\circ}{T} \right] \quad (\text{XIII, 69})$$

В этом уравнении энтальпия каждого реагента отсчитана от абсолютного нуля ( $H_T^\circ - H_0^\circ$ ) и определена по уравнению

$$H_T^\circ - H_0^\circ = \sum \int C_p dT + \sum \Delta H_{\text{фаз. превр}} \quad (\text{XIII, 70})$$

а гипотетический тепловой эффект при абсолютном нуле — по уравнению

$$\Delta H_0^\circ = \Delta H_T^\circ - \Delta(H_T^\circ - H_0^\circ) \quad (\text{XIII, 71})$$

Для расчета  $\Delta H_T^\circ$  при базисной  $T$  (см. с. 71) можно воспользоваться уравнением

$$\Delta H_{T,1}^\circ = -T \left\{ R \ln K_T + \Delta \left[ \frac{(G_T^\circ - H_{T,1}^\circ)}{T} \right] \right\} \quad (\text{XIII, 72})$$

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.

Однако и для органических реакций расхождения между значениями  $\Delta S_T^\circ$ , вычисленными по третьему закону на основании уравнения (XIII, 50) и найденными через тепловые эффекты и константы равновесия или через э. д. с. по уравнению  $\Delta S_T^\circ = 23062n \partial E^\circ / \partial T$  (XIII, 72a), получающемуся из (XIII, 2) и (XIII, 52), большей частью не выходят за пределы ошибки опыта (табл. 27).

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 значений тепловых эффектов. Ошибки в их определении гораздо сильнее сказываются на результатах расчета, чем неточность вычисления энтропии. Даже ошибка в  $\pm 3$  э. е. вызывает погрешность в значении  $\Delta G_{298}^\circ$  менее чем  $\pm 900$  кал, что в большинстве случаев меньше возможной ошибки  $\Delta H^\circ$ . Вследствие того что большая часть погрешности в константе равновесия падает на долю  $\Delta H^\circ$ , 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. 160 для реакции  $C_2H_4 + H_2O(g) = C_2H_5OH(g)$ , и в табл. 1, 10, 12, 13 и 23, вычислить стандартную энтропию этена.



Таблица 27. Сравнение значений  $\Delta S_{298}^{\circ}$  некоторых реакций, найденных по равновесным и термохимическим данным

Реакция	$\Delta S_{298}^{\circ}$	
	по (XIII, 67a) или (XIII, 72a)	по (XIII, 50) и (XIII, 52)
$\text{Ag} + 1/2\text{Br}_2 (\text{ж}) = \text{AgBr} *$	-3,02	-2,95
$\text{Ag} + 1/2\text{Cl}_2 (\text{г}) = \text{AgCl}$	-13,73	-13,86
$\text{Ag} + 1/2\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{AgCl} + \text{Hg}$	-7,78	-7,54
$\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$	19,4	19,8
$\text{C} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}$	21,14	21,34
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH} (\text{ж}) = (\text{CH}_3)_2\text{CO} (\text{ж}) + \text{H}_2$	36,4	36,1
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{HCOOH} (\text{ж})$	-30,3	-30,1
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH} (\text{к}) = \text{транс-COOHCH}=\text{CHCOOH} (\text{к}) + \text{H}_2$	30,0	28,9
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 (\text{к}) = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 (\text{к}) + \text{H}_2 **$	35,5	36,4
$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$	38,10	38,37
$\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{C} = \text{HCOOH} (\text{ж})$	-49,3	-50,75
$2\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{C} = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 (\text{к})$	-108,2	-108,9
$\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O} (\text{г})$	36,67	36,45
$1/2\text{Pb} + \text{AgCl} = 1/2\text{PbCl}_2 + \text{Ag}$	4,29	4,50
$1/2\text{Pb} + \text{AgI} = 1/2\text{PbI}_2 + \text{Ag}$	3,99	4,23
$\text{S} (\text{ромб.}) = \text{S} (\text{монокл.})$	-0,22	-0,15
$\text{Sn} (\text{сер.}) = \text{Sn} (\text{бел.})$	1,87	1,75
$\text{Zn} + 1/2\text{O}_2 = \text{ZnO}$	-24,24	-24,02

\*  $T = 265,9 \text{ K}$ ; \*\*  $T = 285 \text{ K}$ .

Решение. Для рассматриваемого процесса в соответствии с рис. 162

$$\lg K_p \approx 2280/T - 6,45 \quad \text{и} \quad \lg (K_p)_{298} = 1,20$$

откуда  $\Delta G_{298}^{\circ} = -4,576 \cdot 298,2 \cdot 1,20 = -1637$ .

Для реакции получения жидкого этанола из этена в соответствии с данными табл. 1 (с. 45)  $\Delta H_{298} = -66190 - [12540 + (-57796)] = -20934$ . Теплота парообразования этанола при  $t = 25$  в соответствии с уравнением (VII, 34) и данными табл. 10 (с. 202), 12 (с. 214) и 13 (с. 216) равна приблизительно  $1,13 \cdot 8970 = 10136$ . Следовательно, для синтеза газообразного этанола  $\Delta H_{298}^{\circ} = -10798$ . По уравнению (XIII, 67)

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \frac{-10798 - (-1637)}{298,2} = -30,72$$

и по табл. 23 (с. 433)  $(S_{\text{C}_2\text{H}_5})_{298} = 67,5 - 45,106 - (-30,72) = 53,11$ .

Совпадение найденного значения с табличным хорошее, хотя вероятная погрешность  $\Delta G_{298}$  может достичь 10 — 30%.

**Пример 23.** Покажите, что  $\Delta S^\circ$  можно определить на основании значений  $K$  и зависимости  $K = \varphi(T)$ .

*Решение.* В соответствии с уравнением  $(\partial \Delta G / \partial T)_P = -\Delta S$ , записанным для стандартных условий, и уравнением (XIII, 8) получаем

$$\Delta S^\circ = R (T d \ln K / dT + \ln K)$$

или для сравнительно узкого интервала температур

$$\Delta \bar{S}_T^\circ \approx 4,576 \left( T_{\text{ср}} \frac{\lg K_{T_2} - \lg K_{T_1}}{T_2 - T_1} + \frac{\lg K_{T_2} + \lg K_{T_1}}{2} \right)$$

### 3. Приближенные методы расчета равновесия по стандартным данным

Так как

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_P dT \quad \text{и} \quad \Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT$$

то в соответствии с уравнением (V, 22)

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ &= \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT + \int_{298}^T \Delta C_P dT = \\ &= \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_P dT \quad (\text{XIII, 73}) \end{aligned}$$

Будем считать условно, что  $\Delta C_P = \text{const} = a$ , тогда (XIII, 73) примет вид:

$$\Delta G^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ - a T M_0 \quad (\text{XIII, 74})$$

где

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,2} - 1 + \frac{298,2}{T}$$

(значения  $M_0$  приведены в табл. 28, с. 452).

Если зависимость  $C_P$  от  $T$  известна для всех реагентов в широком интервале температур, то расчет по (XIII, 73) не вызывает затруднений, ибо значения  $\Delta S_{298}^\circ$  и  $\Delta H_{298}^\circ$  могут быть найдены с помощью соответствующих таблиц. Однако этот метод расчета непригоден при реакциях между мало исследованными или совершенно не изученными веществами, а также если в реакции участвуют хорошо известные вещества, но она протекает при очень высоких температурах. В этих случаях можно рекомендовать следующие приближенные методы расчета.

### Первое приближение

Примем  $a = \Delta C_P = 0$ , тогда (XIII, 74) переходит в уравнение

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ \quad (\text{XIII, 75})$$

поэтому

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{4,576T} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{4,576} \quad (\text{XIII, 76})$$

Последнее уравнение тождественно (XIII, 11) при условии, что  $\Delta S_{298}^\circ = 4,576B$ , и (XIII, 40) при условии, что  $\Delta n = 0$  и  $\Delta S_{298}^\circ = -4,576 \Delta i$ .

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  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $S_{298}^\circ$ .

### Второе приближение

Учтем изменение  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  с изменением температуры, предположив, что  $a = (\Delta C_P)_{298} = \text{const}$ . Тогда (XIII, 74) примет вид:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ - (\Delta C_P)_{298} T M_0 \quad (\text{XIII, 77})$$

поэтому

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{4,576T} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{4,576} + \frac{(\Delta C_P)_{298}}{4,576} M_0 \quad (\text{XIII, 78})$$

Когда  $\Delta C_P$  сильно меняется с изменением температуры, 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 погрешностей  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $T \Delta S_{298}^\circ$  для данной реакции. Чем значительнее будут указанные ошибки, тем больше должны быть значения  $(\Delta C_P)_{298}$ . Так, если  $T \leq 1000$ , а неточности  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $\Delta S_{298}^\circ$  не будут превышать соответственно  $\pm 10$  и  $\pm 0,05$  кал/моль, то всегда следует пользоваться вторым допущением, а если возможно и более точным уравнением (см. ниже); если же указанные ошибки равны  $\pm 1000$  и  $\pm 5$  кал/моль, то второе допущение следует применять лишь при условии, что  $(\Delta C_P)_{298} > 10$ .

Так как  $\Delta S > \Delta C_P$ , энергия Гиббса реакции гораздо значительнее зависит от температуры, чем ее тепловой эффект.

\* Для газофазных реакций  $\Delta C_P$  обычно невелико. Кроме того, сказывается взаимная компенсация в изменениях  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $\Delta S_{298}^\circ$  с T.

О соотношении температурных коэффициентов величин  $\Delta G^\circ$  и  $\Delta H^\circ$  можно судить по приведенным ниже результатам расчета для некоторых реакций:

	$\frac{\Delta H_{1500}^\circ - \Delta H_{300}^\circ}{1200}$	$\frac{\Delta G_{1500}^\circ - \Delta G_{300}^\circ}{1200}$
$C + CO_2 = 2CO$ . . . . .	1,47	42,2
$C + H_2O(r) = CO + H_2$ . . . . .	1,04	34,1
$CO + 1/2O_2 = CO_2$ . . . . .	0,52	20,9
$CO + H_2O(r) = CO_2 + H_2$ . . . . .	2,20	8,25
$CH_4 + 1/2O_2 = CO + 2H_2$	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

Если известны средние теплоемкости в интервале  $T_1 - T$ , то для расчета можно воспользоваться приближенным уравнением

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ - \Delta S_{T_1}^\circ + \Delta \bar{C}_p [(T - T_1) - T \ln (T/T_1)]$$

Однако для реакций в растворах оно даже в узком температурном интервале (50—100°) может привести к ошибочным результатам.

### 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, по Улиху можно выбрать участки, пропорциональные  $\lg T$ , например 300 ÷ 600, 600 ÷ 1200, 1200 ÷ 2400 К, и определить средние значения

$$\left. \begin{aligned} (\Delta \bar{C}_p)_{300+600} &= 1/2 [(\Delta C_p)_{300} + (\Delta C_p)_{600}] \\ (\Delta \bar{C}_p)_{600+1200} &= 1/2 [(\Delta C_p)_{600} + (\Delta C_p)_{1200}] \\ (\Delta \bar{C}_p)_{1200+2400} &= 1/2 [(\Delta C_p)_{1200} + (\Delta C_p)_{2400}] \end{aligned} \right\} \quad (\text{XIII, 79})$$

Затем вводят вторичное усреднение  $(\Delta \bar{C}_p)$ . Результаты получаются наиболее точными, если принять, что для

$$\left. \begin{aligned} 1) T = 300 \div 450, \quad a_1 &= (\Delta \bar{C}_p)_1 = (\Delta C_p)_{300} \\ 2) T = 450 \div 550, \quad a_2 &= (\Delta \bar{C}_p)_2 = 1/2 [(\Delta \bar{C}_p)_1 + (\Delta \bar{C}_p)_3] \\ 3) T = 550 \div 1100, \quad a_3 &= (\Delta \bar{C}_p)_3 = (\Delta \bar{C}_p)_{300+600} \\ 4) T = 1100 \div 1500, \quad a_4 &= (\Delta \bar{C}_p)_4 = 1/2 [(\Delta \bar{C}_p)_3 + (\Delta \bar{C}_p)_5] \\ 5) T = 1500 \div 2600, \quad a_5 &= (\Delta \bar{C}_p)_5 = 1/2 [(\Delta \bar{C}_p)_{300+600} + (\Delta \bar{C}_p)_{600+1200}] \\ 6) T = 2600 \div 3400, \quad a_6 &= (\Delta \bar{C}_p)_6 = 1/2 [(\Delta \bar{C}_p)_5 + (\Delta \bar{C}_p)_7] \\ 7) T > 3400 \quad a_7 &= (\Delta \bar{C}_p)_7 = \\ &= 1/2 [(\Delta \bar{C}_p)_{300+600} + (\Delta \bar{C}_p)_{600+1200} + (\Delta \bar{C}_p)_{1200+2400}] \end{aligned} \right\} \quad (\text{XIII, 80})$$

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  $\Delta H$  и  $\Delta S$  в большинстве случаев нецелесообразно.

### Метод Темкина — Шварцмана

В тех случаях, когда необходим точный расчет, вместо сложного способа отыскания средних значений  $a$  для каждого интервала температур (третье приближение) лучше пользоваться методом, предложенным М. И. Темкиным и Л. А. Шварцманом (1948 г.). Запишем (XIII, 73) в виде:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{293}^\circ - T \Delta S_{293}^\circ - T (M_0 \Delta a + M_1 \Delta b + M_2 \Delta c + M_{-2} \Delta c') \quad (\text{XIII, 81})$$

В этом уравнении значение  $M_0$  совпадает с  $M_0$  в (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 (XIII, 81) обусловлено возможностью заранее вычислить значения  $M_0$ ,  $M_1$ ,  $M_2$  и  $M_{-2}$  для различных температур (табл. 28). Отметим, что это уравнение позволяет не только легко найти зависимость  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ , но при наличии ряда значений  $\Delta G^\circ$  (или  $K_a$ ) при различных температурах определить  $\Delta H_{293}^\circ$

Т а б л и ц а 28. Константы уравнений (XIII, 74) и (XIII, 81)

$T$	$M_0^*$	$M_1^{**} \cdot 10^{-3}$	$M_2^{***} \cdot 10^{-6}$	$M_{-2}^{*} \cdot 10^5$	$T$	$M_0^*$	$M_1^{**} \cdot 10^{-3}$	$M_2^{***} \cdot 10^{-6}$	$M_{-2}^{*} \cdot 10^5$
300	0,000	0,0000	0,0000	0,0000	1700	0,9162	0,5780	0,4424	0,3824
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364	1800	0,9635	0,6265	0,5005	0,3915
500	0,1133	0,0407	0,0149	0,0916	1900	1,009	0,6752	0,5619	0,3998
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423	2000	1,0525	0,7240	0,6265	0,4072
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853	2100	1,094	0,7730	0,6948	0,4140
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213	2200	1,134	0,8220	0,7662	0,4203
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521	2300	1,173	0,8711	0,8411	0,4260
1000	0,5088	0,2463	0,1134	0,2783	2400	1,210	0,9203	0,9192	0,4314
1100	0,5765	0,2922	0,1652	0,2988	2500	1,246	0,9696	1,0008	0,4363
1200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176	2600	1,280	1,0189	1,0856	0,4408
1300	0,7019	0,3860	0,2440	0,3340	2700	1,314	1,0683	1,1738	0,44505
1400	0,7595	0,4336	0,2886	0,34835	2800	1,346	1,1177	1,2654	0,4490
1500	0,8141	0,4814	0,3362	0,3610	2900	1,3775	1,1672	1,3603	0,4527
1600	0,8665	0,5296	0,3877	0,3723	3000	1,408	1,2166	1,4585	0,4562

\*  $(M_0)T \leq 1600 \approx 0,0007T - 0,20$ .

\*\*  $M_1 = (T - 298,2)/2T$ .

\*\*\*  $M_2 = T^2/6 + 298,2^3/3T - 298,2^2/2 = T^2/6 + 8\,835\,400/T - 44\,450$ .

\*\*\*\*  $M_{-2} = (T - 298,2)^2/2 \cdot 298,2^2 \cdot T^2 = (T - 298,2)^2/177\,800T^2$ .

и  $\Delta S_{298}^{\circ}$ ; для этого следует построить график, откладывая на оси абсцисс  $1/T$ , а по оси ординат  $(\Delta G^{\circ}/T) + M_0\Delta a + \dots$ . Тогда в соответствии с (XIII, 81) наклон прямой определит  $\Delta H_{298}^{\circ}$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, — значение  $\Delta S_{298}^{\circ}$ . Таким образом, если ставится задача найти значения  $\Delta H_{298}^{\circ}$  и  $\Delta G_{298}^{\circ}$ , то более целесообразным следует считать не ранее рассмотренный способ одновременного определения  $\Delta H_0^{\circ}$  и  $I$  (см. стр. 397), 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 (XIII, 77).

**Пример 24.** Пользуясь приближенным методом расчета равновесия, найти  $\Delta G^{\circ}$  при  $T = 700, 1100$  и  $1500$  для реакции  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(г) = \text{CO} + 3\text{H}_2$  и сопоставить результаты вычисления с точными значениями и с данными, полученными при решении примера 7, с. 398.

**Решение.** По табл. 1 (с. 45) для рассматриваемой реакции  $\Delta H_{298}^{\circ} = 49\,260$ ; по Приложению 1  $\Delta S_{298}^{\circ} = 51,16$ . Тогда по (XIII, 75) (первое приближение)  $\Delta G^{\circ} = 49\,260 - 51,16T$ .

Второе приближение:  $(\Delta C_P)_{298} \approx 11,10$  (см. пример 7) и в соответствии с (XIII, 74)  $\Delta G^{\circ} = 49\,260 - 51,16T - 11,10TM_0$ .

Третье приближение: в соответствии с уравнением  $\Delta C_P = \varphi(T)$  (пример 7)  $(\Delta C_P)_{300} = 11,225$ ;  $(\Delta C_P)_{600} = 7,031$  и  $(\Delta C_P)_{1200} = 0,892$ .

Пользуясь найденными значениями  $(\Delta C_P)_T$ , по (XIII, 79) вычисляем средние  $\Delta \bar{C}_P$ :  $(\Delta \bar{C}_P)_{300+600} = 9,128$  и  $(\Delta \bar{C}_P)_{600+1200} = 3,962$ . Затем по (XIII, 80) последовательно находим  $a_1 = (\Delta \bar{C}_P)_1 = 11,225$ ,  $a_3 = (\Delta \bar{C}_P)_3 = 9,128$ ;  $a_2 = (\Delta C_P)_2 = 10,176$ ;  $a_5 = (\Delta \bar{C}_P)_5 = 6,545$  и  $a_4 = (\Delta \bar{C}_P)_4 = 7,837$ .

Подставляя в (XIII, 74) значения  $a_1$ , вычисляем  $\Delta G^{\circ} = \varphi(T)$ . Для увеличения точности результатов в качестве величин  $\Delta G_{1100}^{\circ}$  и  $\Delta G_{1500}^{\circ}$  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:

$$\Delta G_T^{\circ} = 49\,260 - 51,16T - T(16,249M_0 - 17,930 \cdot 10^{-3}M_1 + 4,276 \cdot 10^{-6}M_2)$$

Значения  $M_0, M_1$  и  $M_2$  заимствуем из табл. 28. Результаты расчетов приведены ниже:

$T$ . . . . .	700	1 100	1 500
$\Delta G^{\circ}$			
I приближение . . . . .	13 448	-7 016	-27 480
II приближение . . . . .	11 253	-14 134	-41 187
III приближение . . . . .	11 683	-12 396	-36 226
Метод Темкина и Шварцмана	11 575	-12 333	-37 6531
Точный расчет . . . . .	11 437	-12 563	-36 869

### Некоторые закономерности

Наибольшей энтропией обладают газообразные вещества; поэтому  $\Delta S$  в химической реакции (в частности,  $\Delta S_{298}^{\circ}$  и  $\Delta S_T^{\circ}$ ) определяется прежде всего изменением объема  $\Delta V$  в процессе; оно будет тем больше, чем значительнее скачок изменения  $\Delta n^g$  числа молей газообразных реагентов. В качестве величины, характеризующей особенность процесса, выберем тепловой эффект — наиболее

доступный параметр. Примем в первом приближении, что зависимость  $\Delta S = \varphi(\Delta n^{\Gamma}, \Delta H)$  имеет вид:

$$\Delta S \approx a \Delta n^{\Gamma} + b \Delta H + c \quad (\text{XIII, 83})$$

где  $a$ ,  $b$  и  $c$  — константы.

В этом соотношении  $c \neq 0$ , так как при  $\Delta n^{\Gamma} = 0$  и  $\Delta H = 0$  в общем случае  $\Delta S \neq 0$ .

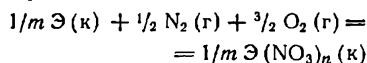
Подставляя (XIII, 83) в уравнение (V, 22), после преобразования получаем приближенное соотношение

$$\Delta G \approx A \Delta H + B \quad (\text{XIII, 84})$$

в котором  $\Delta G$  и  $\Delta H$  отнесены к 1 г-эquiv ( $\Delta n^{\Gamma} = \text{const}$ ). Это соотношение, являющееся одним из примеров второго метода сравнительного расчета, в виде приближенной зависимости [Б31]

$$\Delta G_{298}^{\circ} \approx A \Delta H_{298}^{\circ} + B \quad (\text{XIII, 85})$$

применяется для расчета химического сродства при отсутствии значений энтропий реагентов. Использование (XIII, 85) проиллюстрировано рис. 176 на примере нитратов. В (XIII, 84) и (XIII, 85) коэффициенты  $A$  и  $B$  характеризуют данную группу веществ. Так, для процесса



отвечающего рис. 176,  $A_2 = 0,981$ ;  $B_2 = 21,42$ . С некоторой потерей точности приближенное уравнение  $\Delta G_{298}^{\circ} \approx 0,986 \Delta H_{298}^{\circ} - 9,4 \Delta n^{\Gamma}$ , в котором сопоставлены грамм-эквивалентные характеристики веществ, можно применить для любых объектов.

Вернувшись к (XIII, 83) и пренебрегая в нем вторым и третьим членами правой части, получаем

$$\Delta S \approx a \Delta n^{\Gamma} \quad (\text{XIII, 86})$$

Если принять в (XIII, 86)  $a = 23$ , то получим правило Н. И. Кобозева, которое означает следующее: возникает ли 1 моль вещества путем паробразования жидкости, т. е. в результате фазового превращения, или путем взаимодействия, т. е. в результате химического превращения, энтропия изменится примерно на одно и то же значение. Считая это правило грубо ориентировочным, надо еще иметь в виду, что  $a$  зависит от природы реагентов (так, для газообразных окислов азота  $a = 32,5 \pm 3,5$  э. е.) и что приближенное

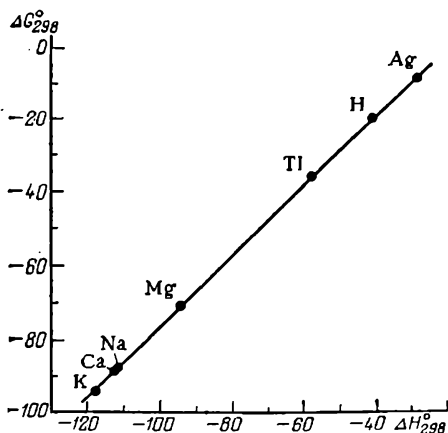


Рис. 176. Взаимосвязь между  $\Delta H_{298}^{\circ}$  и  $\Delta G_{298}^{\circ}$  (в ккал/г-эquiv) образования нитратов.

постоянство мольной энтропии парообразования относится лишь к величине  $(\Delta S_{\text{пар}})_{\text{н.т.н}}$ , но отнюдь не к  $(\Delta S_{\text{пар}}^{\circ})_{298}$ , а тем более не к  $(\Delta S_{\text{пар}})_{298}$  в равновесных условиях (см. рис. 68).

Все изложенное в этом разделе, разумеется, не относится к процессам, в которых  $\Delta S \neq 0$ , хотя  $\Delta V \approx 0$ , например, к реакциям изомеризации (см. с. 437).

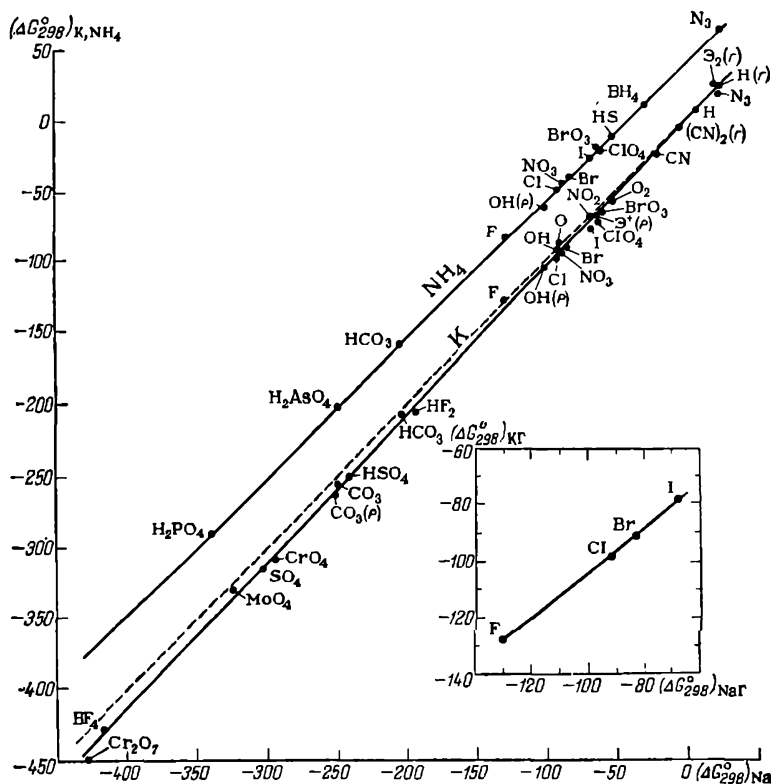


Рис. 177. Взаимосвязь между  $\Delta G_{298}^{\circ}$  образования различных соединений натрия (I), калия и аммония (II).

Наряду с (XIII, 84) для приближенных расчетов можно воспользоваться и соотношениями вида:

$$\Delta X_{\text{II}} \approx A \Delta X_{\text{I}} + B \quad (\text{XIII, 87})$$

$$\Delta X'' \approx A \Delta X' + B \quad (\text{XIII, 88})$$

и

$$\Delta X_{\text{N}} \approx A \Delta X_{\text{M}} + B \quad (\text{XIII, 89})$$

в которых  $X = S$  или  $G$  и которые можно рассматривать как распространение зависимостей вида (XIII, 65), (XIII, 66) и (XIII, 67) с вещества на процесс,



Примеру зависимости (XIII, 87) отвечает рис. 177, примеру (XIII, 89) — рис. 178 (линия I). Выделение сходных веществ повышает точность результатов; на примере соотношения (XIII, 87) это иллюстрируется графиком, представленным в правом нижнем углу рис. 177.

Справедливость (XIII, 87) и (XIII, 89) для аддитивных свойств (например, в случае высших гомологов) очевидна — на соответствующих прямых точки для последовательного ряда веществ (или реакций) будут равноотстоящими.

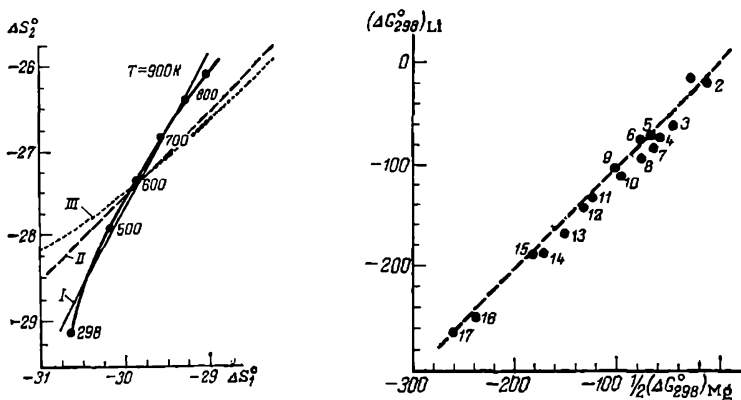


Рис. 178. Взаимосвязь между  $\Delta S_2^\circ$  в реакциях  $\text{MgO} + 2\text{HF} = \text{MgF}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$  (1) и  $\text{MgO} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$  (2):

I — по уравнению (XIII, 89); II — по уравнению (XIII, 89) с  $A=1$  ( $B=2,5$ ); III — по уравнению (XIII, 89) с  $B=0$  ( $A=0,917$ ).

Рис. 179. Взаимосвязь между  $\Delta G_{298}^\circ$  (в ккал/г-эquiv) образования соединений магния и лития:

1 —  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  (к) и  $\text{Li}_3\text{N}$  (к); 2 —  $\text{MgH}_2$  (к) и  $\text{LiH}$  (к); 3 —  $\text{MgI}_2$  (к) и  $\text{LiI}$  (к); 4 —  $\text{Mg}^{2+}$  (р) и  $\text{Li}^+$  (р); 5 —  $\text{MgO}_2$  (к) и  $\text{Li}_2\text{O}_2$  (к); 6 —  $\text{MgO}$  (к) и  $\text{Li}_2\text{O}$  (к); 7 —  $\text{MgBr}_2$  (к) и  $\text{LiBr}$  (к); 8 —  $\text{MgCl}_2$  (к) и  $\text{LiCl}$  (к); 9 —  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (к) и  $\text{LiOH}$  (к); 10 —  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  (к) и  $\text{LiNO}_3$  (к); 11 —  $\text{MgCO}_3$  (к) и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (к); 12 —  $\text{MgF}_2$  (к) и  $\text{LiF}$  (к); 13 —  $\text{MgSO}_4$  (к) и  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (к); 14 —  $\text{MgSiO}_3$  (к) и  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  (к); 15 —  $\text{MgTiO}_3$  (к) и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (к); 16 —  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (к) и  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  (к); 17 —  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (к) и  $\text{LiAlO}_2$  (к).

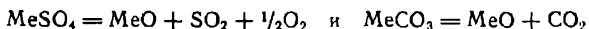
Рис. 179 непосредственно свидетельствует о диагональном сходстве лития и магния: все точки, отвечающие различным литий- и магниесодержащим веществам, тяготеют к биссектрисе координатного угла, которой отвечает равенство

$$(\Delta G_{298}^\circ)_{\text{Li}} \approx 0,5 (\Delta G_{298}^\circ)_{\text{Mg}}$$

т. е. одинаковому химическому средству (в ккал/г-эquiv). Незначительный сдвиг большинства точек вправо вниз соответствует более ярко выраженным основным свойствам соединений магния по сравнению с соединениями лития.

В случае весьма родственных процессов (например, сходных реакций высших изоструктурных аналогов) в соотношении (XIII, 87)  $A \approx 1$  и  $B \approx 0$ , т. е.  $\Delta X_{\text{II}} \approx \Delta X_{\text{I}}$ . [То же относится

и к (XIII, 89).] В частности, постоянство  $\Delta S^\circ$  в однотипных реакциях может быть проиллюстрировано на примере реакций



Приняв для первой из них  $\Delta S_{298}^\circ = 68,5$ , найдем, что для девяти сульфидов эта величина колеблется в пределах  $\pm 3$  э. е. Для второй реакции при среднем значении  $\Delta S_{298}^\circ = 12,3$  получим отклонение (для 12 изученных реакций) меньше  $\pm 1$  э. е.

Можно пользоваться величинами  $\Delta S_a^\circ$  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  $\Delta S_a^\circ$  отдельно для MeF, MeCl, MeBr и MeI, можно принять одно среднее значение  $\Delta S_a^\circ$  для всех галогенидов MeX. Действительно, приняв для 38 соединений типа MeX  $\Delta S_a^\circ = -58,37$  и вычислив по уравнению (XIII, 62) значения  $\Delta S^\circ$ , найдем, что для 17 веществ, для которых известны значения  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $\Delta G_{298}^\circ$ , расхождение между вычисленными и опытными изменениями энергии Гиббса составляет в среднем менее 0,6 ккал.

При таком совпадении можно предсказывать отсутствующие значения  $\Delta G_{298}^\circ$  и исправлять неточные значения  $\Delta H_{298}^\circ$ , так как для любой реакции данного типа  $298,2 \cdot \Delta S_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - \Delta G_{298}^\circ \approx \text{const}$ .

Неизменность  $\Delta S_{298}^\circ$  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  $\Delta S^\circ$  для всех однотипных реакций следует, что и  $\partial \Delta G^\circ / \partial T$  для них равны. Это, в свою очередь, означает равенство коэффициентов при равных степенях для однотипных реакций, т. е.  $\Delta a$ ,  $\Delta b$  и т. д. Поэтому и значения  $\Delta C_p$  при одинаковой температуре должны быть равны и одинаково изменяться с изменением температуры. Следовательно, при любых температурах

$$(\Delta G_{II}^\circ - \Delta G_I^\circ)_{T_1} = (\Delta H_{II}^\circ - \Delta H_I^\circ)_{T_1} = (\Delta G_{II}^\circ - \Delta G_I^\circ)_{T_2} = (\Delta H_{II}^\circ - \Delta H_I^\circ)_{T_2} = \dots$$

где индексы I и II отвечают двум реакциям одинакового типа;  $T_1$  и  $T_2$  — любые две температуры.

Зная зависимость  $\Delta H^\circ = \varphi(T)$  или  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  для одной реакции, можно по значению  $\Delta H^\circ$  или  $\Delta G^\circ$  при одной температуре найти эти зависимости для других однотипных реакций.

Однако если принять в линейных уравнениях (XIII, 84), (XIII, 85), (XIII, 87) — (XIII, 89)  $A \approx 1$  и  $B \approx 0$  даже для весьма сходных реакций, то все же это приводит к некоторой потере точности. Это видно из рис. 178: линия 2 отвечает условию  $A \approx 1$ , т. е. постоянству разности  $\Delta X_N - \Delta X_M$  (в данном случае независимости ее от температуры); линия 3 — условию  $B \approx 0$ , т. е. постоянству отношения  $\Delta X_N / \Delta X_M$  (в данном случае независимости его от температуры).

## РАВНОВЕСНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ

## § 1. НАПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССА

Принципиальная осуществимость процесса определяется знаком  $\Delta G$ : если при данных условиях  $\Delta G < 0$ , то реакция возможна, если  $\Delta G > 0$ , то реакция неосуществима; при  $\Delta G = 0$  система находится в равновесии (см. гл. V, разд. 1). Значение  $\Delta G$  (при  $\Delta G < 0$ ) позволяет установить, насколько изучаемая система далека от состояния равновесия.

Если при  $\Delta G \ll 0$  реакция не идет, то это указывает лишь на необходимость преодоления тормозящих реакцию препятствий (как правило, низких температур) и вывода системы из состояния ложного равновесия. Наличие энергетического барьера, мешающего процессу, в определенных условиях служит причиной химической инертности веществ; эта инертность во многих случаях обеспечивает существование веществ.

Таким образом, реакция может не протекать как вследствие близости к состоянию равновесия, так и вследствие торможения. Для того чтобы вызвать реакцию, в первом случае необходимо изменить условия ее протекания, а во втором — ее скорость. Например, несмотря на то, что для реакции  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$   $\Delta G_{298} < 0$  при  $t = 25$  образования воды не происходит. Но достаточно ввести соответствующий катализатор, и процесс пойдет с большей скоростью и практически до конца. Однако действие катализатора не может изменить\* значений  $\Delta G$ ,  $\Delta G^\circ$  и  $K_a$ , эти величины зависят только от исходного и конечного состояний системы. Вот почему ошибочной была теория, которая за меру сродства принимала скорость реакции.

В заторможенной системе реакция может быть возбуждена и нагреванием, которое действует подобно смазке, помогающей преодолеть трение. Так, термитная смесь может существовать сколь угодно долго, пока алюминий защищен от окисления, однако

---

\* Строго говоря, положение о неизменности 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.

незначительное локальное нагревание вызывает энергично протекающую ( $\Delta G_{298}^{\circ} = -204\,000$ ) экзотермическую реакцию\*.

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 должно быть обратимым процессом. (Напомним, что принцип Ле-Шателье приложим лишь к системам, находящимся в истинном равновесии.)

Следовательно, неизменность системы во времени является недостаточным условием для суждения о том, имеет место в системе истинное равновесие или нет.

Истинное равновесие при любых активностях (концентрациях) достигается как прямым, так и обратным течением реакции, поэтому если данное состояние осуществляется тем или другим способом проведения реакции, то система находится в истинном термодинамическом равновесии\*\* (рис. 180).

Из рис. 180 также видно, что формальное толкование условия осуществимости процесса может привести к ошибочным выводам. Действительно, вопреки тому что  $G_a < G_c$ , 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. 180 (например, точки  $a$  и  $b$ ), характеризуют неравновесные состояния системы, несмотря на то что энергии Гиббса в них одинаковы. Подобные недоразумения исключаются, если исходить из условий  $dG_{P,T} < 0$  и  $dG_{P,T} = 0$ , так как при переходе к бесконечно малым смещениям точку  $O$  миновать нельзя.

Если  $\Delta H$  и  $\Delta S$  в данном процессе имеют различные знаки, то он необратим: при  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S > 0$  он должен протекать в сторону продуктов реакции, при  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S < 0$  — в сторону исходных веществ.

Если изучаемые вещества могут реагировать в нескольких направлениях, например в двух, которым отвечают значения  $\Delta G_1$  и  $\Delta G_2$  (причем,  $\Delta G_1 < \Delta G_2$ ), то это еще не означает, что осуще-

---

\* Вещество, разложение которого связано с уменьшением энергии Гиббса, может оказаться неустойчивым, а если одновременно с  $\Delta G \ll 0$  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 пероксиды, нитроглицерин, тетранитропентаэритрит (ТЭН) и т. д. Условие  $\Delta G \ll 0$  не может быть достаточным для заключения о взрывоопасности данного вещества, так как величины  $\Delta H$  обычно столь невелики, что выделяющейся при разложении теплоты недостаточно для взрыва.

\*\* Необходимо напомнить о различии химической обратимости и термодинамической. Первая означает лишь то, что реакция протекает одновременно в противоположных направлениях.

считать первую реакцию в любых условиях легче, чем вторую, так как  $\Delta G_1$  и  $\Delta G_2$  являются различными функциями  $P$  и  $T$ . По мере увеличения различия в значениях  $\Delta G$  для возможных реакций это заключение будет терять свою силу. Кроме того, при  $\Delta G < 0$  реакция не всегда идет в данном направлении. Может случиться, что переход исходных веществ в какие-либо другие продукты будет связан с еще большим уменьшением энергии Гиббса; иначе говоря, превращение продуктов первой реакции в продукты второй будет самопроизвольным. Поэтому, когда  $\Delta G < 0$ , система

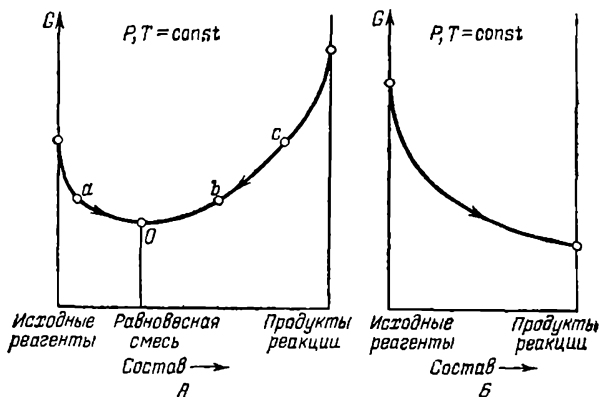


Рис. 180. Схема изменения изобарного потенциала по мере протекания процесса:  
 А — обратимый; Б — необратимый.

«защищена» лишь от перехода в исходное состояние. Если, несмотря на рост энергии Гиббса, реакция все же происходит, значит наряду с ней протекает какая-либо другая или другие реакции; убыль энергии Гиббса в ней (в них) перекрывает ее увеличение для рассматриваемой реакции, вследствие чего суммарный процесс связан с уменьшением энергии Гиббса\*.

При реакции, термодинамически невозможной ( $\Delta G > 0$ ) в данных условиях, можно путем соответствующего подбора концентраций реагентов, не меняя  $P$  и  $T$ , создать иные условия, при которых реакция будет протекать в нужном направлении.

Можно ли судить об осуществимости данной реакции по значению  $\Delta G^\circ$ ? Этот вопрос представляет практический интерес, так как гораздо легче вычислить  $\Delta G^\circ$ , чем  $\Delta G$ . Независимо от того, насколько условия реакции близки к стандартным, можно сделать следующие замечания.

1. Если при данной температуре  $\Delta G^\circ \ll 0$  и в соответствии с уравнением (XIII, 8) константа равновесия очень велика, то реакция принципиально осуществима не только в стандартных, но и в любых условиях: чтобы изменить знак  $\Delta G$ , надо увеличить

\* О расчете сложных равновесий см. с. 485 сл.

абсолютное значение первого члена правой части уравнения (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 ( $\Delta G^\circ \ll 0$ ), т. е. о возможности образования его из простых веществ. Например, можно считать синтез сахарозы из углерода, кислорода и водорода, для которого  $\Delta G_{298}^\circ = -369\,180$ , принципиально осуществимым.

Другой пример: для реакции  $Zn + 1/2 O_2 = ZnO$   $\Delta G_{298}^\circ = -76640$ , поэтому цинк легко окисляется даже при  $P_{O_2} = 0,00001$ . Золото, например, более устойчиво, а магний менее устойчив, чем цинк, поэтому последний вытесняется магнием из растворов его солей. Действительно, для  $Au_2O_3$   $\Delta G_{298}^\circ = 18\,800$ , а для  $MgO$   $\Delta G_{298}^\circ = -136\,980$ .

2. При  $\Delta G^\circ \gg 0$  реакция не будет протекать в заметной степени. Более того, при очень большом значении  $\Delta G^\circ$  можно с уверенностью сказать, что нельзя создать условия, благоприятствующие протеканию реакции. Так, для процесса  $N_2(g) + 2H_2O(l) = NH_4^+(p) + NO_2^-(p)$   $\Delta G_{298}^\circ = 85\,546$ . Этому значению отвечает такая огромная величина  $f_{N_2}$ , что рассматриваемый процесс практически неосуществим.

Если, вопреки тому что для данного вещества  $\Delta G_{298}^\circ \gg 0$ , оно не распадается, его разложение на простые вещества кинетически заторможено. Этот случай для химика представляет особый интерес. Он означает, что данное вещество нельзя получить прямым синтезом. Действительно, и  $C_2H_2$ , и  $N_2O_3$ , и  $Cl_2O_7$ , и многие другие соединения можно получить только косвенным путем.

3. Если числовое значение  $\Delta G^\circ$  невелико, то независимо от его знака 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  $\Delta G_{673}^\circ = 5780$  (при  $400^\circ C$  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  $(\partial \Delta G / \partial P)_T = \Delta V$ , вытекающим из уравнения (V, 25), при высоких давлениях следует ожидать уменьшения  $\Delta G$  (а не  $\Delta G^\circ$ ). 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 идет в обратном направлении.

4. При  $\Delta G^\circ = 0$  ( $K_a = 1$ ) исходные вещества должны для достижения равновесного состояния в системе претерпевать значительное превращение.

При  $K_a = 1$  равновесие реакций сдвинуто в сторону их продуктов.

Выводы, которые могут быть сделаны на основании анализа значений  $\Delta G_{298}^\circ$ , совпадают с большинством приведенных соображений для  $\Delta G^\circ$ . Необходимо только помнить, что температура, при которой происходит подавляющее большинство химических процессов, значительно выше  $25^\circ\text{C}$ . Значения  $\Delta G_{298}^\circ$ , приведенные в таблицах, показывают неустойчивость органических соединений,

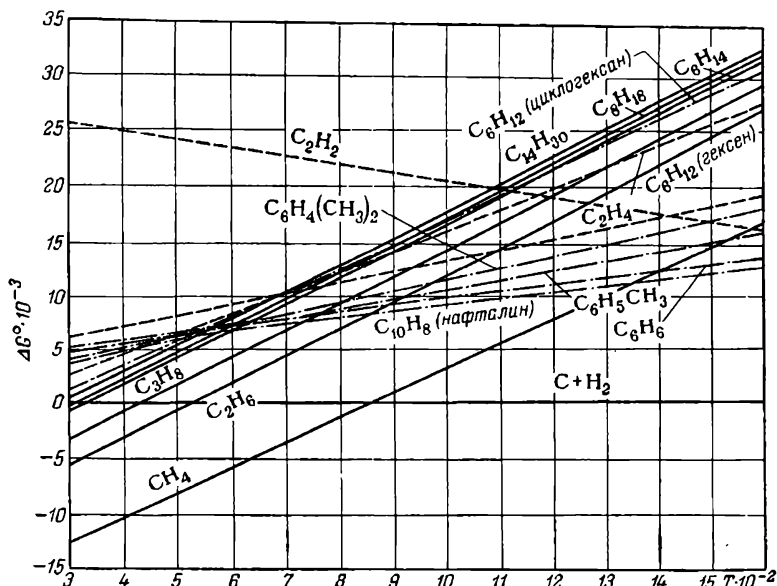


Рис. 181. Приближенные значения  $\Delta G^\circ$  (в кал/г-атом) образования некоторых углеводородов из простых веществ [Б58].  
(См. пример 3.)

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  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и других.

Систематизация значений  $\Delta G_{298}^\circ$  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. Это объясняется уменьшением энтропии в процессах изомеризации. Например, равновесная смесь пяти гексанов должна содержать при 298 К около 1,5% нормального гексана, а при 1000 К уже более 30%. Этим в известной мере объясняется преобладание нормальных углеводородов над их изомерами в естественном бензине и в других нефтяных продуктах (см. с. 520). Об

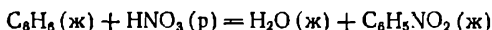
относительной устойчивости ряда газообразных углеводородов можно судить по приближенным данным, приведенным на рис. 181.

Таким образом, величины, содержащиеся в таблицах стандартных изменений энергий Гиббса, могут служить отправным пунктом для решения многих задач, связанных с химическими равновесиями реакций в фактически условиях их протекания.

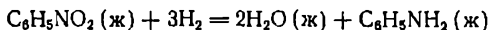
Когда абсолютное значение  $\Delta G^\circ$  очень велико, то даже большая погрешность не может повлиять на правильность суждения об осуществимости или неосуществимости процесса. При малых же значениях  $\Delta G^\circ$  для правильного решения вопроса о возможности процесса достоверность  $\Delta G^\circ$  приобретает большое значение. Однако если допустить, что все значения  $\Delta G^\circ$  известны с одинаковой точностью, все же нельзя провести определенных границ для значения  $\Delta G^\circ$ , вне которых можно было бы установить возможность или невозможность процесса в заданных условиях\*.

**Пример 1.** С помощью значений  $\Delta G_{298}^\circ$  (см. табл. 19) оценить возможность получения анилина из бензола посредством: 1) нитрования с последующим восстановлением нитробензола (пренебречь величинами  $\Delta G_{298}^\circ$  для конденсации бензола и перехода от разбавленной кислоты к концентрированной); 2) хлорирования с последующим действием аммиака на хлорбензол; 3) непосредственного действия аммиака.

*Решение 1.* Процесс связан с последовательным протеканием реакций

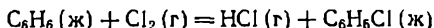


и

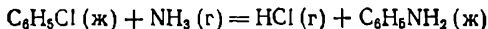


Для первой из них на основании данных табл. 19  $\Delta G_{298}^\circ = -24\,803$ , для второй  $\Delta G_{298}^\circ = -112\,726$ .

2. Процесс связан с последовательным протеканием реакций



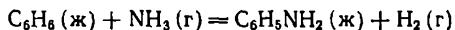
и



для которых находим соответственно

$$\Delta G_{298}^\circ = -31\,180 \quad \text{и} \quad \Delta G_{298}^\circ = -4480$$

3. Процесс сводится к реакции



для которой  $\Delta G_{298}^\circ = 9900$ .

Анализ результатов расчета показывает, что первые два способа связаны с убылью энергии Гиббса, даже если принять во внимание погрешность расчета, обусловленную указанными допущениями и возможной неточностью значений  $\Delta G_{298}^\circ$  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.

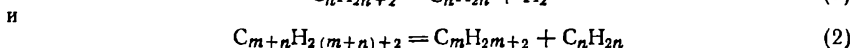
\* Иногда указывают на весьма ориентировочную величину  $\Delta G^\circ \leq 10\,000$  (см., например, [A10]).



Для третьего процесса  $\Delta G_{298}^{\circ} > 0$ , следовательно, равновесие должно быть смещено в сторону бензола и аммиака.

Действительно, первый и второй процессы находят широкое применение в промышленности, последний осуществить не удалось.

**Пример 2.** При крекинге углеводородов ряда метана наибольшее значение имеют реакции



для расчета  $\Delta G^{\circ}$  которых были предложены следующие приближенные уравнения:

$$\Delta G^{\circ} = 33\,400 - 500n - 27,9T - 1,0nT \quad (а)$$

и

$$\Delta G^{\circ} = 18\,700 - 500n - 26,9T - 1,0nT \quad (б)$$

На основании анализа этих уравнений показать:

- 1) какой тип крекинга наиболее вероятен;
- 2) возможен ли крекинг гексана по (1) при 600 °С;
- 3) какими должны быть размеры молекулы, чтобы при 400 °С распад по (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 алканов образуются две неравные молекулы, причем большая носит неопредельный характер, а меньшая — предельный.

**Решение.** 1. Термодинамически наиболее вероятно не дегидрогенизация, а крекинг по уравнению (2), так как при одинаковой температуре  $\Delta G_2^{\circ} < \Delta G_1^{\circ}$ .

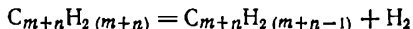
2. Подставляя в уравнение (а)  $n = 6$  и  $T = 873,2$ , получаем  $\Delta G^{\circ} = 800$ ; следовательно, при 600 °С крекинг гексана на гексен и водород становится возможным.

3. Подстановка в уравнение (а)  $T = 673,2$  приводит к уравнению  $\Delta G^{\circ} = 14\,620 - 1173n$ , из которого следует, что при указанной температуре крекинг становится возможным лишь для углеводородов с  $M > M_{C_{13}H_{28}}$ .

4. Величина молекулы подвергаемого крекингу углеводорода имеет большее значение при втором механизме процесса, так как в уравнении (б) члены, содержащие  $n$ , при любой температуре составляют большую долю  $\Delta G^{\circ}$ , нежели в (а).

5. С увеличением длины цепи вероятность центрального расщепления молекулы возрастает, так как с ростом  $n$  уменьшается  $\Delta G^{\circ}$ , а поэтому растет константа соответствующего равновесия.

6. Общее количество вариантов распада по (2) равно  $(m+n-2)$ . Значение  $m+n-1$ , будучи максимально возможным (так как соответствует наибольшему молекулярному весу алкена), в то же время, как видно из уравнения  $\Delta G^{\circ} = \varphi(T)$ , отвечает наименьшему из всех возможных значений  $\Delta G^{\circ}$ . Поэтому наиболее вероятен крекинг алканов по схеме



(очевидно, основным продуктом разложения высших алканов 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 рис. 181 ответить на следующие вопросы.

1. Какой углеводород наиболее устойчив?
2. Как меняется устойчивость углеводородов с изменением температуры?
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  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  и указать температуру, для которой целесообразно искать катализатор этого процесса.
6. Какие углеводороды относительно более устойчивы при высоких температурах: парафиновые, олефиновые, нафтенновые или ароматические? Рассмотреть также влияние неупорядоченности на термодинамическую устойчивость алифатических соединений.

**Решение.** 1. Наиболее устойчив метан, так как для него линия  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  при всех температурах (за исключением весьма высоких) лежит ниже прямых для прочих углеводородов.

2. Устойчивость всех углеводородов падает с ростом температуры; 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), его неустойчивость с ростом температуры несколько понижается.

3. Так как для  $C_{14}H_{30}$  значения  $\Delta G^\circ$  при любых температурах не только больше энергии Гиббса простых веществ, но превышают  $\Delta G^\circ$  для простейших алканов, эти углеводороды неустойчивы даже при обычных температурах.

4. Превращение невозможно, поскольку  $\Delta G_{1000}^\circ = (3 \cdot 20500 - 6 \cdot 10000) \gg 0$ .

5. Так как  $\Delta G_{1000}^\circ = 6 \cdot 16200 - 3 \cdot 2 \cdot 13600 = 15600$ , при указанной температуре реакция стремится протекать в направлении распада гексена, а не полимеризации этена.

Составляем систему уравнений  $\Delta G^\circ = a + bT$  (XIII, 15):

$$\Delta G_{1000}^\circ = 15600 = A + 1000B \quad \text{и} \quad \Delta G_{300}^\circ = -9000 = A + 500B$$

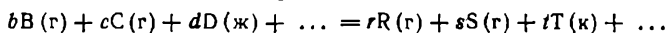
откуда  $A = -33600$  и  $B = 49,2$ . Следовательно, искомое уравнение имеет вид  $\Delta G^\circ = -33600 + 49,2 T$  и  $\Delta G^\circ$  становится отрицательным при  $T \leq 680$ , т. е. катализатор следует подбирать для  $T < 680$ .

6. Алканы и цикланы более устойчивы при низких температурах, ароматические соединения и алкены (по отношению к первым) — при высоких. Этим соотношением определяется взаимопревращение указанных соединений при различных температурах.

Для решения второго вопроса сравним прямые (см. рис. 181) для  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$  и  $C_2H_2$ , хотя влияние двойной и тройной связи для этих веществ более значительно, но качественно 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 этен, причем оба они неустойчивы по отношению к простым веществам. Ацетилен до 1420 К 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. 181, для него  $\Delta G^\circ > 0$ . При той температуре, когда  $\Delta G^\circ$  меняет знак, значение  $\Delta G^\circ$  может быть найдено экстраполяцией. Однако прежде чем  $\Delta G^\circ$  станет отрицательным (чему отвечает температура  $\approx 4000^\circ\text{C}$ ), водород почти целиком диссоциирует на атомы.

## § 2. РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

Допустим, что протекает реакция



Тогда константа равновесия в соответствии с (XIII, 6) будет равна

$$K_a = \frac{a_T^t f_R^r f_S^s \dots}{a_D^d f_B^b f_C^c \dots} \quad (\text{XIV, 1})$$

Фугитивности газообразных компонентов, строго говоря, должны подсчитываться по уравнению (VIII, 9), но данные о зависимости  $f_i = \varphi(P, T, N)$  чрезвычайно малочисленны. Однако без большой погрешности можно пользоваться правилом фугитивности (VIII, 36), которое в большинстве случаев справедливо до сравнительно высоких давлений. Условимся в дальнейшем вычислять  $f_i$  по (VIII, 36) или в соответствии с (VI, 34) по уравнению

$$f_i = P \gamma_i N_i \quad (\text{XIV, 2})$$

т. е. будем считать газовую фазу идеальным раствором (см. гл. VIII, разд. 4). В связи с этим уравнению (XIV, 1) можно придать следующий вид:

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{a_T^t \dots N_R^r N_S^s \dots \gamma_R^r \gamma_S^s \dots}{a_D^d \dots N_B^b N_C^c \dots \gamma_B^b \gamma_C^c \dots} P^{(r+s+\dots)-(b+c+\dots)} = \\ &= \frac{a_T^t \dots}{a_D^d \dots} K_N K_Y P^{\Delta n} = \\ &= \frac{a_T^t \dots}{a_D^d \dots} K_N K_Y \left( \frac{P}{n_B + n_C + \dots + n_R + n_S + \dots + n_{\text{ин. г}}} \right)^{\Delta n} \quad (\text{XIV, 3}) \end{aligned}$$

где

$$K_N = \frac{N_R^r N_S^s \dots}{N_B^b N_C^c \dots} \quad \text{и} \quad K_n = \frac{n_R^r n_S^s \dots}{n_B^b n_C^c \dots} = K_N \left( \sum n_i \right)^{\Delta n} \quad (\text{XIV, 4})$$

$$K_Y = \frac{\gamma_R^r \gamma_S^s \dots}{\gamma_B^b \gamma_C^c \dots} \quad (\text{XIV, 5})$$

$$\Delta n = (n_R + n_S + \dots) - (n_B + n_C + \dots)$$

$n_{\text{ин. г}}$  — число молей инертного газа.

Найдя тем или иным способом константу равновесия (см. гл. XIII), можно по (XIV, 3) определить равновесный состав системы. Содержание каждого вещества при равновесии следует выразить через первоначально взятое число молей его и число молей веществ, прореагировавших к моменту наступления равновесия. Путем подстановки этих величин в (XIV, 3) и его решения аналитическим или графическим путем находят равновесный состав реакционной смеси.

## 1. Реакции в газовой фазе

Если все реагенты газообразны, то (XIV, 3) переходит в

$$K_a = K_f = \frac{f_R^r f_S^s \dots}{f_B^b f_C^c \dots} = K_N K_V P^{\Delta n} =$$

$$= K_N K_V \left( \frac{P}{n_B + n_C + \dots + n_R + n_S + \dots + n_{\text{ин. г}}} \right)^{\Delta n} \quad (\text{XIV, 6})$$

Величина  $K_V$  в общем случае зависит от температуры и давления. Это объясняется неодинаковой сжимаемостью газов при высоких давлениях, т. е. различными числовыми значениями  $\gamma_i$  в (XIV, 6). Так как при расчете  $f_i$  по (XIV, 2) предполагается, что газовая смесь является идеальным раствором,  $K_V$  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  $\gamma_i$  обычно пользуются графиком  $\gamma = \varphi(p, t)$  (см. рис. 40, с. 169). Расчет равновесия с использованием этого графика особенно важен в органической химии, где  $P - V - T - N$ -данные малочисленны. Далее по (XIV, 5) вычисляют  $K_V$ . Если равновесие рассчитывают в широком интервале  $P$  и  $T$ , то целесообразно построить график, который давал бы для данного равновесия значения  $K_V = \varphi(P, t)$ . Пример такого графика дан на рис. 182, на котором приведены также фугитивности компонентов смеси (характер изменения  $f_i$  с  $P$  показывает, что в данном примере  $K_V$  с  $P$  уменьшается).

В некоторых случаях  $K_V$  может отличаться от единицы уже при нескольких атмосферах и, наоборот, при значительных давлениях вследствие взаимной компенсации величин  $\gamma_i$  константа  $K_V$  может приближаться к единице. Примером второго случая является реакция  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{г})$ .

**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 моль CO и 2 моль  $\text{H}_2$ . Принять, что для этого процесса  $\Delta G^\circ = -17560 + 41,17T \lg T - 13,4 \cdot 10^{-3}T_2 - -59,24 T$ .

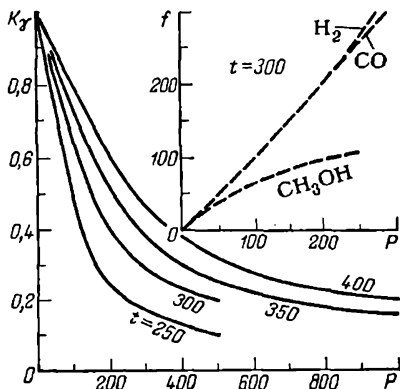


Рис. 182. Зависимость  $K_V$  для реакции  $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$  от температуры и давления. (В правом верхнем углу показана зависимость  $f_{\text{H}_2}$ ,  $f_{\text{CO}}$ ,  $f_{\text{CH}_3\text{OH}}$  от  $P$ .)

*Решение.* Из уравнения  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  находим  $\Delta G_{523,2}^\circ = 6345$  и по уравнению (XIII, 8)  $\lg (K_a)_{523,2} = -2,6508$  и  $(K_a)_{523,2} = 2,235 \cdot 10^{-3}$ . [Из опытов, проведенных при низких давлениях, было найдено, что  $(K_p)_{523,2} = 2,32 \cdot 10^{-3}$ .]  
Для расчета выхода воспользуемся следующей схемой:

Реакция . . . . .	$\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$
Число молей	
в исходной смеси . . . . .	1                    2                    0
в равновесной смеси . . . . .	(1 - x)            (2 - 2x)            x
общее . . . . .	$\underbrace{\hspace{10em}}_{(3 - 2x)}$

В соответствии с (XIV, 6)

$$K_a = K_f = \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}}}{f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^2} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{n_{\text{CO}} n_{\text{H}_2}^2} K_\psi \left( \frac{P}{n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{CH}_3\text{OH}}} \right)^{1-3}$$

где

$$K_\psi = \gamma_{\text{CH}_3\text{OH}} / \gamma_{\text{CO}} \gamma_{\text{H}_2}^2$$

Из рис. 182 находим, что  $K_\psi = 0,44$ . 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, равному  $0,8 \cdot 100 : (3 - 2 \cdot 0,8) = 57\%$ .

Ненадежность значений  $K_\psi$  не может в данном случае служить источником значительных ошибок: если даже принять  $K_\psi = 0,5$ , то это изменит результат примерно на 1%.

### Низкое давление

При небольших давлениях и практически при любых температурах  $K_\psi$  мало отличается от единицы, так как коэффициенты активности практически равны единице. Поэтому (XIV, 6) принимает вид

$$K_a = K_f = K_p = \frac{P_R^r P_S^s \dots}{P_B^b P_C^c \dots} = K_N P^{\Delta n} = \\ = K_N \left( \frac{P}{n_B + n_C + \dots + n_R + n_S + \dots + n_{\text{ин.г}}} \right)^{\Delta n} \quad (\text{XIV, 7})$$

**Пример 5.** Константа равновесия реакции окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  при  $T = 650$  и  $P = 1$  равна 629. Найти состав равновесной смеси, если смесь, поступающая на контактирование, состоит из 7%  $\text{SO}_2$ , 11%  $\text{O}_2$  и 82%  $\text{N}_2$ .

*Решение.*

Реакция	$\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{SO}_3$
Число молей	
в исходной смеси . . . . .	0,07                    0,11                    0(0,82N <sub>2</sub> )
в равновесной смеси . . . . .	0,07 - x            0,11 - 0,5x            x(0,82N <sub>2</sub> )
общее . . . . .	$\underbrace{\hspace{10em}}_{1 - 0,5x}$

В соответствии с (XIV, 7)

$$K_P = \frac{P_{\text{SO}_2}}{P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{n_{\text{SO}_2}}{n_{\text{SO}_2} n_{\text{O}_2}^{1/2}} \left( \frac{P}{n_{\text{SO}_2} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{SO}_2} + n_{\text{N}_2}} \right)^{1-1,5}$$

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

$$\frac{0,0696}{1 - 0,5 \cdot 0,0696} \cdot 100 = 7,13\% \text{ SO}_2$$

$$\frac{0,07 - 0,0696}{1 - 0,5 \cdot 0,0696} \cdot 100 = 0,04\% \text{ SO}_2, \quad \frac{0,11 - 0,5 \cdot 0,0696}{1 - 0,5 \cdot 0,0696} \cdot 100 = 7,71\% \text{ O}_2$$

$$\text{и } 85,12\% \text{ N}_2$$

## 2. 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, расчет равновесия в растворах очень сложен, и 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. Такой 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 аддитивность энтальпии соблюдается лишь при одинаковых агрегатных состояниях реагентов.

Таким образом, для идеальных растворов (XIV, 1) примет вид:

$$K_a = K_N = \frac{N_R^r N_S^s \dots}{N_B^b N_C^c \dots} = \frac{c_R^r c_S^s \dots}{c_B^b c_C^c \dots} \left( \frac{V}{n_B + n_C + \dots + n_R + n_S + \dots} \right)^{\Delta n} = K_c \left( \sum n_i \right)^{\Delta n} \quad (\text{XIV, 8})$$

Как при высоких давлениях  $K_P$  будет изменяться с  $P$ , так и  $K_N$  ( $K_c$ ) в реальных растворах будут 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 по-прежнему можно пользоваться

молями, так как для компонентов идеального раствора при любых стандартных состояниях сохраняются пропорциональности между  $a_i$  и  $N_i$ .

При расчете равновесия в реальных растворах необходимо, чтобы активности и стандартные энергии Гиббса были отнесены к одинаковым стандартным состояниям.

**Пример 6.** Ниже приведены результаты изучения реакции этерификации пентена трихлоруксусной кислотой  $\text{CCl}_3\text{COOH}(\text{ж}) + \text{C}_5\text{H}_{10}(\text{ж}) = \text{CCl}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}(\text{ж})$  при  $t = 100$ :

Число моль пентена на моль кислоты

в исходной смеси, $a$ . . . . .	2,15	4,12	4,48	6,63	6,80
Число моль образовавшегося эфира, $x$	0,762	0,814	0,820	0,838	0,839

1. Можно ли считать систему идеальным раствором?

2. Почему число моль образовавшегося эфира медленно растет с увеличением числа моль пентена?

*Решение.* 1. В соответствии с (XIV, 8)

$$K_a = K_N = \frac{N_{\text{CCl}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}}}{N_{\text{CCl}_3\text{COOH}} N_{\text{C}_5\text{H}_{10}}} = \frac{x \sum n_i}{(a-x)(b-x)} \quad (\text{a})$$

где  $b$  — первоначальное количество  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ .

Подставляя в (а) значения  $a$ ,  $x$  и  $b = 1$ , получим среднее по всем опытам значение  $K_N \approx 5,86$ . Практическая независимость константы равновесия, выраженной через молярные доли, от концентрации (среднее отклонение 3,7%) позволяет считать систему идеальным раствором.

2. В уравнении (а) увеличение  $a$  вызывает увеличение  $\sum n_i$  и поэтому  $x$  растет очень медленно: более чем трехкратное увеличение  $a$  приводит к увеличению  $x$  всего на 10%.

### 3. 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 вычисляются с помощью уравнения (VI, 38); при низких давлениях она может быть принята равной единице. Газообразные реагенты в зависимости от давления будут представлены в константе равновесия парциальными фугитивностями 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, двуокиси углерода 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 изменения массы 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, это не 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  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S + \sum \sigma dw$ , т. е. константа равновесия и, следовательно, выход вещества должны изменяться с изменением поверхности реагентов (подробнее см. с. 483).

**Пример 7.** Рассчитать  $(K_a)_{773}$  для процесса  $\text{Ag}_2\text{O}(т) = 2\text{Ag}(т) + 1/2\text{O}_2(г)$ , если  $V_{\text{Ag}}^k = 10,3$ ,  $V_{\text{Ag}_2\text{O}}^k = 32,4$  и  $(P_{\text{O}_2})_{773} = 388,3$ .

**Решение.** Так как давление диссоциации  $\text{Ag}_2\text{O}$  очень велико, fugитивность кислорода значительно отличается от его давления, а активности серебра и окиси серебра от единицы. Расчет следует вести по (XIV, 1), которое в данном случае принимает вид  $K_a = a_{\text{Ag}}^2 f_{\text{O}_2}^{1/2} / a_{\text{Ag}_2\text{O}}$ . С помощью (VI, 38) определяем  $a_{\text{Ag}} = 1,065$  и  $a_{\text{Ag}_2\text{O}} = 1,219$ ; из рис. 40 (с. 169)  $f_{\text{O}_2} = 446$ . 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, строго говоря, неприменимы, обусловлен взаимной компенсацией  $a_{\text{Ag}}$  и  $a_{\text{Ag}_2\text{O}}$ .

**Пример 8.** Для реакции  $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$

$$\Delta G^\circ = 40\,692 - 13,197 \lg T + 6,25 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,58 \cdot 10^{-6} T^3 - 8,19T$$

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  $\text{CO}_2$  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  $\Delta G_{1200}^\circ = -9887$ , т. е. в соответствии с (XIII, 8)  $(K_p)_{1200} = 63,1$ .

В данном случае  $a_{\text{C}}, \gamma_{\text{CO}_2}, \gamma_{\text{CO}} = 1$ , т. е. расчет равновесия следует производить по (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  $\text{CO}_2$ , прореагировавших к моменту наступления равновесия. Из этого уравнения находим  $x = 0,97$ , что отвечает выходу CO, равному  $2 \cdot 0,97 \cdot 100 : (1 + 0,97) = 98,5\%$ . Следовательно, в равновесной смеси при  $T = 1200$  должно содержаться 98,5% CO и 1,5%  $\text{CO}_2$ . Измерения различных исследователей дают в среднем около 2%  $\text{CO}_2$ .

2. Для процесса  $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$  в соответствии с (XIII, 3)

$$\Delta G = RT \ln (P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}}^2) - RT \ln K_p$$



где  $K_P$  — величина, обратная константе равновесия противоположной реакции. Последнюю находим на основании уравнения  $\Delta G^\circ = \Phi(T)$ ; тогда получаем  $\lg(K_P)_{873} = 1,01$ . Следовательно

для исходной смеси

$$\Delta G_{i,73} = 4,576 \cdot 873,2 \left( \lg \frac{0,048}{0,378^2} - 1,01 \right) = -6010$$

для прореагировавшего газа

$$\Delta G_{873} = 4,576 \cdot 873,2 \left( \lg \frac{0,228}{0,198^2} - 1,01 \right) = -1000$$

Результаты расчета показывают, что выделение углерода возможно как до, так и после реакции.

### Равновесие жидкая фаза — газ

К этому случаю относится все сказанное в предыдущем разделе. Необходимо лишь принимать во внимание возможность растворения газов в жидкой фазе, а также наличие фазового равновесия

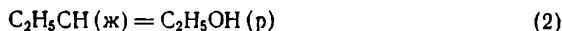
**Пример 9.** Найти состав равновесной фазы для реакции  $C_2H_4(g) + H_2O(ж) = C_2H_5OH(p)$  при  $t = 250$  и  $P = 100$ . Принять в качестве стандартного состояния для  $C_2H_5OH$  его состояние в растворе  $M = 1$  (в этом растворе  $P_{C_2H_5OH} \approx \approx 4$  мм рт. ст.), а теплоту растворения спирта в воде 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  $\Delta G_{298}^\circ$  процесса в целом.

Для первой реакции, по данным табл. 19,  $\Delta G_{298}^\circ = -1271$ . 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  $\Delta G^\circ$  не зависит от пути процесса, то

$$\Delta G_2^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_{II}^\circ + \Delta G_{III}^\circ = 0 + RT \ln \left( \frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{C_2H_5OH}^\circ} \right) + 0$$

Из рис. 55  $(P_{C_2H_5OH}^\circ)_{298} = 57$  мм рт. ст. Следовательно

$$(\Delta G_{II}^\circ)_{298} = 4,576 \cdot 298,2 \lg \left( \frac{1}{57} \right) = -1570$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -1271 + (-1570) = -2841$$

откуда

$$\lg(K_A)_{298} = -\frac{2841}{4,576 \cdot 298,2} = 2,082 \quad \text{и} \quad (K_A)_{298} = 121$$

На основании данных, приведенных в табл. 1 (с. 45),  $(\Delta H_f^\circ)_{298} = (-66\,190) - [-12\,540 - (-68\,315)] = -10\,413$ , поэтому  $\Delta H_{298} = (-10\,413) + (-2500) \approx \approx 12\,900$ .

Считая в первом приближении  $\Delta H^\circ = \text{const}$ , получаем на основании (XIII, 12)

$$\lg \frac{(K_A)_{523}}{121} = \frac{-12\,900}{4,576} \left( \frac{1}{298,2} - \frac{1}{523,2} \right)$$

откуда  $\lg(K_A)_{523} = -1,984$  и  $(K_A)_{523} \approx 0,0104$ .

Для данного процесса

$$K_a = \frac{a_{C_2H_5OH}}{f_{C_2H_4} a_{H_2O}}$$

Поскольку концентрация этанола мала, принимаем  $a_{C_2H_5OH} \approx m_{C_2H_5OH}$  и  $a_{H_2O} \approx N_{H_2O}$ , тогда получим

$$K_a \approx \frac{m_{C_2H_5OH}}{(f_{C_2H_4} N_{C_2H_4}) N_{H_2O}^*}$$

При  $\pi = 100:50,0 = 2,00$  и  $\tau = 523,2:282,4 = 1,85$   $\gamma_{C_2H_4} = 0,95$  (см. рис. 40, с. 169), т. е.  $f_{C_2H_4} = 95$ . Следовательно,  $0,0104 = N_{C_2H_5OH}^* / (95 - N_{H_2O}^*)$ . Вследствие плохой растворимости этилена можно считать, что жидкая фаза состоит из  $C_2H_5OH$  и  $H_2O$ . Поэтому

$$0,0104 = \frac{55,55 N_{C_2H_5OH}^*}{95(1 - N_{C_2H_5OH}^*)}$$

откуда  $N_{C_2H_5OH}^* \approx 0,017$ .

#### 4. Электрохимические реакции

Сочетание уравнений (XIII, 1) и (XIII, 3) дает

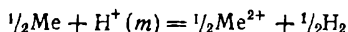
$$E = E^\circ - \frac{RT}{n\mathfrak{F}} \ln \frac{a_R^r \cdot a_S^s \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \dots} \quad (\text{XIV, 10})$$

где в соответствии с (XIII, 6) величины

$$E^\circ = \frac{RT}{n\mathfrak{F}} \ln K_a \quad \text{или} \quad \Delta G^\circ = -23\,062nE^\circ \quad (\text{XIV, 11})$$

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

$$E_1 = E_1^\circ - \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln a_{Me^{2+}} \quad \text{и} \quad E_2 = E_2^\circ - \frac{RT}{\mathfrak{F}} \ln \frac{\sqrt{P_{H_2}}}{a_{H^+}} \quad (\text{XIV, 12})$$

где  $E_1^\circ$  и  $E_2^\circ$  — стандартные потенциалы соответствующих электродов.

Относя все электроды к водородному, стандартный потенциал которого принимают равным нулю, получаем стандартные электродные потенциалы ( $P = 1$ ,  $t = 25$ )\* (табл. 29). Согласно

\* Стандартные энергии Гиббса ионов вычисляются по (XIV, 11) на основании значений стандартных электродных потенциалов.

табл. 29 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 (с. 362) принципу; для достижения большей точности экстраполируют экспериментальной зависимости э. д. с. на бесконечно малое разбавление производят не по концентрации, а в зависимости от  $\sqrt{\mu}$ , где  $\mu$  — ионная сила раствора (см. с. 372 сл.).

**Пример 10.** При  $t = 25$  э. д. с. элемента  $\text{Cd} | \text{CdCl}_2(m) || \text{AgCl} | \text{Ag}$  имеет следующие значения:

$m$	0,03126	0,031585	0,031995	0,035012	0,03631	0,027943	0,001
$E$	0,9523	0,9445	0,9365	0,9035	0,8954	0,8876	0,8801

Вычислить  $\Delta G_{298}^\circ$  для реакции, протекающей в элементе, коэффициент активности  $\text{CdCl}_2$  при  $m = 0,035$  и стандартный потенциал кадмиевого электрода.

**Решение.** При работе элемента протекает реакция  $\text{Cd} + 2\text{AgCl} = \text{CdCl}_2 + 2\text{Ag}$ . В соответствии с (XIV, 10)

$$E = E^\circ - \frac{RT}{n\gamma} \ln \frac{a_{\text{Cd}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 \cdot a_{\text{Ag}}^2}{a_{\text{Cd}} a_{\text{AgCl}}^2}$$

или

$$E = E^\circ - \frac{0,05918}{2} \lg (\gamma m) (2\gamma m)^2$$

Приняв  $\gamma = 1$  и заменив  $E^\circ$  на  $E_{\text{усл}}^\circ$ , вычисляем  $E_{\text{усл}}^\circ$  и, построив график в координатах  $E_{\text{усл}}^\circ = f(\sqrt{\mu})$  при  $\mu = 0$  ( $m = 0$ ), найдем  $E_{\text{усл}}^\circ = E^\circ$ . По графику  $E^\circ = 0,6215$  В, откуда в соответствии с (XIV, 11)  $\Delta G_{298}^\circ = -28 670$ . Подставляя в выражение для э. д. с. элемента значения  $E^\circ$ ,  $m = 0,0005$  и  $E_{m=0,0005}$ , находим  $\gamma = 0,802$ .

Стандартный потенциал кадмиевого электрода  $-E_{\text{Cd}}^\circ = 0,222 - 0,6215 = -0,3995$ , что отличается от наиболее достоверной величины (см. табл. 29) на  $0,003$  В.

**Пример 11.** Стандартный потенциал электрода  $\text{Ag}, \text{Ag}_2\text{O}(к) | \text{OH}^-$  равен  $0,344$  В. Найти температуру, при которой будет происходить диссоциация  $\text{Ag}_2\text{O}$  на воздухе.

**Решение.** В данном случае

$$E = E^\circ + \frac{RT}{4\gamma} \ln P_{\text{O}_2}$$

Так как для кислородного электрода  $E^\circ = 0,401$  (см. табл. 29), то

$$0,344 = 0,401 + \frac{0,05918}{4} \lg P_{\text{O}_2}$$

откуда  $P_{\text{O}_2} = 1,41 \cdot 10^{-4}$ .

Для реакции  $2\text{Ag}_2\text{O} = 4\text{Ag} + \text{O}_2$   $\Delta H_{298}^\circ = 14 880$  (см. Приложение 1). Считая в первом приближении  $\Delta C_P = 0$ , в соответствии с (XII, 11) получим

$$\lg (1,41 \cdot 10^{-4}) = - \frac{14 880}{4,576 \cdot 298,2} + B$$

откуда  $B = 7,05$ ,

Т а б л и ц а 29. Стандартные электродные потенциалы некоторых элементов и полуэлементов \*

Электродная реакция	$-E_{298}^{\circ}$ , В
$\text{Li (к)} = \text{Li}^+ + e^-$	-3,045
$\text{K (к)} = \text{K}^+ + e^-$	-2,925
$\text{Ca (к)} = \text{Ca}^{2+} + 2e^-$	-2,866
$\text{Na (к)} = \text{Na}^+ + e^-$	-2,714
$\text{Na(Hg)} + \text{Cl}^- (\text{нас. NaCl}) = \text{NaCl (к)} + e^-$	-1,838
$\text{H}_2 (\text{г}) + 2(\text{OH})^- = 2\text{H}_2\text{O (ж)} + 2e^-$	-0,828
$\text{Zn (к)} = \text{Zn}^{2+} + 2e^-$	-0,763
$\text{Ga (к)} = \text{Ga}^{3+} + 3e^-$	-0,53
$\text{Fe (к)} = \text{Fe}^{2+} + 2e^-$	-0,440
$\text{Cd (к)} = \text{Cd}^{2+} + 2e^-$	-0,403
$\text{Cr}^{2+} = \text{Cr}^{3+} + e^-$	-0,408
$\text{Tl (к)} = \text{Tl}^+ + e^-$	-0,336
$\text{Pb(Hg)} + 2\text{Cl}^- = \text{PbCl}_2 (\text{к}) + 2e^-$	-0,268
$\text{Ni (к)} = \text{Ni}^{2+} + 2e^-$	-0,250
$\text{Ag (к)} + \text{I}^- = \text{AgI (к)} + e^-$	-0,152
$\text{Sn (к)} = \text{Sn}^{2+} + 2e^-$	-0,136
$\text{Pb (к)} = \text{Pb}^{2+} + 2e^-$	-0,126
$1/2\text{H}_2 (\text{г}) = \text{H}^+ + e^-$	0,0000
$\text{Ag (к)} + \text{Br}^- = \text{AgBr (к)} + e^-$	0,071
$\text{Cu (к)} + \text{Cl}^- = \text{CuCl (к)} + e^-$	0,137
$2\text{Hg (ж)} + 2\text{Br}^- = \text{Hg}_2\text{Br}_2 (\text{к}) + 2e^-$	0,140
$\text{Sn}^{2+} = \text{Sn}^{4+} + 2e^-$	0,151
$\text{Ag (к)} + \text{Cl}^- = \text{AgCl (к)} + e^-$	0,222
$2\text{Hg (ж)} + 2\text{Cl}^- = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{к}) + 2e^-$	0,268
$\text{Cu (к)} = \text{Cu}^{2+} + 2e^-$	0,337
$4(\text{OH})^- = \text{O}_2 (\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O (ж)} + 4e^-$	0,401
$\text{I}^- = 1/2\text{I}_2 (\text{к}) + e^-$	0,536
$\text{Ag (к)} + \text{BrO}_3^- = \text{AgBrO}_3 (\text{к}) + e^-$	0,680
$2\text{Hg (ж)} + \text{SO}_4^{2-} = \text{Hg}_2\text{SO}_4 (\text{к}) + 2e^-$	0,615
$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + e^-$	0,771
$\text{Ag (к)} = \text{Ag}^+ + e^-$	0,799
$\text{Hg (ж)} = 1/2\text{Hg}_2^{2+} + e^-$	0,798
$1/2\text{Hg}_2^{2+} = \text{Hg}^{2+} + e^-$	0,920

Электродная реакция	$-E_{298}^{\circ}$ , В
$\text{Br}^- = 1/2\text{Br}_2 (\text{ж}) + e^-$	1,065
$1/2\text{I}_2 (\text{к}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^-$	1,195
$2\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{O}_2 (\text{г}) + 4\text{H}^+ + 4e^-$	1,225
$\text{Cl}^- = 1/2\text{Cl}_2 (\text{г}) + e^-$	1,360
$1/2\text{Br}_2 (\text{ж}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^-$	1,491
$\text{Co}^{2+} = \text{Co}^{3+} + e^-$	1,81
$\text{F}^- = 1/2\text{F}_2 (\text{г}) + e^-$	2,87

\* Полную таблицу см. Таблица стандартных электродных потенциалов и их температурных коэффициентов. Хомутов Н. Е. В сб. Итоги науки. Электрохимия. Электросоаждение металлов и сплавов. Вып. 1. М., Изд-во ВИНТИИ АН СССР, 1956, с. 7—58.

Искомую температуру находим из соотношения

$$\lg 0,21 = - \frac{14\,880}{4,576 \cdot T} + 7,05$$

Получаем  $T = 420,7$  или  $147,5^{\circ}\text{C}$  (опытная величина  $\sim 150^{\circ}\text{C}$ ).

### § 3. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СТЕПЕНЬ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ

Перепишем уравнение (XIV, 6) в виде

$$\frac{n_{\text{R}}^r n_{\text{S}}^s \dots}{n_{\text{B}}^b n_{\text{C}}^c \dots} = \frac{K_a}{K_{\text{V}}} \left( \frac{n_{\text{B}} + n_{\text{C}} + \dots + n_{\text{R}} + n_{\text{S}} + \dots + n_{\text{ин. г}}}{P} \right)^{\Delta n} \quad (\text{XIV, 13})$$

Рассмотрим влияние температуры, давления, наличия инертного газа, соотношения между реагентами и степени дисперсности на выход продуктов реакции. Очевидно, любое изменение условий, увеличивающее правую часть (XIV, 13), увеличит и степень протекания реакции.

#### 1. Температура

Повышение температуры увеличивает выход продуктов эндотермических реакций. Чем больше  $\Delta H$ , тем скорее растет константа равновесия с ростом температуры, 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  $K_p$  с изменением температуры (см. рис. 182, с. 467).

В соответствии с уравнением  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  судить о влиянии температуры можно и по знаку  $\Delta S$ : при  $\Delta S > 0$  нагревание благоприятствует процессу, при  $\Delta S < 0$  — наоборот. Оба критерия ( $\Delta H$  и  $\Delta S$ ) приводят к тождественным результатам, так как речь идет о влиянии  $T$  на равновесие, когда  $\Delta G = 0$ , т. е. справедливо равенство  $\Delta H = T \Delta S$  (а  $T \neq 0$ ). Ясно также и то, что если знак  $\Delta S$  ( $\Delta H$ ) определяет направление смещения равновесия, то абсолютное значение  $\Delta S$  ( $\Delta H$ ) определяет степень его смещения. Важно и то, и другое.

Нередко легче ориентироваться на  $\Delta S$ , чем на  $\Delta H$ , так как знак  $\Delta S$  часто определить проще, чем знак  $\Delta H$ .

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.

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 протекания 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 протекания 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. 183).

Если процесс экзотермичен, то равновесный выход в адиабатном процессе значительно меньше, чем в изотермическом (синтез метанола, контактное получение  $\text{SO}_2$  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 (с. 471) уравнения  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  для реакции  $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ , ответить на следующие вопросы.

1. Каков состав газовой смеси при температурах ниже 400 и выше 1000 °С?
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 ростом температуры?
4. Почему при интенсивном дутье температура горящего угля выше, чем при медленной подаче воздуха?

**Решение.** Решение вытекает из принципа Ле-Шателье и обусловлено эндотермичностью процесса восстановления  $\text{CO}_2$ .

1. Ниже 400 °С равновесная смесь почти нацело состоит из  $\text{CO}_2$ . Действительно, по уравнению  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  находим  $\Delta G_{673}^\circ = 12\,720$ , откуда  $\lg(K_F)_{673} = -4,13$ , что отвечает  $\sim 0,8\%$   $\text{CO}$ . При высоких температурах (выше 1000 °С) (см. решение примера 8), наоборот, в смеси почти нет  $\text{CO}_2$ .

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. при-

мер 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  $\Delta G$  увеличивается, но для каждой температуры  $\Delta G_{\text{нов}} > \Delta G_{\text{исх}}$ . При известных температурах ( $\sim 700^\circ\text{C}$  для исходной смеси и  $620^\circ\text{C}$  для получаемого газа) система становится равновесной; 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).

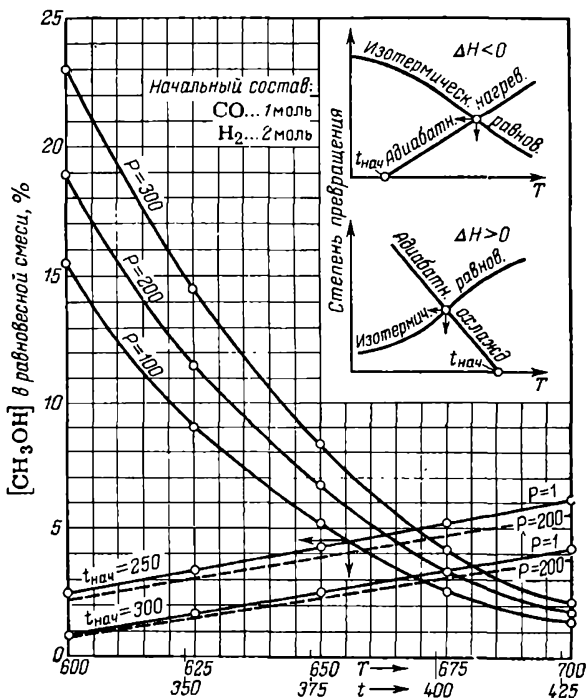


Рис. 183. Влияние температуры и давления на степень превращения в реакции  $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} (\text{г})$ .  
(См. пример 13.)

3. Восстановительная способность с ростом температуры увеличивается, так как равновесие сдвигается в сторону образования окиси углерода.

4. При интенсивном дутье образующаяся при окислении угля  $\text{CO}_2$  не успевает восстановиться до  $\text{CO}$ , т. е. эндотермическая реакция, адиабатное течение которой вызывает понижение температуры, не происходит.

**Пример 13.** С помощью данных, приведенных в примере 4 (с. 467), найти выход метанола из стехиометрической смеси  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  в условиях полной тепловой изоляции конвертора, если газ поступает при  $t = 250$  и  $P = 100$ . Зависимости теплоемкости реагентов от температуры выражаются следующими уравнениями:

$$(C_p)_{\text{CO}} = 6,60 + 1,20 \cdot 10^{-3} T, \quad (C_p)_{\text{H}_2} = 6,62 + 10^{-3} T$$

$$(C_p)_{\text{CH}_3\text{OH}}^T = 2,0 + 30 \cdot 10^{-3}T$$

*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  $\text{CH}_3\text{OH}$  в равновесной смеси;  $-23\,230$  — тепловой эффект реакции при  $t = 250$ .

Из этого уравнения находим

$$x = \frac{-1,41 \cdot 10^{-3}T^2 - 19,96T + 10\,829}{13,59 \cdot 10^{-3}T^2 - 17,96T - 17\,573} \quad (a)$$

В то же время в соответствии с решением примера 4

$$\frac{x(3-2x)^2}{4(1-x)^3} = \frac{K_a}{K_p} 1000^2 \quad (б)$$

Задаваясь различными значениями  $T$ , из уравнений (а) и (б) вычисляем  $x$  (для расчета  $K_a$  пользуемся уравнением  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ , приведенным в условии указанного примера;  $K_p$  определяем на основании рис. 40, с. 169). Пересчитывая  $x$  на равновесное содержание  $\text{CH}_3\text{OH}$  в %, получим:

$T, \text{K}$	600	625	650	675	700
$[\text{CH}_3\text{OH}], \%$					
по уравнению (а)	2,47	3,33	4,22	5,17	6,10
по уравнению (б)	15,49	9,01	5,20	2,53	1,39

Эти данные наносим на график (см. рис. 183); пересечение построенных кривых дает искомый результат: 4,5%  $\text{CH}_3\text{OH}$  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, с. 468).

Аналогичный расчет может быть произведен для других условий. На рис. 183 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. 42, с. 173). Изменение выхода метанола и температуры в зоне реакции обусловлено различным изменением  $H_i$  с  $P$ . При температурах, далеких от критических, влиянием давления можно пренебречь.

Если необходимо произвести расчет для условий заданного теплообмена, то в (а) нужно учесть потери теплоты, тогда при неизменном положении кривых  $x_{(a)} = \varphi(T)$  линии  $x_{(a)} = \varphi(T)$  поднимаются; следовательно, температура в реакционной зоне уменьшается, а степень превращения увеличивается.

## 2. Давление

Характер влияния давления на равновесный выход в соответствии с (XIV, 13) определяется знаком разности числа молей газообразных реагентов  $\Delta n$  и зависимостью  $K_p$  от давления.



Если абсолютное значение  $\Delta n$  велико, то решающее значение имеет первый фактор; при  $\Delta n > 0$  увеличение давления сказывается на выходе неблагоприятно, при  $\Delta n < 0$  — благоприятно. Так, при горении ацетилена в кислороде рекомендуется повышать давление газов, вступающих в реакцию: процесс сопровождается уменьшением объема и сжатие подавляет диссоциацию 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 ее 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  $\Delta n = 0$ , изменение давления смещает равновесие. Но это кажущееся противоречие принципу Лс-Шателье, так как влияние давления определяется знаком изменения объема. При низких давлениях знаки  $\Delta V$  и  $\Delta n$  совпадают, а при высоких давлениях  $\Delta V \neq 0$ , хотя  $\Delta n = 0$  (с этой возможностью приходится считаться и в тех случаях, когда абсолютная величина  $\Delta n$  невелика). Например, если для реакции  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$  при  $T = 900$

$$(K_p)_{P=1} = \frac{\gamma_{\text{CO}}\gamma_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{CO}_2}\gamma_{\text{H}_2}} = \frac{1 \cdot 1}{1 \cdot 1} = 1$$

то

$$(K_p)_{P=500} = \frac{1,26 \cdot 0,76}{1,15 \cdot 1,12} = 0,74$$

т. е. равновесие реакции смещается в сторону образования  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$  [смещение 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  $K_p \neq 1$ . 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  $f_{\text{CO}}$  и  $f_{\text{H}_2}$  (рис. 182). Таким образом, увеличение выхода  $\text{CH}_3\text{OH}$  с ростом давления здесь обусловлено обоими факторами.

Аналогичное явление происходит при синтезе аммиака, когда повышение выходов при высоких давлениях с уменьшением количества реагирующих веществ обусловлено большим уменьшением  $f_{\text{NH}_3}$ , по сравнению с уменьшением  $f_{\text{N}_2}$  и  $f_{\text{H}_2}$ . Этим обусловлено увеличение  $K_p$  с  $P$ ; отношение  $P_i/P$  для  $\text{NH}_3$  увеличивается в большей степени, чем для  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$ , т. е. содержание  $\text{NH}_3$  в равновесной смеси возрастает быстрее, чем это вытекает из (XIV, 7); получаемый по этому уравнению преуменьшенный выход  $\text{NH}_3$  объясняется.

по-видимому, 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  $\gamma_i$  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 с  $\Delta n \neq 0$ , 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 переход к истинному значению будет отвечать изменению давления с 1 до 2 атм.

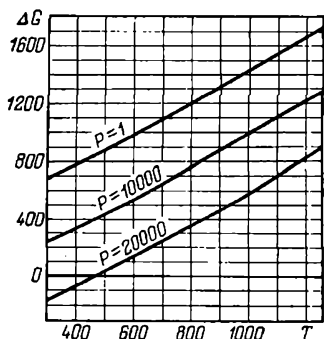


Рис. 184. Зависимость изменения изобарного потенциала реакции  $C(\text{графит}) = C(\text{алмаз})$  от температуры и давления. (См. пример 14.)

**Пример 14.** Определить возможность получения алмаза из графита, если

$$V_C^{\text{граф}} = 5,30322 + 31,453 \cdot 10^{-6}T + 2,00190 \cdot 10^{-8}T^2 - 16,15 \cdot 10^{-6}P$$

$$V_C^{\text{алм}} = 3,41812 - 6,2146 \cdot 10^{-6}T + 2,32517 \cdot 10^{-8}T^2 + 14,958 \cdot 10^{-12}T^3 - 0,55 \cdot 10^{-6}P$$

Принять, что для реакции  $C_{(\text{граф})} = C_{(\text{алм})}$

$$\Delta G^\circ = 541,77 + 1,17622T \lg T - 2,21 \cdot 10^{-3}T^2 + (6700/T) - 2,43723T$$

Расчет произвести для  $T = 298 \div 1400$  К и  $P = 1 \div 20\,000$  атм.

*Решение.* Из последнего уравнения следует, что рост  $T$  не благоприятствует получению алмаза ( $\Delta S < 0$ ). Осуществление этого процесса возможно лишь при высоком давлении, так как, с одной стороны,  $(\partial \Delta G / \partial P)_T = \Delta V$ , а с другой, здесь  $\Delta V < 0$ . В то же время, ввиду того что абсолютное значение  $\Delta V$  крайне мало, для перемены знака  $\Delta G$  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

$$(\partial \Delta G / \partial P)_T = \Delta V / 41,293 =$$

$$= -0,045660 - 0,91236 \cdot 10^{-6}T + 0,007830 \cdot 10^{-8}T^2 + 0,3623 \cdot 10^{-12}T^3 + 0,38 \cdot 10^{-6}P$$

Интегрируя, получаем

$$\Delta G_{P,T} = \Delta G_{P=1,T} - (0,045660 + 0,91236 \cdot 10^{-6}T - 0,007830 \cdot 10^{-8}T^2 -$$

$$- 0,3623 \cdot 10^{-12}T^3)(P - 1) + 0,19 \cdot 10^{-6}(P^2 - 1)$$

или, в сочетании с уравнением  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$

$$\Delta G = 541,82 + 6700/T + 1,17622T \lg T - 2,43723T - 2,21 \cdot 10^{-3}T^2 - \\ - (0,045550 + 0,91236 \cdot 10^{-6} \cdot T - 0,7830 \cdot 10^{-10}T^2 - \\ - 0,3623 \cdot 10^{-12}T^3) P + 0,19 \cdot 10^{-6} P^2$$

С помощью этого уравнения вычисляем значения  $\Delta G = \varphi(P, T)$ . Результаты расчета нанесены на рис. 184. Учитывая ошибки  $\Delta G^\circ$  и значительность погрешности экстраполяции уравнения  $\Delta G = \varphi(T, P)$  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. Промышленный синтез алмаза при высоких давлениях в настоящее время успешно осуществлен.

### 3. Присутствие инертного газа

Рассмотрим влияние инертного газа при  $P = \text{const}$ . Эффект разбавления подобен эффекту уменьшения общего давления, что видно из уравнения (XIV, 13). 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 в этой смеси инертных газов (Ar,  $\text{CH}_4$  и др.) влечет за собой снижение выхода аммиака, поэтому в промышленных установках 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 степень протекания реакции.

**Пример 15.** Как изменится выход  $\text{NH}_3$  в реакции  $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 = \text{NH}_3$ , если при  $t = 475$  и  $P = 300$   $K_a = 0,00504$  и  $K_v = 0,76$ ; исходная смесь содержит 18%  $\text{N}_2$ , 72%  $\text{H}_2$  и 10% инертных газов; при работе со стехиометрической смесью получается 31%  $\text{NH}_3$ .

*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  $[0,20 : (1 - 0,20)] \cdot 100 = 25\%$   $\text{NH}_3$ . Следовательно, выход аммиака снижается почти на 20%.

### 4. Соотношение между реагентами

Для получения максимального выхода продуктов реакции нужна стехиометрическая смесь исходных веществ\*. Для до-

\* Это легко показать, исследовав на максимум уравнение (XIV,13) относительно выхода продукта реакции. См., например, [A10].

стижения максимальной степени протекания (превращения) необходим избыток исходных веществ. Поэтому если расход одного из них по технологическим или экономическим соображениям ограничен, то возрастание исходной концентрации других реагентов увеличивает число молей образующихся продуктов и тем самым степень протекания реакции. При этом следует учитывать легкость удаления из полученной смеси непрореагировавшего избытка реагентов.

Увеличения степени превращения можно так же добиться, если выводить из реакционной зоны продукты реакции, связывая их в малодиссоциируемые, труднорастворимые 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  $\text{CO}_2$ , то  $P_{\text{CO}}$  также уменьшится и смесь обогатится водородом.

Наличие продуктов реакции в исходной смеси приводит к уменьшению степени превращения веществ.

**Пример 16.** Какое количество  $\text{CO}_2$  надо прибавить к водяному газу, чтобы воспрепятствовать выделению углерода, не изменяя температурного режима водородного генератора (см. пример 8, с. 471).

**Решение.** Обозначая через  $x$  число молей  $\text{CO}_2$ , прибавляемых к 1 моль водяного газа, в соответствии с (XIV, 7) и рис. 160 (с. 393) 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 вследствие этого уменьшается дополнительный расход  $\text{CO}_2$  (при  $t = 650$   $x \geq 0,414$ ; наоборот, при  $t = 500$   $x \geq 2,00$ ), требуемый избыток  $\text{CO}_2$  очень велик. Поэтому целесообразнее повышать температуру, тем более что это благоприятствует трем из четырех основных реакций, протекающих при получении водорода железопаровым способом: взаимодействие СО с  $\text{FeO}$ ,  $\text{H}_2$  с  $\text{FeO}$  и  $\text{H}_2$  с  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (см. рис. 160).

Вместо избытка  $\text{CO}_2$  можно было бы вводить избыток  $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$  или же применять для восстановления частично сгоревший водяной газ, так как этим путем также удастся уменьшить отношение  $[\text{CO}] : [\text{CO}_2]$ .

## 5. Изменение величины поверхности

Изменение степени дисперсности и компактности фаз, как показал В. А. Киреев (1951 г.), 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 энергии Гиббса  $dG_{\text{пов}} = \sum d(\sigma_i w_i)$ , и равновесие будет отвечать условию  $dG + dG_{\text{пов}} = 0$  (где  $dG$  — изменение энергии Гиббса без учета рассматриваемого фактора).

Так как поверхностное натяжение можно считать в ходе реакции постоянным (возможность его изменения при изменении размеров частиц исключаем), изменение энергии Гиббса, вызванное изменением величины всех поверхностей раздела, будет равно

$$\Delta G_{\text{пов}} = \sum \sigma_i \Delta w_i = \Delta H_{\text{пов}} - T \Delta S_{\text{пов}} = RT \ln (K_a/K'_a) \quad (\text{XIV, 14})$$

где  $\Delta H_{\text{пов}}$  и  $\Delta S_{\text{пов}}$  — изменения энтальпии и энтропии единицы поверхности, отнесенные к одному молю данной фазы (они могут быть найдены посредством калориметрических определений);  $K'_a$  — значение константы равновесия с учетом влияния поверхностной энергии.

Например, для реакции  $\text{MeCO}_3 = \text{MeO} + \text{CO}_2$ , протекающей в высокодисперсной системе

$$\Delta G_{\text{пов}} = RT \ln (P_{\text{CO}_2}/P'_{\text{CO}_2})$$

причем если измельчению подвергнуть карбонат, то давление диссоциации увеличится (так как  $d\omega_{\text{MeCO}_3} < 0$  и  $dG_{\text{пов}} > 0$ ); если же в дисперсном состоянии будет находиться  $\text{MeO}$ , то  $P'_{\text{CO}_2}$  будет меньше  $P_{\text{CO}_2}$ .

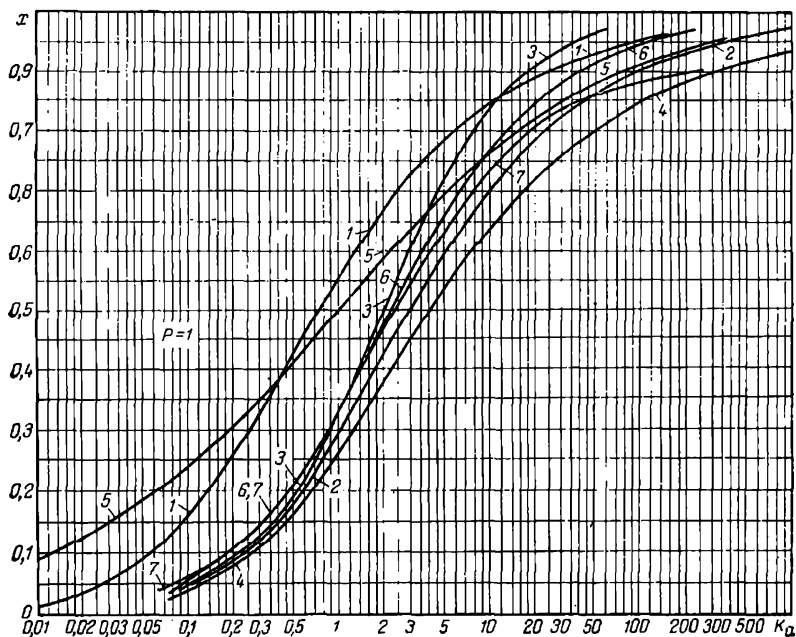


Рис. 185. Связь между выходом и константой равновесия для различных типов реакций.

О величине подобных эффектов можно судить по следующим данным. При переходе из кристаллического состояния в стеклообразное энергия Гиббса возрастает: для  $\text{SiO}_2$  — на 2700, для  $\text{V}_2\text{O}_5$  — на 2600 кал/моль. Переход графита в аморфный углерод с плотностью  $1,86 \text{ г/см}^3$  сопровождается поглощением 3640 кал/г-атом. Эти значения в соответствии с (XIV, 14) отвечают увеличению константы равновесия в десятки раз.

Величины  $\Delta G_{\text{пов}}$  могут достигать значений, превышающих изменение энергии Гиббса при переходе из одной кристаллической модификации в другую.

В точных расчетах необходимо учитывать и различие между  $G$  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 раз-

личные формы минералов отличаются по свойствам: так, мел имеет менее компактную структуру, чем мрамор, последний, в свою очередь, в зависимости от плотности обладает различными свойствами (например, если бы 1 моль мрамора, плотность которого равна 2,714 г/см<sup>3</sup>, перешел в мрамор с плотностью 2,884 г/см<sup>3</sup>, то выделилось бы 141 кал теплоты); переход аморфного углерода с плотностью 2,07 г/см<sup>3</sup> в аморфный углерод с плотностью 1,86 г/см<sup>3</sup> сопровождается поглощением 1170 кал.

Наконец, необходимо принимать во внимание и условия возникновения кристаллов (данного размера); чем больше искажается решетка в процессе формирования кристаллов, тем выше давление диссоциации.

## 6. Тип реакции

При одинаковых значениях  $\Delta G_T^\circ$  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  $\Delta n$ , тем больше будет количество полученного вещества.

На рис. 185 показана связь между выходом и  $K_P$  для следующих типов газовых реакций при стехиометрическом соотношении реагентов и  $P = 1$

$$1. 2B = R \dots \dots \dots K_P = \frac{x(2-x)}{P(2-2x)^2}$$

$$2. B + C = R \dots \dots \dots K_P = \frac{x(2-x)}{P(1-x)^2}$$

$$3. \frac{1}{2}B + \frac{1}{2}C = R \dots \dots \dots K_P = \frac{x}{0,5 - 0,5x}$$

$$4. B + 2C = R \dots \dots \dots K_P = \frac{x(3-2x)^2}{P^2(1-x)(2-2x)^2}$$

$$5. B + C = R + S \dots \dots \dots K_P = \frac{x^2}{(1-x^2)}$$

$$6. B + \frac{1}{2}C = R \dots \dots \dots K_P = \frac{\{x \sqrt{P(1,5-1,5x)}\}}{(1-x)\sqrt{0,5-0,5x}}$$

$$7. \frac{1}{2}B + \frac{3}{2}C = R \dots \dots \dots K_P = \frac{x(2-x)}{P(1,5-1,5x)^{1,5}\sqrt{0,5-0,5x}}$$

Из рис. 185 видно, что нельзя судить о равновесном выходе только по величине  $\Delta G^\circ$  или  $K_P$ . Здесь следует напомнить, что изменение давления по-разному влияет на выход, а при одинаковом знаке  $\Delta n$  (+ или -) в различной степени смещает равновесие.

## § 4. РАВНОВЕСИЕ В СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

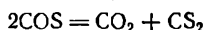
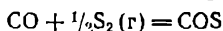
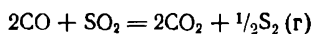
При расчете равновесных концентраций всегда следует принимать во внимание возможность побочных реакций, которые могут вызвать смещение равновесия. При этом могут возникать дополнительные осложнения. Так, если в синтезе  $NH_3$  или  $SO_3$  температура влияет только на одну реакцию, то в синтезе  $CH_3OH$  она влияет и на побочные реакции, интенсивность которых меняется с изменением температуры.

Решать вопрос о техническом осуществлении данного процесса можно только, учитывая побочные реакции (см. также с. 460 и 494 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. В противном случае не было бы равновесия. 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 числа разнородных атомов, из которых образованы реагенты. Поэтому число уравнений, подлежащих решению, уменьшается.

Расчет можно упростить, сделав ряд допущений. Например, можно пренебречь всеми реакциями, для которых  $K_a$  или очень велики, или очень малы; в первом случае исключаемые реакции идут практически до конца, а во втором — они почти не идут. Так, при восстановлении двуокиси серы воздушно-генераторным газом возможны следующие процессы:



Однако в интервале 350—1000 °С 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, значение константы равновесия не может отвечать равновесному выходу конечных продуктов, так как она является соответствующим произведением 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  $(K_a)_2$ , 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, большое значение константы равновесия суммарной реакции не всегда отвечает значительному выходу интересую-

шего нас продукта. Поэтому уравнение констант равновесия суммарной реакции только тогда полезно для расчета состава равновесной смеси, когда промежуточных продуктов 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 скорость, так как с помощью избирательных катализаторов часто удается добиться такого соотношения между скоростями возможных реакций, которое обеспечивает желательный эффект. В этом случае рассчитывают не 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  $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{CO}_2 = \text{CO} + \text{NO}$ . 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 3%. Объяснить расхождение результатов и подтвердить расчетом экспериментальные данные.

**Решение.** Независимо от результатов проверки нельзя пренебрегать побочными реакциями: при столь высоких температурах наряду с процессом фиксации азота двуокисью углерода должна происходить диссоциация  $\text{NO}$  и  $\text{CO}_2$  (заторможенность равновесия при таких высоких температурах исключается). Поэтому необходимо рассмотреть одновременно три реакции:



Исходя из стехиометрической смеси  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2$  и считая в момент равновесия  $n_{\text{CO}} = x$ ,  $n_{\text{NO}} = y$ ,  $n_{\text{O}_2} = z$ , получим равновесное содержание прочих компонентов:  $n_{\text{CO}_2} = 1 - x$  и  $n_{\text{N}_2} = 0,5 - 0,5y$ , а общее число молей  $\sum n_i = 1,5 + 0,5y + z$ . Тогда при  $P = 1$  в соответствии с (XIV. 7)

$$(K_P)_1 = \frac{P_{\text{NO}} P_{\text{CO}}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} P_{\text{CO}_2}} = \frac{xy}{(0,5 - 0,5y)^{1/2} (1 - x)} \left( \frac{1}{1,5 + 0,5y + z} \right)^{1/2} \quad (a)$$

$$(K_P)_2 = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{xz^{1/2}}{1 - x} \left( \frac{1}{1,5 + 0,5y + z} \right)^{1/2} \quad (b)$$

$$(K_P)_3 = \frac{P_{\text{N}_2}^{1/2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{NO}}} = \frac{(0,5 - 0,5y)^{1/2} z^{1/2}}{y} \quad (в)$$

Из трех реакций независимы только две (5 видов молекул образовано из трех атомов); поэтому, например,  $(K_P)_1 = (K_P)_2 / (K_P)_3$ . Значит, необходимо еще одно уравнение; найдем его, составив материальный баланс по кислороду:

$$1 \text{ (в 1 моль } \text{CO}_2) = 0,5x \text{ (в } x \text{ моль } \text{CO}) + 0,5y \text{ (в } y \text{ моль } \text{NO}) + z \text{ (в } z \text{ моль } \text{O}_2) + (1 - x) \text{ [в } (1 - x) \text{ моль } \text{CO}_2]$$

откуда  $z = 0,5x - 0,5y$ .



Исключая из (б) и (в) величину  $z$ , получаем

$$(K_P)_2 = \frac{x(0,5x - 0,5y)^{1/2}}{(1,5 + 0,5x)^{1/2}(1 - x)} \quad (б')$$

$$(K_P)_3 = \frac{(0,5 - 0,5y)^{1/2}(0,5x - 0,5y)^{1/2}}{y} \quad (в')$$

Значения  $(K_P)_2$  и  $(K_P)_3$  находим по уравнениям  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  для рассматриваемых реакций. Для отыскания  $x$  и  $y$  и, тем самым, нахождения равновесного состава задаемся вероятным значением  $y$  (или  $x$ ). Подставляя его в (б'), вычисляем  $x$ ; затем  $x$  и  $y$  подставляем в (в'); получается величина, которая будет в той или иной степени отличаться от  $(K_P)_3$ , найденной по уравнению  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ . 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 значению  $(K_P)_3$  при данной температуре (рис. 186). Этот метод особенно удобен, когда необходимо определить равновесный состав для ряда температур. Можно было бы и нанести значения  $x$ , найденные из (б') и (в'), против принятых значений  $y$ . Пересечение полученных таким образом кривых также дало бы искомый результат.

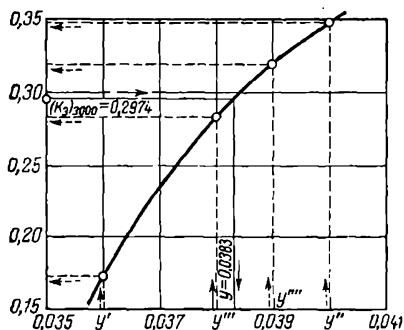


Рис. 186. Вычисление состава равновесной смеси методом последовательных приближений ( $y'$ ,  $y''$  и т. д. — предполагаемое число молей NO в момент равновесия).

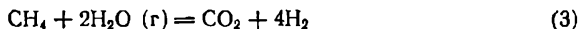
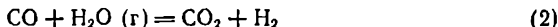
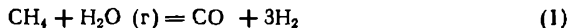
(См. пример 17.)

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  $T = 3000 \div 3500$  выход NO равен  $1,38 \div 3,05\%$ . Расчет без учета диссоциации дает соответственно 7,6 и 18,0%.

**Пример 18.** Рассчитать конверсию метана с водяным паром, если 1)  $[\text{CH}_4]$ :

1)  $[\text{H}_2\text{O}] = 1 : 2$  и 2)  $[\text{CH}_4] : [\text{H}_2\text{O}] = 1 : 4$ . Расчет произвести в интервале  $500 - 1200^\circ\text{C}$  ( $P = 1$ ).

**Решение.** При конверсии  $\text{CH}_4$  с  $\text{H}_2\text{O}$  в реакционной смеси будут присутствовать  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , так как одновременно протекают реакции



Из этих реакций независимыми будут только две, в качестве которых выбираем (1) и (2). (Реакции  $2\text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2 = \text{CO} + 1/2\text{O}_2$  можно не рассматривать, так как для них константы равновесия становятся значительными лишь при очень высоких температурах.)

Обозначая через  $n_{\text{CH}_4}$ ,  $n_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $n_{\text{CO}}$  и т. д. число молей реагентов до начала реакции, через  $x$  — число молей  $\text{CH}_4$ , прореагировавших по (1), и через  $y$  — число молей  $\text{CO}$ , прореагировавших по (2), получим

$$(K_P)_1 = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(n_{\text{CO}} + x - y)(n_{\text{H}_2} + 3x + y)^3}{(n_{\text{CH}_4} - x)(n_{\text{H}_2\text{O}} - x - y)} \left( \frac{1}{\sum n_i + 2x - y} \right)^2 \quad (а)$$

$$(K_P)_2 = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(n_{\text{CO}_2} + y)(n_{\text{H}_2} + 3x + y)}{(n_{\text{CO}} + x - y)(n_{\text{H}_2\text{O}} - x - y)} \quad (б)$$

Результаты расчета (конверсии чистого метана), произведенного по (а) и (б), приведены на рис. 187 (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.

2. Избыток водяного пара благоприятствует конверсии и в то же время вызывает увеличение содержания двуокси углерода.

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 (1). Наоборот, при высоких температурах ( $t > 1000$ ) и при небольшом избытке пара реакция протекает в основном по (1).

4. Полная конверсия может быть осуществлена лишь при очень большом избытке пара, так как, хотя при высоких температурах метан и разлагается почти

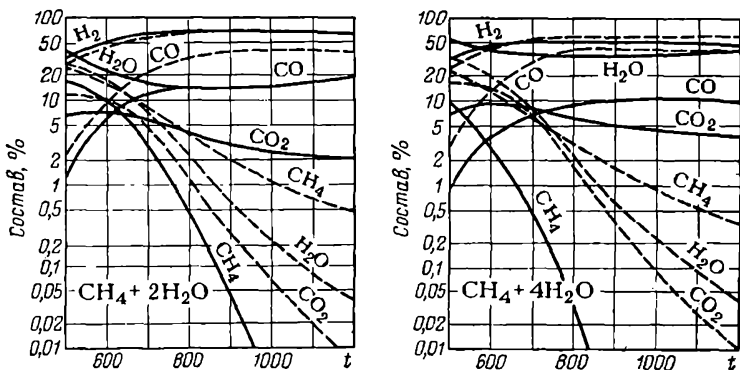


Рис. 187. Влияние температуры на равновесный состав газовой смеси при конверсии метана водяным паром.

Пунктирные линии — конверсия в присутствии углерода. (См. пример 18.)

нацело, 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  $\text{CH}_4$  до  $\text{CO}$ , а затем — при более низкой температуре ( $\sim 500^\circ\text{C}$ ) —  $\text{CO}$  до  $\text{CO}_2$ .

Предположим, что образующуюся на первой стадии  $\text{CO}$  можно проконвертировать во второй на 90%. Тогда содержание метана, не прореагировавшего на первой стадии и оставшегося после конденсации водяного пара, удаления  $\text{CO}_2$  и остатков  $\text{CO}$ , определится выражением

$$\left[ n'_{\text{CH}_4} / (n''_{\text{CH}_4} + n'_{\text{H}_2} + 0,9n'_{\text{CO}}) \right] \cdot 100\%$$

\* При построении этих и последующих рисунков был использован материал исследований 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), результаты принципиально не изменились.

Результаты подсчетов по этому уравнению приведены на рис. 188 (сплошные линии); они показывают, что высокотемпературную конверсию в производственных условиях надо вести при 800—1000 °С.

До сих пор предполагалось, что процесс конверсии протекает гомогенно. Посмотрим, может ли он протекать гетерогенно (с выделением углерода), т. е. по следующим реакциям:

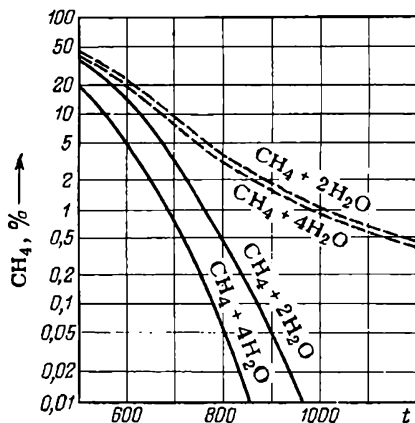
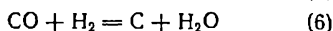
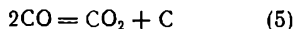
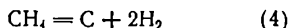


Рис. 188. Влияние температуры и избытка водяного пара на количество непрореагировавшего метана, остающегося в равновесной смеси после конденсации водяного пара и удаления  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Пунктирные линии — конверсия в присутствии углерода. (См. пример 18.)

может быть различной в зависимости от  $T$ ,  $P_{\text{H}_2}$  и  $P_{\text{CH}_4}$ . Подставляя в (в) значения  $\Delta G_4^\circ$  и соответствующие значения  $P_{\text{CH}_4}$  и  $P_{\text{H}_2}$ , вычисляем  $\Delta G_4$ . Расчет можно произвести следующим образом. При заданной степени разложения  $\text{CH}_4$  определяем  $P_{\text{CH}_4}$  и  $P_{\text{H}_2}$ . Если обозначить количество  $\text{CO}_2$ , 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

$$z = -[(K_P)_2 n_{\text{H}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}}] + \frac{\sqrt{[(K_P)_2 n_{\text{H}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}}]^2 - 4\{(K_P)_2 - 1\}n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}}{2[(K_P)_2 - 1]}$$

Подставляя в последнее уравнение значения  $(K_P)_2$  и молярные доли  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  (соответствующие заданной степени разложения  $\text{CH}_4$ ), найдем количество образовавшейся  $\text{CO}_2$ , а следовательно, и  $\text{H}_2$  [по реакции (2)]. После этого определяем значения  $P_{\text{H}_2}$  и  $P_{\text{CH}_4}$  (общее давление принимается по-прежнему равным 1 атм).

Результаты расчета приведены на рис. 189. Они показывают, что с уменьшением содержания пара и с понижением температуры уменьшается вероятность

Если возможна одна из этих реакций, то должны протекать и остальные, так как уравнениями (4), (5) и (6) вводится только один новый компонент — углерод. Поэтому для определения состава равновесной смеси в новых условиях необходимы все три уравнения. В качестве нового уравнения в дополнение к (1) и (2) выбираем (4). Для этой реакции уравнение (XIII, 3) примет вид:

$$\Delta G_4 = 4,576T \lg \frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4}} - 4,576T \lg (K_P)_4 \quad (в)$$

Вопрос о возможности крекинга метана и, следовательно, о протекании реакций (5) и (6) сводится к вопросу о знаке  $\Delta G_4$ . Эта величина при  $P = \text{const}$

\* Точные значения  $\Delta G_4^\circ$  можно заимствовать из условия примера 4, гл. XIII (с. 394).

выделения углерода. Выделение углерода становится невозможным еще до установления равновесия реакций (5) и (6). Действительно, из рис. 189 видно, что, например, при 600 °С углерод не может выделяться после того, как метан прореагирует на 55%, равновесная же степень превращения  $\text{CH}_4$  при этой температуре (см. рис. 187) составляет  $(33,3 - 10) : 33,3 = 70\%$ ; при 800 °С имеем соответственно 90% и  $(33,3 - 0,4) : 33,3 = 99\%$  и т. д. Поэтому при всех температурах и избытке пара  $\Delta G > 0$ , 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 (в) отрицателен и может быть по абсолютной величине больше второго, вследствие чего  $\Delta G < 0$ .

Практическая полнота реакции зависит от скорости протекающих процессов. Опыты показали, что разложение  $\text{CH}_4$  сильно замедляется по мере образования  $\text{H}_2$  и достигнуть равновесия в отсутствие катализатора практически невозможно. Устанавливающееся в опытах ложное равновесие значительно отличается от истинного.

Хотя повышение температуры увеличивает вероятность и скорость реакции выделения углерода, оно одновременно ускоряет реакцию взаимодействия  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , вследствие чего понижается концентрация  $\text{CH}_4$ , и уменьшается вероятность, а вместе с тем и скорость выделения углерода.

На рис. 190 ориентировочно указана область выделения углерода (при нагревании  $\text{CH}_4$  с  $\text{H}_2\text{O}$  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. 187 и 188 (пунктирные кривые), показывают, что наличие углерода значительно уменьшает степень конверсии. Так, при  $t = 800$  и при  $[\text{CH}_4] : [\text{H}_2\text{O}] = 1 : 2$  равновесное содержание  $\text{CH}_4$  в присутствии С и без него соответственно составляет 3,5 и 0,4%,

при 900 °С — 2,0 и 0,04%. Из этих цифр видно также, что хотя повышение температуры и в данном случае увеличивает степень 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  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и увеличение содер-

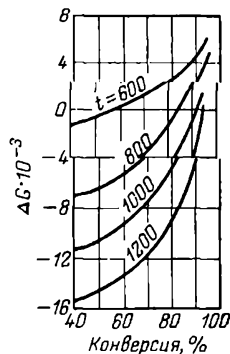


Рис. 189. Изменение вероятности выделения углерода при конверсии метана водяным паром. (См. пример 18.)

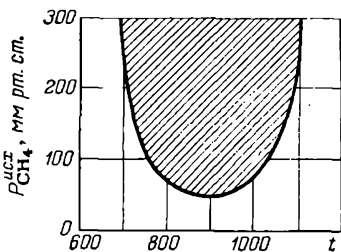


Рис. 190. Влияние температуры и содержания метана в исходной смеси на выделение углерода. Зона выделения углерода заштрихована. (См. пример 18.)

жания  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$ . В присутствии кокса также рекомендуется вести конверсию в две стадии. Проведя расчеты, подобные указанному на с. 489, и построив аналогичный график (см. рис. 188, пунктирные линии), найдем, что даже при высокой температуре (1000 °C и выше) в равновесной смеси содержится до 1%  $\text{CH}_4$ . Снижение содержания  $\text{CH}_4$  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), 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 энергетическом отношении высокотемпературный вариант конверсии ( $t = 900$ ) выгоднее низкотемпературного ( $t = 700$ ). Так, расчет применительно к природному газу (90%  $\text{CH}_4$ , 5%  $\text{CO}_2$  и 5%  $\text{H}_2$ ) показывает, что расход теплоты при низкотемпературной конверсии на 30% больше расхода теплоты при высокотемпературной.

## § 5. ИСТОЧНИКИ ОШИБОК ПРИ РАСЧЕТЕ РАВНОВЕСИЯ

### 1. 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, 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 весьма малая 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.

Неточность значений  $\Delta H$  служит, как правило, источником гораздо больших ошибок, чем погрешность значений  $S$ , даже если энтропии оценены расчетным путем.

К большим ошибкам приводят неточные значения  $\Delta H_{\text{сгор}}$ , особенно в реакциях изомеризации (см. гл. III, разд. 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  $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}(г)$  достигали очень большой величины. Расчет показывает, что достаточно принять  $\Delta H_{\text{сгор}}$  этилена только на 1% больше самого достоверного значения этой величины, чтобы  $(K_a)_{600}$  для реакции  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}(г) = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(г)$  изменилась в 17 раз, а  $(K_a)_{300}$  в 300 раз.

Источником ошибок является также неточность в величинах  $\Delta C_p$ . При низкотемпературных процессах неточность в  $C_p$  и  $\Delta C_p$  не приводит к большим погрешностям в  $\Delta G^\circ$ , но при высоких температурах (например, при расчете металлургических процессов, и особенно процессов горения) могут получиться мало надежные результаты.

Надежность результатов косвенного расчета  $K_a$  или  $\Delta G^\circ$  (см. с. 408) 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 э. д. с., так как незначительная ошибка может привести к погрешности в  $\Delta H^\circ$  превышающей возможную ошибку большинства калориметрических данных [см. уравнение (XIII, 2)].

## 2. Ошибки, связанные с обработкой экспериментальных данных

Ошибки могут возникнуть в результате применения уравнения, которое в условиях опыта не точно, например (XIV, 8) для реальных растворов или (XIV, 7) для газовых реакций при высоких давлениях. Ошибочность расчета газового равновесия при высоком давлении по (XIV, 7) может отразиться, например, и на графике  $\lg K_p = \varphi(T^{-1})$ , на котором даже в сравнительно небольшом температурном интервале вопреки постоянству  $\Delta H^\circ$  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  $\Delta H^\circ$  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. 160 осуществляется путем экстраполяции, то надежны лишь величины  $K_a$ , расположенные в непосредственной близости от экспериментальных значений. Это объясняется и возможным искривлением линий  $\lg K = \varphi(T^{-1})$  вследствие изменения  $\Delta H^\circ$  с  $T$ , и тем, что может наблюдаться излом прямой, так как в некотором сравнительно узком температурном интервале одна реакция может смениться другой, в соответствии с чем изменится и  $\Delta H^\circ$ . 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  $\Delta H^\circ$  от  $T$  дает точное выражение  $K_a = \varphi(T)$ , 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  $\Delta H^\circ$ .

Уменьшение интервала температур позволяет пренебречь зависимостью  $\Delta H^\circ$  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  $20^\circ$ . Максимально допустимый интервал в каждом отдельном случае зависит от того, как сильно изменяется  $\Delta H^\circ$  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» действие, 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  $\Sigma$ -функции, изложенным на с. 397 [уравнение (XIII, 22)].

Что касается константы  $\Delta H^\circ$ , то, если возможно, ее следует вычислять по равновесным данным. Из-за отсутствия необходимых величин нередко приходится считать, что  $\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{298} =$

$= \Delta H^\circ_0 (\Delta C_p = 0)$ , т. е. пользоваться (XIII, 11, 12, 15), однако для растворов, где  $\Delta H^\circ$  связана с парциальной мольной теплотой растворения и разбавления (большая часть неизвестной),  $\Delta C_p$  может значительно отличаться от нуля. К большим ошибкам может привести также использование различных уравнений  $C_p = \varphi(T)$  в уравнениях  $\Delta H^\circ = \varphi(T)$  и  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  при совместном их применении.

Хотя неодинаковая точность различных величин, входящих в расчетные уравнения, является неустранимой, можно считать, что уравнение  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  будет достаточно надежным в следующих случаях: 1) если оно получено на основании достоверных экспериментальных значений  $K_a$  и  $\Delta H$ ; 2) константа  $\Delta H^\circ_0$  имеет большие значения; 3)  $\Delta G^\circ$  имеет тот же знак, что и константа интегрирования  $I$ , и 4)  $\Delta G_p$  при реакции минимально.

Для оценки ошибки  $\Delta G^\circ$ , обусловленной неточностью константы равновесия, можно воспользоваться рис. 191. Из него видно, что даже при небольшой точности  $K_a$  ошибка  $\Delta G^\circ$  во многих случаях лежит в пределах погрешности тепловых эффектов (примерно равной  $\pm 0,5 - 1$  ккал). Так, ошибка  $K_a$  даже в 100% дает при  $T = 400$  ошибку  $\Delta G^\circ$  всего в 560 кал.

## § 6. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ПРАКТИЧЕСКАЯ СТЕПЕНИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ

Весь изложенный материал относился к равновесным системам. Поэтому везде речь шла о максимально возможной степени превращения. Однако в практических условиях реакции редко доходят до равновесия и степень их протекания зависит от многих

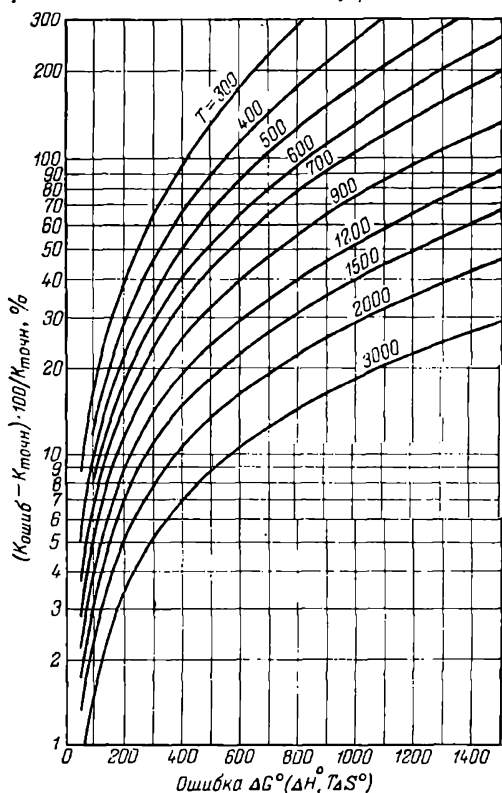


Рис. 191. Связь между погрешностью в величинах константы равновесия и  $\Delta G^\circ$  ( $\Delta H^\circ$ ,  $T \Delta S^\circ$ ).

ловых эффектов (примерно равной  $\pm 0,5 - 1$  ккал). Так, ошибка  $K_a$  даже в 100% дает при  $T = 400$  ошибку  $\Delta G^\circ$  всего в 560 кал.

факторов, 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 расчетными значениями констант равновесия для объяснения значений выходов в сложных процессах, не считаясь с тем, что больший или меньший выход тех или иных продуктов может быть обусловлен не только значениями  $K_a$ , 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.

Поскольку практическая степень протекания реакции зависит от длительности процесса, все факторы, увеличивающие скорость реакции, вместе с этим увеличивают и степень превращения за любой промежуток времени, недостаточный для установления равновесия. Общими факторами, влияющими и на кинетику, и на статику процессов, являются температура, давление и концентрация реагентов. Так, если при повышении температуры величина  $K_a$  уменьшается, а скорость реакции возрастает, то без расчета скоростей нельзя предсказать суммарное действие изменения температуры на практическую степень протекания 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 его активности). Кстати говоря, взаимодействию катализатора с реагентами должно отвечать менее отрицательное значение  $\Delta G$ , чем в катализируемом процессе.

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.



# ОСНОВЫ КВАНТОВОСТАТИСТИЧЕСКОГО РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ И ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ПО СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ ДАННЫМ

## § 1. ВВЕДЕНИЕ

Статистическая термодинамика, возникшая на основе кинетической теории вещества, позволяющая непосредственно из свойств молекул, полученных 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 результаты подчас более точны, чем полученные другими методами, в частности расчетом по третьему закону термодинамики.

Уравнения статистической термодинамики применимы к идеальным газам, т. е. к условиям, когда  $P \rightarrow 0$ ; чтобы отметить это, все величины будем отмечать индексом  $^{\circ}$ . При использовании этих уравнений для высоких давлений необходимы соответствующие поправки [например, для теплоемкости — по уравнению (VI, 56), для энтальпии — по (VI, 57), для энтропии — по (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), (IV, 20), (II, 10) и (VI, 7) имеем:

$$C_V = (\partial U / \partial T)_V$$

$$S = \int (\partial U / \partial T)_V d \ln T$$

$$H = U + RT$$

Но для определения термодинамических свойств вещества помимо энергетических уровней молекул, известных из спектроско-

нии, необходимо знать распределение молекул по этим уровням; это дает квантовая механика.

Если два энергетических уровня (терма) характеризуются энергиями  $\epsilon$  и  $\epsilon'$ , то число молекул идеального газа  $n$  и  $n'$ , обладающих этими энергиями, определяется законом распределения Максвелла — Больцмана

$$n' = ne^{-(\epsilon' - \epsilon)/kT} \quad (\text{XV, 1})$$

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  $n_i = n_0 \exp(-\epsilon_i/kT)$ , где  $\epsilon_i$  — избыток энергии по сравнению с нулевой.

Из (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.

Энергия возбуждения разных степеней свободы различна: если для возбуждения поступательных степеней свободы требуется затрата энергии порядка  $10^{-21}$  кал/моль, то для вращательных необходимо  $10^1 - 10^2$  кал/моль, для колебательных —  $10^3 - 10^5$  кал/моль, а для электронных —  $10^8$  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 внутримолекулярной энергии  $\epsilon_i$ , т. е. ее можно рассматривать как мультиплетность («вырождение») данного энергетического уровня, проявляющуюся вследствие каких-либо возмущающих факторов (например, действия соседних молекул). Таким образом, статистический вес является числом возможных квантовых состояний, имеющих одинаковую или почти одинаковую энергию; его можно рассматривать как вероятность  $\omega$  состояния с энергией  $\epsilon_i$ .

Пренебрегая незначительной разностью энергий подуровней, т. е. считая для них члены  $\exp(-\epsilon_i/kT)$  практически совпадающими,

найдем, что число молекул, находящихся в данном энергетическом состоянии, равно  $g_i \exp(-\epsilon_i/kT)$ . Так как число молекул на всех уровнях должно равняться общему числу их, для одного моля получим

$$N_A = \sum n_i g_i = g_0 n_0 + g_1 n_0 \exp(-\epsilon_1/kT) + g_2 n_0 \exp(-\epsilon_2/kT) + \dots + g_3 n_0 \exp(-\epsilon_3/kT) + \dots \quad (\text{XV, 2})$$

где  $N_A$  — число Авогадро

Величина

$$Q = \sum g_i \exp(-\epsilon_i/kT) \quad (\text{XV, 3})$$

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  $Q$  надо знать уровни энергии и статистические веса, которые определяются результатами спектроскопических исследований и структурой молекул. Поэтому прежде всего следует произвести спектроскопические наблюдения, затем принять квантовомеханическую 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 спектра комбинационного рассеяния, так и ИК-спектра), 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. Приближенный метод расчета в 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 квантовомеханическая модель молекулы, в соответствии с которой произведена расшифровка спектра и указаны энергетические уровни.

Для большинства молекул, начиная от  $T \approx 50$  и вплоть до  $\approx 5000$  К, можно принять, что

$$Q = Q_{\text{пост}} Q_{\text{вн}} = Q_{\text{пост}} Q_{\text{вр-кол}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{яд}} \quad (\text{XV, 4})$$

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 моменты инерции молекул) будем считать это влияние незначительным, что обычно приводит к небольшой погрешности. Следовательно, примем, что

$$Q = Q_{\text{пост}} Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{яд}} \quad (\text{XV, 5})$$

Вид уравнений (XV, 4) и (XV, 5) определяется экспоненциальным характером функции  $Q$  [см. уравнение (XV, 3)]: перемножению сумм состояния отвечает сложение энергий. Таким образом, в соответствии с (XV, 5) принимаем аддитивность энергий:

$$\epsilon = \epsilon_{\text{пост}} + \epsilon_{\text{вр}} + \epsilon_{\text{кол}} + \epsilon_{\text{эл}} + \epsilon_{\text{яд}} + \epsilon_0$$

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  $Q$ , вычисления для каждой степени свободы производятся отдельно. 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 ПОСТУПАТЕЛЬНЫМИ СТЕПЕНЯМИ СВОБОДЫ

Разделение энергии на энергию, обусловленную поступательным движением, и энергию, обусловленную внутримолекулярным движением, удобно, во-первых, потому, что изменение энтропии, энергий Гельмгольца и Гиббса идеального газа с изменением давления 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  $U_{\text{пост}}^{\circ}$  равна полному значению  $U^{\circ}$  одноатомного газа, для которого в соответствии с тремя степенями свободы

$$U_{\text{пост}}^{\circ} = \frac{3}{2} RT = 2,981 T \quad (\text{XV, 6})$$

Тогда получим:

по (III, 9)

$$(C_V^{\circ})_{\text{пост}} = \partial U_{\text{пост}}^{\circ} / \partial T = \frac{3}{2} R = 2,981 \quad (\text{XV, 7})$$

по (II, 10)

$$H_{\text{пост}}^{\circ} = U_{\text{пост}}^{\circ} + PV = \frac{3}{2} RT + RT = 4,968 T \quad (\text{XV, 8})$$

по (III, 10)

$$(C_P^{\circ})_{\text{пост}} = \partial H_{\text{пост}}^{\circ} / \partial T = \frac{5}{2} R = 4,968 \quad (\text{XV, 9})$$

Энтропия одноатомного газа, если его молекулы находятся на низшем электронном уровне и спин ядра отсутствует, выражается уравнением

$$S_{\text{пост}} = R \left[ \ln \frac{(2\pi kMT)^{3/2} e^{1/2} V}{h^3 N} \right] \quad (\text{XV, 10})$$

которое было выведено статистическим методом. Из этого уравнения следует, что

$$\begin{aligned} S_{\text{пост}} &= 3/2 R \ln M + 5/2 R \ln T - R \ln P + 5/2 R - 7,282 = \\ &= 6,8635 \lg M + 11,4391 \lg T - 4,5756 \lg P - 2,313 \end{aligned} \quad (\text{XV, 11})$$

откуда

$$S_{\text{пост}}^{\circ} = 6,8635 \lg M + 11,4391 \lg T - 2,313 \quad (\text{XV, 12})$$

Точность уравнений (XV, 10—12) подтверждается сопоставлением экспериментальных и вычисленных значений химических постоянных для инертных газов и паров некоторых металлов (см. табл. 20, с. 418), т. е. тех объектов, свойства которых удовлетворяют условиям вывода (XV, 11).

Связь между энтропией и истинными химическими постоянными может быть показана следующим образом.

Для случая, когда пар является одноатомным идеальным газом, уравнение (XIII, 37) в соответствии с (XV, 9) примет вид:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_0^{\circ}}{RT} + \frac{5}{2} \ln T + \frac{1}{R} \int \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P^{\text{кд}} dT + 2,303j$$

или

$$\ln P = -\frac{\Delta H_0^{\circ}}{RT} + \frac{5}{2} \ln T + \frac{1}{RT} \int_0^T C_P^{\text{кд}} - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{C_P^{\text{кд}} dT}{T} + 2,303j \quad (\text{XV, 13})^*$$

Определив величину  $\Delta H_0^{\circ}$  из уравнения

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_0^{\circ} + \frac{5}{2} RT - \int_0^T C_P^{\text{кд}} dT$$

получающегося в соответствии с (XV, 9), находим

$$\ln P = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{5}{2} + \frac{5}{2} \ln T - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{C_P^{\text{кд}} dT}{T} + 2,303j$$

или

$$\frac{\Delta H^{\circ}}{T} + \int_0^T \frac{C_P^{\text{кд}} dT}{T} = \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P + \frac{5}{2} R + 4,5756j \quad (\text{XV, 14})$$

\* Видоизменение члена  $\frac{1}{R} \int \frac{dT}{T^2} \int C_P^{\text{кд}} dT$  явилось результатом интегрирования по частям; так как  $\int u dv = uv - \int v du$ , то после подстановки  $u = \int C_P^{\text{кд}} dT$  и  $dv = \frac{dT}{T^2}$  получим

$$\int \frac{dT}{T^2} \int C_P^{\text{кд}} dT = -\frac{1}{T} \int C_P^{\text{кд}} dT - \int \left(-\frac{1}{T}\right) C_P^{\text{кд}} dT$$

Во всех уравнениях  $\Delta H^\circ$  — теплота парообразования 1 моль конденсированной фазы. Левая часть (XV, 14) в соответствии с уравнениями (IV, 8) и (XIII, 49) представляет энтропию пара, находящегося в равновесии с твердым телом при температуре  $T$ . Считая по-прежнему пар идеальным газом, будем иметь (см., например, уравнение (6) в решении примера 5, гл. VI, с. 131):

$$S_T^r = \int \frac{C_T^r dT}{T} - R \ln P + S_0 = \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P + S_0 \quad (\text{XV, 15})$$

где  $S_0$  — энтропия, экстраполированная на абсолютный нуль. Приравнявая правые части уравнений (XV, 14) и (XV, 15), получим

$$S_0 = \frac{5}{2}R + 4,5756j$$

или

$$j = \frac{S_0 - \frac{5}{2}R}{4,5756} \quad (\text{XV, 16})$$

Для многоатомных молекул (XV, 16) сохранит свой вид; разница будет только в том, что изменятся величины  $S_0$  и  $C_P$ .

Энергию Гиббса обычно вычисляют, отнеся ее к значению энергии (энтропии) при абсолютном нуле. Введение  $G^\circ - U_0^\circ = G^\circ - H_0^\circ$  вместо  $G^\circ$  (или соответствующей разности вместо  $F^\circ$ ) обусловлено тем, что в уравнениях (V, 5) и (V, 19) остаются неопределенные постоянные  $U_0^\circ$  и  $H_0^\circ$  (они равны друг другу, а также величинам  $G_0^\circ$  и  $F_0^\circ$ , вследствие независимости всех их от давления и объема).

В соответствии с уравнениями (XV, 6, 8, 11) и (V, 19)

$$(G^\circ - U_0^\circ)_{\text{пост}} = (G^\circ - H_0^\circ)_{\text{пост}} = -\frac{3}{2}RT \ln M - \frac{5}{2}RT \ln T + RT \ln P + 5,293T \quad (\text{XV, 17})$$

или

$$\left(\frac{G^\circ - U_0^\circ}{T}\right)_{\text{пост}} = \left(\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T}\right)_{\text{пост}} = -6,8635 \lg M - 11,4391 \lg T + 5,293 \quad (\text{XV, 18})$$

Удобство последней формы записи станет очевидным из дальнейшего.

**Пример 1.** Найти для  $C_2H_4$  при  $t = 25$  величины  $U_{\text{пост}}^\circ$ ,  $(C_V^\circ)_{\text{пост}}$ ,  $H_{\text{пост}}^\circ$ ,  $(C_P^\circ)_{\text{пост}}$ ,  $S_{\text{пост}}^\circ$  и  $[(G^\circ - H_0^\circ)/T]_{\text{пост}}$ .

**Решение.** На основании уравнений (XV, 6, 7, 8, 9, 12, 18) соответственно получим:  $(U^\circ)_{\text{пост}} = 2,981 \cdot 298,2 = 889$ ,  $(C_V^\circ)_{\text{пост}} = 2,981$ ,  $H_{\text{пост}}^\circ = 4,968 \cdot 298,2 = 1482$

$$\begin{aligned} (C_P^\circ)_{\text{пост}} &= 4,968, S_{\text{пост}}^\circ = 6,8335 \lg 28,052 + \\ &+ 11,4391 \lg 298,2 - 2,313 = 36,021, [(G^\circ - H_0^\circ)/T]_{\text{пост}} = \\ &= -6,8635 \lg 28,052 - 11,4391 \lg 298,2 + 5,293 = -32,361 \end{aligned}$$

**Пример 2.** Вычислить значение истинной химической постоянной для ртути и сравнить с результатами решения примера 14, гл. XIII (с. 419).

**Решение.** Из (XV, 11) следует, что

$$S_0 = \frac{3}{2}R \ln M + \frac{5}{2}R - 7,282$$

или в соответствии с (XV, 16)  $j = \frac{3}{2} \lg M - 1,592$ . Поэтому  $j_{Hg} = \frac{3}{2} \lg 200,61 - 1,592 = 1,862$ , 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  $U_0^\circ$ , равна сумме произведений внутренней энергии отдельных видов молекул на их число, т. е.

$$U_{\text{вн}}^\circ - U_0^\circ = 0g_0n_0 + \varepsilon_1g_1n_0 \exp(-\varepsilon_1/kT) + \varepsilon_2g_2n_0 \exp(-\varepsilon_2/kT) + \dots = n_0 \sum \varepsilon_i g_i \exp(-\varepsilon_i/kT) \quad (\text{XV}, 19)$$

(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 (XV, 3)

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{\sum \varepsilon_i g_i \exp(-\varepsilon_i/kT)}{kT^2}$$

получим

$$\begin{aligned} (U^\circ - U_0^\circ)_{\text{вн}} &= (H^\circ - H_0^\circ)_{\text{вн}}^* = \frac{N \sum \varepsilon_i g_i \exp(-\varepsilon_i/kT)}{\sum g_i \exp(-\varepsilon_i/kT)} = \\ &= \frac{RT^2}{Q_{\text{вн}}} \frac{dQ_{\text{вн}}}{dT} = RT \frac{d \ln Q_{\text{вн}}}{d \ln T} \quad (\text{XV}, 20) \end{aligned}$$

Из (XV, 20) и ранее приведенных общих термодинамических соотношений легко найти уравнения для расчета доли теплоемкости, энтропии и энергии Гиббса, обусловленных внутримолекулярными степенями свободы.

В соответствии с (III, 9)

$$C_V = \frac{1}{T} \frac{dU}{d \ln T}$$

или

$$\begin{aligned} C_{\text{вн}}^\circ &= \frac{N}{kT^2} \left[ \frac{\sum \varepsilon_i^2 g_i \exp(-\varepsilon_i/kT)}{\sum g_i \exp(-\varepsilon_i/kT)} - \left( \frac{\sum \varepsilon_i g_i \exp(-\varepsilon_i/kT)}{\sum g_i \exp(-\varepsilon_i/kT)} \right)^2 \right] = \\ &= R \frac{d \ln Q_{\text{вн}}}{d \ln T} + R \frac{d^2 \ln Q_{\text{вн}}}{d (\ln T)^2} \quad (\text{XV}, 21) \end{aligned}$$

Поскольку  $dS_{\text{вн}}^\circ = C_{\text{вн}}^\circ d \ln T$ , из (XV, 21) следует, что  $dS_{\text{вн}}^\circ = R d \ln Q_{\text{вн}} + R (d \ln Q_{\text{вн}}/d \ln T)$ .

Так как при  $(Q_{\text{вн}})_0 = g_0$  и  $d \ln (Q_{\text{вн}})_0/dT = 0$ , то интегрируя найденное уравнение, получим

$$S_{\text{вн}}^\circ = R \ln Q_{\text{вн}} + R \frac{d \ln Q_{\text{вн}}}{d \ln T} + [(S_0^\circ)_{\text{вн}} - R \ln g_0]$$

---

\*  $(U^\circ)_{\text{вн}} = (H^\circ)_{\text{вн}}$  и  $C_{\text{вн}} = (C_{\text{вн}}^\circ)_P = (C_{\text{вн}}^\circ)_V$  в силу независимости этих величин от  $P$  и  $V$ .

Поскольку  $S_{T=0}^{\circ} = S_0^{\circ}$  и  $w = g_n$ , из уравнения (IV, 26) следует, что

$$S_{\text{вн}}^{\circ} = R \ln Q_{\text{вн}} + R \frac{d \ln Q_{\text{вн}}}{d \ln T} \quad (\text{XV, 22})$$

Наконец, в согласии с (XV, 20) получим

$$\left( \frac{G^{\circ} - H_0^{\circ}}{T} \right)_{\text{вн}} = \left( \frac{F^{\circ} - H_0^{\circ}}{T} \right)_{\text{вн}} = -R \ln Q_{\text{вн}} \quad (\text{XV, 23})$$

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 энергии Гиббса осуществляется легче, чем расчет других функций: проще вычислить  $Q$ , чем производную  $dQ/dT$ , 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  $Q$  не сложно, но расчет  $d \ln Q/d \ln T$ , и особенно  $d^2 \ln Q/d(\ln T)^2$ , весьма громоздок, так как члены суммы становятся исчезающе малыми не столь быстро.

Применение уравнений (XV, 20—23) к различным внутримолекулярным степеням свободы позволяет вычислить слагаемое параметра, обусловленное данной степенью свободы. Для этого надо знать  $Q_{\text{вр}}$ ,  $Q_{\text{кол}}$  и т. д. Поэтому обратимся к расчету отдельных составляющих  $Q_{\text{вн}}^*$ .

## 1. Вращательная сумма состояний

Примем, что молекула является жестким ротатором, т. е. размеры ее не меняются. Для двухатомной молекулы, которая обладает двумя равными моментами инерции, из квантовой механики имеем

$$e_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} r(r+1) \quad (\text{XV, 24})$$

где  $r$  — вращательное квантовое число;  $I$  — 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  $ml^2$ , где  $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  и  $l$  — равновесное расстояние между атомами. Момент инерции определяют либо рентгеноскопически, либо на

\* Формулы для расчета свойств, обусловленных поступательным движением (§ 2), можно было найти тем же путем, каким получены уравнения (XV, 20—23), если воспользоваться уравнением  $Q_{\text{пост}} = (2\pi M k T)^{3/2} eV / h^3 N^{1/2}$ .



основании спектроскопических данных по расположению вращательных линий в ИК-спектре молекул.

Т а б л и ц а 30. Числа симметрии и моменты инерции некоторых газов

Газ	$\sigma^*$	$I \cdot 10^{40}$	Газ	$\sigma^*$	$I \cdot 10^{40} *$
Br <sub>2</sub>	2	342,5	CO <sub>2</sub>	2	70,2
Cl <sub>2</sub>	2	113,9	COS	1	13,7
F <sub>2</sub>	2	27,8	CS <sub>2</sub>	2	24,7
H <sub>2</sub>	2	0,463	HCN	1	18,7
I <sub>2</sub>	2	741,5	H <sub>2</sub> O	2	1,784
N <sub>2</sub>	2	13,84	H <sub>2</sub> S	2	3,63
O <sub>2</sub>	2	19,23	N <sub>2</sub> O	1	66,1
CO	1	14,43	SO <sub>2</sub>	2	42,5
CN	1	14,62	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2	23,51
HBr	1	3,26	NH <sub>3</sub>	3	3,22
HCl	1	2,65	PH <sub>3</sub>	3	7,97
HF	1	1,35	CCl <sub>4</sub>	12	—
HI	1	4,31	CH <sub>4</sub>	12	5,30
NO	1	16,51	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4	17,33
OH	1	1,50	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	18	14,7

\* Приведенные моменты инерции.

Статистический вес данного вращательного уровня

$$g_{\text{вр}} = 2r + 1 \quad (\text{XV}, 25)$$

Поэтому в соответствии с (XV, 3)

$$Q_{\text{вр}} = \sum_{r=0}^{r=\infty} (2r + 1) \exp\left(-\frac{h^2 r(r+1)}{8\pi^2 I k T}\right) = \sum_{r=0}^{r=\infty} (2r+1) \exp[-ar(r+1)] \quad (\text{XV}, 26)$$

где введена с целью сокращения записи

$$a = \frac{h^2}{8\pi^2 I k T} \quad (\text{XV}, 27)$$

При высоких температурах  $a$  мало, и суммирование можно заменить интегрированием. Тогда (XV, 26) примет вид:

$$Q_{\text{вр}} \approx \int_0^{\infty} (2r + 1) \exp[-ar(r+1)] dr \approx \frac{1}{a} = \frac{8\pi^2 k T}{h^2} I \quad (\text{XV}, 28)$$

Это выражение справедливо только для несимметричных двухатомных молекул (например, для CO, HCl). Для симметричных

двух-, 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  $\sigma^*$ . Оно указывает на число неразличимых положений при вращении молекулы на  $360^\circ$  и определяется на основании изучения пространственной модели молекулы. Для  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_2$ , например,  $\sigma^* = 2$ ; 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  $120^\circ$ ; 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. 30.

Таблица 31. Значения  $Q_{\text{вращ}}$  для различных типов молекул

Тип молекул	Примеры	$Q_{\text{вращ}}$
Симметричные двух-атомные	$Cl_2, O_2$	$\frac{1}{2} \frac{8\pi^2 kT}{h^2} I$ (XV, 29)
Линейные многоатомные (осевая симметрия), $I_A = I_B = I_C$	$CO_2, C_2H_2, HCN$	$\frac{1}{\sigma^*} \frac{8\pi^2 kT}{h^2} I$ (XV, 30) *
Нелинейные многоатомные а) асимметричные $I_A \neq I_B \neq I_C$	$CH_3OH, H_2O$	$\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma^*} \left( \frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} (I_A I_B I_C)^{3/2}$ (XV, 31)
б) пирамидальные (бипирамидальные) $I_A = I_B > I_C$	$CHCl_3, NH_3$	$\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma^*} \left( \frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} I_A I_C^{1/2}$ (XV, 32)
в) тетраэдрические $I_A = I_B = I_C$	$CCl_4, CH_4$	$\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma^*} \left( \frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} I^{3/2}$ (XV, 33)
Симметричные бипирамиды со свободным вращением вокруг оси C—C $I_A = I_B, I_C = I_D$	$C_2H_6$	$\frac{\pi}{\sigma^*} \left( \frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right) I_A I_C$ (XV, 34)

\* Хотя это уравнение совпадает с (XV, 28), записанным для симметричных молекул, здесь  $I = \sum m_i \cdot l_i^2$ , где  $l_i$  — векторное расстояние  $l$ -го атома от центра масс, которое определяется из условия  $\sum m_i l_i = 0$ .

В случае трех- и более атомных молекул надо учитывать и различие в значениях моментов инерции вокруг трех координатных осей и вследствие этого ввести в уравнение (XV, 28) дополнительное изменение. Тогда, заменяя по-прежнему суммирование интегрированием (здесь это приводит к еще меньшей погрешности, так как в силу увеличения размеров молекул моменты инерции возрастают и  $\sigma^*$  соответственно уменьшаются), получим аналогично (XV, 28) приближенные уравнения, которые сведены в табл. 31.

Комбинируя уравнение для  $Q_{\text{вр}}$  с уравнениями (XV, 20—23), можно найти долю соответствующего термодинамического параметра, обусловленного вращением молекулы. Так, получим

для двухатомных и линейных многоатомных молекул

$$(U^\circ - H_0^\circ)_{\text{вр}} = (H^\circ - H_0^\circ)_{\text{вр}} = RT \quad (\text{XV, 35})$$

$$(C_V^\circ)_{\text{вр}} = (C_P^\circ)_{\text{вр}} = R \quad (\text{XV, 36})$$

$$S_{\text{вр}}^\circ = R \ln T + R \ln I - R \ln \sigma^* + 177,67 \quad (\text{XV, 37})$$

$$[(G^\circ - H_0^\circ)/T]_{\text{вр}} = -R \ln T - R \ln I + R \ln \sigma^* + 174,308 \quad (\text{XV, 38})^*$$

для многоатомных нелинейных молекул

$$(U^\circ - H_0^\circ)_{\text{вр}} = (H^\circ - H_0^\circ)_{\text{вр}} = 3/2 RT \quad (\text{XV, 39})$$

$$(C_V^\circ)_{\text{вр}} = (C_P^\circ)_{\text{вр}} = 3/2 R \quad (\text{XV, 40})$$

$$S_{\text{вр}}^\circ = 3/2 R \ln T + 1/2 R \ln (I_A I_B I_C) - R \ln \sigma^* + 267,54 \quad (\text{XV, 41})$$

$$[(G^\circ - H_0^\circ)/T]_{\text{вр}} = -3/2 R \ln T - 1/2 R \ln (I_A I_B I_C) + R \ln \sigma^* - 264,63 \quad (\text{XV, 42})^{**}$$

Из уравнений (XV, 35—42) видно, что трудно вычислить только  $S_{\text{вр}}^\circ$  и  $[(G^\circ - H_0^\circ)/T]_{\text{вр}}$ , так как в величины  $(U^\circ - H_0^\circ)_{\text{вр}}$  и  $(C_P^\circ)_{\text{вр}}$  не входят моменты инерции. Если для симметричных молекул определить моменты инерции не трудно, то для сложных несимметричных молекул это удается осуществить лишь с помощью специальных методов (см., например, [B26]). Значения приведенных моментов инерции  $I = \sqrt[3]{I_A I_B I_C}$  для некоторых газов приведены в табл. 30.

\* Уравнения (XV, 35—38) получаются из сочетания (XV, 28—30) с (XV, 20—23), поскольку очевидно, что

$$\ln Q_{\text{вр}} = \ln T + \ln I - \ln \sigma^* + \text{const}$$

$$\frac{d \ln Q_{\text{вр}}}{d \ln T} = 1 \quad \text{и} \quad \frac{d^2 \ln Q_{\text{вр}}}{d (\ln T)^2} = 0$$

\*\* Уравнения (XV, 39—42) найдены сочетанием (XV, 31) и (XV, 20—23), поскольку очевидно, что

$$\ln Q_{\text{вр}} = 3/2 \ln T + 1/2 \ln (I_A I_B I_C) - \ln \sigma^* + \text{const}$$

$$\frac{d \ln Q_{\text{вр}}}{d \ln T} = \frac{3}{2} \quad \text{и} \quad \frac{d^2 \ln Q_{\text{вр}}}{d (\ln T)^2} = 0$$

## Внутреннее вращение

В сложных молекулах необходимо учитывать вращение одной группы атомов относительно другой (например, группы  $\text{CH}_3$  вокруг связи  $\text{C}-\text{C}$  в этане). Внутреннее вращение может быть не только свободным, но и заторможенным, 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 равна произведению  $Q_{\text{вр}}$  на  $Q_{\text{вн. вр.}}$ . Сумма состояний внутреннего вращения

$$Q_{\text{вн. вр.}} = \left( \frac{8\pi^3 k T I}{h \sigma_{\text{вн. вр.}}^*} \right)^{1/2} \quad (\text{XV, 43})$$

где  $I$  — приведенный момент инерции внутреннего вращения;  $\sigma_{\text{вн. вр.}}^*$  — число симметрии внутреннего вращения, равное числу положений максимального притяжения между атомами и вращающимися группами при вращении на  $360^\circ$ . (Для  $\text{C}_2\text{H}_6$ , например,  $\sigma_{\text{вн. вр.}}^* = 3$ , т. е. за один оборот водородные атомы одной группы  $\text{CH}_3$  трижды занимают положение, отвечающее минимальному расстоянию от атомов водорода другой группы  $\text{CH}_3$ .)

Для двух групп, вращающихся относительно одной из осей молекул,  $I$  определяется уравнением

$$I = \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \quad (\text{XV, 44})$$

где  $I_A$  и  $I_B$  — моменты инерции групп, вращающихся вокруг этой оси.

Значения  $(U_0^0 - H_0^0)_{\text{вн. вр.}}$ ,  $(C_p^0)_{\text{вн. вр.}}$ ,  $S_{\text{вн. вр.}}^0$  и  $[(G^0 - H_0^0)/T]_{\text{вн. вр.}}$  определяются из (XV, 43) и (XV, 20—23).

Термодинамические функции для заторможенного вращения определяются с помощью специально составленных таблиц. В них (см., например, [Б41], [В26], [Г72]) представлены величины  $S_{\text{св. вн. вр.}}^0 - S_{\text{зат. вн. вр.}}^0$  и  $C_{\text{зат. вн. вр.}}^0$  и др. как функции  $V/RT$  и  $1/Q_{\text{вн. вр.}}$  (или  $n^2/IV$ ), где  $V$  — потенциал торможения;  $n$  — число максимумов потенциала торможения на один полный оборот ( $n = \sigma_{\text{вн. вр.}}^*$ ).

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 учитывать, как колебание (см. ниже).

Вклад соответствующего термодинамического свойства, обусловленного 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  $(U^\circ - H_0^\circ)_{вр}$ ,  $(C_P^\circ)_{вр}$ ,  $S_{вр}^\circ$  и  $[(G^\circ - H_0^\circ)/T]_{вр}$ .

**Решение.** Расчет производим по (XV, 39—42), тогда получаем  $(U^\circ - H_0^\circ)_{вр} = 889$ ,  $(C_P^\circ)_{вр} = 2,981$ . На основании данных табл. 30

$$S_{вр}^\circ = \frac{3}{2}R \ln 298,2 + \frac{1}{2}R \ln (17,33 \cdot 10^{-40})^3 - R \ln 4 + 267,54 = 15,80$$

$$[(G^\circ - H_0^\circ)/T]_{вр} = -\frac{3}{2}R \ln 298,2 - \frac{1}{2}R \ln (17,33 \cdot 10^{-40})^3 + R \ln 4 - 264,63 = -12,89$$

**Пример 4.** Найти с помощью таблиц, приведенных в [Г72], значения термодинамических функций, обусловленных заторможенным внутренним вращением для  $CH_3OH$  при  $t = 25$ , если  $I_{CH} = 5,203 \cdot 10^{-40}$ ,  $I_{OH} = 1,344 \cdot 10^{-40}$ ,  $\sigma_{вн. вр}^* = 3$  и  $V = 2700$  кал/моль.

**Решение.** По (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  $V = 2700$

$$\frac{V}{RT} = 4,557 \quad \text{и} \quad \frac{10^{-36}(\sigma_{вн. вр}^*)^2}{IV} = \frac{10^{-36} \cdot 3^2}{1,068 \cdot 10^{-40} \cdot 2700} = 31,2$$

Интерполяцией (по табл. 14 ([Г72], Вып. 1, 130)) находим

$S_{св. вн. вр} - S_{зат. вн. вр} \approx 0,92$ ; так как  $S_{зат. вн. вр}^\circ = S_{вн. вр}^\circ - (S_{вн. вр}^\circ - S_{зат. вн. вр}^\circ)$ , то в соответствии с (XV, 22) и (XV, 43)

$$S_{зат. вн. вр}^\circ = \frac{1}{2}R + R \ln Q_{вр} - (S_{вн. вр}^\circ - S_{зат. вн. вр}^\circ) = 1,01$$

Затем (по табл. 15—17 ([Г72], Вып. 1, 130—131)) вычисляем  $G_{вн. вр}^\circ - G_{зат. вн. вр}^\circ = 0,67$ .  $H_{0 \text{ зат. вн. вр}}/T = 0,75$ ,  $(C_P^\circ)_{зат. вн. вр} = 1,65$ .

## 2. Колебательная сумма состояний

Будем считать, что молекула состоит из независимых гармонических осцилляторов.

Из квантовой механики известно, что

$$e_{кол} = (e_0)_{кол} + (e_l)_{кол} = (v + \frac{1}{2}) h\nu \quad (XV, 45)$$

где  $v$  — колебательное квантовое число, принимающее значение 0, 1, 2, ...;  $\nu$  — частота колебаний\*.

\* При ангармоничности (очень высокие температуры) это уравнение примет вид:

$$e_{кол} = (v + \frac{1}{2}) h\nu - (v + \frac{1}{2}) \chi h\nu - \dots$$

где  $\chi$  — коэффициент ангармоничности.

Второй член правой части уравнения указывает, что даже в наиболее низком вибрационном состоянии ( $T = 0$ ) сохраняется нулевая колебательная энергия ( $1/2 h\nu$ ), которая обычно включается в нулевую энергию  $U_0^0$ .

Для всех колебательных уровней у большинства молекул  $g_{\text{кол}} = 1$ . Поэтому в соответствии с (XV, 3) для двухмерного осциллятора (двухатомная молекула) сумма состояний колебательной энергии, превышающей энергию нулевого состояния, равна

$$Q_{\text{кол}} = \exp\left[-\frac{(0 + 1/2) h\nu}{kT}\right] + \exp\left[-\frac{(1 + 1/2) h\nu}{kT}\right] + \exp\left[-\frac{(2 + 1/2) h\nu}{kT}\right] + \dots$$

$$\dots = \left[1 + \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2h\nu}{kT}\right) + \dots\right] \exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right) =$$

$$= \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right]^{-1} = \left[1 - \exp\left(-\frac{\theta}{T}\right)\right]^{-1} \quad (\text{XV, 46})^*$$

где  $\theta$  — характеристическая температура (см. с. 56).

Для многоатомных молекул

$$Q_{\text{кол}} = [1 - \exp(-h\nu_1/kT)]^{-1} [1 - \exp(-h\nu_2/kT)]^{-1} \dots \quad (\text{XV, 47})$$

где  $\nu_1, \nu_2, \dots$  — характеристические частоты различных колебаний в данной молекуле.

Комбинируя (XV, 47) с (XV, 20—23), получим

$$(U^0 - H_0^0)_{\text{кол}} = (H^0 - H_{\text{н}}^0)_{\text{кол}} = RT \sum \frac{\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \quad (\text{XV, 48})$$

$$(C_V^0)_{\text{кол}} = (C_P^0)_{\text{кол}} = R \sum \frac{e^{\theta/T} (\theta/T)^2}{(e^{\theta/T} - 1)^2} \quad (\text{XV, 49})^{**}$$

$$S_{\text{кол}}^0 = R \sum \left[ \frac{\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (\text{XV, 50})$$

и

$$\left[ (G^0 - H_0^0)/T \right]_{\text{кол}} = R \sum \ln(1 - e^{-\theta/T}) \quad (\text{XV, 51})^{***}$$

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  $\nu$  из соображений удобства заменяют

\* При  $x \ll 1$   $1 + x + x_2 + \dots = 1/(1 - x)$ .

\*\* При  $i = 3$  уравнение (XV, 49) совпадает с (III, 12).

\*\*\* Уравнения (XV, 48—51) получаются из уравнений (XV, 20—23) на том основании, что

$$\frac{d \ln Q_{\text{кол}}}{d \ln T} = \frac{\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \quad \text{и} \quad \frac{d^2 \ln Q_{\text{кол}}}{d (\ln T)^2} = \frac{(\theta/T)^2 e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T} - 1)^2} - \frac{\theta/T}{e^{\theta/T} - 1}$$

волновыми числами (величины, обратные длине волны). Так как  $\theta = h\nu/k = (hc/k)(1/\lambda)$ , для пересчета служит множитель

$$\frac{hc}{k} = \frac{(6,6242 \cdot 10^{-27}) \cdot (2,99776 \cdot 10^{10})}{1,38048 \cdot 10^{-16}} = 1,4374 \text{ см} \cdot \text{К}$$

где  $c$  — скорость света.

Расчет облегчается наличием таблиц, в которых приведены свойства, обусловленные колебательными степенями свободы (см., например, Приложение 3, в котором указаны значения свойств, приводящиеся на одну степень свободы).

При наличии внутренних вращений число сомножителей в (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 вращательные уровни были предложены соответствующие уравнения и вычислены поправки к (XV, 46). Составлены также таблицы, дающие возможность непосредственно найти

$$C_{\text{кол. вр}}^{\circ}, S_{\text{кол.-вр}}^{\circ} \text{ и } \left( \frac{G^{\circ} - H_0^{\circ}}{T} \right)_{\text{кол.-вр}}$$

В этих таблицах (см., например, [Г72]) соответствующие величины приведены как функции  $\theta/T$  и коэффициента ангармоничности  $\chi$ .

**Пример 5.** Найти для  $C_2H_4$  при  $t=25$  величину  $S_{\text{кол}}^{\circ}$  на основании приведенных ниже значений  $\theta$ .

**Решение.** Вычисление  $\sum (S_{\text{кол}}^{\circ})_{298}$  можно произвести либо по (XV, 50), либо с помощью данных Приложения 5. Для сокращения вычислений изберем второй путь. Тогда получим следующие результаты:

$\theta$	$\frac{\theta}{298,15}$	$(S_i^{\circ})_{\text{кол}}$	$\theta$	$\frac{\theta}{298,15}$	$(S_i^{\circ})_{\text{кол}}$
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  $(S_i^{\circ})_{\text{кол}}$ , находим  $\sum (S_i^{\circ})_{\text{кол}} = 0,650$ .

**Пример 6.** Найти  $C_P^{\circ}$  для  $CN_4$  в интервале 300—1500 К (через каждые 200°). Значения  $\theta$  заимствовать из Приложения 5.

**Решение.** В соответствии с (XV, 9) и (XV, 40)

$$C_P^{\circ} = 7,949 + \sum C_{\text{кол}}^{\circ}$$

С помощью данных Приложения 5 вычисляем значения  $\sum C_{\text{кол}}^{\circ}$ :

$\theta$ . . . . .	1870 (3)	2170 (2)	4320 (3)	4400
$T = 300; \theta/T$ . . . . .	6,233	7,233	14,400	14,667
$(C_{\text{кол}}^{\circ})_l$ . . . . .	$3 \cdot 0,154 + 2 \cdot 0,075 + 3 \cdot 0,000 + 0,000 = 0,612$			
$T = 500; \theta/T$ . . . . .	3,740	4,340	8,640	8,800
$(C_{\text{кол}}^{\circ})_l$ . . . . .	$3 \cdot 0,693 + 2 \cdot 0,501 + 3 \cdot 0,027 + 0,023 = 3,185$			
$T = 700; \theta/T$ . . . . .	2,671	3,100	6,171	6,286
$(C_{\text{кол}}^{\circ})_l$ . . . . .	$3 \cdot 1,132 + 2 \cdot 0,943 + 3 \cdot 0,160 + 0,148 = 5,590$			
$T = 900; \theta/T$ . . . . .	2,078	2,522	4,800	4,889
$(C_{\text{кол}}^{\circ})_l$ . . . . .	$3 \cdot 1,403 + 2 \cdot 1,201 + 3 \cdot 0,383 + 0,361 = 8,121$			
$T = 1100; \theta/T$ . . . . .	1,700	1,973	3,927	4,000
$(C_{\text{кол}}^{\circ})_l$ . . . . .	$3 \cdot 1,570 + 2 \cdot 1,452 + 3 \cdot 0,628 + 0,604 = 10,102$			
$T = 1300; \theta/T$ . . . . .	1,438	1,670	3,323	3,384
$(C_{\text{кол}}^{\circ})_l$ . . . . .	$3 \cdot 1,678 + 1 \cdot 1,584 + 3 \cdot 0,851 + 0,826 = 11,581$			
$T = 1500; \theta/T$ . . . . .	1,247	1,446	2,880	2,933
$(C_{\text{кол}}^{\circ})_l$ . . . . .	$3 \cdot 1,748 + 2 \cdot 1,675 - 3 \cdot 1,039 + 1,016 = 12,727$			

Значения теплоемкостей приведены ниже:

$T$ . . . . .	300	500	700	900	1100	1300	1500
$C_p^{\circ}$ . . . . .	8,561	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 экспериментальными дает в области низких температур, где значения  $C_p^{\circ}$ , вычисленные по экспериментальным данным, наиболее надежны, отклонение менее 0,2%.

### 3. Электронная сумма состояний

Статистический вес каждого электронного уровня равен  $g_{\text{эл}} = 2j + 1$ . Поэтому в соответствии с (XV, 3)

$$Q_{\text{эл}} = (2j_0 + 1) + (2j_1 + 1) \exp(-\epsilon_1/kT) + (2j_2 + 1) \exp(-\epsilon_2/kT) + \dots \quad (\text{XV, 52})$$

где  $j_i$  — квантовое число уровней энергии электронов, равное орбитальному квантовому числу плюс результирующий спин электронов.

Для расчета  $(U^{\circ} - H_0^{\circ})_{\text{эл}} = (H^{\circ} - H_0^{\circ})_{\text{эл}}$ ,  $C_{\text{эл}}^{\circ}$ ,  $S_{\text{эл}}^{\circ}$  и  $[(G^{\circ} - H_0^{\circ})/T]_{\text{эл}}$  применяются формулы (XV, 20—23) с заменой в них  $Q$  на  $Q_{\text{эл}}$ .

Как правило, электронные уровни соответствуют очень большой энергии, т. е. лишь ничтожная доля молекул находится в возбужденном состоянии (влияние второго члена заметно лишь при  $T > hv/4k$ ). Только при очень высоких температурах, когда происходит оптическое возбуждение молекул, надо помимо основного электронного уровня учитывать и другие. Однако даже в этом случае можно ограничиться лишь двумя-тремя членами  $Q_{\text{эл}}$ .

Следовательно, ввиду отсутствия мультиплетных электронных уровней у большинства многоатомных газов (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. 32.

Таблица 32. Статистические веса и волновые числа для атомов некоторых элементов в состоянии одноатомного идеального газа

Элемент	Нижний (основной) уровень		Высшие уровни					
	терм *	статистический вес	терм *	статистический вес	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	терм *	статистический вес	$\nu$ , см <sup>-1</sup>
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	—	—	97 484,4
I	$^2P_{3/2}$	4	$^2P_{1/2}$	2	7 680	$^3P_2$	6	42,3
N	$^1P_{3/2}$	4	—	—	> 27 400	—	5	—
O	$^3P_2$	5	$^3P_1$	3	158	$^3P_0$	1	227
P	$^1S_{3,2}$	4	—	—	15 700	—	—	—
S	$^3P_2$	5	$^2P_1$	3	398	$^3P_0$	1	572

\* Символ в терме обозначает состояние атома:  $S$  при  $L=0$ ,  $P$  при  $L=1$ ,  $D$  при  $L=2 \dots$ , где  $L$  — орбитальное квантовое число (резльтирующий вектор моментов орбитального движения электронов), принимающее целые числовые значения в единицах  $\hbar/2\pi$ . Верхний индекс, равный  $2s_{эл} + 1$ , означает мультиплетность (число подуровней, обусловленных спином электронов);  $s_{эл}$  — 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  $l$ .

#### 4. Спин ядра

При наличии спина ядра в (XV, 28—34) следует ввести множитель, учитывающий его влияние на вращательные уровни. Если принять независимость  $Q_{вр}$  и  $Q_{яд}$  друг от друга, получим

$$Q_{вр-яд} \approx Q_{вр} Q_{яд} = Q_{вр} (2s_1 + 1) (2s_2 + 1) \dots \quad (XV, 53)$$

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 — полуцелое число. Значения спиновых квантовых чисел для некоторых элементов указаны ниже:

Элемент . . . . .	C, He, O	F, H, P	D, N	As, Na	Cl
s . . . . .	0	1/2	1	3/2	5/2

Поскольку  $Q_{\text{яд}} \neq \varphi(T)$ , то, как это следует из (XV, 20, 21), спин ядра не влияет на  $H^\circ$ ,  $C_v^\circ$  и  $C_p^\circ$ , но в соответствии с (XV, 22, 23) он изменит энтропию и энергию Гиббса. В связи с этим различают полную (абсолютную или спектроскопическую) энтропию и практическую (термохимическую). Последняя равна общей за вычетом «энтропии спина», т. е.

$$S_{\text{практ}}^\circ = S_{\text{абс}}^\circ - R \sum \ln(2s + 1) \quad (\text{XV, 54})$$

Можно считать, что каждый атом обладает одинаковым спином независимо от того, находится он в изолированном состоянии или входит в соединение. Поэтому при вычислении  $\Delta S^\circ$  и  $\Delta G^\circ$ , а значит, и при расчете равновесия составляющие спина взаимно уничтожаются. Учет спина ядра необходим лишь при очень низких температурах (для водорода — ниже  $0^\circ\text{C}$ , для дейтерия — ниже  $70^\circ\text{C}$ , для других же веществ — при еще более низких температурах).

### 5. Эффект изотопии

При наличии изотопов изменяются лишь те уравнения, в которые входят масса, моменты инерции и частоты колебаний, поэтому изотопы не влияют на энергии и энтальпии (отсчитанных от абсолютного нуля), а также на теплоемкости. Энтропия и энергия Гиббса для смеси изотопов будут другими, так как смешение изотопов вызовет независимые от температуры изменения энтропии  $S_{\text{изот}}^\circ = R \sum N_i \ln N_i$  и функции энергии Гиббса  $[(G^\circ - H^\circ)/T]_{\text{изот}} = -R \sum N_i \ln N_i$ .

В приближенном методе вычисления можно вместо учета эффекта изотопии пользоваться соответствующим образом «усредненными» значениями атомных весов. Поскольку 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 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  $Q_{\text{пост}}$ ,  $Q_{\text{вр}}$  и  $Q_{\text{кол}}$ .

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 состояниях.

Следует еще раз отметить, что для сложных молекул можно произвести только приближенный расчет. Источником возможных ошибок может явиться обычно применяемый метод определения величины энергетического барьера путем сопоставления суммарной энтропии или энергии Гиббса с вычислением на основании экспериментальных данных. Кроме того, невозможно точно учесть внутреннее вращение в молекулах с длинными цепями. В таких случаях надежнее производить экстраполяцию значений свойств низших гомологов с помощью данных Приложения 2. Частоты колебаний приходится подбирать иногда с таким расчетом, чтобы найденные по ним энтропии, теплоемкости и энергии Гиббса были близки к полученным непосредственным измерением.

**Пример 7.** На основании данных, приведенных в табл. 32 и на с. 512, найти для атомного кислорода сумму состояний при 298, 1000, 2000, 3000, 4000 и 5000 К. Оценить роль метастабильных уровней (в табл. 32 не указаны), состоящих из термов  $^1D_2$  ( $g = 5$ ) и  $^1S_0$  ( $g = 1$ ) с частотами колебаний соответственно 15 807 и 33 662  $\text{см}^{-1}$ .

**Решение.** Спин ядра атома кислорода равен нулю; поэтому  $Q_{\text{спин}} = 1$  и  $Q = Q_{\text{эл}}$ . Тогда в соответствии с данными табл. 32 и уравнением (XV, 3) получим (в расчете на 1 г-атом)

$$Q = 5 + 3e^{-227,3/T} + e^{-320,4/T} + 5e^{-22\,700/T} + e^{-48\,405/T}$$

Числитель показателя степени найден умножением соответствующих частот колебаний на 1,4374 (см. с. 510).

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 . 0

$g_i e^{-\epsilon_i/RT} = g_0 e^{-\epsilon_0/RT} + g_1 e^{-\epsilon_1/RT} + g_2 e^{-\epsilon_2/RT} + g_3 e^{-\epsilon_3/RT} + g_4 e^{-\epsilon_4/RT} = \sum g_i e^{-\epsilon_i/RT}$	451,6	648,8	45 159	96 205							
$Q_{298,2} =$	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	+	$10^{-5}$	$=$	8,773
$Q_{5000} =$	5	+	2,866	+	0,937	+	0,053	+	$10^{-1}$	$=$	8,856

**Пример 8.** На основании результатов решения предыдущего примера найти свойства атомного кислорода при  $T = 298,15$ .

**Решение.** По (XV, 6) и (XV, 20)

$$\begin{aligned} (U^{\circ} - U_0^{\circ})_{298} &= (U^{\circ}_{\text{пост}})_{298} + (U^{\circ}_{\text{эл}})_{298} = \\ &= 2,981 \cdot 298,2 + \frac{451,6 \cdot 1,400 + 648,8 \cdot 0,335}{6,735} = 882,9 + 125,8 = 1008,7 \end{aligned}$$

По (XV, 8) и (XV, 20) в соответствии с предыдущим

$$(H^{\circ} - U_0^{\circ})_{298} = (H^{\circ}_{\text{пост}})_{298} + (H^{\circ}_{\text{эл}})_{298} = 4,968 \cdot 298,15 + 125,8 = 1607,2$$

Если относить энергию к 1 г-атому, то, по (XV, 7) и (XV, 21)

$$(C_V^{\circ})_{298} = 2,981 + \frac{1}{1,987 \cdot 298,2^2} \times \\ \times \left[ \frac{451,6^2 \cdot 1,400 + 648,8^2 \cdot 0,335}{6,735} - \left( \frac{451,6 \cdot 1,400 + 648,8 \cdot 0,335}{6,735} \right)^2 \right] = \\ = 2,981 + \frac{63\,058 - 15\,832}{176\,692} = 2,981 + 0,267 = 3,248$$

По (XV, 9) и (XV, 21), в соответствии с предыдущим  $(C_P^{\circ})_{298} = 4,968 + 0,267 = 5,235$ .

Так как в уравнения для  $C_V^{\circ}$  и  $C_P^{\circ}$  входят члены, содержащие  $e^2$ , то уровень  $^1D_2$  следует учитывать при вычислении теплоемкости уже при  $T > 1000$ .

По (XV, 12) и (XV, 22)

$$S_{298}^{\circ} = (S_{\text{пост}}^{\circ})_{298} + (S_{\text{эл}}^{\circ})_{298} = (6,8635 \lg 16 + 25,991) + \\ + 4,5756 \lg 6,735 - \frac{451,6 \cdot 1,400 + 648,8 \cdot 0,335}{298,2 \cdot 6,735} = 34,256 + 4,207 = 38,463$$

По (XV, 18) и (XV, 23)

$$[(G_0^{\circ} - H_0^{\circ})/T]_{298} = -6,8635 \lg 16 - 11,4391 \lg 298,2 - 4,5756 \cdot \lg 6,735 + 7,282 = \\ = -8,265 - 28,306 - 3,790 + 7,282 = -33,079$$

**Пример 9.** Вычислить стандартную энтропию этилена без учета и с учетом эффекта спина ядер.

*Решение.* Стандартная энтропия этилена будет складываться из  $S_{\text{пост}}^{\circ}$ ,  $S_{\text{вр}}^{\circ}$  и  $S_{\text{кол}}^{\circ}$ . Заимствуя соответствующие величины из решения примеров 1, 3 и 5, получим  $S_{298}^{\circ} = 36,02 + 15,80 + 0,65 = 52,47$ . Найденная величина находится в полном согласии со значениями  $52,48 \pm 0,1$  и  $52,45 \pm 0,10$ , полученными при пересчете «термохимических» энтропий на стандартное состояние.

Полная энтропия этилена, т. е.  $S_{298}^{\circ}$ , с учетом эффекта спина ядер водорода в соответствии с (XV, 54) и  $z_{\text{H}} = 1/2$  (с. 512) равна

$$S_{298}^{\circ} = 52,47 + 4R \ln (2 \cdot 1/2 + 1) = 52,47 + 4 \cdot 1,377 = 57,98 \text{ э. е.}$$

#### § 4. РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Обозначая через  $\Delta U_0^{\circ} = \Delta H_0^{\circ}$  изменение энергии (энтальпии) для гипотетической стандартной реакции, протекающей при  $P = 1$  и абсолютном нуле, можно записать:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ} - \Delta H_0^{\circ} + \Delta H_0^{\circ} \quad \text{или} \quad \frac{\Delta G^{\circ}}{T} = \Delta \left( \frac{G^{\circ} - H_0^{\circ}}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^{\circ}}{T}$$

откуда в сочетании с (XIV, 8) получим

$$R \ln K_P = - \left[ \Delta \left( \frac{G^{\circ} - H_0^{\circ}}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^{\circ}}{T} \right] \quad (\text{XV, 55})$$

Таблица 33. Значения  $-(G^{\circ}-H_0^{\circ})/T$  и  $\Delta H_0^{\circ}$  для графита и некоторых газов \*

Вещество	$-(G^{\circ}-H_0^{\circ})/T$ при $T, K$							$\Delta H_0^{\circ}$ , ккал/моль
	298,15	400	600	800	1000	1200	1500	
C	0,5172	0,8245	1,477	2,138	2,771	3,365	4,181	0
Cl <sub>2</sub>	45,951	48,148	51,297	53,614	55,453	56,979	58,870	0
H <sub>2</sub>	24,423	26,422	29,203	31,186	32,738	34,012	35,590	0
N <sub>2</sub>	38,817	40,861	43,688	45,711	47,306	48,629	50,284	0
O <sub>2</sub>	42,081	44,104	46,964	49,044	50,697	52,079	53,810	0
S <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> O	37,172	39,508	42,768	45,131	47,018	48,605	50,622	-57,108
H <sub>2</sub> S	41,174	43,53	46,83	49,27	51,24	52,92	55,06	-19,62
NH <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub>	50,95	53,49	57,21	60,05	62,39	64,37	66,91	-85,86
SO <sub>3</sub>	51,94	54,81	59,31	62,98	66,12	68,87		-22,7
CH <sub>4</sub>	36,46	38,86	42,39	45,21	47,65	49,86	52,84	-15,96
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	40,01	42,29	46,38	49,50	52,14		57,43	53,44
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	44,05	46,7	50,8	54,4	57,5		64,2	14,51
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	45,25	48,20	53,06	57,28	61,12		69,49	-16,48
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	54,3	57,6	63,3	68,3	72,9		82,8	8,58
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	52,83	56,62	63,13	69,00	74,44		86,3	-19,44
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (бутен-1)	62,0	66,3	73,9	80,6	86,8		100,3	5,49
изо-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	57,0	61,6	69,4	76,3	82,5		95,9	
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (цис-бутен-2)	60,0	64,3	71,7	78,4	84,4		97,5	3,65
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (транс-бутен-2)	59,4	63,7	71,1	77,8	83,8		96,9	2,70
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58,54	63,56	72,16	79,93	87,12		102,65	-23,25
изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	56,14	60,85	69,21	70,90	83,99		99,54	-24,52
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	64,19	70,32	80,89	90,51	99,37		118,49	-27,03
изо-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	64,70	70,40	80,63	90,12	98,87		118,01	-28,45

Вещество	$-(G^\circ - H_0^\circ)/T$ при $T, K$							$\Delta H_0^\circ$ ккал/моль
	298,15	400	600	800	1000	1200	1500	
нео-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	56,28	61,87	72,18	81,71	90,55		109,96	-31,07
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	52,98	56,75	63,81	70,42	76,66		90,60	
C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	69,86	77,12	89,69	101,15	111,68		134,40	-31,05

\* Более полные таблицы, охватывающие больший интервал температур, можно найти, например, в [Б 9].

Из этого уравнения видно, что для расчета константы равновесия необходимо знать величины  $(G^\circ - H_0^\circ)/T$  для всех реагентов и гипотетический тепловой эффект  $\Delta H_0^\circ$  реакции газообразных реагентов при абсолютном нуле.

Значения  $-(G^\circ - H_0^\circ)/T$  определяют на основании спектроскопических данных по соответствующим формулам предыдущих разделов и данным табл. 33. Более обширные таблицы приведены в справочниках; для углеводородов их можно найти в [Б10].

Прежде чем обратиться к расчету величин  $\Delta H_0^\circ$  (они также приведены в табл. 33), укажем на следующее. Для молекул одного вида величины  $H_0^\circ$ , включающие нулевые, электронные и колебательные уровни, определить невозможно, однако это не является существенным, так как  $H_0^\circ$  из окончательного результата расчета выпадает. Для химической реакции  $H_0^\circ$  превращаются в  $\Delta H_0^\circ$ , которые легко вычислить.

Существует несколько способов определения  $\Delta H_0^\circ$ .

1. С помощью таблиц функции  $-(G^\circ - H_0^\circ)/T$  для всех реагентов:

- если известно одно значение  $K_p$  (или  $\Delta G_T^\circ$ ), то по (XV, 55);
- если известны значения  $\Delta H_T^\circ$  и  $S_T^\circ$  для всех реагентов, то по уравнению

$$\Delta H_0^\circ = T \left[ \Delta \left( -\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T} \right) - \Delta S_T^\circ \right] + \Delta H_T^\circ \quad (\text{XV, 56})$$

получающемуся при комбинации (XV, 55) с уравнениями (XIII, 8) и (XIII, 67).

2. На основании значений  $H_T^\circ - H_0^\circ$  для каждого из реагентов по уравнениям (XV, 23) и (XV, 35) или (XV, 39) и (XV, 48) в комбинации с теплотами реакции  $\Delta H_T^\circ$  с помощью уравнения (XIII, 71). Обычно расчет ведут для  $T = 298,15$ . Значения  $H^\circ - H_0^\circ$  для некоторых веществ приведены в табл. 34.

Таблица 34. Значения  $H^\circ - H_0^\circ$  (в ккал/моль) для графита и некоторых газов

Вещество	$(H^\circ - H_0^\circ)$ при T, K					
	298,15	400	600	800	1000	1500
C	0,252	0,503	1,198	2,082	3,075	5,814
H <sub>2</sub>	2,023	2,731	4,129	5,537	6,966	10,694
N <sub>2</sub>	2,072	2,782	4,198	5,669	7,203	11,254
O <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	2,238	3,195	5,322	7,689	10,222	17,004
H <sub>2</sub> O	2,365	3,190	4,873	6,666	8,580	13,876
H <sub>2</sub> S	2,386	3,22	4,99	6,92	9,01	14,79
NH <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub>	2,53	3,53	5,75	8,17	10,70	17,29
SO <sub>3</sub>	2,77	4,10	7,22	10,78	14,63	
CH <sub>4</sub>	2,397	3,323	5,549	8,321	11,560	21,130
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2,392	3,54	6,13	11,33	12,09	20,54
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,59	4,75	10,15	16,87	24,64	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2,865	4,27	8,03	12,78	18,37	34,56
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3,20	6,36	14,49	24,75	36,62	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3,535	5,59	11,06	17,91	25,92	48,77
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	3,64	5,84	11,51	18,41	26,16	45,87
1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	4,22	6,69	13,01	20,86	29,83	55,59
изо-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	4,06	6,52	12,75	20,50	29,37	55,01
цис-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	3,94	6,14	12,01	19,51	28,23	53,61
транс-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	4,19	6,58	12,70	20,35	29,19	54,71
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4,66	7,43	14,63	23,68	34,13	63,74
изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4,29	7,08	14,39	23,50	34,00	64,00
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	5,68	9,12	18,04	29,21	42,08	78,42
изо-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	5,17	8,63	17,70	28,98	41,91	78,69
нео-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	5,05	8,55	17,81	29,37	42,54	79,50
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3,325	5,76	12,29	20,61	30,16	57,36
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	6,71	10,83	21,46	34,76	50,04	93,10
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> , мстилпентап	5,96	10,1	20,5	33,6	48,7	75,09
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	7,71	12,41	23,86	39,59	56,89	101,9

3. По высокотемпературным калориметрическим величинам в сочетании со спектроскопическими данными по уравнению

$$\Delta H_0^\circ = \Delta H^\circ - \Delta \left( RT \frac{d \ln Q_{\text{вн}}}{d \ln T} + \frac{5}{2} RT \right) \quad (\text{XV}, 57)$$

получающемуся из (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  $\Delta H_0^\circ$  для других реакций.

Значения  $H^\circ - H_0^\circ$  и  $(G^\circ - H_0^\circ)/T$ , найденные спектроскопическим путем, отличаются высокой точностью, а найденные из калориметрических измерений теплот реакций (по теплотам сгорания или образования) не всегда достаточно точны; в этом — возможный источник недостоверности  $\Delta H_0^\circ$ .

Следует учесть, что в таблицах иногда приводят неоднородный материал, т. е. для одних реагентов значения  $-(G^\circ - H_0^\circ)/T$  даются с учетом спина ядер, а для других — без учета его. 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  $-(G^\circ - H_0^\circ)/T$  с учетом спина ядра, то для его исключения следует отнять от значения  $-(G^\circ - H_0^\circ)/T$  в соответствии с (XV, 54) и данными с. 512 на каждый атом водорода  $R \ln 2$ .

**Пример 10.** Найти при  $t = 327$  константу равновесия реакции  $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 = \text{C}_3\text{H}_8$  и сравнить со значением  $\lg K_p = 3,79$ , найденным на основании экспериментального изучения равновесия.

*Решение.* По данным табл. 33 находим

$$\Delta H_0^\circ = (\Delta H_0^\circ)_{\text{C}_3\text{H}_8} - [(\Delta H_0^\circ)_{\text{C}_3\text{H}_6} + (\Delta H_0^\circ)_{\text{H}_2}] = -19\,440 - (8\,580 + 0) = -28\,020$$

По табл. 33 при  $T = 600$

$$\Delta \left( \frac{G^\circ - H_0^\circ}{T} \right) = \left( \frac{G^\circ - H_0^\circ}{T} \right)_{\text{C}_3\text{H}_8} - \left[ \left( \frac{G^\circ - H_0^\circ}{T} \right)_{\text{C}_3\text{H}_6} + \left( \frac{G^\circ - H_0^\circ}{T} \right)_{\text{H}_2} \right] =$$

$$= -63,13 - [(-63,3) + (-29,203)] = 29,373$$

В соответствии с (XV, 55)

$$R \ln K_p = - [29,373 + (-28020 : 600)] = 17,327$$

тогда  $\lg K_p = 17,327/4,5756 = 3,787$ . Расчет подтверждает достоверность опытных данных.

**Пример 11.** На основании данных табл. 33 и 34 найти стандартный тепловой эффект гидрирования пропена.

*Решение.* По закону Гесса

$$\Delta H_T^\circ = \sum [ (H_T^\circ - H_0^\circ) + \Delta H_0^\circ ]_{\text{прод}} - \sum [ (H_T^\circ - H_0^\circ) + \Delta H_0^\circ ]_{\text{исх}}$$



$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= [(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})_{C_5H_{12}} + (\Delta H_0^{\circ})_{C_5H_{12}}] - \{[(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})_{C_5H_{10}} + \\ &\quad + (\Delta H_0^{\circ})_{C_5H_{10}}] + [(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})_{H_2} + (\Delta H_0^{\circ})_{H_2}]\} = \\ &= [3,535 + (-19,44)] - [(3,20 + 8,58) + (2,023 + 0)] = -29,708 \text{ ккал/моль} \end{aligned}$$

По непосредственно измеренной теплоте гидрирования  $\Delta H_{355}$  было найдено  $\Delta H_{298}^{\circ} = -29\,800$  [Г72], что отличается от результатов вычисления на значение, лежащее в пределах ошибок опыта и расчета.

**Пример 12.** На основании данных табл. 33 найти состав равновесной смеси, получающейся при изомеризации пентана. Расчет произвести в интервале 300—1000 К (шаг в 100°). При каких температурах следует вести процесс, чтобы добиться максимального выхода изопентана?

**Решение.** Проведем расчет для  $T = 400$ . На основании данных табл. 33 по (XV, 55) получаем  $(K_P)_{C_5H_{12}} = 1$ ,  $(K_P)_{и.о. C_5H_{12}} = 6,21$  и  $(K_P)_{нео-C_5H_{12}} = 2,30$ .

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 моль = 100%

Произведя такие же вычисления для других температур, получим результаты, представленные на рис. 192; из него видно, что для достижения максимального

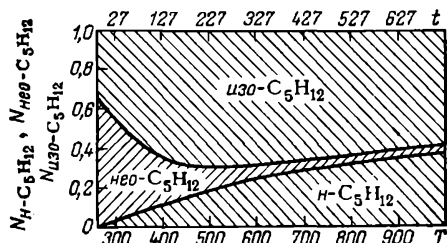


Рис. 192. Зависимость равновесного состава от температуры при изомеризации пентана.

(См. пример 12.)

выхода изопентана в реакционной зоне необходимо поддерживать  $T \approx 500$ . При этой температуре в равновесной смеси должно содержаться ~69% изо- $C_5H_{12}$ .

Результаты расчета подтверждают отмеченную на с. 462 закономерность — преобладание 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, использование которых весьма облегчает многие этапы расчета.

Статистический метод расчета позволяет учесть эффекты, которые не поддаются обработке методами классической термодинамики (спин ядра, изотопия и т. д.).

Применение спектроскопического метода дает возможность найти достоверные значения теплоемкостей и энтальпий веществ (а по ним — тепловых эффектов реакций). Это особенно важно, когда

термодинамические данные недостаточно надежны или отсутствуют. В последнем случае обычно заменяют неизвестную величину (например, теплоемкость) значением ее для близкого по свойствам вещества. Такой прием, разумеется, не может дать точных результатов. Поэтому естественно, что при составлении табл. 1 (с. 45), 5 (с. 61), 19 (с. 402), 23 (с. 433) 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 выделены, но играют большую роль в высокотемпературных газовых реакциях (ОН, 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 зафиксированы.

Расчет химического 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 теплот 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 они исключают неточность температурной зависимости теплоемкости.

Однако не следует преувеличивать значение этого метода. Он теоретически безупречен, но при практической реализации для сложных газообразных молекул, а также для твердых и жидких веществ почти всегда требуется сочетание его с термическими методами. Неточность в конфигурации молекулы, межатомных расстояниях и валентных углах в ней, недостоверность отнесения частот — вот далеко не полный перечень факторов, приводящих к понижению надежности результатов за счет неопределенности исходных величин и их толкования.

## ЛИТЕРАТУРА\*

*Звездочкой отмечены источники, в которых дана достаточно полная литература по рассматриваемому вопросу. В скобках указаны те главы настоящего курса, к которым относится данная книга.*

### А. УЧЕБНЫЕ ПОСОБИЯ, МОНОГРАФИИ

1. *Акопян А. А.* Химическая термодинамика. М., «Высшая школа», 1963. 528 с.
2. *Базаров И. П.* Термодинамика. М., Физматгиз, 1961. 292 с.
3. *Бошнякович Ф.* Техническая термодинамика. Пер. с нем. под ред. М. П. Вукаловича и В. А. Кириллина. М.—Л., Госхимиздат, ч. I, 1955. 438 с., ч. II, 1956. 256 с.
4. *Ван-дер-Ваальс П. Д., Констамм Ф.* Курс термостатики. Пер. с нем. под ред. А. В. Раковского. М., ОНТИ, Госхимиздат, 1936, ч. I, 452 с., ч. II, 440 с.
5. *Вукалович М. П., Новиков И. И.* Термодинамика. М., «Машиностроение», 1972. 670 с.
6. *Гиббс Дж. В.* Термодинамические работы. Пер. с англ. под ред. В. К. Семенченко. М.—Л., Гостехтеоретиздат, 1950. 492 с.
7. *Говертон М. Т.* Термодинамика для инженеров. Пер. с англ. под ред. К. В. Астахова. М., «Металлургия», 1966. 328 с.
8. *Гугенгейм.* Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса. Пер. с англ. под ред. С. А. Шукарева. М., Госхимиздат, 1941. 188 с.
9. *Де Бур Я.* Введение в молекулярную физику и термодинамику. Пер. с англ. под ред. И. А. Яковлева. М., Издательский центр «Издательство МГУ», 1962. 277 с.
- 10\*. *Додж Б. Ф.* Химическая термодинамика в применении к химическим процессам и химической технологии. Пер. с англ. под ред. В. А. Киреева. М., Издательский центр «Издательство МГУ», 1950. 786 с.
11. *Древинг В. П., Калашников Я. А.* Правило фаз с изложением основ термодинамики. Изд. 2-е. М., МГУ, 1964. 456 с.
12. *Еремин Е. Н.* Основы химической термодинамики. М., «Высшая школа», 1974. 343 с.
13. *Заммерфельд А.* Термодинамика и статистическая физика. Пер. с нем. М., Издательский центр «Издательство МГУ», 1955. 480 с.
14. *Капустинский А. Ф.* Термодинамика химических реакций и ее применение в металлургии и неорганической технологии. М., Цветметиздат, 1933. 224 с.

---

\* Библиографию работ отечественных исследований (включающую переводы монографий, справочников и учебных пособий) см. М. Х. Карапетьянц. Химическая термодинамика в СССР. Итоги науки и техники. Химическая термодинамика и равновесия. Т. 2. М., ВИНТИ, 1972. с. 5—365.

15. *Капустинский А. Ф.* Термодинамика химических реакций и ее применение в неорганической технологии. Изд. 2-е. М.—Л., Metallurgizdat, 1935. 304 с.
- 16\*. *Карпатьянц М. Х.* Химическая термодинамика. Изд. 2-е, М., Госхимиздат, 1953. 612 с.
17. *Керн Р., Вайсброт А.* Основы термодинамики для минералогов, петрографов и геологов. Пер. с франц. М., «Мир», 1966. 279 с.
18. *Кинан Дж.* Термодинамика. Пер. с англ. под ред. М. П. Вукаловича. М.—Л., Госэнергоиздат, 1963.
19. *Кириллин В. А., Сычев В. В., Шейндлин А. Е.* Техническая термодинамика. М., «Энергия», 1968. 472 с.
- 20\*. *Колосовский Н. А.* Химическая термодинамика. М., Госхимтехиздат, 1932. 446 с.
21. *Крестовников А. Н., Вигдорович В. Н.* Химическая термодинамика. Изд. 2-е. М., «Металлургия», 1973. 256 с.
- 22\*. *Кричевский И. Р.* Понятия и основы термодинамики. Изд. 2-е. М., «Химия», 1970. 440 с.
23. *Кубо Р.* Термодинамика. Пер. с англ. под ред. Д. Н. Зубарева и Н. М. Плакиды. М., «Мир», 1970. 304 с.
24. *Ландау Л., Лифшиц Е.* Теоретическая физика. Т. V Статистическая физика. Изд. 2-е. М., «Наука», 1967. 567 с.
25. *Леонтович М. А.* Введение в термодинамику. М.—Л., Изд. 2-е. Гостехтеоретиздат, 1951. 200 с.
26. *Лоренц Г. А.* Лекции по термодинамике. Пер. с англ. под ред. К. В. Астахова. М.—Л., Гостехтеоретиздат, 1941. 156 с.
- 27\*. *Льюис, Рендалл.* Химическая термодинамика. Пер. с англ. под ред. П. А. Ребиндера. Л., ОНТИ, Химтеорет, 1936. 532 с.
28. *Морс Ф.* Теплофизика. Пер. с англ. под ред. А. Ф. Чудновского. М., «Наука», 1968. 416 с.
29. *Мюнстер А.* Химическая термодинамика. Пер. с нем. под ред. Я. И. Герасимова. М., «Мир», 1971. 296 с.
30. *Партингтон Дж. Р., Раковский А. В.* Курс химической термодинамики. Пер. с англ. М.—Л., ГОНТИ, 1932. 383 с.
31. *Планк М.* Термодинамика. Пер. с нем. Л.—М., ГИЗ, 1925. 312 с.
32. *Полторак О. М.* Лекции по химической термодинамике (общая и статистическая термодинамика), М., «Высшая школа», 1971. 256 с.
- 33\*. *Пригожин И., Дефей Р.* Химическая термодинамика. Пер. с англ. под ред. В. А. Михайлова. Новосибирск, «Наука», 1966. 510 с.
- 34\*. *Путилов К. А.* Термодинамика. М., «Наука», 1971. 376 с.
35. *Радушкевич Л. В.* Курс термодинамики. М., «Просвещение», 1971. 288 с.
- 36\*. *Робертс Дж.* Теплота и термодинамика. Пер. с англ. под ред. М. П. Вукаловича. М.—Л., Гостехтеоретиздат, 1950. 592 с.
37. *Самойлович А. Г.* Термодинамика и статистическая физика., М., Гостехтеоретиздат, 1953. 440 с.
38. *Сирота Н. Н.* Термодинамика и статистическая физика. Минск, «Высшая школа», 1969. 470 с.
39. *Соляков В. К.* Введение в химическую термодинамику. М., «Химия», 1974. 223 с.
40. *Тер Хаар Д., Вергеланд Г.* Элементарная термодинамика. Пер. с англ. под ред. Н. М. Плакиды. М., «Мир», 1968. 220 с.
41. *Толпыго К. Б.* Термодинамика и статистическая физика. Киев, изд. Киевского гос. ун-та, 1966. 364 с.

42. *Трайбус М.* Термодинамика и термостатика. Пер. с англ. под ред. А. В. Лыкова. М., «Энергия», 1970. 501 с.
43. *Улих Г.* Химическая термодинамика. Пер. с нем. под ред. К. П. Мищенко. Л., Госхимтехиздат. 1933. 304 с.
44. *Фаулер Р., Гуггенхейм Э. А.* Статистическая термодинамика. Пер. с англ. под ред. В. Г. Левича. М., «Иностранная литература», 1949. 612 с.
45. *Ферми Энрико.* Термодинамика. Пер. с англ. Харьков, изд. Харьковского гос. ун-та, 1969, 2-е изд., 1973. 136 с.
46. *Эзрет Д.* Введение в химическую термодинамику. Пер. с англ. М., Издательский центр «Лань», 1963. 300 с.
47. *Энштейн П. С.* Курс термодинамики. Пер. с англ. М. — Л., Гостехтеоретиздат, 1948. 420 с.
48. *Aston G. J., Fritz J. J.* Thermodynamics and statistical thermodynamics. New York, John Wiley and sons, Inc., 1959. 556 p.
49. *Balzhiser A.* Chemical engineering thermodynamics. New York. Englewood Cliffs. 1972. 696 p.
50. *Bent H. A.* The second law. An introduction to classical and statistical thermodynamics. New York, Oxford University Press, 1965, 429 p.
51. *Butler J. A. V.* Chemical thermodynamics. 5-th ed, New York, Macmillan, 1962, 601 p.
52. *Denbigh K.* The principles of chemical equilibrium. Cambridge University Press, 3 ed. 1971. 494 p.
53. *Dole M.* Introduction to statistical thermodynamics. New York, Prentice-Hall, 1954. 250 p.
54. *Everdell M. H.* Introduction to chemical thermodynamics. London. English Univ. Press. 1965, 436 p.
55. *Faires V. M.* Thermodynamics, 4-th ed. New York, Macmillan, 1962. 680 p.
56. *Classtone S.* Thermodynamics for chemists. Van Nostrand co, New York, 1947. 552 p.
57. *Guggenheim E. A.* Thermodynamics. An advanced treatise for chemists and physicists. 5 d rev. ed., Amsterdam. North-Holland publ. Co. 1967. 390 p.
58. *Keenen J. H.* Thermodynamics. Cambridge. MIT Press, 1970, 507 p.
59. *Kirkwood J. G., Oppenheim I.* Chemical thermodynamics. McGraw Hill, New York, 1961. 261 p.
60. *Klotz I. M.* Chemical thermodynamics. Englewood Cliffs, New York, Amsterdam, Benjamin. 1964, 468 p.
61. *Körtüm G.* Einführung in die chemische Thermodynamik. 3 Aufl. Göttingen, Vanderhoek u. Ruprecht; Weinheim-Bergstr., Chemie. 1960. 470 S.
62. *Lewis G. N., Randall M.* Thermodynamics. 2nd ed., revised by K. S. Pitzer and L. Brewer. New York, McGraw-Hill. 1961.
63. *Partington J. R.* An advanced treatise on physical chemistry, London, Longmans. Vol. 1, 1949, 943 p.; vol. 2, 1951, 448 p.; vol. 3, 1952. 639 p.; vol. 4, 1953, 688 p., vol. 5, 1954. 565 p
64. *Reynolds W. C.* Thermodynamics. 2nd ed. New York, McGraw-Hill, 1968, 496 p.
65. *Rock P. A.* Chemical thermodynamics. London. Macmillan. 1969, 508 p.
66. *Rossini F. D.* Chemical thermodynamics. New York, Wiley; London, Chapman & Hall. 1950, 514 p.
67. *Sherwood D.* Introduction to chemical thermodynamics. London, Longman. 1971, 380 p.
68. *Steiner L. E.* Introduction to chemical thermodynamics. New York — London, McGraw-Hill, 1950, 516 p.

69. Thermodynamics and physics of matter, ed F. D. Rossini, High speed aerodynamics and jet propulsion. Princeton. Princeton Univ. Press. 1955. 812 p.
70. *Van Wylen G. T.* Thermodynamics. 6-th ed. 601 p.
71. *Wall F. Th.* Chemical thermodynamics. 2nd ed. San Francisco — London, Freeman, 1965, 451 p.
72. *Wark K.* Thermodynamics. New York, McGraw-Hill. 1966. 660 p.
73. *Wilson A. H.* Thermodynamics and statistical mechanics. Cambridge University Press. 1966. 496 p.

## Б. ЛИТЕРАТУРА ПО ОТДЕЛЬНЫМ ВОПРОСАМ

- 1\*. *Аносов В. Я., Погодин С. А.* Основные начала физико-химического анализа, М. — Л., АН СССР, 1947, 876 с. (IX—XI).
- 2\*. *Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П.* Термодинамика силикатов. Изд. 2-е. М., Стройиздат, 1965. 352 с. (XIII).
- 3\*. *Бенсон С.* Термохимия и кинетика. Пер. с англ. Под ред. Н. С. Ениколопьяна. М., «Мир», 1971. 308 с. (III, XIII, XV).
- 4\*. *Бретшнайдер Ст.* Свойства газов и жидкостей. Инженерные методы расчета. Пер. с польск. под ред. П. Г. Романкова. М. — Л., «Химия», 1966. (VI, VII).
5. *Бриджмен П. В.* Новейшие работы в области высоких давлений. Пер. с англ. под ред. Л. Ф. Верещагина. М., Издательский центр, 1948. 299 с. (VI, VII, IX, X).
6. *Бродский А. И.* Современная теория электролитов. Л., ОНТИ, Госхимиздат, 1934. 52 с. (XII).
- 7\*. *Булах А. Г.* Методы термодинамики в минералогии. Л., «Недра», 1968. 176 с.
- 8\*. *Вагнер К.* Термодинамика сплавов. Пер. с англ. под ред. А. А. Жуховицкого. М., Металлургиздат, 1947. 180 с. (VIII—XIII).
- 9\*. *Введенский А. А.* Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности. М., Гостехиздат, 1949, 490 с. (III, VI, XIII, XIV, XV).
- 10\*. *Введенский А. А.* Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. Л., ГНТИ нефт. и горно-топл. л-ры, 1960. 576 с. (III, VI, VIII, XIV, XV).
11. *Владимиров Л. П.* Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций. М., «Металлургия», 1970. 528 с. (XIII).
- 12\*. *Вопросы физической химии растворов электролитов.* Под ред. Г. И. Микулина. Л., «Химия», 1968. 420 с. (VIII, XII).
- 13\*. *Вревский М. С.* Работы по теории растворов. М. — Л., изд-во АН СССР, 1953. 336 с. (VIII—X).
14. *Вукалович М. П.* и др. Термодинамические свойства газов. М., Машиз, 1953. 375 с. (III, VI, XV).
- 15\*. *Вукалович М. П., Новиков И. И.* Уравнения состояния реальных газов. М. — Л., Госэнергоиздат, 1948. 340 с. (VI).
16. *Гильдебрандт Дж. Г.* Растворимость неэлектролитов. Пер. с англ. под ред. М. И. Темкина. М., ГОНТИ, 1938. 166 с. (VIII, IX).
- 17\*. *Гиршфельдер Дж., Кертис К., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. Пер. с англ. под ред. Е. В. Ступоченко. М., Издательский центр, 1961. 929 с. (VI, VII).
- 18\*. *Годнев И. Н.* Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М., Гостехтеоретиздат, 1956. 420 с. (XV).
- 19\*. *Голутвин Ю. М.* Теплоты образования и типы химической связи в неорганических кристаллах. М., изд-во АН СССР, 1962. 96 с. (III).
- 20\*. *Гоникберг М. Г.* Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. Изд. 3-е. М., «Химия», 1969. 428 с. (VI, XIII, XIV).

21. *Грушвицкий В. Е.* Физико-химический анализ в галургии. Л., ОНТИ, Химтеорет, 1937. 200 с. (XI).
22. *Грязнов В. М., Фрост А. В.* Статистические методы расчета термодинамических величин. М., Московское отделение ВХО им. Д. И. Менделеева, 1949. 151 с. (XV).
23. *Гурвич А. М., Шаулов Ю. М.* Термодинамические исследования методом взрыва и расчеты процессов горения. М., изд-во МГУ, 1955. 162 с. (XIII).
24. *Де Гроот С. Р.* Термодинамика необратимых процессов. Пер. с англ. под ред. А. В. Лыкова, М., Гостехтеоретиздат, 1956. 280 с.
25. *Денбиг К.* Термодинамика стационарных необратимых процессов. Пер. с англ. под ред. В. К. Семенченко. М., Издательство, 1954. 118 с.
- 26\*. *Евсеев А. М., Воронин Г. Ф.* Термодинамика и структура жидких металлических сплавов. М., изд-во МГУ, 1966. 132 с. (VIII, XII).
27. *Еремина Б. Г.* Растворимость одноатомных газов и азота. Л., Ленинградский гос. ун-т, 1950. 120 с. (IX).
- 28\*. *Есин О. А., Гельд П. В.* Физическая химия пиromеталлургических процессов. Свердловск—Москва, Metallurgizdat, ч. I, 1962. Изд. 2-е, ч. 2, 1966 (XIII, XIV).
29. *Измайлов Н. А.* Электрохимия растворов, Изд. 2-е, М., «Химия», 1966. 576 с. (XII).
- 30\*. *Использование плазмы в химических процессах.* Пер. с англ. под ред. Л. С. Поляка. М., «Мир», 1970. 256 с. (XIV).
- 31\*. *Карапетьянец М. Х.* Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М., «Наука», 1965. 404 с. (III, VI—XI, XIII).
- 32\*. *Карапетьянец М. Х., Чэн Гуанг-юе.* Температуры кипения и давление насыщенного пара углеводородов. М., Госгостехиздат, 1961. 242 с. (VII).
- 33\*. *Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме.* Сб. статей. М., «Наука», 1965. 254 с. (XIII).
- 34\*. *Киреев В. А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. Изд. 2-е, М., «Химия», 1975. 536 с. (III, VII, XIII).
35. *Кириллин В. А., Шейндлин А. Е.* Термодинамика растворов. М.—Л., Госэнергоиздат, 1955. 272 с. (VIII—X).
36. *Кириллин В. А., Шейндлин А. Е.* Исследование термодинамических свойств веществ. М.—Л., Госэнергоиздат, 1963. 559 с. (III, VI, VII).
37. *Клейн М., Мазур П., Кервуд Дж.* Термодинамика необратимых процессов, М., Издательство, 1962.
- 38\*. *Коган В. Б.* Гетерогенные равновесия. Л., «Химия», 1968. 432 с. (VII, IX, X).
- 39\*. *Коган В. Б.* Азеотропная и экстрактивная ректификация. Изд. 2-е, Л., «Химия», 1971. 432 с. (X).
- 40\*. *Кожеуров В. А.* Термодинамика металлургических шлаков. Свердловск, Metallurgizdat, 1965. 164 с. (XII, XIII).
- 41\*. *Коробов В. В., Фрост А. В.* Свободные энергии органических соединений. М., Московское отделение ВХО им. Д. И. Менделеева, 1950. 152 с. (XIII).
- 42\*. *Крестов Г. А.* Термохимия соединений редкоземельных и актиноидных элементов. М., Атомиздат, 1972. 264 с. (III, XIII).
- 43\*. *Крестов Г. А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л., «Химия», 1973. 303 с. (VIII, XII).
- 44\*. *Кричевский И. Р.* Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. Изд. 2-е, М.—Л., Госхимиздат, 1952. 158 с. (VII, X).
- 45\*. *Кубашевский О., Эванс Э.* Термохимия в металлургии. Пер. с англ. под ред. А. Ф. Капустинского, Издательство, 1954, 422 с. (III, XIII).
- 46\*. *Куликов Н. С.* Термическая диссоциация соединений. Изд. 2-е, М., «Металлургия», 1969. 574 с. (XIII, XIV).

- 47\* *Лавров Н. В., Коробов В. В., Филиппова В. И.*, Термодинамика реакций газификации и синтеза из газов. М., изд-во АН СССР, 1960. 100 с. (XIII).
48. *Ламсден Дж.* Термодинамика сплавов. Пер. с англ. под ред. Н. Н. Сироты. М., Metallurgizdat, 1959. 440 с.
- 49\*. *Ландия Н. А.* Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартным энтропиям. Тбилиси, Изд. АН Груз. ССР. 1962. 224 с. (III, XIII).
50. *Летников Ф. А.* Изобарные потенциалы образования минералов (химическое сродство) и применение их в геохимии. М., «Недра», 1965. 116 с. (XIII).
51. *Маракушев А. А.* Термодинамика метаморфической гидратации минералов. М., «Недра», 1968. 200 с. (XIII).
- 52\*. *Мейсон Э. А., Сперлинг Т.* Вириальное уравнение состояния. Пер. с англ. под ред. В. В. Сычева. М., «Мир», 1972. 280 с. (VI).
- 53\*. *Мищенко К. П., Полторацкий Г. М.* Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л., «Химия», 1968. 352 с.
54. *Мортимер К.* Теплоты реакций и прочность связей. Пер. с англ. М., «Мир», 1964. 288 с. (III).
55. *Нагеев М. Ф.* Термодинамические расчеты процессов переработки нефти и данные по свойствам химических соединений. Баку — Ленинград, Азерб. отделение Гостехиздата, 1950, 220 с. (III, XIII, XIV).
- 56\*. *Намиот А. Ю., Бондарева М. М.* Растворимость газов в воде под давлением. М., Гостехиздат, 1963. 147 с. (IX).
57. *Палатник Л. С., Ландау А. И.* Фазовые равновесия во многокомпонентных системах. Изд. Харьковского гос. ун-та, 1961. 405 с. (IX—XI).
58. *Паркс Г., Хаффман П.* Свободные энергии органических соединений. Пер. с англ. под ред. Н. Ф. Богданова М., ОНТИ, 1936. 215 с. (XIII, XIV).
59. *Платонов В. М., Монко Я. Д.* Прикладная термодинамика смесей легких углеводородов. М., ГОСИНТИ, 1959. 106 с. (X).
60. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. Пер. с англ. под ред. Н. С. Акулова. М., Издательский центр, 1960. 127 с.
- 61\*. *Рид Р., Шерауд Т.* Свойства газов и жидкостей (определение и корреляция). Пер. с англ. под ред. В. Б. Когана. Л., «Химия», 1971. 704 с. (VI, VII).
- 62\*. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. Пер. с англ. под ред. А. Н. Фрумкина. М., Издательский центр, 1963. 646 с. (VIII, XI).
63. *Ростовцев С. Т.* Теория металлургических процессов. М., Metallurgizdat, 1956. 516 с. (XIII, XIV).
- 64\*. *Русанов А. И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л., «Химия», 1967. 388 с.
65. *Свелин Р. А.* Термодинамика твердого состояния. М., «Металлургия», 1968. 314 с.
- 66\*. *Свентославский В. В.* Азеотропия и полназеотропия. Пер. с англ. под ред. Л. А. Серафимова. М., «Химия», 1968. 244 с. (X).
67. *Сейдж Б. Х.* Термодинамика многокомпонентных систем. Пер. с англ. под ред. А. С. Великовского. М., «Недра», 1969. 303 с. (X).
68. *Семенченко В. К.* Физическая теория растворов. М. — Л., Гостехиздат, 1941. 344 с. (XII).
69. *Сийрде Э. К., Теаро Э. Н., Миккал В. Я.* Дистилляция (теория, методы расчета). Л., «Химия», 1971. 216 с. (X).
- 70\*. *Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф.* Термохимия. Ч. I. 1963. 302 с. Ч. II, 1966. 434 с. М., изд-во МГУ (III).
71. *Скрейнмакерс Ф. А.* Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия. М., Издательский центр, 1948 (XI).



- 72\*. *Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г.* Химическая термодинамика органических соединений. Пер. с англ. М., «Мир», 1971. 808—СХХХVI с. (III, XIII).
73. *Сторонкин А. В.* Об условиях термодинамического равновесия многокомпонентных систем. Изд. Ленинградского гос. ун-та, 1948. 122 с. (VIII).
74. *Сторонкин А. В.* Термодинамика гетерогенных систем. Изд. Ленинградского гос. ун-та, Ч. 1 и 2, 1967. 448 с., Ч. 3, 1969. 189 с. (VIII—X).
- 75\*. *Суворов А. В.* Термодинамическая химия парообразного состояния Л., «Химия», 1970. 208 с. (VII, XIII).
76. *Сычев В. В.* Сложные термодинамические системы. М., «Энергия», 1970.
77. *Татевский В. М.* Химическое строение углеводов и закономерности в их физико-химических свойствах. М., Изд-во МГУ, 1953. 320 с. (III).
78. *Татевский В. М., Бендерский В. А., Яровой С. С.* Методы расчета физико-химических свойств парафиновых углеводов. М., Гостоптехиздат, 1960. 114 с. (III, VII).
79. Термодинамика газов. Пер. с англ. и нем. под ред. В. С. Зуева. М., «Машиностроение», 1970. 564 с. (VI).
80. Термодинамика необратимых процессов Лекции в летней международной школе физики им. Энрико Ферми. Пер. с англ. под ред. Д. Н. Зубарева. М., Издательство, 1962. 426 с.
81. *Трегубов А. М.* Теория перегонки и ректификации. Изд. 3-е, Баку, Гостоптехиздат, 1946. 400 с. (X).
- 82\*. *Третьяков Ю. Д.* Термодинамика ферритов. Л., «Химия», 1967. 304 с. (XIII).
83. *Фастовский В. Г.* Разделение газовых смесей. М.—Л., Гостехиздат, 1947. 359 с. (IV, VII, X).
84. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. Пер. с нем. под ред. Л. В. Лыкова, М., «Мир», 1967. 544 с.
- 85\*. *Хала Э., Пик И., Фрид В., Виллиам О.* Равновесия между жидкостью и паром. Пер. с англ. под ред. А. Г. Морачевского, М., Издательство, 1962. 439 с. (VII).
- 86\*. *Харнед Г., Оуэн Б.* Физическая химия растворов электролитов. Пер. с англ. под ред. А. Ф. Капустинского. М., Издательство, 1952. 628 с. (XII).
- 87\*. *Циклис Д. С.* Расслоение газовых смесей. М., «Химия», 1969. 160 с. (X).
88. *Честер Дж.* Теория необратимых процессов. Пер. с англ. под ред. Д. Н. Зубарева. М., «Наука», 1966. 111 с.
89. *Шамбодаль П.* Развитие и приложение понятия энтропии. Пер. с франц. М., «Наука», 1967. 278 с. (IV).
90. *Эйтель В.* Термохимия силикатов. Пер. с англ. под ред. А. Ф. Капустинского. М., Госстройиздат, 1957. 150 с. (III).
91. *Эллиот Д. Ф., Глейзер М., Рамакришна В.* Термохимия сталелитейных процессов. М., «Металлургия», 1969. (III).
- 92\*. *Яцимирский К. Б.* Термохимия комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР. 1952. 252 с. (III).
93. *Bard A. J.* Chemical equilibrium. New York, Harper and Row, 1966, 206 p.
94. *Blackburn Th. R.* Equilibrium and chemistry of solution. New York, Holt, Rinehart and Wilson. 1969. 220 p.
95. *Eijnsbergen B. v.* The heat of mixing and the law of corresponding states for gaseous mixtures. Leiden. 1966.
96. *Fast J. D.* Entropy. 2d ed., London—Basingstone. Macmillan. 1970. 339 p.
97. *Fisher R. B., Peters G. D.* Chemical equilibrium. Philadelphia. 1970. 285 p.
98. *Fleck G. M.* Equilibria in solutions. New York, Holt, Rinehart and Winston inc., 1966, 217 p.

99. *Guggenheim R. A.* Mixtures. The theory of the equilibrium, properties of some simple classes of mixtures, solutions and alloys. Oxford, Clarendon Press. 1952. 270 p. (IX, X).
100. *Guyon J. C., Jones B. E.* Introduction to solution equilibrium. Boston, Allyn a. Bacon. 1969. 165 p.
101. *Haase R.* Thermodynamik der Mischphasen. Berlin, Springer, 1956, 598 S. (IX, XI).
102. *Harned H. S., Robinson R. A.* Multicomponent electrolyte solution. Oxford, Pergamon Press. 1968. 110 p.
103. *Hildebrand J. H., Prausnitz J. M., Scott R. L.* Regular and related solutions. The solubility of gases, liquids and solids. New York, Van Nostrand Reinhold Co. 1970. 228 p.
104. *Hildebrand J. H., Scott W. L.* The solubility of nonelectrolytes. 3 ed., New York, 1964. 488 p. (VIII, IX).
- 105\*. *Justi E.* Spezifische Wärme, Enthalpie und Dissoziation technischer Gase. Berlin, Verlag von Julius Springer, 1938. 158 S. (VI, XV).
106. *King E. J.*, Acide—base equilibria. Oxford, Pergamon Press. 1965. 341 p.
107. *King M. B.* Phase equilibrium in mixtures. Oxford, Pergamon Press. 1969. 585 p.
- 108\*. *Newitt D. M.* The design of high pressures and the properties of fluids at high pressures. Ch. VII—XIV, XVIII. Oxford. 1940. (VI).
109. *Null H. R.* Phase equilibria in process design. New York, Wiley — Interscience. 1970. 275 p.
110. *Prausnitz J. M.* Molecular theory of fluid-phase equilibrium. New York. Englewood Cliffs. 1969. 523 p.
111. *Reisman A.* Phase equilibria. New York—London, Acad. Press. 1970. 541 p.
112. *Ricci J. E.* The phase rule and heterogenous equilibrium. New York. 1960. 505 p.
113. *Robinson R. A., Stokes R. H.* Electrolyte solutions. 2-d ed. London, Butterworths. 1970. 571 p.
114. *Vogel R.* Die Heterogenen Gleichgewichte. Leipzig, Akad. Verl. — Ges., 2-e bearb. Aufl., 1959. 728 S. (IX—XI).
- 115\*. *Zeise H.* Thermodynamik auf den Grundlagen der Quantentheorie, Quantenstatistik und Spektroskopie. Hirzel — Verl., Leipzig. 1954. Band 111/1. Tabellen. 311 S. Band 111/2. Graphische Darstellung und Literatur. 1957. 299 S. (XV).
116. *Zernike J.* Chemical phase theory, N. V. Uitgevers-Maatcappij E. E. Kluwer Deventer — Antwerpen — Djakarta: 493 p. (V, VII, IX—XI).

## В. ЗАДАЧНИКИ И РУКОВОДСТВА К РАСЧЕТАМ

1. *Адлетт Б., Смит Б.* Задачи и упражнения по неорганической химии, Пер. с англ. М., «Мир», 1967. 219 с.
2. *Баталин Г. И.* Сборник примеров и задач по физической химии. Киев, Киевский гос. ун-т, 1960. 548 с.
3. *Бесков С. Д.* Технохимические расчеты. Изд. 4-е, М., «Высшая школа», 1966. 520 с. (II, III, IV, XIII, XIV).
4. *Веннер Р. Р.* Термохимические расчеты. Пер. с англ. Под ред. А. В. Фроста. М., Издатлит, 1950. 364 с. (VI—VIII, XIII, XV).
5. *Викторов М. М.* Графические расчеты в технологии неорганических веществ. Изд. 3-е, М., «Химия», 1972. 462 с. (XI).

6. *Гамеева О. С.* Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. М., «Высшая школа», 1966.
7. *Гуггенгейм Э. Пру Дж.* Физико-химические расчеты. М., Издательский центр, 1958. 488 с.
8. *Казанская А. С., Скобло В. А.* Расчеты химических равновесий. Сборник примеров и задач. М., «Высшая школа», 1974. 288 с.
9. *Каралетьянц М. Х.* Примеры и задачи по химической термодинамике. Изд. 4-е, М., «Химия», 1974. 302 с. (I—XI, XIII—XV).
10. *Картушинская А. И., Лельчук Х. А., Стройберг А. Г.* Сборник задач по химической термодинамике. М., «Высшая школа», 1973. 224 с. (I—V, VII—IX, XII, XIII).
11. *Киселева Е. В.* Введение в теорию химической технологии электровакuumных материалов и приборов. Ч. I, Термодинамические расчеты. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969. 228 с.
12. *Киселева Е. В., Каретников Г. С., Кудряшов И. В.* Сборник задач и примеров по физической химии. Изд. 3-е, М., «Высшая школа», 1970, 493 с.
13. *Лабовец Л., Аренс Дж.* Задачи по физической химии с решениями. Пер. с англ. под ред. Ю. В. Филиппова. М., «Мир», 1972. 444 с.
14. *Лаптев Д. М.* Задачи и упражнения по термодинамике растворов. М., «Металлургия», 1965, 220 с.
15. *Нокс Д.* Физико-химические вычисления. Пер. с англ. под ред. А. И. Бродского. Л., ОНТИ, Госхимиздат, 1934. 232 с.
16. *Парфенов Г. С.* Сборник примеров и задач по физической химии. М., Учпедгиз, 1960. 192 с.
17. *Плетнев С. А., Скляренко С. И.* Сборник примеров и задач по физической химии. Изд. 3-е. М., ОНТИ, Главная редакция хим. лит-ры, 1936, 302 с. (II—IV, VII, X, XIII, XIV).
18. *Пономарева К. С.* Сборник задач по физической химии. М., Metallurgizdat, 1962. 232 с.
19. *Разухина Т. Н.* Задачи по химической термодинамике, М., Изд-во МГУ, 1965. 23 с.
20. *Сапожникова Н. В.* Сборник расчетных примеров и упражнений по физической химии. Ч. 1, 163 с.; Ч. 2, вып. 1, 64 с. вып. 2, 78 с. Свердловск, 1955—1957.
21. *Старк Б. В.* Расчеты по теории металлургических процессов. М.—Л., ОНТИ. Главная редакция лит-ры по черной металлургии, 1936. Ч. I, 1936. 152 с.; ч. II, 1936. 188 с.
22. *Хюген О., Ватсон К.* Физико-химические расчеты в технике. Пер. с англ. под ред. П. А. Семенова. М.—Л., Госхимиздат, 1941. 598 с. (III, VI, VII, IX, X, XIV).
23. *Babor J. A., Thiessen G. W.* How to solve problems in physical chemistry, 4th printing, New York, 1947.
24. *Bearman R. J., Chu B.* Problems in chemical thermodynamics. Addison. 1967. 240 p.
25. *Hocart R., Kern R.* Problemes et calculs de chimie générale et de cristalochimie, Paris—Gauthier—Villars, 2-e ed., 1967. 247 p.
26. *Hougen O. A., Watson K. M., Ragatz R. A.* Chemical Processes principles. 2d ed., New York, Wiley, Vol. 1, 1956. 504 p. Vol. 2, 1959, pp. 505—1072.
27. *Smith N. O.* Chemical thermodynamics. A problems approach. New York. Reinhold. 1967. 278 p.
28. *Sullen L. G., Lange P. W., Gabrielson C. O.* Problems in physical chemistry. New York, Prentice-Hall, 1952.  
См. также (A10, 16, 27, 30, 47, 50; B2, 3, 4, 9, 10, 11, 21, 22, 47, 58, 61, 77, 78; Г32).

## Г. СПРАВОЧНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Виноградов Г. В., Красильщиков А. И.* Атлас номограмм по физической химии. М., Гостехиздат, 1940. 143 с. 205 л. номогр.
- 2\*. *Карапетьяну М. Х., Карапетьяну М. Л.* Основные термодинамические свойства неорганических и органических веществ. М., «Химия», 1968. 472 с. (III, XIII).
3. *Перри Д. Г.* Справочник инженера-химика. Пер. с англ. под ред. Н. М. Жаворонкова и П. Г. Романкова, т. 1, 1969, 640 с.; т. 2, 1969, 504 с.
4. Справочник химика. Изд. 3-е. М., «Химия», т. 1, 1971, 1081 с.; т. 2, 1971, 1167 с.
5. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин. Т. I—X. Ред. Л. К. Мартенс. М., «Советская энциклопедия», 1927—1933.
6. Chemical processing nomographs. D. S. Davis, ed. New York, Chemical Publ. Co. 1960, 255 p.
- 7\*. *Landolt-Börnstein.* Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. Band II, Teil 4, Berlin, Springer Verlag, 1961.

### Неорганические вещества

- 8\*. *Верятин У. Д.* и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. Общ. ред. А. П. Зефинова. М., Атомиздат, 1965. 460 с. (III, XII).
- 9\*. *Герасимов Я. И., Крестовников А. Н.* Химическая термодинамика в цветной металлургии. Гос. изд-во черной и цветной металлургии, вып. 1, 1933, 172 с.; вып. 2, 1933, 298 с.; вып. 3, 1934, 341 с. (III, XIII).
- 10\*. *Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Шахов А. С.* Химическая термодинамика в цветной металлургии. М., Металлургиздат, т. 1, 1960, 230 с.; т. 2, 1961, 262 с.; т. 3, 1963, 283 с.; т. 4, 1966, 427 с.; т. 5, 1973, 296 с.; т. 6, 1974, 312 с. М., «Металлургия», (III, XIII).
11. *Гурвич Л. В.* и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. I. Вычисленные термодинамических свойств. 1163 с.; Т. II. Таблицы термодинамических свойств. 916 с. М., Изд-во АН СССР, 1962 (III, XIII).
12. *Гурвич Л. В.* и др. Термодинамические свойства компонентов продуктов сгорания. Т. I—III. М., Изд-во АН СССР, 1956 (III, XIII).
13. *Карпов И. К., Кашик С. А., Памтура В. Д.* Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М., «Наука», 1968, 144 с. (III, XIII).
14. *Крестовников А. Н.* и др. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций (ускоренные методы). М., Металлургиздат, 1963. 416 с. (XIII).
15. *Киргинцев А. Н., Трушников Л. Н., Лаврентьева В. Г.* Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. Л., «Химия», 1972. 246 с.
16. *Наумов Г. Б., Рыженко Б. И., Ходаковский И. Л.* Справочник термодинамических величин (для геологов). М., Атомиздат, 1971. 240 с. (III, XIII).
17. Термические константы веществ. Отв. ред. В. П. Глушко. М., ВИНТИ, АН СССР, вып. I, 1965. 146 с.; вып. II, 1966. 96 с.; вып. III, 1968. 223 с.; вып. IV, ч. 1, 1970. 510 с.; ч. 2, 1971. 432 с.; вып. V, 1971. 532 с.; вып. VI, ч. 1, 1972. 370 с.; ч. 2, 1973. 467 с.; вып. VII, ч. 1, 1974. 344 с.; ч. 2. 1974. 428 с. (III, XIII).
18. Термические константы неорганических веществ. Составители: Бришке Э. В. и др. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949. 1012 с. (III, XIII).
19. *Bichowsky F. R., Rossini F. R.* The thermochemistry of the chemical substances, New York, Reinholds, 1936 (III, XIII).

20. *Hilsenrath J. e. a.* Tables of thermal properties of gases (NBS. Circ. N 564). U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1953.
21. *Hilsenrath J., Messina C. G., Ewans W. H.* Tables of ideal gas thermodynamic functions for 73 atoms and their first and second ions to 10 000° K. AFWL-TDR-64-44, Washington, 1964.
22. JANAF. Thermochemical tables, Revised ed., The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, 1963 (III, XIII).
23. JANAF. Thermochemical tables, Ed. by D. R. Stull, Clearinghouse of Federal Scientific and Technical Information, Springfield, Va, N PB — 168—370, 1965 (III, XIII).
24. JANAF. Thermochemical tables, Dow Chemical Company, 1965, First addendum, 1966, Second addendum, 1967; Third addendum, 1968. Midland, Michigan (III, XIII).
25. Proceedings of the symposium on high temperature — a tool for the future, Berkeley, Calif., June, 1956, Stanford Research Institute, Palo Alto, Calif. (III, XIII).
26. *Rossini F. D. e. a.* Selected values of chemical thermodynamic properties. NBS, Circ. N 500, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C. 1952, 1268 p. (III, XIII).
27. *Schick H. L.* Thermodynamics of certain refractory compounds, Vol. 1, 2. Academia Press, New York — London, 1966 (III, XIII).
28. The chemistry and metallurgy of miscellaneous material. Thermodynamics, New York — Toronto — London, McGraw-Hill, 1950. Papers 3—7 (III, XIII).
29. *Wagman D. D., Evans W. H.* Tables of selected values of chemical thermodynamic properties. Series III, U. S. N. B. S., Washington, D. C., 1947—1956 (III, XIII).
30. *Wagman D. D. e. a.* Selected values of chemical thermodynamic properties. NBS Tech. Notes, N 270—1 (1965); N 270—2 (1966); N 270—3 (1968), 264 p.; N 270—4 (1969) 141 p.; N 270—5 (1971) 37 p.; N 270—6 (1971) 106 p.; N 270—7 (1973) 75 p. Washington, USA (III, XIII).
31. *Zwolinski B. J. e. a.* Selected values of properties of chemical compounds. Thermodynamic Research Center Data Project, Texas A and M University, College Station, Tex., 1966.  
См. также (Б2, 4, 12, 14, 27, 34, 42, 43, 54, 61, 62, 85, 86, 92, 104, 105, 108, 115).

### Органические вещества

32. *Введенский А. А.* Физико-химические константы органических соединений. Л., Госхимиздат, 1961. 124 с. (III, XIII).
33. Физика и химия твердого состояния органических соединений. Т. I. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Пентина. М., «Мир», 1967. 738 с.
34. *Cox J. D., Pilcher G.* Thermochemistry of organic and organometallic compounds, London, New York, Academic Press, 1970 (III, XIII).
35. *Janz G. J.* Thermodynamic properties of organic compounds, New York, 1967.
36. *Rossini F. D. e. a.* Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds. Americ. Petrol. Inst., Pittsburgh, Pa., Carnegie press, 1953, 1050 p. (III, XIII).
37. *Scott D. W., Mc Cullough J. P.* The chemical thermodynamic properties of hydrocarbons and related substances. 1—2, Washington. Gov. print. off. 1961 — 1970.
38. *Timmermans T.* Physico-chemical constants of pure organic compounds. New York. Elsevier. Vol. I. 1950. 693 p.; Vol. 2, 1965, 482 p.
39. *Timmermans J.* The physico-chemical constants of binary system in concentrated solutions. New York, London, Interscience publ. Vol. I, 1959, 1259 p.; Vol. 2, 1959, 1272 p., Vol. 3, 1960, 1322 p.

40. *Zwolinski B. J.* (Ed.) Selected values of properties of hydrocarbons and related compounds. American Petroleum Institute Research Project 44, Thermodynamics Research Center Data Project, Texas A and M. University, College Station, Tex., 1966 (111, X111).  
См. также (БЗ, 4, 9, 10, 32, 34, 41, 47, 54, 55, 58, 61, 72, 105, 115).

### Отдельные группы веществ

41. *Айвазов Б. В.* и др. Физико-химические константы сераорганических соединений. М., «Химия», 1964. 280 с.
42. *Алемасов В. Е.* и др. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов горения. Т. I. Методы расчета. М., ВИНТИ. АН СССР, 1971. 266 с.
43. *Антонова М. М.* Свойства гидридов. Справочник. Киев, «Наукова думка», 1965. 62 с.
44. *Войтович Р. Ф.* Тугоплавкие соединения. Термодинамические характеристики. Киев, «Наукова думка», 1971. 220 с.
45. *Галкин Н. П., Туманов Ю. Н., Бутылкина Ю. П.* Термодинамические свойства неорганических фторидов. Справочник. М., Атомиздат, 1972. 143 с.
46. *Клименко А. П.* и др. Термодинамические свойства легких углеводов парафинового ряда. Киев, Изд-во АН УССР, 1960. 96 с.
47. *Крестовников А. Н., Шахов А. С.* Физико-химические и термодинамические свойства редких элементов. М., Металлургия, Т. I, 1939; Т. II, 1943. 288 с. (III, XIII).
48. *Лебедев Ю. А., Мирошниценко Е. А., Кнобель Ю. К.* Термохимия шпротсоединений. М., «Наука», 1970. 168 с.
49. *Лельчук С. А., Тубьянская В. С.* Физико-химические свойства некоторых кремнийорганических соединений. М., Госхимиздат, 1961. 39 с.
50. *Оболенцев Р. Д.* Физические константы углеводов жидких топлив и масел. Изд. 2-е. М.—Л., Гостоптехиздат, 1953. 446 с.
51. *Петренко И. Г., Филиппова В. И.* Термодинамика реакций кислородсодержащих органических соединений алифатического ряда. Справочник. М., «Наука», 1970. 172 с.
52. *Петренко И. Г., Филиппова В. И.* Термодинамика реакций превращения углеводов  $C_1—C_5$ . М., «Химия», 1972. 152 с.
53. *Ривкин С. Л.* Термодинамические свойства воздуха и продуктов сгорания топлив. Изд. 2-е. М.—Л., Госэнергоиздат, 1962. 104 с.
54. *Ривкин С. Л.* Термодинамические свойства газов. Изд. 3-е, М., «Энергия», 1973. 287 с.
55. *Самсонов Г. В.* Бертоллиды. Киев, «Наукова думка», 1966. 110 с.
56. *Самсонов Г. В.* Неметаллические нитриды. М., «Металлургия», 1969. 264 с.
57. *Самсонов Г. В.* Нитриды. Киев, «Наукова думка», 1969. 380 с.
58. *Самсонов Г. В.* Тугоплавкие гидриды (справочник по свойствам и применению). М., Металлургия, 1963.
59. *Самсонов Г. В., Бондарев В. Н.* Германиды. М., «Металлургия», 1968. 220 с.
60. *Самсонов Г. В., Верейкина Л. Л.* Фосфиды. Киев, Изд-во АН УССР, 1961. 128 с.
61. *Самсонов Г. В., Дроздова С. В.* Сульфиды. М., «Металлургия», 1972. 303 с.
62. *Самсонов Г. В., Перминов В. П.* Магниты. Киев, «Наукова думка», 1971. 343 с.
63. *Синельникова В. С., Подергин В. А., Речкин В. Н.* Алюминиды. Киев, «Наукова думка», 1965. 242 с.

64. *Славинский М. П.* Физико-химические свойства элементов. М., Metallurgizdat, 1952. 764 с.
65. Справочник по расплавленным солям. Пер. с англ. под ред. А. Г. Морачевского. Л., «Химия», Т. 1, 1971, 167 с.; Т. 2, 1972, 156 с.
66. Таблицы термодинамических свойств газов. М.—Л., Госэнергоиздат, 1953. 268 с.
67. Теплофизические свойства веществ. Справочник. Ред. Н. Б. Варгафтик. М.—Л., Госэнергоиздат, 1956. 368 с.
68. Термические свойства кремнийорганических соединений. М., НИИТЭХИМ, 1973. 168 с.
69. *Томановская В. Ф., Колотова Б. Е.* Фреоны. Свойства и применение. Л., «Химия», 1970. 182 с.
70. *Треггер Ю. А., Пименов Н. Ф., Гольфанд Е. А.* Справочник по физико-химическим свойствам хлоралифатических соединений. Л., «Химия», 1973. 184 с.
71. *Уикс К. Е., Блок Ф. Е.* Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М., «Металлургия», 1965. 240 с.
72. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. М., Гостоптехиздат. Вып. 1, 1945, 287 с.; вып. 2, 1947, 322 с.; вып. 3. 1951, 539 с.; вып. 4, 1953, 436 с.; вып. 5, 1954, 490 с.; вып. 6, 1957, 735 с. Рекомендуемые значения, 1960, 412 с.
73. Физико-химические свойства окислов. Справочник под ред. Г. В. Самсонова. М., «Металлургия», 1969. 455 с.
74. Физико-химические свойства элементов. Справочник под ред. Г. В. Самсонова, Киев, «Наукова думка», 1965. 807 с.
75. *Филянц М. А., Семенова Е. И.* Свойства редких элементов (справочник). М., Metallurgizdat, 1953. 415 с.
76. *Bride B. J., Heimal S., Ehlers J. G., Gordon S.* Thermodynamic properties to 6000 °K for 210 substances involving the first 18 elements, Washington, 1963.
77. *Edmister W. C.* Applied Hydrocarbon Thermodynamics, Houston, Texas, Gule Publishing Company, 1961, 311 p.
78. *Glassner A.* The thermochemical properties of the oxides, fluorides and chlorides to 2500 °K. Washington off., 1957. 5 p.
79. *Hultgren R., Kelley K. K.* Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys. New York—London, Wiley, 1963, 163 p.
80. *Hultgren R. e. a.* Selected values of thermodynamic properties of elements. Metal Park (Ohio). Amer. Soc. for Metals. 1973. 636 p.
81. *Hultgren R. e. a.* Selected values of thermodynamic properties of binary alloys, Metal Park (Ohio). Amer. Soc. for Metals. 1973. 1435 p.
82. *Kubaschewski O., Evans E. L.* Metallurgical thermochemistry, 3th ed., London, Pergamon Press, 1958. 426 p.
83. *Kubaschewski O., Evans E. L., Alcock C. B.* Metallurgical thermochemistry. 4th ed., Oxford, Pergamon press, 1967. 495 p.
84. *Mills K. C.* Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides. London, Butterworth. 854 p.
85. *Montgomery R. L.* Thermodynamics of rare-earth compounds, Bur. Mines Rep. Invest. 5488, 1959. 23 p.
86. *Rand M. H., Kubaschewski O.* The thermochemical properties of uranium compounds, New York, Interscience, 1963. 96 p.
87. *Rossini F. D. e. a.* Properties of titanium compounds and related substances, Washington, Gov. print. off, 1956, 448 p.

### Отдельные вещества

88. *Васьков Е. Т., Панайотти В. И.* Термодинамические свойства фреона-20. Л., Ленинградский технол. ин-т холодильной промышленности, 1968. 26 с.
89. *Вукалович М. П., Ривкин С. Л., Александров А. А.* Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. М., Изд. стандартов, 1969. 408 с.
90. *Вукалович М. П., Алтунич В. В.* Теплофизические свойства двуокиси углерода. М., Атомиздат, 1965. 455 с.
91. *Загорученко В. А., Журавлев А. М.* Теплофизические свойства газообразного и жидкого метана. М., Стандартгиз, 1969. 236 с.
92. *Калафати Д. Д., Румшицкий Л. З.* Термодинамические свойства углекислого газа. М., МЭИ, 1957. 30 с.
93. *Перельштейн И. И.* Термодинамические свойства шестифтористой серы. М., Госторгиздат, 1961. 47 с.
94. *Перельштейн И. И.* Таблицы и диаграммы термодинамических свойств фреонов 12, 13, 22. М., Всес. научно-исслед. ин-т холод. промышл., 1971. 91 с.
95. Свойства жидкого и твердого водорода. Справочный обзор. М., Стандартгиз, 1969.
96. Термодинамические и транспортные свойства этилена и пропилена. М., Стандартгиз, 1971. 183 с.
97. *Шпильрайн Э. Ж.* и др. Теплофизические свойства щелочных металлов. М., Стандартгиз, 1970. 487 с.
98. *Parker V. B., Wagman D. D., Ewans W.* NBS technical note 270—6. Selected values of chemical thermodynamic properties. Tables for the alkalin earth elements, 1971.

### Отдельные свойства

99. *Белоусов В. П., Морачевский А. Г.* Теплоты смешения жидкостей. Справочник. Л., «Химия», 1970. 253 с.
100. *Виноградов Г. В.* Номограммы пересчета концентраций. М. — Л., Госхимиздат, 1948. 40 с. (VIII).
101. *Гурвич Л. В.* и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. М. — Л., «Наука», 1974. 352 с.
102. *Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В.* Равновесие между жидкостью и паром. Справочное пособие. Кн. 1, 640 с., кн. 2, 641—1426 с., М. — Л., «Наука», 1966.
103. *Латимер В. М.* Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. Пер. с англ. под ред. К. В. Астахова. М., Издательский центр, 1954. 397 с.
- 104\*. *Несмеянов Ан. Н.* Давление пара химических элементов. М., Изд-во АН СССР, 1961. 396 с.
105. *Огородников С. К., Лестева Т. М., Коган В. Б.* Азеотропные смеси. Справочник. Л., «Химия», 1971. 848 с. (X).
106. Справочник по равновесию между жидкостью и паром в бинарных и многокомпонентных системах. Составители: Коган В. Б., Фридман В. М. М. — Л., Госхимиздат, 1957 (X).
107. Справочник по растворимости. Составители: Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. М. — Л., Изд-во АН СССР, т. I, кн. 1, 1961; кн. 2, 1962; т. II, кн. 1, 2, 1963; т. III, кн. 1, 2, 3, 1969—1970 (IX).
108. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Составители: Здановский А. Б., Ляховская Е. И., Шлеймович Р. Э. М. — Л., Госхимиздат, т. I, 1953; т. II, 1954.
- 109\*. *Стэлл Д. Р.* Таблицы давления паров индивидуальных веществ. М., Изд-во иностранной литературы, 1949. 72 с. (VII).



110. *Хорсли Л.* Таблицы азеотропных смесей. Пер. с англ. М., Издательский центр, 1961. 290 с. (X).
111. *Чернобазв Д. О., Животовський А. Г.* Теплоємність газів, Київ, АН УРСР, 1938 (III, XIII).
112. *Чернобазв Д. О., Животовський А. Г.*, Константи рівноваги газових реакцій, Київ, АН УРСР, 1939 (XIII).
113. *Яцимирский К. Б., Васильев В. П.* Константы нестойкости комплексных соединений. М., Из-во АН СССР, 1959. 207 с. (XIII).
114. *Coughlin J. P.* Contribution to the data on theoretical metallurgy. XII. Heats and free energies of formation of inorganic oxides. U. S. Bur. Mines Bull., 542, 1954. 80 p.
115. *Horsley L. H.* Azeotropic data, vol. 1, 1952, 328 p.; vol. 2, 1962, 100 p.; vol. 3, 1973, 628 p.
116. *Kelley K. K.* Contributions to the data on theoretical metallurgy, XIII. High temperature heat-content, heat capacity and entropy data for the elements and inorganic compounds. U. S. Bur. Mines Bull., 584, 1960. 232 p.
117. *Kelley K. K., King E. G.* Contribution to the data on theoretical metallurgy. XIV. Entropies of the elements and inorganic compounds, U. S. Bur. Mines Bull. 592, 1961, 149 p.

# ПРИЛОЖЕНИЯ

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Теплоемкости, стандартные теплоты и энергии Гиббса образования и стандартные энтропии некоторых простых веществ, соединений и ионов\*

Вещество	Теплоемкость			$(C_p)_{298}^{\circ}$ кал/(моль·К)	$\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$\Delta G_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$S_{298}^{\circ}$ э. е.
	Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$		Рекомендуемый температурный интервал, К				
	$a$	$b \cdot 10^3$					
Ag (к)	5,09	2,04	0,36	6,06	0	0	10,17
Al (к)	4,94	2,96	—	5,82	0	0	6,775
As (к)	5,23	2,22	—	5,90	0	0	8,51
As <sub>2</sub> (г)	8,93	—	0,52	8,39	46,3	34,12	57,89
Au (к)	5,66	1,24	—	6,07	0	0	11,33
B (к)	4,01	2,16	1,79	2,65	0	0	1,40
Ba, α (к)	5,69	3,60	—	6,6	0	0	14,5
Be (к)	4,58	2,12	1,14	3,93	0	0	2,28
Bi (к)	4,49	5,40	—	6,22	0	0	13,6
Br (г)	4,68	—	—	4,968	26,73	19,69	41,803

### 1. Простые вещества

\* Таблица составлена в основном по данным [B 34,72; Г 2,16,17].

Вещество	Теплоемкость			$(C_p)_{298}^{\circ}$ кал/(моль·К)	$\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$\Delta G_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$S_{298}^{\circ}$ э. е.
	Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$		Рекомендуемый температурный интервал, К				
	$a$	$b \cdot 10^3$ $-c' \cdot 10^{-5}$					
Br <sub>2</sub> (г)	8,92	0,12	0,30	8,617	7,387	0,749	58,645
Br <sub>2</sub> (ж)	18,09	—	—	18,09	0	0	36,38
C (к), алмаз	2,27	3,06	1,54	1,462	0,437	0,677	0,566
C (к), графит	4,03	1,14	2,04	2,04	0	0	1,372
Ca, α (к)	5,31	3,33	—	6,30	0	0	9,97
Cd, α (к)	5,31	2,94	—	6,22	0	0	12,37
Ce (к)	5,70	3,98	—	6,44	0	0	15,3
Cl (г)	5,22	—	—	5,22	28,993	25,174	39,455
Cl <sub>2</sub> (г)	8,85	0,16	0,58	8,112	0	0	53,293
Co, α (к)	4,74	4,00	—	5,93	0	0	7,18
Cr (к)	4,16	3,62	0,30	5,58	0	0	5,65
Cs (к)	1,96	18,2	—	7,50	0	0	20,16
Cu (к)	5,41	1,50	—	5,84	0	0	7,923
D (г)	4,968	—	—	4,968	52,985	49,364	29,455
D <sub>2</sub> (г) <sup>a</sup>	6,830	0,210	—	6,978	0	0	34,622
F (г)	5,436	—	—	5,436	19,00	14,92	37,92
F <sub>2</sub> (г)	8,26	0,60	0,84	7,49	0	0	48,45
Fe, α (к)	3,04	7,58	0,60	5,97	0	0	6,49
Ga (к)	5,70	0,25	0,13	6,23	0	0	9,82

Ge (к)	5,98	0,82	0,56	298—1210,4	5,59	0	0	7,44
H (r)	4,968	—	—	—	4,968	52,098	48,582	27,891
H <sub>2</sub> (r)	6,52	0,78	-0,12	298—3000	6,891	0	0	31,195
HD (r) б	6,991	-0,274	—	298—1500	6,98	0,082	-0,346	34,345
Hf (к)	5,61	1,82	—	298—1400	6,15	0	0	10,41
Hg (ж)	6,44	—	-0,19	298—629,9	6,688	0	0	18,14
In (к)	4,59	6,04	—	298—429,3	6,39	0	0	13,82
Ir (к)	5,56	1,42	—	298—2727	6,00	0	0	8,48
I (r)	9,59	11,90	—	298—386,8	4,968	25,516	16,78	43,182
I <sub>2</sub> (к)	8,94	0,14	0,17	298—3000	8,817	14,922	4,629	27,76
I <sub>2</sub> (r)	1,34	19,40	—	298—336,4	7,07	0	0	62,284
K (к)	1,64	11,10	0,84	298—453,7	5,91	0	0	15,34
Li (к)	4,97	3,04	-0,04	298—932	5,95	0	0	6,75
Mg (к)	5,70	3,38	0,37	298—1000	6,28	0	0	7,81
Mn, α (к)	5,18	1,66	—	298—2890	5,75	0	0	7,65
Mo (к)	4,908	—	—	—	4,968	112,981	108,888	6,85
N (r)	6,83	0,90	0,12	298—3000	6,961	0	0	36,613
N <sub>2</sub> (r)	4,02	9,04	—	298—371,0	6,75	0	0	45,769
Na (к)	4,06	7,04	—	298—633	6,23	0	0	12,24
Ni, α (к)	6,00	1,80	—	633—1725	—	0	—	7,14
Ni, β (к)	7,16	1,00	0,40	298—3000	7,015	0	0	—
O <sub>2</sub> (r)	9,86	2,46	-1,32	298—2000	9,38	34,0	38,90	49,005
O <sub>3</sub> (r)	5,69	0,88	—	298—1900	5,9	0	0	57,08
Os (к)	5,70	—	—	273—317	5,70	0	0	7,8
P (к), белый	4,74	3,90	—	298—800	5,07	-4,15	-2,847	9,82
P (к), красный								5,45

Вещество	Теплоемкость			$(C_p)_{298}^{\circ}$ кал/(моль·К)	$\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$\Delta G_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$S_{298}^{\circ}$ э. е.
	Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$		Рекомендуемый температурный интервал, К				
	$a$	$b \cdot 10^3$ $-c \cdot 10^{-4}$					
P (r)	4,968	—	—	4,968	75,637	66,944	38,788
P <sub>2</sub> (r)	8,643	1,030	—	298—1500	34,38	24,705	52,09
P <sub>4</sub> (r)	19,27	0,509	2,975	298—1500	14,104	5,872	66,89
Pb (к)	5,63	2,33	—	298—600,6	0	0	15,49
Pd (к)	5,80	1,38	—	298—1828	0	0	9,00
Pt (к)	5,80	1,29	—	298—2000	0	0	9,93
Rb (к)	3,27	13,1	—	273—312,6	0	0	18,22
S (к), монокл.	3,56	6,96	—	368,6—392	0,071	0,090	7,78
S (к), ромб.	3,58	6,24	—	298—368,6	0	0	7,63
S (r)	8,54	0,28	0,79	298—2000	65,222	55,546	40,984
S <sub>2</sub> (r)	8,72	0,16	0,90	298—3000	30,477	18,778	54,50
Sb (к)	5,51	1,74	—	273—903	0	0	10,92
Se (к)	3,30	8,80	—	298—490,6	0	0	10,07
Se (r)					54,412	44,829	42,212
Se <sub>2</sub> (r)	8,73	0,32	0,34	298—3000	33,136	21,195	60,22
Si (к)	5,664	0,79	1,04	298—1690	0	0	4,50
Sn (к), белое	5,16	4,34	—	298—505	0	0	12,32
Sn (к), серое					-0,5	0,03	10,55
Str (к)	5,71	2,56	—	298—862	0	0	12,5

Te (κ)	4,57	5,28	—	298—723	6,16	0	0	11,83
Th, α (κ)	5,17	4,56	—	298—1673	6,53	0	0	12,76
Ti, α (κ)	5,25	2,52	—	298—1155	5,98	0	0	7,32
Tl, α (κ)	5,26	3,46	—	298—507	6,29	0	0	15,34
U, α (κ)	3,87	7,32	-0,49	298—941	6,61	0	0	12,02
V (κ)	4,90	2,58	-0,20	298—2190	5,95	0	0	6,91
W (κ)	10,70	-1,32	4,64	298—3000	5,80	0	0	7,80
Zn (κ)	5,35	2,40	—	298—692,7	6,08	0	0	9,95
Zr, β (κ)	6,65	1,11	0,864	298—1136	6,06	0	0	9,32

## II. Неорганические соединения

AgBr (κ)	7,93	15,40	—	298—703	12,5	-24,06	-23,24	25,6
AgCl (κ)	14,88	1,00	2,70	298—728	12,14	-30,73	-26,25	22,97
AgF (κ)					11,5	-49,2	-44,91	20,0
AgI (κ)	5,82	24,10	—	298—423	13,62	-14,80	-15,86	27,6
AgNO <sub>3</sub> , α (κ)	8,76	45,20	—	273—433	22,24	-29,76	-8,08	33,68
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , (κ)	19,57	24,36	—	298—500	26,88	-120,96	-104,5	40,0
Ag <sub>2</sub> O (κ)	11,13	15,48	—	298—500	15,74	-7,44	-2,69	28,91
Ag <sub>2</sub> S, α (κ)	10,13	26,40	—	298—452	18,29	-7,84	-9,76	34,42
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (κ)	23,1	27,9	—	298—930	31,4	-171,42	-148,10	47,76
AlCl <sub>3</sub> (κ)	13,25	28,00	—	273—465,6	21,75	-168,3	-150,23	26,12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , α (κ), корунд	27,43	3,06	8,47	298—1500	18,89	-400,5	-378,17	12,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · SiO <sub>2</sub> (κ), кванит	41,05	6,98	12,46	298—1500	29,10	-620,1	-584,16	20,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · SiO <sub>2</sub> (κ), силлиманит	39,30	8,04	11,02	298—1500	29,3	-618,8	-583,74	22,97
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · SiO <sub>2</sub> (κ), андалузит	41,22	6,24	12,22	298—1600	29,34	-619,6	-584,33	22,28
3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2SiO <sub>2</sub> (κ), муллит	111,29	13,06	33,22	298—2000	77,94	-1630,0	-1538,35	60,78

Вещество	Теплоемкость			$(C_p)_{298}$ кал/(моль·К)	$\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$\Delta G_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$S_{298}^{\circ}$ э. е.	
	Коэффициенты уравнения $C_p = \Phi(T)$							Рекомендуемый температурный интервал, К
	a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$					
$Al_2(SO_4)_3$ (к)	88,09	14,80	27,12	62,0	-822,61	-741,13	57,17	
$AsCl_3$ (г)	19,72	-0,10	1,46	18,04	-64,8	-61,68	77,97	
$AsH_3$ (г)	10,07	5,42	2,20	9,22	15,87	16,47	53,29	
$As_2O_3$ (к)	8,37	48,6	—	22,86	-159,2	-140,6	27,89	
$As_2O_5$ (к)	16,74	97,2	—	27,85	-221,42	-187,33	25,2	
$As_2O_6$ (к)	18,45	0,80	3,28	48,7	-319,0	-281,66	55,8	
$BCl_3$ (г)	15,88	14,81	0,49	15,0	-96,51	-92,89	69,22	
$B_2O_3$ (к)	22,99	5,40	10,72	15,00	-304,23	-285,33	12,90	
$B_2C$ (к)	17,00	3,34	—	12,62	—	—	6,48	
$BaCl_2$ (к)	21,50	11,06	3,91	17,96	-205,0	-193,2	29,56	
$BaCO_3$ (к), витерит	13,98	10,20	—	20,40	-297,5	-278,4	26,8	
$BaF_2$ (к)	30,05	35,70	4,01	17,02	-286,9	-274,5	23,03	
$Ba(NO_3)_2$ (к)	11,79	1,88	0,88	36,18	-237,06	-190,0	51,1	
$B_2O$ (к)	33,80	—	8,43	10,82	-139,06	-132,0	16,8	
$BaSO_4$ (к)	8,69	3,62	3,25	24,32	-350,2	-323,4	31,6	
$BeH_2$ (г)	-89,01	191,98	-53,33	6,985	76,77	69,51	42,24	
$BeO$ (к)	24,74	8,00	—	6,10	-143,1	-136,12	3,38	
$BiCl_3$ (к)	—	—	—	26	-90,51	-74,84	41	
$Bi_2O_3$ (к)	—	—	—	27,13	-138,1	-118,87	36,2	

$\text{Bi}_2\text{S}_3$ (к)					29,15	-37,2	-36,5	47,9
$\text{CCl}_4$ (г)	23,34	2,30	3,60	298—1000	19,87	-24,6	-14,50	74,07
$\text{CN}$ (г)	6,60	1,24	—	298—2000	6,97	102,28	95,09	48,41
$\text{C}_2\text{N}_2$ (г)	14,90	3,20	2,04	298—2000	13,58	73,89	71,12	57,79
$\text{CO}$ (г)	6,79	0,98	0,11	298—2500	6,958	-26,416	-32,778	47,214
$\text{CO}_2$ (г)	10,57	2,10	2,06	298—2500	8,87	-94,052	-94,259	51,07
$\text{COCl}_2$ (г)	16,051	2,894	2,159	298—1000	13,79	-52,80	-49,42	67,82
$\text{COS}$ (г)	11,33	2,18	1,83	298—1800	9,92	-33,9	-40,40	55,32
$\text{CS}_2$ (г)	12,45	1,60	1,80	298—1800	10,37	27,74	15,75	56,83
$\text{CaC}_2$ , $\alpha$ (к)	16,40	2,84	2,07	298—720	14,94	-14,1	-15,32*	16,8
$\text{CaC}_2$ , $\beta$ (к)	15,40	2,00	—	720—1300				
$\text{CaCO}_3$ (к), кальцит	24,98	5,24	6,20	298—1200	19,57	-288,45	-269,78	22,2
$\text{CaCl}_2$ (к)	17,18	3,04	0,60	298—1055	17,35	-191,1	-173,91*	27,2
$\text{CaF}_2$ , $\alpha$ (к)	14,30	7,28	0,47	298—1424	16,02	-290,3	-277,7	16,46
$\text{CaH}_2$ (к)						-44,5	-32,6*	10
$\text{CaO}$ (к)	11,67	1,08	-1,56	298—1800	10,24	-151,79	-144,3	9,50
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (к)	36,0	59,296	7,96	298—1800	28,83	556,0	-527,9	27,3
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ $\alpha$ (к), анортит	64,42	13,70	16,89	298—1700	50,46	-1009,54	-955,9	48,4
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (к)	62,28	4,58	12,01	298—1800	50,14	-857,45	-815,35	49,1
$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (к), геленит	33,74	8,00	15,12	298—1700	49,10	-952,9	-904,6	47,4
$\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (к)	31,02	9,76	8,07	298—1435	24,85	-485,41	-459,90	25,1
$2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (к)	43,75	11,50	10,69	298—804	35,16	-653,54	-620,59	34,7
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (к)	49,85	8,62	10,15	298—1800	41,08	-700,09	-665,15	40,3
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (к)	19,07	10,80	—	298—700	20,91	-235,71	-214,77	19,93
$\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ (к), длопсид	55,87	7,84	15,74	298—1600	39,80	-766,2	-724,5	34,2

\* Рассчитано автором.



Вещество	Теплоемкость			$(C_p)_{298}$ кал/(моль·К)	$\Delta H_{298}$ ккал/моль	$\Delta G_{298}$ ккал/моль	$S_{298}$ э. е.
	Коэффициенты уравнения $C_p = \Phi(T)$		Рекомендуемый температурный интервал, К				
	a	$b \cdot 10^3$ $-c \cdot 10^{-5}$					
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (к)	29,37	36,80	4,13	35,70	-224,00	-177,34	46,2
$\text{CaS}$ (к)	10,20	3,80	—	11,33	-115,3	-114,1	13,5
$\text{CaSO}_4$ (к), ангидрид	16,78	23,60	—	23,82	-342,42	-315,56	25,5
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (к), гипс	21,84	76,00	—	44,5	-483,06	-429,19	46,36
$\text{CaSiO}_3$ (к), волластонит	26,64	3,60	6,52	20,38	-390,76	-370,30	19,6
$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , $\beta$ (к)	34,87	9,74	6,26	30,74	-551,49	-524,00	30,5
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , $\alpha$ (к)	48,24	39,24	5,00	55,35	-986,2	-929,7	57,6
$\text{CdBr}_2$ (к)				18,32	-75,35	-70,71	33,18
$\text{CdCO}_3$ (к)	14,64	9,60	—	17,84	-180,36	-166,2	23
$\text{CdCl}_2$ (к)	9,78	2,02	—	10,43	-93,40	-82,04	27,55
$\text{CdO}$ (к)					-61,9	-54,81	13,1
$\text{Cd}(\text{OH})_2$ (к)					-134,2	-113,23	22,24
$\text{CdS}$ (к)	12,9	0,90	—	11,31	-37,5	-36,61	17,0
$\text{CdSO}_4$ (к)	18,48	18,5	—	23,81	-223,33	-196,91	29,41
$\text{ClO}_2$ (г)	11,90	1,24	2,07	10,03	25	29,24	61,43
$\text{Cl}_2\text{O}$ (г)	12,71	0,80	1,86	10,85	18,3	22,52	63,63
$\text{CoCl}_2$ (к)	14,41	14,60	—	18,76	-74,1	-63,88	26,21
$\text{CoS}$ (к)	10,60	2,51	—	11,3	-19,8	-20,2	14,9
$\text{CoSO}_4$ (к)				24,67	-212,46	-187,19	28,07

CrCl <sub>2</sub> (к)	17,20	3,90	1,20	298—1000	17,01	-94,56	-85,15	26,09
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	28,53	2,20	3,736	298—1800	28,38	-272,7	-253,2	19,4
CsCl (к)	12,18	12,28	4,56	298—740,5	12,54	-103,97	-97,23	24,18
CuBr (к)	12,80	1,58	—	298—761	13,08	-24,74	-23,80	22,97
CuCl (к)	5,88	19,20	—	298—703	11,6	-32,81	-28,70	20,8
CuCl <sub>2</sub> (к)	15,42	12,00	—	298—800	17,18	-51,52	-40,07	25,83
CuI (к)	12,1	2,86	—	298—675	12,9	-16,26	-16,65	23,1
CuO (к)	11,53	1,88	1,76	298—1400	10,11	-38,72	-30,92	10,19
CuS (к), ковеллин	10,5	2,64	—	273—1273	11,43	-12,7	-12,80	15,9
CuSO <sub>4</sub> (к)	25,70	4,30	2,15	273—873	23,63	-184,25	-158,17	26,1
CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O (к)	14,08	5,88	0,76	298—1515	67,2	-544,78	-449,30	71,8
Cu <sub>2</sub> O (к)	9,38	31,2	—	273—376	15,21	-41,39	-35,98	22,21
Cu <sub>2</sub> S (к)					18,24	-19,6	-21,2	28,9
D <sub>2</sub> O (г)					8,207	-59,561	-56,060	47,381
D <sub>2</sub> O (ж)					20,15	-70,411	-58,192	18,14
F <sub>2</sub> O (г)	12,05	1,24	2,07	298—2000	10,35	6,0	10,15	59,03
FeCO <sub>3</sub> (к), сидерит	11,63	26,8	—	298—885	19,63	-180,0	-162,6	22,97
FeCl <sub>2</sub> (к)	18,94	2,08	1,17	298—950	18,25	-81,68	-72,26	28,2
Fe <sub>0,95</sub> O (к), вюстит	11,66	2,00	0,67	298—1500	11,50	-63,64	-58,59	13,74
Fe(OH) <sub>2</sub> (к)					23,2	-135,8	-115,57	21
FeS, α (к)	5,19	26,40	—	298—411	12,08	-24,0	-24,09	14,41
FeS, β (к)	10,95	3,80	—	411—1468	13,0	-21,35	-21,0*	
FeS <sub>2</sub> (к), пирит	17,88	11,32	3,05	298—1000	14,86	-39,0	-36,29	12,65
FeSO <sub>4</sub> (к)					24,04	-221,7	-195,93	25,7
FeSi (к)	10,72	4,30	—	298—900	11,6	-18,3	-18,3	11,0

\* Рассчитано автором.

Вещество	Теплоемкость			$(C_p)_{298}^{\circ}$ ккал/(моль·К)	$\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$\Delta C_p^{\circ}$ ккал/моль	$S_{298}^{\circ}$ з. е.
	Коэффициенты уравнения $C_p = \Phi(T)$		Рекомендуемый температурный интервал, К				
	c	$b \cdot 10^3$					
$FeTiO_3$ (к), ильменит	27,87	4,46	4,79	23,78	-299,55	-277,05	25,3
$Fe_2O_3$ (к), гематит	23,49	18,60	3,55	24,8	-196,5	-17,95	20,9
$Fe_2SiO_4$ (к)	36,51	9,36	6,70	31,76	-353,2	-329,11	34,7
$Fe_3C$ , $\alpha$ (к)	19,64	20,00	—	25,3	6,0	4,49	25,9
$Fe_3C$ , $\beta$ (к)	25,02	3,00	—	—	5,5	4,5*	—
$Fe_3O_4$ (к), магнетит	39,92	18,86	10,01	36,04	-267,0	-242,39	34,94
$HBr$ (г)	6,41	1,24	0,15	6,965	-8,67	-12,75	47,464
$HCN$ (г)	8,92	3,10	1,12	8,57	32,2	29,7	48,21
$HCl$ (г)	6,27	1,24	0,30	6,963	-22,06	-22,78	44,644
$HF$ (г)	6,43	0,82	—	6,964	-64,7	-65,2	41,51
$HI$ (г)	7,08	1,06	0,34	6,967	6,35	0,425	49,35
$HNO_3$ (ж)	—	—	—	—	-41,62	-19,322	37,20
$H_2O$ (г)	7,30	2,46	—	8,025	-57,796	-54,638	45,106
$H_2O$ (ж)	12,65	11,38	1,73	17,997	-68,315	-56,703	16,75
$H_2O_2$ (ж)	—	—	—	—	-44,88	-28,77	26,17
$H_2S$ (г)	7,81	2,96	0,46	21,35	-5,0	-8,081	49,16
$H_2SO_4$ (ж)	—	—	—	—	-194,6	-164,98	37,50
$H_2Se$ (г)	7,59	3,50	0,31	8,28	8	4,71	52,3
$H_2Te$ (г)	8,48	2,88	0,74	8,50	23,83	20,36	54,69

HgBr <sub>2</sub> (к)	11,73	16,36	—	—	298—428	18,2	-40,6	-37,16	42,98
HgCl <sub>2</sub> (к)	17,41	4,00	—	—	273—403	17,7	-54,55	-43,23	33,47
HgI <sub>2</sub> (к), красн.	8,33	7,37	—	—	298—769	10,53	-25,2	-24,63	43,99
HgO (к), красн.						12,0	-21,72	-14,02	16,80
HgS (к), красн.							-13,9	-12,1	19,7
Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (к)						24,7*	-49,49	-43,34	52,03
Hg <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (к)	22,10	7,40	—	—	273—798	23,88	-132,24	-112,0	43,27
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (к)						23,4	-63,35	-50,38	46,8
Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub> (к)						31,54	-28,9	-26,57	56,23
Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (к)						46,12	-177,98	-149,97	47,97
KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (к)	55,96	19,68	13,96	—	298—1100	12,46	-589,24	-534,29	48,9
KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (к), микроклин.	63,83	12,90	17,05	—	298—1400	12,26	-946,27	-892,83	52,5
KBг (к)	10,65	4,52	0,49	—	298—1000	31,2**	-94,10	-90,20	22,93
KCl (к)	9,89	5,20	-0,77	—	298—1043	12,26	-104,37	-97,70	19,73
KCl · MgCl <sub>2</sub> (к)	25,92	17,60	—	—	298—760	23,96	-260,7	243,7*	
KClO <sub>3</sub> (к)	11,27	3,86	0,69	—	298—500	11,79	-93,50	-69,29	34,17
KF, α (к)						13,16	-135,6	-128,52	15,92
KI (к)						28,10	-78,95	-77,66	24,9
KMnO <sub>4</sub> (к)	14,55	28,40	—	—	298—401	23,01	-198,11	-174,27	41,0
KNO <sub>3</sub> (к)	36,66	54,80	—	—	298—671	52,50	-117,76	-93,96	31,81
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (к)	28,77	23,80	4,26	—	298—856	31,42	-494,09	-451,17	69,6
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , α (к)	10,20	5,21	0,22	—	298—883	11,48	-342,66	-314,62	41,96
LiCl (к)	14,98	21,20	—	—	298—525	19,9	-97,58	-91,79	14,17
LiNO <sub>3</sub> (к)							-115,28	-91,7*	17*

\* Рассчитано автором.

\*\* Вычислено на основании приведенных в таблице коэффициентов.

Вещество	Теплоемкость			$(C_p)_{298}^{\circ}$ ккал/(моль·К)	$\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$\Delta G_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$S_{298}^{\circ}$ э. е.
	Коэффициенты Уравнения $C_p = \Phi(T)$		Рекомендуемый температурный интервал, К				
	$a$	$b \cdot 10^3$					
$\text{Li}_2\text{CO}_3$ (к)	28,43	22,31	6,50	23,00	-290,64	-270,60	21,55
$\text{Li}_2\text{SO}_4$ (к)	18,62	13,80	4,16	28,10	-343,18	-315,67	27,24
$\text{MgCO}_3$ (к), магнезит	18,90	1,42	2,06	18,07	-266,0	-246,02	15,70
$\text{MgCl}_2$ (к)	16,93	2,52	2,20	17,06	-153,35	-141,52	21,42
$\text{MgF}_2$ (к)	10,68	7,120	-1,70	14,72	-268,7	-256,0	13,68
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (к)	10,18	1,74	1,48	33,92	-188,72	-140,63	39,2
$\text{MgO}$ (к)	13,04	15,80	—	8,88	-143,70	-135,98	6,44
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ (к)				18,41	-221,0	-199,25	15,10
$\text{MgSO}_4$ (к)				23,02	-301,57	-274,26	21,84
$\text{MgSiO}_3$ (к), клиноэнастатит	24,55	4,74	6,28	19,55	-370,11	-349,33	16,19
$\text{MgTiO}_3$ (к)	28,29	3,28	6,53	21,92	-375,50	-354,37	17,80
$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ (к)	35,81	6,54	8,52	28,24	-520,24	-491,72	22,73
$\text{MnCO}_3$ (к), родохрозит	21,99	9,30	4,69	19,48	-213,9	-197,3	25,98
$\text{MnCl}_2$ (к)	18,04	3,16	1,37	17,43	-115,2	-105,4	28,26
$\text{MnO}$ (к)	11,11	1,94	0,88	10,54	-92,0	-86,75	14,27
$\text{MnO}_2$ (к)	16,60	2,44	3,88	12,91	-124,4	-111,3	12,68
$\text{MnS}$ (к)	11,40	1,80	—	11,94	-51,01	-52,0	18,7
$\text{MnSO}_4$ (к)	29,26	8,92	7,04	24,02	-269,5	-238,9	26,8
$\text{MnSiO}_3$ (к)	24,62	3,88	6,16	20,66	-315,64	-296,55	21,3

$Mn_3C$ (к)	25,26	5,60	4,07	298—1310	22,33	-3,6	-3,75	23,6
$NH_3$ (г)	7,11	6,00	0,37	298—2000	8,50	-11,04	-3,993	46,04
$NH_4Al(SO_4)_2$ (к)	79,77	—	22,80	298—700	54,1	-562,5	-487,48	51,7
$NH_4Cl$ (к)	11,80	32,00	—	298—457,7	20,1	-75,10	-48,558	22,9
$NH_4HCO_3$ (к)	10,00	81,00	—	298—417	32,4	-203,2	(-160,3)	28,3
$NH_4HSO_4$ (к)	—	—	—	—	—	-245,10	—	15,0
$NH_4H_2PO_4$ (к)	—	—	—	—	—	-345,5	-289,40	36,32
$NH_4NO_3$ (к), ромб.	—	—	—	—	—	-87,34	-43,94	36,1
$(NH_4)_2SO_4$ (к)	24,77	67,20	—	298—600	44,8	-282,09	-215,43	52,6
$NO$ (г)	7,03	0,92	0,14	298—1500	7,14	21,57	20,693	50,33
$NO_2$ (г)	10,26	2,04	1,61	298—2000	8,96	8,0	12,32	57,40
$NOCl$ (г)	10,73	1,84	1,66	298—2000	10,68	12,54	15,97	62,53
$N_2O$ (г)	10,92	2,06	2,04	298—2000	9,23	19,6	24,884	52,55
$N_2O_4$ (г)	20,05	9,50	3,56	298—1000	18,8	2,3	23,522	72,6
$N_2O_5$ (г)	—	—	—	—	—	2,8	27,63	85,0
$NaAlSi_3O_8$ (к), альбит	61,70	13,90	15,01	298—1400	48,97	-937,15	-883,98	50,2
$NaBr$ (к)	11,87	2,10	—	273—550	12,28	-86,38	-83,5*	21,8*
$NaCl$ (к)	10,98	3,90	—	298—1073	12,07	-98,26	-91,79	17,24
$NaClO_3$ (к)	13,07	37,00	—	298—528	25,0*	-80,78	-63,21	53,4
$NaF$ (к)	10,40	3,88	0,33	273—1285	11,20	-137,1	-129,87	12,26
$NaHCO_3$ (к)	—	—	—	—	—	-226,5	-203,6	24,4
$NaI$ (к)	12,5	1,62	—	273—936	12,45	-69,46	-68,2*	24,0*
$NaNO_3$ (к)	6,34	53,32	—	298—579,2	22,24	-111,54	-87,45	27,85
$NaOH$ (к)	—	—	—	298—593	14,23	-101,9	-90,87	15,40
$Na_2CO_3$ (к)	27,13	15,62	4,78	298—1127	26,53	-270,26	-250,50	33,17

\* Рассчитано автором.

Вещество	Теплоемкость			$(C_p)_{298}^{\circ}$ кал/(моль·К)	$\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$\Delta G_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$S_{298}^{\circ}$ э. е.
	Коэффициенты уравнения $C_p = \varphi(T)$		Рекомендуемый температурный интервал, К				
	a	$b \cdot 10^3$					
$\text{Na}_2\text{O}$ (к)	15,70	5,40	—	17,44	-99,40	-90,13	17,99
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\alpha$ (к)	14,97	52,90	—	30,50	-330,90	-302,78	35,73
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (к)				140,4	-1033,48	-870,93	140,5
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (к)	31,14	9,60	6,47	26,90	-372,32	-349,78	27,21
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (к)	44,38	16,86	10,67	37,50	-590,1	-555,3	39,37
$\text{Na}_2\text{TiO}_3$ , $\alpha$ (к)	25,18	20,72	—	30,02	-379,5	-356,8	29,1
$\text{Na}_3\text{AlF}_6$ (к)	45,95	29,46	2,78	51,6	-790,0	-750,64	57,00
$\text{Na}_4\text{SiO}_4$ (к)				43,79	-497,8	-466,6	46,8
$\text{NiCO}_3$ (к)				20,6	-166	-147,69	20,6
$\text{NiCl}_2$ (к)	17,5	3,6	1,19	17,13	-72,7	-61,67	23,44
$\text{NiO}$ (к)	-4,99	37,58	-3,89	10,59	-57,30	-50,57	9,08
$\text{Ni}(\text{OH})_2$ (к)					-129,90	-109,55	19,1
$\text{NiS}$ (к)	9,25	3,40	—	11,26	-19	-18,37	12,66
$\text{NiSO}_4$ (к)	30,10	9,92	—	23,35	-208,77	-18,55	24,82
$\text{OH}$ (г)	6,45	0,88	-0,38	7,143	9,31	8,18	43,890
$\text{PBr}_3$ (г)	18,154	2,045	0,153	18,2	-31,6	-37,21	83,2
$\text{PCl}_3$ (г)	20,068	0,289	2,706	17,17	-66,8	-62,25	74,50
$\text{PCl}_5$ (г) <sup>в</sup>	4,739	107,328	—	27,0	-87,7	-71,02	87,1
$\text{PF}_3$ (г)	17,18	1,92	3,88	14,3	-228,8	-223,63	65,15

$\text{PH}_3$ (г) r	4,496	14,372	—	298—1500	8,87	1,3	3,2	50,24
$\text{POCl}_3$ (г)	22,12	3,60	2,69	298—1000	20,2	—133,58	—122,59	77,4
$\text{P}_2\text{O}_{10}$ (кг)	16,75	108,0	—	298—631	50,6	—713,2	—644,7	54,7
$\text{PbBr}_2$ (кг)	18,59	2,20	—	298—761	19,25	—67,5	—63,54	38,66
$\text{PbCO}_3$ (кг), церусит	12,39	28,6	—	298—800	20,9	—167,2	—149,59	31,3
$\text{PbCl}_2$ (кг)	15,96	8,00	—	298—771	18,4	—86,00	—75,06	32,09
$\text{PbF}_2$ (кг)	12,58	17,17	—	298—720	17,7	—161,7	—150,69	27,0
$\text{PbI}_2$ (кг)	18,00	4,70	—	—	19,4*	—41,88	—41,18	41,91
$\text{PbO}$ (кг), желт.	11,08	2,71	0,85	762—1170	10,94	—52,01	—44,98	16,42
$\text{PbO}$ (кг), красн.	8,64	7,76	—	298—762	10,95	—52,41	—45,20	15,8
$\text{Pb(OH)}_2$ (кг)	—	—	—	—	—	—122,5	—107,85	21
$\text{PbO}_2$ (кг), осаждён.	12,7	7,80	—	298—1000	15,48	—66,10	—52,18	17,19
$\text{PbS}$ (кг)	10,66	3,92	—	298—900	11,90	—24,6	—23,61	21,8
$\text{PbSO}_4$ (кг)	10,96	31,00	—4,20	298—1100	24,67	—220,04	—194,51	35,51
$\text{Pb}_3\text{O}_4$ (кг)	—	—	—	—	35,1	—172,9	—144,88	50,5
$\text{Pb}_2(\text{PO}_4)_2$ (кг)	—	—	—	—	61,2	—620,3	—581,4	84,4
$\text{SF}_6$ (г)	31,89	4,20	9,81	298—2000	23,3	—288,5	—263,67	69,7
$\text{SO}$ (г)	—	—	—	—	7,21	0,1	—6,128	53,02
$\text{SO}_2$ (г)	11,04	1,88	1,84	298—2000	9,53	—70,96	—71,752	59,29
$\text{SO}_2\text{Cl}_2$ (г)	12,84	19,00	—	298—500	18,5	—86,6	—76,207	74,4
$\text{SO}_3$ (г)	13,90	6,10	3,22	298—1500	12,11	—94,61	—88,71	61,35
$\text{SbCl}_3$ (кг)	10,3	51,1	—	273—346	26,4	—91,1	—77,07	43,8
$\text{Sb}_2\text{O}_5$ (кг)	—	—	—	—	28,11	—240,8	—206,68	29,9
$\text{Sb}_4\text{O}_6$ (кг)	19,1	17,1	—	273—929	53,5	—338,7	—298,96	67,4
$\text{Sb}_2\text{S}_3$ (кг), черн.	24,2	13,2	—	273—821	29,45	—37,7	—37,30	43,4

\* Вычислено на основании приведенных в таблице коэффициентов.



Вещество	Теплоемкость			$(C_p)_{298^\circ}$ ккал/(моль·К)	$\Delta H_{298^\circ}$ ккал/моль	$\Delta G_{298^\circ}$ ккал/моль	$S_{298^\circ}$ э. е.
	Коэффициенты уравнения $C_p = \theta(T)$		Рекомендуемый температурный интервал, К				
	a	$b \cdot 10^3$					
SeF <sub>6</sub> (г)	5,79	0,56	1,09	26,4	-246	-222,02	75,0
SiBr <sub>4</sub> (г)	25,19	0,64	1,94	23,2	-100,3	-104,16	90,2
SiC (к), гексагон.	9,93	1,92	3,66	6,38	-15,0	-14,48	39,4
SiCl <sub>4</sub> (г)	24,25	1,64	2,75	21,6	-157,15	-147,61	79,1
SiF <sub>4</sub> (г)	21,95	2,66	4,72	17,6	-385,98	-375,84	67,4
SiH <sub>4</sub> (г)	11,05	8,78	3,05	10,25	8,31	13,67	48,89
SiO <sub>2</sub> (к), α-кварц	11,22	8,20	2,70	10,62	-217,72	-204,75	10,00
SiO <sub>2</sub> (к), β-кварц	14,41	1,94	—	—	—	—	—
SiO <sub>2</sub> (к), α-кристобаллит	4,28	21,06	—	—	-217,08	-204,17	10,2
SiO <sub>2</sub> (к), β-кристобаллит	14,40	2,04	—	—	-216,4	-203,55	10,4
SiO <sub>2</sub> (к), α-тридимит	3,27	24,80	—	—	-217,27	-204,42	10,4
SiO <sub>2</sub> (к), β-тридимит	13,64	2,64	—	—	-204,8	-191,9	11,2
SiO <sub>2</sub> , стекло	13,38	3,68	3,45	10,60	-215,94	-203,33	11,2
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (к)	16,83	23,6	—	23,87	-177,7	-153,6	24,2
SnCl <sub>2</sub> (к)	16,2	9,26	—	19,0**	-79,1	-73,9*	—
SnCl <sub>4</sub> (ж)	9,95	3,50	—	39,5	-126,4	-109,4	61,9
SnO (к)	17,66	2,40	—	10,6	-68,35	-61,40	13,5
SnO <sub>2</sub> (к)	—	—	5,16	12,6	-138,81	-124,25	12,5
Sn(OH) <sub>2</sub> (к)	—	—	—	—	-116,93	-117,6	23,1

$\text{SnS}_2$ , $\alpha$ (к)	8,53	7,48	-0,9	298—875	11,77	-26,33	-25,87	18,4
$\text{SrCO}_3$ (к)	23,52	6,32	5,08	298—1197	19,46	-294,6	-275,5	23,2
$\text{SrCl}_2$ (к)	15,28	8,09	—	298—940	18,9	-198,2	-187,5	30,0
$\text{SrO}$ (к)	12,34	1,12	1,806	298—1200	10,64	-144,44	-137,3	13,00
$\text{SrSO}_4$ (к)	21,80	13,30	—	298—1500	24,8	-350,82	-323,46	26,5
$\text{ThCl}_4$ (к)	15,84	2,88	1,60	298—2000	15,59	-285,4	-264,0	46,8*
$\text{ThO}_2$ (к)	11,83	0,80	3,58	298—2000	8,11	-293,2	-279,4	14,76
$\text{TiC}$ (к)	25,45	0,24	2,36	298—2000	22,88	-44,5	-43,37	5,80
$\text{TiCl}_4$ (г)	10,57	3,60	1,86	298—1264	9,56	-123,90	-116,89	84,4
$\text{TiO}$ (к)	17,97	0,28	4,35	298—1800	13,20	-225,5	-212,28	12,01
$\text{TiO}_2$ (к), рутил	10,80	4,60	—	298—704	12,17	-48,79	-44,20	26,59
$\text{TlCl}$ (к)	9,95	7,10	—	298—733,2	12,55	-41,2	-39,7	28,5
$\text{TlBr}$ (к)	19,20	1,62	3,957	298—1500	15,33	-259,5	-246,9	18,63
$\text{UO}_2$ (к)	9,18	3,30	1,95	298—1600	7,72	-24,35	-23,95	6,61
$\text{VC}_{0,88}$ (к)	22,99	3,92	1,68	298—900	22,27	-140,0	-123,45	31,3
$\text{VCl}_3$ (к)	29,35	4,76	5,42	298—1800	24,67	-291,29	-272,22	23,58
$\text{V}_2\text{O}_5$ (к)	21,26	3,38	4,42	298—1050	17,60	-201,46	-182,62	18,14
$\text{WO}_3$ , $\alpha$ (к)	9,30	33,00	—	298—780	19,14	-195,52	-176,1	19,7
$\text{ZnCO}_3$ (к), смитсонит	14,50	5,50	—	298—588,6	17,03	-99,20	-88,29	26,64
$\text{ZnCl}_2$ (к)	11,71	1,22	2,18	298—2000	9,62	-83,80	-76,64	10,43
$\text{ZnO}$ (к)	11,77	1,26	1,16	298—1300	10,88	-49,1	-47,97	13,80
$\text{ZnS}$ (к), сфалерит	17,07	20,80	—	298—1000	23,68	-234,55	-207,96	26,42
$\text{ZnSO}_4$ (к)	31,92	—	2,91	298—700	28,65	-234,7	-212,48	41,35

\* Рассчитано автором.

\*\* Вычислено на основании приведенных в таблице коэффициентов.

Примечания. Коэффициент  $c \cdot 10^6$  уравнения  $C_p = \Phi(T)$  равен: а 0,468; б 0,598; в -119,20; г 40,72.

Вещество	Теплоемкость				$\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$\Delta G_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$S_{298}^{\circ}$ э. е.
	Коэффициент уравнения $C_p = \theta(T)$		Рекомендуемый интервал, К	$(C_p)^{\circ}$ кал/(моль·К)			
	a	b · 10 <sup>3</sup>					

## III. Органические соединения

## Углеводороды

CH <sub>4</sub> (г), метан	3,422	17,845	-4,165	291—1500	8,51	-17,88	-12,146	44,53
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г), ацетилен <sup>a</sup>	12,13	3,84	—	298—2000	10,53	54,02	49,827	48,00
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г), этилен	2,706	29,160	-9,059	291—1500	10,26	12,54	16,334	52,41
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г), этан	1,375	41,852	-13,827	291—1000	12,59	-20,25	-7,883	54,85
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (г), метилацетилен	4,41	37,61	14,38		14,50	44,32	46,47	59,30
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (г), пропadiен	3,62	36,17	-12,16		14,10	45,92	48,37	58,30
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (г), пропиен	2,974	45,024	-11,376	270—510	15,27	4,88	14,99	63,80
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (г), циклопропан					13,27	12,74	24,95	56,75
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (г), пропан	0,410	64,71	-22,582	298—1500	17,57	-24,82	-5,61	64,51
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (г), бутadiен-1,3	2,31	58,28	20,95		19,01	26,33	36,01	66,62
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (г), диметилацетилен					18,63	34,97	44,32	67,71
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (г), бутен-1	5,132	61,760	-19,322	298—1500	20,47	-0,03	17,04	73,04
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (г), цис-бутен-2	2,047	64,311	-19,834	298—1500	18,86	-1,67	15,74	71,90
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (г), транс-бутен-2	4,967	59,961	-18,147	298—1500	20,99	-2,67	15,05	70,86
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (г), 2-метилпропен	5,331	60,246	-18,140	298—1500	21,30	-4,04	13,88	70,17
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (г), бутан	4,357	72,552	-22,145	298—1500	23,29	-30,15	-4,10	74,12

$C_4H_{10}$ (г), изобутан	2,296	82,407	-38,792	298—1500	23,14	-32,15	-4,99	70,42
$C_5H_{12}$ (г), 2-метилбутан	-0,283	47,936	-26,26	298—1500	28,39	-36,92	-3,54	82,12
$C_5H_{12}$ (г), 2,2-диметилпропан	6,076	98,954	-35,369	298—1500	29,07	-39,67	-3,64	72,23
$C_6H_{12}$ (г), петан	3,140	100,532	-35,560	298—1500	28,73	-35,00	-2,00	83,40
$C_6H_6$ (г), бензол	-5,04	95,63	-40,6		19,52	19,82	30,99	64,34
$C_6H_6$ (ж)					32,3	11,72	29,72	41,41
$C_6H_{12}$ (г), циклогексан	-7,701	125,675	-41,584	298—1500	25,40	-29,43	7,59	71,28
$C_6H_{12}$ (ж)					37,4	-37,34	6,37	48,84
$C_6H_{14}$ гексан	7,313	104,906	-32,397	298—1500	34,20	-39,96	0,06	92,83
$C_7H_8$ (г), толуол	4,74	113,46	-46,7		24,77	11,95	29,16	76,64
$C_7H_8$ (ж)					37,3	2,87	27,19	52,81
$C_7H_{16}$ (г), гептан	5,401	136,29	-48,771	298—1500	39,67	-44,88	1,91	102,27
$C_8H_8$ (г), стирол					44,56	-2,98	28,61	60,99
$C_8H_{10}$ (г), о-ксилол	4,603	104,476	-33,616	298—1500	31,85	4,54	29,18	84,31
$C_8H_{10}$ (ж)					44,9	-5,84	26,40	58,8
$C_8H_{10}$ (г), м-ксилол	1,956	109,147	-35,583	298—1500	30,49	4,12	28,41	85,49
$C_8H_{10}$ (ж)					43,8	-6,07	25,73	60,27
$C_8H_{10}$ (г), п-ксилол	1,846	108,594	-35,200	298—1500	30,32	4,29	28,95	84,23
$C_8H_{10}$ (ж)					43,9	-5,84	26,28	59,20
$C_9H_{18}$ (г), октан	0,231	155,942	-55,857	298—1500	45,14	-49,82	3,92	111,55
$C_{10}H_8$ (к), нафталин					39,5	18,66	48,05	39,89
$C_{12}H_{10}$ (к), бифенил					47,1	24,02	60,75	49,2
$C_{11}H_{10}$ (к), антрацен					49,7	30,87	68,3	49,58
$C_{11}H_{10}$ (к), фенантрен					56,0	27,76	64,87	50,63

Вещество	Теплоемкость			$\Delta H_{298}^{\circ}$ , ккал/моль	$\Delta G_{298}^{\circ}$ , ккал/моль	$S_{298}^{\circ}$ , э. е.
	Коэффициент уравнения $C_p = \Phi(T)$		Рекомендуемый интервал (T), К			
	a	b · 10 <sup>3</sup>				

## Спирты, эфиры, альдегиды, кетоны, кислоты

СН <sub>4</sub> О (г), метанол	4,88	24,78	-5,889	300—700	10,5	-48,27	-39,04	57,3
СН <sub>4</sub> О (ж)					19,15	-57,23	-39,94	30,26
С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> О (г), этанол	3,578	49,847	16,991	300—1000	15,6	-56,07	-40,17	67,5
С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> О (ж)					26,76	-66,19	-41,64	38,48
С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub> О (г), пропанол	-0,62	74,67	25,22		20,82	-61,55	-38,95	77,63
С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub> О (г), <i>изо</i> -пропанол					21,21	-65,15	-41,49	74,07
С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub> О (ж)					39,0	-76,4	-44	43,0
С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub> О (г), диэтиловый эфир					26,89	-60,28	-29,24	81,90
С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub> О (ж)					40,2	-66,8	-29,38	60,5
СН <sub>2</sub> О (г), формальдегид	4,498	13,953	-3,730	291—1500	8,46	-27,7	-26,27	52,26
С <sub>2</sub> Н <sub>4</sub> О (г), ацетальдегид	7,422	29,029	-8,742	298—1500	13,22	-39,8	-31,86	63,01
С <sub>7</sub> Н <sub>6</sub> О (ж), бензальдегид					40,5	-21,3		49,4
С <sub>3</sub> Н <sub>6</sub> О (г), ацетон	5,371	48,227	-15,182	298—1500	17,90	-52,00	-36,58	70,49
СН <sub>2</sub> О <sub>2</sub> (г), муравьиная кислота	7,33	21,32	-8,255	300—700	10,81	-90,58	-83,98	59,45
СН <sub>2</sub> О <sub>2</sub> (ж)					23,67	-101,7	-86,57	30,82
С <sub>2</sub> Н <sub>4</sub> О <sub>2</sub> (г), уксусная кислота	5,20	46,16	-18,35	300—700	15,9	-103,2	-89,29	67,5
С <sub>2</sub> Н <sub>4</sub> О <sub>2</sub> (ж)					29,5	-115,7	-93,06	38,2

$C_2H_2O_4$  (к), щавелевая кислота  
 $C_7H_6O_2$  (к), бензойная кислота

25,3	-196,3	-165,52	28,7
34,7	-92,05	-58,62	40,05

Галогенсодержащие, азотсодержащие и др.

$SNBr_3$ (г) <sup>б</sup>	18,00	6,20	—	273—600	16,98	10	7,77	79,03
$CHCl_3$ (г)	7,052	35,598	-21,686	273—773	15,68	-24,2	-16,39	70,72
$CHF_3$ (г)	3,616	18,239	-2,035	298—600	12,20	-167,0	-158,77	62,04
$CH_2Br_2$ (г) <sup>б</sup>	14,80	7,60	—	273—600	13,0	1	0,66	70,1
$CH_2ClF$ (г)	4,292	27,025	-10,605	250—600	11,37	-69,5	-63,45	63,16
$CH_2Cl_2$ (г)	4,203	21,633	4,088	250—600	12,18	-22,95	-16,50	64,55
$CH_2F_2$ (г)	10,70	8,50	—	273—1200	10,25	-106,5	-99,92	58,94
$CH_3Br$ (г) <sup>в</sup>	3,562	22,998	-7,541	273—773	9,74	-8,96	-6,70	58,76
$CH_3Cl$ (г)	4,105	24,487	-9,733	298—600	8,96	-20,6	-15,00	56,02
$CH_3F$ (г)					10,54	-59	-53,29	53,25
$CCl_3F$ (г)					18,65	3,5	3,91	60,67
$CF_4$ (г)					14,61	66,5	57,0	74,02
$(NH_2)_2CO$ (к), мочеви́на					22,26	-222,0	-213,33	62,47
$C_2H_5Cl$ (г)					15,01	-79,53	-47,02	25,00
$C_6H_5Cl$ (ж)					34,8	-25,7	-13,36	65,99
$C_8H_7N$ (ж), англин					45,6	2,58	21,32	50,0
$C_6H_5NO_2$ (ж), нитробензол					44,4	7,43	35,63	45,72
$C_6H_6O$ (к), фенол					32,2	3,8	34,95	53,6
						-39,44	-12,05	34,42

Примечания. Коэффициенты  $c \cdot 10^{-5}$  уравнения  $C_p = \Phi(T)$  равны: <sup>а</sup> -2,46; <sup>б</sup> -2,50; <sup>в</sup> -2,70

## IV. Ионы

Ион	$\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/г-ион	$\Delta G_{298}^{\circ}$ ккал/г-ион	$S_{298}^{\circ}$ э. е.	Ион	$\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/г-ион	$\Delta G_{298}^{\circ}$ ккал/г-ион	$S_{298}^{\circ}$ э. е.
$Ag^+$	25,23	18,43	17,36	$HSeO_3^-$	-122,5	-98,26	33,47
$Ag(CN)_2^-$	64,3	72,1	48,12	$HSeO_4^-$	-137,7	-108,5	41,34
$Al^{3+}$	-127,0	-117,59	-71,6	$H_2AsO_4^-$	-217,85	-180,59	28,34
$AsO_4^{3-}$	-212,73	-155,10	-39,98	$H_2PO_4^-$	-308,29	-268,72	21,9
$AuCl_4^-$	-77,6	-56,17	61,6	$Hg^{2+}$	41,46	39,36	-6,01
$Ba^{2+}$	-125,25	-130,86	2,1	$Hg_2^{2+}$	41,05	36,71	19,64
$Be^{2+}$	-96,5	-91,1	47,0	$In^{3+}$	-32,5	-23,4	-63,4
$Br^-$	-29,02	-24,88	19,9	$I^-$	-13,2	-12,35	26,63
$BrO_3^-$	-19,8	0,44	39,4	$IO_3^-$	-55,9	-33,81	28,9
$CN^-$	36,0	41,01	23,05	$I_2$	-12,2	-12,34	57,71
$CO_3^{2-}$	-161,84	-126,17	-13,6	$K^+$	-60,29	-67,53	24,12
$C_2O_4^{2-}$	-193,3	-159,55	19,1	$La^{3+}$	-169,0	-164,0	-50,0
$Ca^{2+}$	-129,7	-132,10	-13,2	$Li^+$	-66,55	-68,86	2,5
$Ce^{3+}$	-166,8	-161,5	-48,0	$Mg^{2+}$	-110,36	-108,81	-28,6
$Cd^{2+}$	-18,0	-18,56	-16,95	$Mn^{2+}$	-52,7	-54,96	-16,0
$Cl^-$	-39,94	-31,37	13,51	$Mn^{3+}$	-24,0	-20,4	-51
$ClO^-$	-26,3	-8,75	7,88	$MnO_4^-$	-127,4	-105,23	46,9
$ClO_2^-$	-15,9	4,1	24,2	$NH_4^+$	-31,63	-19,00	27,32
$ClO_3^-$	-22,84	-0,05	39,3	$NO_2^-$	-25,0	-8,86	33,35

$\text{ClO}_4^-$	-29,54	-0,81	43,9	$\text{NO}_3^-$	-49,57	-26,67	35,18
$\text{Co}^{2+}$	-13,53	-12,82	-26,4	$\text{Na}^+$	-57,46	-62,65	14,08
$\text{Cr}^{3+}$	-50,6	-48,74	-75,6	$\text{Ni}^{2+}$	-12,7	-10,89	-30,13
$\text{CrO}_4^{2-}$	-209,23	-172,29	11,0	$\text{OH}^-$	-54,98	-37,60	-2,60
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	-353,45	-307,75	60,7	$\text{PO}_4^{3-}$	-303,90	-242,02	-52,92
$\text{Cs}^+$	-61,68	-69,69	31,6	$\text{Pb}^{2+}$	0,33	-5,83	2,7
$\text{Cu}^+$	17,4	12,0	-10,5	$\text{PtCl}_6^{2-}$	-161	-117	52,6
$\text{Cu}^{2+}$	16,00	15,67	-22,16	$\text{Rb}$	-60,00	-67,77	28,8
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	-33,51	-7,29	28,14	$\text{S}^{2-}$	7,8	20,41	-3,47
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	-82,82	-26,65	67,04	$\text{SO}_3^{2-}$	-153,2	-116,34	11,30
$\text{F}^-$	-79,79	-66,92	-3,35	$\text{SO}_4^{2-}$	-217,73	-178,22	4,3
$\text{Fe}^{2+}$	-20,92	-18,86	-31,28	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	-159	-123,5	0,90
$\text{Fe}^{3+}$	-11,08	-1,08	-73,84	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	-299	-246,3	62
$\text{Ga}^{3+}$	-50,6	-38,74	-76,8	$\text{Sc}^{3+}$	-151,02	-143,7	-63,2
$\text{H}^+$	0	0	0	$\text{Se}^{2-}$	17,7	32,0	-6,70
$\text{HAsO}_4^{2-}$	-217,08	-171,04	1,11	$\text{SeO}_3^{2-}$	-121,3	-86,90	0,61
$\text{HCO}_3^-$	-165,39	-140,26	21,8	$\text{SeO}_4^{2-}$	-143,3	-106,24	14,98
$\text{HCrO}_4^-$	-208,53	-181,16	43,1	$\text{Sn}^{2+}$	-5,83	-6,48	-16,7
$\text{HPO}_4^{2-}$	-307,4	-258,9	-8,0	$\text{Sr}^{2+}$	-133,0	-136,58	-6,5
$\text{HS}^-$	-4,1	2,83	15,58	$\text{Tl}^+$	1,54	-7,75	30,9
$\text{HSO}_3^-$	-150,47	-126,17	30,83	$\text{Tl}^{3+}$	47,0	51,3	-46,0
$\text{HSO}_4^-$	-212,53	-180,92	30,82	$\text{U}^{4+}$	-141,1	-131,5	-82,5
$\text{HSe}^-$	4,2	11,52	16,71	$\text{Zn}^{2+}$	-36,72	-35,17	-25,43



## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

**Поправки для приближенного расчета стандартных теплот образования, теплоемкостей и энтропий в идеализированном газообразном состоянии [В 24]**

### А. Свойства основных веществ

Вещество	$\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/моль	Коэффициенты уравнения $C_p = \varphi(T)$			$S_{298}^{\circ}$ э. е.
		a	b · 10 <sup>3</sup>	c · 10 <sup>6</sup>	
Метан	-17,89	3,79	16,62	-3,24	44,50
Циклопентан	-18,46	-9,02	109,28	-40,23	70,00
Циклогексан	-29,43	-11,53	139,65	-52,02	71,28
Бензол	19,82	-4,20	91,30	-36,63	64,34
Нафталин	35,40	3,15	109,40	-34,79	80,70
Метиламин	-7,10	4,02	30,72	-8,70	57,70
Диметиламин	-7,80	3,92	48,31	-14,09	65,20
Триметиламин	-10,90	3,93	65,85	-19,48	—
Диметиловый эфир	-46,00	6,42	39,64	-11,45	63,70
Формамид	-49,50	6,51	25,18	-7,47	—

### Б. Поправки на замещение первичного атома водорода группами $CH_3$

Основная группа	$\Delta (\Delta H_{298}^{\circ})$ ккал/моль	$\Delta a$	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	$\Delta S_{298}^{\circ}$ э. е.
Метан	-2,50	-2,00	23,20	-9,12	10,35
Циклопентан					
первое замещение	-7,04	1,87	17,55	-6,68	11,24
второе замещение*:					
1,1	-7,55	-0,67	24,29	-10,21	4,63
1,2 (цис)	-6,46	-0,01	22,69	-9,46	6,27
1,2 (транс)	-7,17	0,28	21,97	-9,18	6,43
1,3 (цис)	-6,43	0,28	21,97	-9,18	6,43
1,3 (транс)	-6,97	0,28	21,97	-9,18	6,43
Циклогексан					
первое замещение	-7,56	2,13	18,66	-5,71	10,78
второе замещение*:					
1,1	-6,27	-2,14	25,69	-10,09	5,18
1,2 (цис)	-4,16	-0,65	22,19	-8,84	7,45
1,2 (транс)	-6,03	-0,06	22,59	-2,56	6,59
1,3 (цис)	-7,18	-0,34	21,49	-7,95	6,48
1,3 (транс)	-5,21	0,29	19,29	-7,23	7,86
1,4 (цис)	-5,23	0,29	19,29	-7,23	6,48
1,4 (транс)	-7,13	-0,72	23,79	-9,91	5,13
поправка на увеличение кольца для каждого прибавляемого атома С	-10,97	-2,51	30,37	-11,79	1,28

\* Дополнительная поправка  $\Delta (\Delta H_{298}^{\circ})$  на каждое последующее замещение равна - 7,00 ккал/моль.

Основная группа	$\Delta (\Delta H_{298}^{\circ})$ , ккал/моль	$\Delta a$	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	$\Delta S_{298}^{\circ}$ , э. е.
Бензол					
первое замещение	-7,87	0,78	16,68	-5,41	12,08
второе замещение:					
1,2	-7,41	4,27	9,72	-1,87	7,89
1,3	-7,83	0,77	17,46	-6,19	9,07
1,4	-7,66	1,76	13,45	-3,41	7,81
третье замещение:					
1,2,3	-6,83	1,41	12,78	-2,71	9,19
1,2,4	-7,87	1,61	12,72	-2,77	10,42
1,3,5	-7,96	2,41	11,30	-1,90	6,66
Нафталин					
первое замещение	-4,50	0,36	17,65	-5,88	12,00
второе замещение:					
1,2	-6,30	5,20	6,02	-1,18	8,10
1,3	-6,50	1,72	14,18	-3,76	9,20
1,4	-8,00	1,28	14,57	-3,98	7,80
Метиламин	-5,70	-0,10	17,52	-5,35	—
Диметиламин	-6,30	-0,10	17,52	-5,35	—
Триметиламин	-4,10	-0,10	17,52	-5,35	—
Формаид (замещение Н у атома С)	-9,00	6,11	-1,75	4,75	—

В. Поправки на замещения вторичного атома водорода группами  $CH_3$ 

(А)	(В)	$\Delta (\Delta H_{298}^{\circ})$ , ккал/моль	$\Delta a$	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	$\Delta S_{298}^{\circ}$ , э. е.
1	1	-4,75	0,49	22,04	-8,96	10,10
1	2	-4,92	1,09	17,79	-6,47	9,18
1	3	-4,42	1,00	19,88	-8,03	9,72
1	4	-5,0	1,39	17,12	-5,88	11,00
1	5	-4,68	1,09	18,71	-7,16	10,76
2	1	-6,31	-0,30	21,74	-8,77	5,57
2	2	-6,33	-0,64	23,38	-9,97	7,15
2	3	-5,25	0,80	19,27	-7,70	6,53
2	4	-3,83	2,52	16,11	-5,88	7,46
2	5	-6,18	0,37	19,25	-7,72	6,72
3	1	-8,22	-0,28	24,21	-10,49	2,81
3	2	-7,00	-0,93	24,73	-8,95	3,87
3	3	-5,19	-3,27	30,96	-14,06	3,99
3	4	-4,94	-0,14	27,57	-10,27	1,88
3	5	-9,20	0,42	16,20	-4,68	1,30
В сложных или простых эфирах (1—0)		-7,00	-0,01	17,58	-5,33	14,00

(A)	(B)	$\Delta(\Delta H_{298}^\circ)$ , ккал/моль	$\Delta a$	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	$\Delta S_{298}^\circ$ , э. е.
Замена Н в карбоксильной группе на $\text{CH}_3$ с образованием сложного эфира		9,50	0,44	16,63	-4,95	16,70

## Г. Поправки на замещение одимарных связей кратными

Тип кратной связи	$\Delta(\Delta H_{298}^\circ)$ , ккал/моль	$\Delta a$	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	$\Delta S_{298}^\circ$ , э. е.
1=1	32,88	0,21	-8,28	1,36	-2,40
1=2	30,00	1,12	-11,40	3,32	-0,21
1=3	28,23	2,18	-15,62	6,42	-0,11
2=2 (цис)	28,39	-3,57	0,14	1,08	-1,19
2=2 (транс)	27,40	1,27	-12,77	3,88	-2,16
2=3	26,72	-2,02	-10,42	3,83	-0,28
3=3	25,70	-0,41	-15,14	6,39	-0,66
1≡1	74,58	4,72	-24,36	6,29	-9,85
2≡2	65,50	1,00	-25,70	-9,50	-3,97
1≡2	69,52	3,16	-26,37	8,82	-4,19

## Д. Дополнительные поправки для окончательной структуры углеводородов

	$\Delta(\Delta H_{298}^\circ)$ , ккал/моль	$\Delta a$	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	$\Delta S_{298}^\circ$ , э. е.
Дополнительная поправка на каждую длинную боковую цепочку в кольце: более 2 С в боковой цепи циклопентана	-0,45	-0,48	1,50	1,15	0,12
более 2 С в боковой цепи циклогексана	0,32	0,76	2,10	1,30	-0,39
более 4 С в боковой цепи бензола	-0,70	0,22	-0,20	0,08	-0,62
Дополнительная поправка на вводимую двойную связь:					
для сопряженных двойных связей	13,16	2,24	1,16	-0,25	-3,74
для чередующихся двойных связей	-4,28	-0,94	3,88	-3,49	-5,12

	$\Delta (\Delta H_{298}^{\circ})$ , ккал/моль	$\Delta a$	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	$\Delta S_{298}^{\circ}$ , э. е.
Дополнительная поправка на вводимую двойную связь: для двойной связи, смежной с ароматическим кольцом: в боковой цепи длиной менее 5С в боковой цепи длиной свыше 4С	-2,00 -1,16	1,01 1,01	-3,24 -3,24	1,31 1,31	-2,65 -2,65

Е. Поправки на группы, замещающие группу  $\text{CH}_3$ 

Группа	$\Delta (\Delta H_{298}^{\circ})$ , ккал/моль	$\Delta a$	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	$\Delta S_{298}^{\circ}$ , э. е.
-ОН (алифатические, мета, пара)	-32,70	3,17	-14,86	5,59	2,60
-ОН (орто)	-47,70	—	—	—	—
-NO <sub>2</sub>	1,20	6,30	-19,53	10,63	2,00
-CN	39,00	3,64	-13,92	4,53	4,00
-Cl (первый у атома С) *	0	2,19	-18,85	6,26	0
-Br	10,00	2,81	-19,41	6,33	3,00 **
-F	-35,00	2,24	-23,61	11,79	-1,00 **
-I	24,80	2,73	-17,37	4,09	5,00 **
=О (альдегид)	-12,90	3,61	-55,72	22,72	-12,30
-COOH	-87,00	8,50	-15,07	7,94	15,40
=О (кетон)	-13,20	5,02	-66,08	30,21	-2,40
-Н	15,80	4,07	-24,96	12,37	5,20
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	32,30	-0,79	53,63	-19,21	21,70
-NH <sub>2</sub>	12,30	1,26	-7,32	2,23	-4,80

\* Поправка  $\Delta (\Delta H_{298}^{\circ})$  для каждого последующего атома Cl равна 4,5) ккал/моль.

\*\* К вычисленным поправкам на энтропию галогенов для метильных производных следует прибавлять единицу. Например, энтропия метилхлорида 44,4 (основная группа) + 13,4 (первичное замещение водорода группой -CH<sub>3</sub>)+0 (замещение хлором)+1.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Термодинамические величины для одномерного гармонического осциллятора  
(функции Эйнштейна)

$\frac{\theta}{T}$	$\ln Q_{\text{кол}}$	$c$	$\frac{U-U_0}{T} = \frac{1}{T} \int_0^T c dT$	$s$	$-\frac{G-U_0}{T} = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T c dT$
0	—	1,986	1,986	$\infty$	$\infty$
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
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

$\frac{\theta}{T}$	$\ln Q_{\text{кол}}$	$C$	$\frac{U-U_0}{T} = \frac{1}{T} \int_0^T C dT$	$S$	$-\frac{G-U_0}{T} = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C dT$
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	0,227	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

\* Подробнее см. Черноплеков Н. А., ЖФХ, 1951, т. 25, с. 873-883. Значения функций Тарасова для расчета других свойств см. Черноплеков Н. А., ЖФХ, 1953, т. 27, с. 1090-1102

$\frac{\theta}{T}$	$C_2$									
	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

## 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

$\frac{\theta}{T}$	$C_V$	$\frac{\theta}{T}$	$C_V$	$\frac{\theta}{T}$	$C_V$	$\frac{\theta}{T}$	$C_V$	$\frac{\theta}{T}$	$C_V$
16	0,113	19	0,067	22	0,0433	25	0,0296	28	0,0211
17	0,094	20	0,058	23	0,0380	26	0,0262	29	0,0189
18	0,079	21	0,0499	24	0,0335	27	0,0234	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
5	0,702	0,672	0,644	0,619	0,595	0,571	0,548	0,526	0,504	0,483
6	0,462	0,444	0,426	0,409	0,393	0,379	0,366	0,352	0,339	0,326
7	0,313	0,302	0,291	0,281	0,270	0,261	0,252	0,242	0,234	0,227
8	0,220	0,214	0,208	0,202	0,196	0,191	0,186	0,180	0,175	0,169
9	0,164	0,159	0,154	0,149	0,144	0,138	0,134	0,129	0,124	0,120
10	0,1150	0,1108	0,1071	0,1039	0,1010	0,0984	0,0958	0,0932	0,0908	0,0887
11	0,0867	0,0846	0,0825	0,0805	0,0784	0,0764	0,0743	0,0723	0,0705	0,0687
12	0,0672	0,0656	0,0641	0,0626	0,0611	0,0596	0,0581	0,0566	0,0553	0,0540
13	0,0527	0,0515	0,0503	0,0491	0,0481	0,0471	0,0461	0,0451	0,0441	0,0431
14	0,0420	0,0411	0,0403	0,0395	0,0388	0,0380	0,0373	0,0365	0,0358	0,0350
15	0,0343	0,0335	0,0328	0,0320	0,0313	0,0308	0,0303	0,0298	0,0293	0,0288

$\frac{\theta}{T}$	$-\frac{G-U_0}{T} = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_V dT$									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	—	15,93	12,02	9,82	8,32	7,20	6,320	5,605	5,011	4,508
1	4,081	3,699	3,368	3,079	2,822	2,593	2,386	2,201	2,033	1,880
2	1,743	1,617	1,503	1,399	1,302	1,214	1,133	1,058	0,990	0,926
3	0,8673	0,8130	0,7627	0,7164	0,6738	0,6330	0,5960	0,5618	0,5293	0,4997
4	0,4713	0,4453	0,4214	0,3989	0,3778	0,3580	0,3392	0,3215	0,3047	0,2888
5	0,2742	0,2608	0,2478	0,2363	0,2253	0,2148	0,2049	0,1953	0,1862	0,1773
6	0,1689	0,1611	0,1539	0,1471	0,1409	0,1352	0,1299	0,1247	0,1197	0,1147
7	0,1098	0,1056	0,1015	0,0975	0,0938	0,0902	0,0869	0,0836	0,0805	0,0777
8	0,0752	0,0731	0,0710	0,0690	0,0670	0,0650	0,0630	0,0610	0,0591	0,0573
9	0,0555	0,0537	0,0519	0,0501	0,0483	0,0466	0,0449	0,0433	0,0417	0,0401
10	0,0386	0,0371	0,0358	0,0348	0,0338	0,0329	0,0320	0,0311	0,0303	0,0296
11	0,0289	0,0282	0,0275	0,0268	0,0261	0,0254	0,0247	0,0241	0,0235	0,0229
12	0,0224	0,0218	0,0213	0,0208	0,0203	0,0198	0,0193	0,0188	0,0184	0,0180
13	0,0175	0,0171	0,0167	0,0164	0,0160	0,0157	0,0154	0,0150	0,0147	0,0144
14	0,0140	0,0137	0,0134	0,0132	0,0129	0,0126	0,0124	0,0122	0,0119	0,0117



## ПРИЛОЖЕНИЕ 5

### Значения характеристических температур для некоторых газов \*

Газ	$\theta$	Газ	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$
Br <sub>2</sub>	461	CCl <sub>4</sub>	341 (2)	440 (3)	630
CO	3085	CH <sub>4</sub>	1870 (3)	2170 (2)	4320 (3)
Cl <sub>2</sub>	801	COS	746 (3)	1230	2936
F <sub>2</sub>	1533	CO <sub>2</sub>	960 (2)	1830	3380
HBr	4200	CS <sub>2</sub>	568 (2)	939	2194
HCl	4130	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	859 (2)	1044 (2)	2838
HF	5790	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	730 (2)	1060 (2)	1230 (2)
HI	3245	HCN	1020 (2)	2290	4710
H <sub>2</sub>	6130	H <sub>2</sub> O	2290	5730	5510
I <sub>2</sub>	305	H <sub>2</sub> S	1810	3750 (2)	
NO	2705	NH <sub>3</sub>	1357	2336 (2)	4176
N <sub>2</sub>	3350	N <sub>2</sub> O	844 (2)	1842	3195
O <sub>2</sub>	2224	SO <sub>2</sub>	750	1650	1950

\* Температура  $\theta_4$  для CCl<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> равна соответственно 1114 (3), 4400, 4693 (3), 3080, 4776 (2). Температура  $\theta_5$  для C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> равна соответственно 4826 и 3340.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 6

### Значения основных физических постоянных и соотношения между некоторыми величинами (КОДАТА—74)

Величина	СГС и внесистемные	СИ (МКСА)
Число Авогардо, $N_A$	$(6,022045 \pm 0,000031) \cdot 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>	$(6,022045 \pm 0,000031) \cdot 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>
Объем идеального газа в нормальных условиях при 0 °C	22413,6 см <sup>3</sup> /моль 22,4130 л/моль	22,4136 м <sup>3</sup> /моль
Калория термодинамическая, кал	$4,18400 \cdot 10^7$ эрг	4,18400 Дж
Атмосфера (физическая), атм	1 013 250 дин/см <sup>2</sup> 760 мм рт. ст.	101 325 Н/м <sup>2</sup>
Бар	$1 \cdot 10^6$ дин/см <sup>2</sup>	$1 \cdot 10^5$ Н/м <sup>2</sup>
Торр	1 мм рт. ст.	133,322 Па

Величина	СГС и внесистемные	СИ (МКСА)
Универсальная газовая постоянная, $R$	$(8,31441 \pm 0,00026) \cdot 10^7$ эрг/(моль · К) $(1,98717 + 0,00008)$ кал/(моль · К) $(82,0556 + 0,0035)$ см <sup>3</sup> · атм/(моль · К)	$(8,31441 \pm 0,00026)$ Дж/(моль · К)
Постоянная Больцмана, $k = B/N_A$	$(1,380662 \pm 0,000044) \cdot 10^{-16}$ эрг/К	$(1,380662 \pm 0,000044) \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Постоянная Планка, $h$	$(6,626176 \pm 0,000036) \cdot 10^{-27}$ эрг/с	$(6,626176 \pm 0,000036) \cdot 10^{-34}$ Дж · с
Заряд электрона, $e$	$(1,6021892 \pm 0,0000046) \cdot 10^{-20}$ эл. м. ед. $(4,80298 \pm 0,00007) \cdot 10^{-10}$ эл. ст. ед.	$(1,6021892 \pm 0,0000046) \cdot 10^{-19}$ Кл
Постоянная Фарадея, $R \ln x$	$(9,648456 + 0,000027)$ к/г-эquiv $(19,14447 \pm 0,00082) \cdot 10^7$ лг x эрг/(моль · К) $(4,57563 \pm 0,00019)$ лг x кал/(моль · К)	$(9,648456 + 0,000027) \cdot 10^{-4}$ Кл/моль $(19,14447 \pm 0,00082)$ лг Дж/(моль · К)

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютные**  
 нуль температур 16, 22, 81, 426  
 температура 28, 29, 81, 84  
 энтропия 424 сл., 430
- Авогадро**  
 закон 127  
 число 28, 96, 131, 498
- Аддитивность**  
 давлений 129  
 — парциальных 128 сл.  
 критических температур 307  
 парциальных объемов 129 сл.  
 теплоемкостей 63 сл., 242  
 энергий связи 47  
 энтальпий 242, 247, 469  
 энтропий 440, 456
- Азеотропные смеси** 286 сл.  
 влияние давления 291  
 — температуры 290 сл.  
 — третьего компонента 290  
 условия образования 286, 288  
 — разделения 295
- Аккумулятор**  
 процессы зарядки и разрядки 22 сл.  
 — термодинамический анализ 385 сл.
- Активные коэффициент** 28, 142, 169 сл., 360 сл., см. также Активность
- газов (фугитивности коэффициент)** 142, 168, 480
- газообразных углеводов** 297
- ионов** 376
- компонента раствора** 360, 375
- неэлектролитов** 363 сл., 379
- электролитов** 360, 367 сл., 370 сл.  
 — в смесях 376 сл.
- Активность** 143, 359 сл.  
 ионов 363  
 компонента идеального раствора 241  
 коэффициент см. Активности коэффициент
- методы расчета** 362 сл.
- Активность**  
 неэлектролитов 363 сл.  
 связь с  $P$  и  $T$  362  
 чистого вещества 144  
 электролитов 367 сл., 403, 498 сл.
- Алексеева** правило прямой средней линии 310 сл.
- Амага** закон 129
- Бекетова**  
 закон действия масс 380  
 принцип максимальной работы 381
- Бертело**  
 принцип см. Принцип максимальной работы
- уравнение** 134
- Битти — Бриджмена** уравнение состояния 135 сл.
- Бойля — Мариотта** закон 127
- Больцмана**  
 постоянная 28, 96, 131, 377  
 уравнение 96
- Ван-дер-Ваальса** уравнение состояния 134
- Вант-Гоффа**  
 закон 251  
 принцип подвижного равновесия 476  
 уравнение 390 сл.
- Вариантность** 122, 123
- Вероятность**  
 математическая 93, 131, 132  
 термодинамическая 93 сл., 131 сл., 425
- Вечный двигатель**  
 второго рода 82  
 первого рода 31  
 третьего рода 426
- Взаимные пары** 317, 356 сл.
- Волновое число** 510
- Вращение внутреннее** 507 сл.
- Вревского** законы 288 сл.

Второе начало термодинамики 11, 77 сл., 410, 426  
аналитическое выражение 86  
обоснование 93 сл.  
сочетание с первым 90, 101  
формулировки 77, 78, 80—82, 87

Газовые смеси 128 сл.  
идеальные 128 сл., 243  
критические параметры 168 сл.  
реальные 137 сл.  
— коэффициент сжимаемости 140, 156  
— расслаивание 311 сл.

Газы см. Идеальные газы, Реальные газы

Гей-Люссака закон 127

Гельмгольца функция см. Потенциал изохорный

Генри закон 249 сл., 272 сл., 308

Гесса закон 39 сл., 47, 76, 239, 240, 395, 399, 421  
принцип максимальной работы 381

Гиббса метод изображения состава 315  
парадокс 130  
постулат 117  
правило фаз 122  
химический потенциал 115  
энергия см. Энергия Гиббса

Гиббса — Гельмгольца уравнение 105, 383 сл.

Гиббса — Дюгема уравнения 230 сл., 247, 249

Давление 28, 479 сл.  
аддитивность 128, 129, 282  
влияние на коэффициент активности 141, 144  
— на растворимость 250, 271  
— на состав азеотропной смеси 291 сл.  
— на степень протекания 480 сл.  
— на тепловой эффект 163 сл.  
— на теплоемкость 91  
— — — газов 155, 157, 174, 176  
— — — жидкостей 181  
— на энтальпию газов 158, 161, 168 сл., 172, 173  
— — — жидкостей 178  
— на энтропию газов 160, 174  
— — — жидкостей 179  
внутреннее 126, 151  
газовой смеси 128 сл., 137  
зависимость от  $V$  и  $T$  165 сл.  
критическое 165, 197 сл., 202 сл., 301 сл., 306 сл.

Давление насыщенного пара см. Давление пара раствора, Давление пара чистого вещества  
осмотическое 251  
парциальное см. Парциальное давление  
приведенное 164  
псевдокритическое 167

Давление пара раствора идеального 245, 282 сл.  
неидеального 291 сл.  
ограниченно растворимых жидкостей 307 сл.

Давление пара чистого вещества влияние кривизны поверхности 221 сл.  
— общего давления 218 сл.  
— природы инертного газа 220  
— температуры 188 сл., 192 сл., 194 сл.  
расчетные уравнения 185, 187, 188, 190, 191, 194, 420

Дальтона закон 128

Двойные соли 330 сл., 352 сл., 335

Дебая уравнение теплоемкости 58, 428  
функции 58, 566

Дебая — Хюккеля уравнение 377 сл.

Джоуля закон 126

Джоуля — Томсона эффект см. Дроссельный эффект

Диаграммы фазовые водные 354 сл.  
воды 187  
однокомпонентные 199 ( $P - V$ ); 185, 187 ( $P - V - T$ )  
плавкости (состояния) 255  
— изоморфные системы 253  
— неизоморфные системы 256, 262, 264  
пространственные 185, 187, 303  
растворимости 258, 268  
— двух одноионных солей 323, 328, 329, 331—334, 337  
— жидкости в жидкостях 309, 310  
— трех жидкостей 339, 341—343  
— — одноионных солей 350, 351, 354, 355  
— четырех солей 356, 357  
состав пара — состав жидкости 289, 296, 308  
трехкомпонентные 339, 341—345, 350, 351, 354, 355

$P - N$  (состав)  
— идеальные растворы 283, 284, 344  
— неидеальные растворы 285, 297  
— несмешивающиеся жидкости 313

## Диаграммы фазовые

- ограниченно растворимые жидкости 307, 308, 311
- полностью растворимые жидкости 250, 289, 290, 305
- смеси газов 311
- $P$ — $T$  186, 188, 300
- $T$ — $N$  (изобара) 284, 345
- неизоморфные системы 256, 259, 262, 264, 266—268
- несмешивающиеся жидкости 314
- ограниченно растворимые жидкости 308—310
- полностью растворимые жидкости 289, 304
- $T$ — $P$ — $N$  259, 267
- $p$ — $T$  201

## Дифференциальные

- дроссельный эффект 150 сл.
- перегонка 294
- теплота разбавления 237
- растворения 236, 254

## Дроселирование 149 сл., 179

Диолонга и Пти правило 63

## Жидкость

- давление насыщенного пара см.
- Давление пара
- непрерывный переход в пар 185, 198
- поверхностное натяжение 210
- расчет свойств 164 сл., 178, 179, 181, 183
- сжимаемость см. Сжимаемость жидкости 179
- стандартное состояние 143
- теплоемкость 60 сл., 181 сл., см. также Теплоемкость
- теплота парообразования см. Теплота парообразования

## Жидкость — газ равновесие 184 сл., 282 сл., 295 сл., 472 сл.

- бинарные смеси, растворимые ограниченно 307 сл.
- — — полностью 310
- критические явления 302 сл.
- несмешивающиеся жидкости 312 сл.
- однокомпонентные системы 184 сл.
- смешивающиеся жидкости 295 сл.
- тройные системы 343 сл.

## Законы см. также Правила

- Авогадро 127
- Амага 129
- Бойля — Мариотта 127
- Вант-Гоффа 251
- вероятности 97
- Вревского 288 сл.

## Законы см. также Правила

- Гей-Люссака 127
- Генри 249 сл., 272 сл.
- Гесса 39 сл., см. также Гесса закон
- Дальтона 128
- действия масс 380, 388
- Джоуля 126
- Кововалова
- второй 286
- первый 282, 288
- Максвелла — Больцмана 497
- Нернста — Шилова 347
- постоянства состава 380
- сумм тепла см. Гесса закон
- равновесия фаз см. Правило фаз
- распределения 347, 359
- Рауля см. Рауля закон
- сохранения и превращения энергии 30
- тепловой см. Тепловой закон

## Идеальные газы 43, 126 сл., 468, 496 сл.

- смесь 128 сл., 242, 282 сл.
- химическое равновесие 389, 468
- чистый газ 126 сл., 499 сл., 517 сл.

## Идеальные растворы 241 сл., 254 сл., 270, 292 сл., 469

- аддитивность свойств 242
- газообразные 243
- давление пара 245, 282 сл.
- критерий идеальности 241
- объем компонента 241
- осмотическое давление 251
- распределение вещества между двумя фазами 346
- химическое взаимодействие 389 сл., 469 сл.

## Изобара реакции 390, см. также Уравнение Вант-Гоффа

## Изобарная теплоемкость 52 сл., 155 сл., 174 сл., 537 сл., см. также

- Теплоемкость
- газов 176
- идеальных 59 сл., 61, 128
- реальных 155, 159
- жидкостей 182
- зависимость от  $P$  155, 156, 159
- от температуры 55 сл.
- парциальная молярная 231, 234 сл.
- Изобарно-изотермический потенциал, Изобарный потенциал см. Энергия Гиббса

## Изобарный тепловой эффект реакции 39, 390 сл., 413 сл., см. также Тепловые эффекты реакций, Теплота

- зависимость от  $P$  43, 163
- от  $T$  66 сл., 391, 413—415

Изобарный тепловой эффект  
методы расчета 68 сл., 385,  
392, 396, 413, 415, 420,  
457  
связь с изохорным 39  
Изогидра 355  
Изотерма 43  
идеального газа 130, 143  
— — и реального 143  
растворимости см. Диаграммы фа-  
зовые растворимости  
химической реакции, уравнения  
389  
Изохора реакции 390, см. Уравнение  
Вант-Гоффа  
Изохорно-изотермический потенциал  
см. Потенциал изохорный  
Изохорно-изотропный потенциал  
см. Энергия внутренняя  
Изохорный потенциал  
см. Потенциал изохорный  
Инверсия  
дрессельного эффекта 153, 154  
теплоемкости насыщенного пара  
207  
Инертный газ 482  
Интегральные  
дрессельный эффект 150  
теплота растворения 245 сл.  
Ионная сила 378, 474  
правило 375  
Ионы  
активность 360 сл.  
коэффициент активности 367 сл.  
стандартного изобарного потен-  
циала изменение 558 сл.  
энтропия стандартная 437, 443,  
558 сл.  
Испарение  
изотермическое  
— бинарные системы 263  
— тройные системы 322 сл., 328  
сл., 331 сл., 337  
— четвертные системы 349 сл.,  
356 сл.  
обратное (ретроградное) 301  
однократное 293  
постепенное 294  
*Капустинского*  
метод расчета теплот образования  
неорганических веществ 48  
— — энтропии ионов 441  
постулат 425  
*Карно*  
теорема 84, 89  
цикл 77 сл.  
*Карно — Клаузиуса* теорема 78 сл.,  
84, 89

Квантовые числа  
вращательное 503  
колебательное 508  
спиновое 512  
электронное 511  
*Киреева*  
метод расчета равновесия одно-  
типных реакций 437 сл.  
— — энтропии 457  
уравнение для расчета давления  
пара 196  
— — — состава неразгонной сме-  
си 288  
*Кирхгофа* уравнение 66 сл., см. так-  
же Тепловые эффекты реакции,  
Теплота  
*Клапейрона* уравнение см. Уравнение  
Менделеева — Клапейрона  
Клапейрона — Клаузиуса уравнение  
184 сл., 219, см. также Давле-  
ние пара чистого вещества  
*Клаузиуса* постулат 77, 79  
Компоненты 120  
Конденсация  
капиллярная 221  
обратная (ретроградная) 301  
однократная 292  
при изохорном нагревании 201  
*Коновалова*  
второй закон 286  
первый закон 288  
правило 308  
уравнение для расчета теплот сго-  
рания 50  
Константа(ы) см. также Коэффи-  
циенты, Постоянные, Числа  
Генри 250, 272  
распределения 282, 306, 346  
уравнения состояния Битти —  
Бриджмена 136  
фазового равновесия 282, 296 сл.  
химического равновесия 387, 388,  
460, см. также Энергии Гиббса  
стандартной изменение  
— — влияние величины поверхно-  
сти 483  
— — —  $P$  и  $T$  390 сл., 417 сл.,  
419, 450, 467, 469, 470, 517  
— — зависимость от состава 467  
— — методы расчета 396, 409, 417  
сл., 419 сл.  
Концентрация  
весовая 225  
компонента реагирующей смеси  
389, 469  
малорастворимого вещества в  
жидкости 257, 272  
мольные доли 224  
молярная 225  
молярная 225

**Концентрация**  
номограмма для перерасчета 226  
объемная 325  
пара в сжатых газах 220, 244, 280  
процентная 225  
раствора насыщенного 252 сл., 270  
— — идеального 254, 271

**Коэффициент(ы) см. также Константы, Постоянные, Числа**  
активности см. Активности коэф-фициент  
ангармоничности 508  
вириальные 133  
давления 26, 110  
калорические 110  
отклонения 158  
полезного действия машины Кар-но 78  
распределения см. Константа фа-зового равновесия  
расширения 26, 110  
сжимаемости газов 28, 140, 156, 166, 168  
— жидкостей 178  
термические 110  
фугитивности см. Активности ко-эффициент  
холодильный 83

**Кривые**  
бинодальная 341  
инверсии дроссельного эффекта 154, 178  
кипения 283  
конденсации 283  
кристаллизации 255, 256  
сублимации 186  
точек складки 338  
эвтоническая 338

**Криогидрат 260**

**Критические**  
давление 134, 197 сл., 201 сл., 301 сл., 306 сл.  
изотерма 199  
объемы 200 сл.  
опалесценция 200  
параметры 204  
состояние раствора 202  
— чистого вещества 197 сл.  
температура 134, 198 сл., 202 сл., 213, 306 сл.  
точка 197, 309  
— растворения 310, 340, 342  
— смеси 302  
явления в бинарных смесях 301 сл.

*Кричевского* уравнение для расчета растворимости газа при высо-ких давлениях 277

*Кричевского — Казарновского* уравнение для расчета раствори-мости газов в жидкостях 273

*Кричевского — Казарновского*  
— состояния 138

**Курнаков**  
физико-химический анализ 252  
эвтоническая точка 324

**Летучесть см. Фугитивность**  
*Ле-Шателье* принцип 124 сл., 245, 391, 459, 477, 480

**Льюис**  
парциальные мольные величины 228  
фугитивность 141

**Макросостояние системы 93, 425**  
*Максвелла — Больцмана* закон рас-пределения 497

*Менделеева — Клапейрона* уравнение состояния 127, 129, 141, 145, 187, 219, 251, 359

**Метод(ы)**  
выпрямления 192 сл.  
изображения состава 315, 316  
коэффициентов отклонения 158  
наименьших квадратов 62, 63  
пересечений 233  
средних значений (подбор коэф-фициентов уравнений) 63  
функций 15  
циклов 15

**Механический эквивалент теплоты 30**  
**Микросостояние системы 93, 425**  
**Модуль упругости тела 26**  
**Момент инерции 503, 505**

**Насыщенный пар см. Давление пара**  
**Необратимость термодинамическая 20**  
*Нерста*  
расчеты газовых и гетерогенных реакций 417 сл.  
тепловой закон (теорема) 411  
уравнение для расчета давления пара 420, 424

*Нерста — Шилова* закон распределе-ния 347

**Обратимость**  
термодинамическая 20, 459  
химическая 459

**Объем**  
аддитивность 129  
критический 201 сл.  
«нулевой» 426  
остаточный 28, 157 сл., 229  
парциальный 128 сл., 241  
— мольный 230, 273  
— — кажущийся 274, 277, 278  
приведенный 28, 165  
расчет 163, 167

**Осмотическое давление 251**

**Пар**  
влажный 200, 283  
— степень сухости 201  
непрерывный переход в жидкость 198,  
перегретый 198, 306, 314

**Параметры**  
критические 200 сл.  
переход от одних к другим (пример) 25  
приведенные 164  
псевдокритические 167  
состояния, уравнения 23 сл.

**Парообразования теплота** 209 сл.  
ассоциированных веществ 212  
зависимость от температуры 209 сл.  
расчетные уравнения 205, 211—213, 216

**Парциальное давление**  
аддитивность 128 сл., 192  
зависимость от состава раствора 245, 282, 294,  
— — — смеси 284  
растворенного газа 250

**Парциальные молярные величины** 228 сл., 242, 247 сл.  
методы расчета 232 сл.

**Парциальный объем** 128

**Первое начало термодинамики** 11, 30 сл.  
круговые процессы 30, 31  
некруговые процессы 31 сл.  
формулировки 31, 37

**Перегонка** 293 сл.  
в равновесии см. Испарение однократное  
простая (дифференциальная) 294

**Планка**  
постоянная 28, 55  
постулат 425, 429 сл.  
функция 110

**Поверхность ликвидуса** 318

**Полимеры растворимости** 318  
двух веществ 259, 267  
трех веществ 318, 322, 342

**Постоянная (ые) см. также Константы, Коэффициенты, Числа**  
Больцмана 28, 96, 131  
газовая универсальная 28, 127 сл.  
криоскопическая 257  
Планка 28, 55  
химические истинные 417, 418, 500 сл.  
— условные 420  
эбулиоскопическая 270  
экстраполяционные 258

**Постоянно кипящие смеси см. Азеотропные смеси**

**Постулаты**  
Гиббса 117  
Капустинского 425  
Клаузиуса 77, 79  
Планка 425, 429 сл.

**Потенциал(ы)**  
изобарно-изотермический 104  
изобарно-изоэнтропийный 101  
изобарный см. Энергия Гиббса  
изохорно-изотермический 102  
изохорно-изоэнтропийный 101  
изохорный 102 сл., 161  
изоэнтропийные 101  
термодинамические 101  
торможения 507  
химический см. Химический потенциал  
электродные стандартные 473, 475

**Правило(а) см. также Законы**  
Алексеева 310 сл.  
Дюлонга и Пти 63  
ионной силы 375 сл.  
Кобозева 454  
Коновалова 308  
максимальной теплоты см. Принцип максимальной работы  
прямолинейного диаметра 200, 201  
рычага (отрезков) 201, 283 сл., 316, 320 сл., 349  
соединительных прямых 316  
Страуса — Павлевского 306  
Тарасенкова 341  
Томсона 383  
треугольника 315  
Трутона 211  
фаз 122 сл., 184, 218, 252  
— в случае изменения числа параметров 123, 218  
— — — тождественного состава фаз 123  
— для бинарных систем 122  
— для однокомпонентных систем 184 сл.  
— для тройных систем 345  
— для четверных систем 351  
фугитивности 243  
Хомутова 386  
центра тяжести 201, 316, 342

**Приведенные**  
давление и температура 28, 164  
объем 165  
теплота 84  
уравнение состояния 206

**Принцип(ы)**  
Бертело см. Принцип максимальной работы  
Ле-Шателье см. Принцип смещения равновесий  
максимальной работы 380 сл., 411 сл.



## Принцип(ы)

недостижимости абсолютного нуля 426  
подвижного равновесия Вант-Гоффа 476  
смещения равновесий 124 сл., 245, 385, 391, 459  
соответственных состояний 164 сл.

Процесс(ы) см. также Реакции  
адиабатный 18, 36, 78, 79, 82, 90, 130, 459

изобарно-изотермический 104  
изобарный 35, 36  
изотермический 103  
изохорно-изотермический 102  
изохорный 36, 102  
изоэнергетический 126  
изоэнтропийный 90  
круговые 14, 30 сл., 77  
направление 77, 458 сл.  
некруговые 31 сл.  
необратимый 20 сл.  
неравновесный 19 сл.  
обратимый 20 сл.  
— изотермический 103  
псевдоравновесный 20  
равновесный 18  
термодинамический 18  
электродный 473

Работа 17 сл., 30 сл.  
изотермического процесса 103 сл.  
изотропного процесса 101  
кругового процесса 78  
максимальная 18, 102, 103  
— полезная 28, 101  
минимальная 22  
некругового процесса 31 сл.  
необратимого процесса 21 сл., 104, 105  
обратимого процесса 21, 22, 101, 102, 105  
полезная 34, 105  
превращение в теплоту 78  
расширения 19

## Равновесие(я)

бинарный раствор — чистый компонент 252 сл.  
в однокомпонентных гетерогенных системах 184 сл.  
в системах с ограниченно растворимыми жидкостями 307 сл.  
в тройных системах 315 сл.  
в четверных системах 317 сл., 349 сл.  
газ — газ 310 сл.

## Равновесие(я)

газовая смесь — чистый компонент 280 сл.  
жидкость — газ см. Жидкость — газ равновесие  
жидкость — жидкость 309 сл.  
жидкость — твердая фаза 254, 315 сл., 349 сл.  
заторможенное 458  
истинное (незаторможенное) 118, 124, 459  
константа см. Константа химического равновесия, Химическое равновесие  
критерии 86 сл., 105 сл., 117 сл., 388  
механическое 121  
неустойчивое (лабильное) 118 сл.  
относительное (метастабильное) 119  
принцип смещения 124 сл.  
раствор — газ 269 сл., 272 сл.  
раствор — кристаллический компонент 254 сл., 271  
раствор — раствор в бинарных смесях 282 сл.  
термическое 121  
типы 119  
условия 101 сл., 117 сл., 121  
устойчивое (стабильное) 118 сл.  
фаз 119 сл.  
химическое см. Химическое равновесие

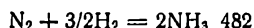
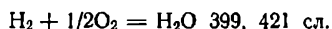
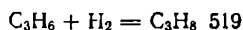
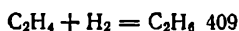
Равновесные  
выход 480  
превращения 453 сл., 466 сл., 470 сл., 477  
процесс 16  
состояние 18  
сосуществование фаз 119 сл.

Растворимость  
вещества в сжатых газах 220, 280 сл.  
газов 272 сл., 310 сл.  
двойной соли 335, 336  
жидкостей 307, 339 сл.  
зависимость от давления 250, 270, 271  
инконгруэнтная 267, 307  
компонента газовой смеси 278 сл.  
конгруэнтная 265, 336  
политерма 342  
твердых веществ  
— — зависимость от давления 250, 271  
— — — от природы растворителя 244  
— — — от степени дисперсности 281  
— — — от температуры 254, 255

Раствор(ы) 224 сл.  
бесконечно разбавленные 246 сл.,  
257 сл., 270 сл., 278 сл.  
взаимосвязь между давлением и  
концентрацией 271 сл.  
— — температурой и концентра-  
цией 252 сл.  
газообразные см. Газовые смеси  
идеальные см. Идеальные рас-  
творы  
испарение изотермическое 263, 264,  
322, 331, 422  
неидеальный — смесь идеальных  
газов 285 сл.  
основные понятия и определения  
224 сл.  
парциальное давление компонен-  
тов 245  
правильные (регулярные) 246  
разделение компонентов 293 сл.  
разноионных солей (взаимные  
пары) 356 сл.  
сопряженные 308  
электролитов 367 сл.  
*Рауля закон* 241, 245, 249, 250  
для газовых смесей 243  
отклонения отрицательные 285—  
287  
— положительные 284, 285, 287  
Реакции см. также Процессы  
адиабатные 477  
в гальваническом элементе 382 сл.  
в конденсированных системах 409  
сл.  
в растворах 469 сл.  
газовые 417 сл., 467  
гетерогенные 417 сл., 470 сл.  
гомогенные 417 сл.  
диссоциации карбонатов 423  
изомеризации пентана 520  
изотермические 477  
конверсии метана 488 сл.  
максимальная степень превраще-  
ния 483, 494 сл.  
максимальный выход 483  
направление 458 сл.  
неосуществимость 463  
одновременно протекающие 485  
однотипные, расчет равновесия 457  
осуществимость 458, 463  
скорость 495  
степень протекания (превраще-  
ния) 476 сл., 494 сл.  
электрохимические 473  
 $C + CO_2 = 2CO$  471 сл.  
 $CH_4 = C + 2H_2$  394  
 $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$  398, 453  
 $CO + 2H_2 = CH_3OH$  403, 408, 478

Реакции см. также Процессы  $CO +$   
 $+H_2O = CO_2 + H_2$  394 сл., 421 сл.

Реакции



Реальный газ 133 сл.

дросселирование 149 сл.

расчет свойств 155 сл., 164 сл.

стандартное состояние 142 сл.

теплоемкость 157 сл., 174 сл.

уравнение состояния 133 сл., 137

фугитивность 141 сл.

энтальпия 155, 160, 168 сл.

энтропия 160, 174

Ректификация 294 сл.

*Розена метод* расчета свойств газа  
158

Свободная энергия 103 сл., см. также  
Потенциал изохорный

Свойства 14 сл.

интенсивные 14

конденсированных фаз вблизи аб-  
солютного нуля 424

парциальные молярные 228 сл.

экстенсивные 14, 27, 227

Сжимаемость жидкости 179, 183

Системы

вариантность 122, 123

гетерогенные 14, 17, 184 сл.

— двухкомпонентные 252 сл.

— однокомпонентные 184 сл.

— трехкомпонентные 315 сл.

— четырехкомпонентные 317 сл.,  
349 сл.

гомогенные 14, 17, 126 сл.

двухвариантные 122

двухкомпонентные 224 сл.

изолированные 13, 22, 86 сл.

инвариантные 122

инконгруентные 267

классификация 13, 14

конгруентные 265

конденсированные 381, 409

макросостояние 93, 425

микросостояние 93, 425

моновариантные 122

неизоморфные 258 сл., 264, 266

однокомпонентные 126 сл., 184 сл.

равновесное состояние 13

термодинамические 13

трехкомпонентные 315 сл.

**Системы**  
  четырёхкомпонентные 317 сл., 349 сл.

**Смеси см. также Системы**  
  азеотропные см. Азеотропные смеси  
  газовые см. Газовые смеси  
  идеальных газов 128 сл., 243  
  неизоморфные 258 сл.  
  постоянно кипящие см. Азеотропные смеси  
  эвтектические 260  
  эвтонические 324

**Состояние(я)**  
  критическое 197 сл., 301 сл.  
  лабильное (неустойчивое) 118 сл.  
  макроскопическое 93, 425  
  метастабильное 119  
  микроскопическое 93, 425  
  стандартное см. Стандартное состояние  
  устойчивое (стабильное) 118

**Спин ядра** 431, 512 сл.

**Спиновые числа (таблица)** 512

**Стандартные**  
  вещество 192  
  состояние 42, 142 сл., 147, 360, 362, 401 сл.  
  — растворенного вещества 362  
  — растворителя 362  
  — твердых компонентов 469  
  — чистого газа 142, 143  
  — чистой конденсированной фазы 143  
  тепловой эффект 42 сл., 389 сл.  
  теплоемкости 62, 499, 502 сл., 509  
  теплоты образования некоторых соединений 45 сл., 537 сл.  
  — сгорания 44, 46  
  электродные потенциалы 475, 476  
  энергия Гиббса 401 сл., 457, 537 сл.  
  — изменение см. Энергии Гиббса стандартной изменение, Константа химического равновесия  
  энтропия см. Энтропия

**Статистический вес** 497 сл.  
  уровней вращательных 503  
  — колебательных 508  
  — электронных 511

**Степень**  
  дисперсности 281  
  диссоциации 360 сл.  
  протекания реакций 476 сл., 494 сл.

**Сублимация** 188

Сумма состояний 498 сл.  
внутреннего вращения 507  
вращательная 506  
колебательная 509 сл.  
электронная 511 сл.

### *Тарасова*

уравнение для расчета теплоемкости 58  
функции 59, 565

**Телесный комплекс** 119

**Температура** 15  
  абсолютная 16, 22, 81  
  влияние на давление насыщенного пара 188, 192 сл.  
  — на растворимость 252 сл.  
  — на состав азеотропной смеси 295 сл.  
  — на степень протекания реакции 476 сл.  
  — на тепловой эффект реакции 42, 43, 66 сл.  
  — на э. д. с. 382 сл.

**горения теоретическая** 76, 502

**диссоциации** 423

**инверсии дроссельного эффекта** 151—153  
  — равновесной теплоемкости пара 207

**инверсионная** 207

**кипения раствора** 269 сл.  
  — нормальная 211

**кристаллизации** 258  
  критическая 134, 211, 306 сл.  
  отвердевания 321, 368

**плавления криогидрата (эвтектики)** 261

приведенная 28, 164  
псевдокритическая 167  
стандартная 43  
характеристическая 28, 56, 509  
шкала термодинамическая 81  
— эмпирическая 16

**Теорема(ы)**  
  Карно 80, 84, 85  
  Карно — Клаузиуса 78 сл., 84  
  Нернста см. Тепловой закон  
  о вероятности сложного события 96  
  о полном дифференциале 24

**Теория «тепловой смерти» вселенной** 98 сл.

**Тепловой закон** 411 сл.  
  как третий закон термодинамики 415  
  применение к газовым и гетерогенным реакциям 417 сл.  
  — к конденсированным системам 413 сл.

Тепловые эффекты реакций 39 сл., см. также Изобарный тепловой эффект реакции, Теплота зависимости от температуры 42, 66 сл., 208, 395, 413 сл.  
изохорные 102  
обратимых процессов 92, 102, 105, 386  
при абсолютном нуле 70, 414  
расчет 40 сл., 47 сл., 385, 391, 452  
стандартные 43 сл.  
токообразующего процесса 383  
Теплоемкость 39 сл., 52 сл., 174 см. также Изобарная теплоемкость  
аддитивность 63 сл., 242  
адиабатная 53  
аллотропных модификаций 63  
атомная 63  
газа 59 сл., 64, 499, 504, 507, 564, 568  
жидкостей 60 сл., 181 сл.  
зависимость от давления 91  
— от температуры 54 сл., 502, 509  
изобарная см. Изобарная теплоемкость  
изотермическая 53  
изохорная 53  
— идеальных газов 59, 128, 499, 502  
истинная 53  
кипящей жидкости 213  
компонентов идеального раствора 242  
— смеси идеальных газов 129  
кристаллов 55 сл., 63  
насыщенного пара 206 сл.  
парциальная мольная 231, 234 сл., 242  
растворов 65, 234, 242  
расчет по дроссельному эффекту 152  
— по экспериментальным данным 155, 158  
— сравнительный 65  
связь между  $C_p$  и  $C_v$  54, 57, 128, 160  
сосуществующих фаз 205 сл.  
сплавов 65  
средняя 52  
стандартная 62, 560  
стекол 65  
твердых веществ 58, 64 сл.  
удельная 64  
шлаков 65  
элементов 64  
Теплоотдатчик 78

Теплоприемник 78  
Теплосодержание см. Энтальпия  
Теплота 17 сл., 30 сл., см. также Тепловые эффекты реакций  
атомизации 47  
диссоциации 423  
изобарного расширения 110  
изомеризации 41  
изотермического расширения и сжатия 100  
изохорного сжатия 110  
испарения см. Парообразования  
теплота  
конденсации 269  
механический эквивалент 30  
образования 45 сл., 236  
— газообразных веществ 43  
— ионов 44  
— кристаллических неорганических соединений 45, 47  
— органических соединений 45, 48  
— таблицы 537 сл.  
парообразования см. Парообразования  
теплота  
плавления 218, 254  
превращение в работу 78  
приведенная 84  
процесса 18  
разбавления 237 сл.  
растворения 236 сл.  
— жидкостей в жидкостях 310  
— первая 237  
— последняя 237  
сгорания 40, 41, 46, 50 сл.  
стандартная 51, 52, 537 сл., 560  
сублимации 47, 186  
фазовых превращений 186, 208 сл., 385 сл.  
Теплотворная способность 44  
Термодинамика 11, 409  
классическая (феноменологическая) 11  
общая (физическая) 12  
предмет и метод 11 сл.  
статистическая 496  
техническая 12, 15  
химическая 12, 15  
Термодинамические  
величины 107 сл.  
вероятность состояния 93 сл., 131 сл., 425  
константа равновесия 388  
необратимость 20  
неустойчивость 461, 462  
обратимость 20, 459  
параметры состояния 14 сл.  
поверхность 17, 112 сл.  
потенциалы 101 сл.  
свойства 14, 102 сл.

Термодинамические  
шкала температур 16, 81  
*Томсона (Кельвина)*  
правило 383  
уравнение 221  
Топливный элемент 385  
Точка  
инверсии дроссельного эффекта  
153  
критическая 197 сл., 301  
перитектическая 266  
росы 313  
тройная 186  
фигуративная 17  
эвтектическая 255  
эвтоническая 324  
Третий закон термодинамики см.  
Тепловой закон  
Треугольник состава 315  
*Трутона* правило 211

**Уравнения**, см. также **Уравнения со-**  
**стояния**

Антуана 190  
Больцмана 96  
Вант-Гоффа 390 сл.  
Веннера 440  
Герца 440  
Гиббса — Гельмгольца 105, 390  
Гиббса — Дюгема 230 сл., 247 сл.  
Горбачева 222  
Дебая 58  
Дебая — Хюккеля 377 сл.  
закона действия масс 388  
изобары реакции 390, см. также  
Уравнение Вант-Гоффа  
изотермы реакции 387 сл.  
изохоры реакции 390  
Истмена 440  
Карапетьянца 48, 64, 211, 213,  
442  
Караша 50  
Киреева 196, 288  
Кирхгофа 66 сл., 208  
Клапейрона — Клаузиуса 184 сл.,  
208, 219  
Кобозева 454  
Коновалова 50  
Кричевского 277  
Кричевского — Казарновского 273  
Кудрявцева 211  
Литвинова 292  
Россини 235  
Сторонкина 232  
Стрелкова 442  
Тарасова 58  
теплового баланса 477  
термодинамической поверхности  
112

Уравнения состояния 16 сл., 91, 112,  
135, 200  
Томсона (Кельвина) 221  
Шиллера 221  
Шредера 254  
Эйнштейна 55, 59  
Эренфеста 223  
Яцимирского 440  
Бартлетта 138  
Бертело Д. 134  
Битти 138  
Битти — Бриджмена 135 сл.  
Ван-дер-Ваальса 134, 137, 147  
газовых смесей 138 сл.  
Кричевского 277  
Кричевского — Казарновского 138  
Кричевского — Маркова 139  
Менделеева — Клапейрона 127,  
129, 141, 145  
приведенное 200  
реального газа 133 сл.  
Розена 135

**Фаза** 14, 120

**Фазовые**  
диаграмма см. **Диаграммы фазо-**  
**вые**  
переходы 222  
— теплота 208 сл.  
пространство 93 сл.  
равновесие 13, 119, 307 сл., 472  
распределение 94

**Факторы емкости и интенсивности**  
115, 126

**Фарадея** число 28, 92, 103, 383 сл.,  
473 сл.

**Флуктуации** 119 сл.

**Фугитивность**  
газов 141 сл., 160, 168, 273, 467  
— в стандартном состоянии 144  
сл.  
— зависимость от давления 142  
— методы расчета 145 сл., 160, 168  
жидкостей 144, 298  
компонента газовой смеси 229, 24  
274, 466  
— идеального раствора 241 сл.  
— раствора 250  
конденсированной фазы 144  
растворенного вещества 250, 251,  
274 сл., 278 сл.  
растворителя 249  
углеводородов 298

**Функции**

Дебая 58

## Функции

- Планка 110
- распределения см. Сумма состояний
- состояния 32, 33
- Тарасова 59, 565
- характеристические 101, 110 сл., 113, 119
- Эйнштейна 57, 60, 564 сл.
- $\alpha$  145
- $\Delta$  157
- $\Sigma$  398

## Характеристические

- поверхность 17
- температура 56, 59, 509, 568
- частоты 509
- функции 101, 110 сл., 119

## Химические

- инертность 458
- обратимость 459
- постоянные истинные 417, 418
- условные 420
- потенциал 28, 101 сл., 114 сл., 121, 184, 244
- сродство 380

## Химическое равновесие

- 121, 380 сл.
- в газовой фазе 389, 467 сл.
- в гетерогенной системе 470 сл.
- в жидкой фазе 469
- влияющие величины поверхности 483 сл.
- давления 479 сл.
- инертного газа 482
- соотношения реагентов 482
- температуры 69, 390 сл., 476 сл.
- источники ошибок при расчете 492 сл.

константа см. Константа химического равновесия при одновременном протекании нескольких реакций 485 сл.

- расчет квантостатистический 496 сл., 515 сл.
- однотипных реакций 457 сл.
- по абсолютным энтропиям 445
- по методу Темкина — Шварцмана 452 сл.
- по приближенным методам 449 сл.
- реакций см. Реакции

Цикл Карно 77 сл.

Частота колебаний 28, 55, 512

- Числа, см. также Константы, Коэффициенты, Постоянные
- Авогадро 28, 96, 131
- волновое 510
- квантовое см. Квантовое число
- компонентов 120, 123
- симметрии 505
- спиновые 512
- степеней свободы 122, 197, 287
- Фарадея 28, 92, 103

## Шредера уравнение 254

- Эвтектика 260 с.
- тройная 318
- Эвтектические
- расплав 260
- смесь 260 сл.
- точка 255, 266
- Эвтоника 357
- двойная 355
- инконгруэнтная 357
- конгруэнтная 358
- тройная 355, 358
- Эйнштейна
- уравнение 55 сл., 59
- функции 57, 58, 564
- Экстракция 346
- Электродвижущая сила гальванического элемента (э. д. с.) 384, 385, 443, 447
- Энергии Гиббса изменение
- в идеальном растворе 244, 254, 271
- в различных процессах 108
- зависимость от  $P$  и  $T$  244, 395 сл., 412 сл.
- как максимальная полезная работа 104
- парциальной мольной 117, 228, 244, 247, 253 сл., 270, 273, 279, 361 сл., 388 сл., 401 сл.
- при изотермическом изменении состояния 141 сл.
- при химическом взаимодействии 380 сл., 395, 409 сл., 458 сл., 483
- Энергии Гиббса стандартной изменение 40 сл., см. также Константа химического равновесия
- аддитивность 408 сл.
- зависимость от температуры 395 сл., 457
- методы расчета 382, 449 сл., 457 сл., 515
- при 25° 401, 402, 403, 537

Энергия 14, 30 сл.  
аддитивность 47  
внутренняя 32, 103, 114  
внутримолекулярная (химическая)  
32, 496  
внутриядерная 32  
газа 126, 496, 497, 499, 502, 506  
Гельмгольца 102, см. также По-  
тенциал изохорный  
Гиббса 104 сл., 110, 117, 425,  
501 сл.  
— графическое изображение 112  
— зависимость от  $P$  и  $T$  104  
— идеального газа 501, 502, 505,  
509, 516  
— парциальная мольная 117  
— стандартная 143, 402  
гравитационная 16, 32  
как полный дифференциал 35  
— потенциал 107  
— характеристическая функция  
110, 112 сл.  
кинетическая 32  
механическая 115  
нулевая колебательная 496, 509  
«объемная» 115  
поверхностная 17, 115  
потенциальная 32, 115  
разрыва некоторых связей (таб-  
лица) 48  
«связанная» 103  
связи 47  
смеси идеальных газов 129  
спинов 496

Энтальпия 14, 36 сл., 101, 168, 174  
аддитивность 242  
газа, расчет 155  
— зависимость от давления 43,  
159 сл.  
— — от приведенных  $P$  и  $T$  172  
— изменение при сжатии 173  
— обусловленная внутримолеку-  
лярными степенями свободы  
502  
— — вращательным движением  
506 сл.  
— — колебательным движением  
509 сл.  
— — поступательным движением  
499  
жидкости 179, 180  
зависимость от давления 91  
— от температуры 69 сл., 161,  
412 сл.  
идеального раствора 242  
изменение при изотермическом  
расширении газа 144  
— — — сжатия газа 269

## Энтальпия

— при экзотермических реакциях  
38, 382  
как потенциал 107  
— характеристическая функция  
110  
компонента газовой смеси 129  
конденсированной системы 413 сл.  
образования 40  
относительная 238  
паров 269  
парциальная мольная 236 сл.  
раствора 235 сл.

## Энтропийная единица 91

Энтропия 83 сл., 424 сл., см. также

Энтропия стандартная  
абсолютная 424 сл., 427 сл.  
— расчет равновесия 445 сл.  
аддитивность 464  
газа 160, 175  
жидких соединений 442  
жидкости 179, 181  
зависимость от давления и объема  
91

и термодинамическая вероятность  
95 сл., 131 сл., 425

изменение вблизи абсолютного  
нуля 411

— в изолированной системе 86 сл.  
— в изотермических процессах  
85

— в необратимых процессах 86  
— в нормальной точке кипения  
213

— в обратимых процессах 84 сл.  
— в физических процессах 91 сл.

— в химических реакциях 92  
— и принцип максимальной рабо-  
ты 381

— как критерий равновесия  
86 сл.

— при конденсации переохлаж-  
денного пара 132 сл.

— при парообразовании 211 сл.  
— при плавлении 218

— при переходе элемента в со-  
стояние идеального газа 457 сл.

— при растворении 244  
— при смешении идеальных газов  
129

— расчет 432 сл., 480  
— с изменением молекулярной  
структуры 443

калориметрическая 431  
компонента идеального раствора  
244

— смеси идеальных газов 129  
нулевая 429

## Энтропия

- приближенные методы расчета 437 сл.
- при сверхвысоком давлении 425
- раствора 429
- связь с другими термодинамическими параметрами 90 сл.
- смеси изотопов 513
- спектроскопическая 431
- спина 512
- Энтропия стандартная 432 сл.
- газов, обусловленная внутримолекулярными степенями свободы 503
- — вращательным движением 506 сл.

## Энтропия

- — поступательным движением 500
- ионов 439, 441
- и природа вещества 436 сл.
- неорганических соединений 435, 437 сл., 444 сл.
- однотипных соединений 444
- органических соединений 442 сл.
- таблица значений 433, 537 сл.
- ядерного спина 431
- Эффект
- дроссельный 150 сл., 159, 160, 177 сл.
- изотопии 513



**Михаил Христофорович Карапетьянц**



## **ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА**



Редактор Белан Г. И.

Технический редактор Скитина В. М.

Художник Пермяков Е. С.

Корректоры Иваницкая О. В.,

Хрипунова М. С.

Т-14499. Сдано в наб. 29/IV 1975 г. Подп. в печ. 12/IX 1975 г.  
Формат бумаги 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага тип. № 2. Усл. печ. л. 36,5+  
+ вкл. 0,75. Уч.-изд. л. 39,63+вкл. 0,44=40,07. Тираж 20 000 экз.  
Зак. № 670. Изд. № 431. Цена 1 р. 61 к.

Издательство «Химия», 107076, Москва, Стромынка, 13

Ордена Трудового Красного Знамени  
Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой  
Союзполиграфпрома при Государственном комитете  
Совета Министров СССР  
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли,  
198052, Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.



**М. Х. Карапетьянц**

**Выдающийся  
советский химик**

**Лауреат Сталинской премии**

---

# **ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА**

---



**URSS**

**М. Х. Карапетьянц**

# **ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА**

Допущено Министерством высшего  
и среднего специального образования СССР  
в качестве учебного пособия для студентов  
химических специальностей вузов

Издание четвертое



**URSS**

**МОСКВА**

**Карапетьянец Михаил Христофорович**

**Химическая термодинамика: Учебное пособие. Изд. 4-е.**

М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2013. — 584 с.

В настоящей книге изложены первое начало термодинамики и его приложение к термохимии, второе начало, термодинамические потенциалы и общие условия равновесия, свойства однокомпонентных гомогенных и гетерогенных систем, характеристика растворов и фазовые равновесия в них, химическое равновесие и основы статистического расчета термодинамических функций по спектроскопическим данным.

Книга неоднократно переиздавалась в СССР; за издание 1949 г. автор был удостоен звания лауреата Сталинской премии в области науки.

Книга представляет интерес для студентов университетов и педагогических вузов, для преподавателей, а также инженеров, научных работников и проектировщиков, работающих в различных отраслях химической промышленности.

Издательство «Книжный дом «ЛИБРОКОМ»».

117335, Москва, Нахимовский пр-т, 56.

Формат 60×90/16. Печ. л. 36,5. Зак. № ВР-94.

Отпечатано в ООО «ЛЕНАНД».

117312, Москва, пр-т Шестидесятилетия Октября, 11А, стр. 11.

ISBN 978-5-397-03700-6

© Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2012

13370 ID 168241.



9 785397 037006



Все права защищены. Никакая часть настоящей книги не может быть воспроизведена или передана в какой бы то ни было форме и какими бы то ни было средствами, будь то электронные или механические, включая фотокопирование и запись на магнитный носитель, а также размещение в Интернете, если на то нет письменного разрешения владельца.

## СОДЕРЖАНИЕ

Из предисловия к первому изданию . . . . .	8
Предисловие к третьему изданию . . . . .	10

### Глава I. Введение

§ 1. Предмет и метод термодинамики . . . . .	11
§ 2. Основные понятия и определения . . . . .	13
1. Системы и их классификация . . . . .	13
2. Термодинамические параметры . . . . .	14
3. Работа и теплота . . . . .	17
4. Обратимые и необратимые процессы . . . . .	18
5. Математические соотношения, связывающие параметры состояния . . . . .	23
§ 3. Термины и обозначения . . . . .	27

### Глава II. Первое начало термодинамики

§ 1. Содержание первого начала . . . . .	30
1. Круговые процессы . . . . .	30
2. Некруговые процессы. Внутренняя энергия . . . . .	31
§ 2. Энтальпия . . . . .	36

### Глава III. Тепловые эффекты и теплоемкости

§ 1. Закон Гесса . . . . .	39
§ 2. Стандартные тепловые эффекты . . . . .	42
§ 3. Некоторые способы расчета тепловых эффектов . . . . .	47
1. Теплоты образования . . . . .	47
2. Теплоты сгорания . . . . .	50
3. Сравнительный расчет тепловых эффектов . . . . .	52
§ 4. Теплоемкость . . . . .	52
1. Теплоемкость при различных процессах . . . . .	52
2. Зависимость теплоемкости от температуры . . . . .	55
3. Некоторые закономерности . . . . .	63
§ 5. Зависимость теплового эффекта от температуры . . . . .	66
1. Уравнение Кирхгофа . . . . .	66
2. Уравнение $\Delta H = \varphi(T)$ в конечном виде . . . . .	69
3. Тепловой баланс . . . . .	75

### Глава IV. Второе начало термодинамики

§ 1. Содержание второго начала . . . . .	77
1. Цикл Карно . . . . .	77
2. Термодинамическая шкала температур . . . . .	81
3. Невозможность вечного двигателя . . . . .	81

§ 2. Энтропия . . . . .	83
1. Изменение энтропии в обратимых процессах . . . . .	84
2. Изменение энтропии в необратимых процессах . . . . .	86
3. Изменение энтропии как критерий равновесия и самопроизвольности процессов . . . . .	86
4. Связь энтропии с другими термодинамическими параметрами и некоторые соотношения между производными функциями . . . . .	90
§ 3. Обоснование второго начала . . . . .	93
1. Термодинамическая вероятность состояния . . . . .	93
2. Фазовое пространство . . . . .	93
3. Связь энтропии с термодинамической вероятностью . . . . .	95
4. Флуктуации . . . . .	97
5. Несостоятельность «теории тепловой смерти» вселенной . . . . .	98

## Глава V. Термодинамические и химический потенциалы в общие условия равновесия

§ 1. Термодинамические потенциалы . . . . .	101
1. Изменение термодинамического потенциала как критерий равновесия и самопроизвольности процессов . . . . .	105
2. Различные термодинамические соотношения . . . . .	107
§ 2. Характеристические функции . . . . .	110
§ 3. Химический потенциал . . . . .	114
§ 4. Общие условия равновесия . . . . .	117
1. Устойчивое и неустойчивое равновесия . . . . .	118
2. Равновесное сосуществование фаз. Правило фаз Гиббса . . . . .	119
3. Принцип смещения равновесия . . . . .	124

## Глава VI. Однокомпонентные гомогенные системы

§ 1. Идеальный газ . . . . .	126
§ 2. Уравнения состояния реального газа . . . . .	133
§ 3. Фугитивность . . . . .	141
1. Стандартное состояние . . . . .	142
2. Зависимость фугитивности от температуры . . . . .	144
3. Методы расчета фугитивности . . . . .	145
§ 4. Дросселирование . . . . .	149
§ 5. Расчет свойств газов по экспериментальным данным . . . . .	155
1. Расчет по зависимости $P-V-T$ и $C_p = \varphi(T)$ . . . . .	156
2. Расчет по зависимости $C_p = \varphi(P, T)$ или $H = \varphi(P, T)$ и $V_{T'} = \varphi(P)$ . . . . .	162
3. Расчет по $\mu$ и $C_p$ . . . . .	163
4. Влияние давления на тепловой эффект реакции . . . . .	163
§ 6. Обобщенный метод расчета некоторых свойств газов и жидкостей под давлением . . . . .	164
1. Газы . . . . .	164
2. Жидкости . . . . .	178

## Глава VII. Однокомпонентные гетерогенные системы

§ 1. Взаимосвязь между температурой и давлением при сосуществовании фаз . . . . .	184
1. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса . . . . .	184
2. Приближенные соотношения . . . . .	187
§ 2. Методы сравнительного расчета зависимости давления насыщенного пара от температуры . . . . .	192
1. Метод выпрямления . . . . .	192
2. Метод сравнения температур кипения данного и стандартного веществ при равных давлениях паров . . . . .	193
3. Метод сравнения давления паров различных веществ при равных температурах кипения . . . . .	194

4. Метод сравнения давления паров различных веществ при равных приведенных температурах кипения . . . . .	196
§ 3. Критическое состояние . . . . .	196
§ 4. Теплоемкости сосуществующих фаз и теплоты фазовых превращений . . . . .	205
1. Теплоемкость сосуществующих фаз . . . . .	205
2. Теплоты фазовых превращений . . . . .	208
§ 5. Влияние общего давления на давление насыщенного пара . . . . .	218
§ 6. Влияние кривизны поверхности на давление насыщенного пара . . . . .	221
§ 7. Фазовые переходы второго рода . . . . .	222

## Глава VIII. Растворы

§ 1. Основные понятия и определения . . . . .	224
§ 2. Парциальные молярные величины . . . . .	227
1. Основные уравнения . . . . .	229
2. Методы расчета . . . . .	232
§ 3. Теплоемкости и энтальпии растворов . . . . .	234
1. Парциальные молярные теплоемкости . . . . .	234
2. Парциальные молярные энтальпии . . . . .	236
§ 4. Идеальные растворы . . . . .	241
§ 5. Бесконечно разбавленные растворы . . . . .	246
1. Парциальные молярные величины . . . . .	247
2. Закон Генри . . . . .	249

## Глава IX. Равновесие бинарный раствор — чистый компонент

§ 1. Взаимосвязь между температурой и концентрацией . . . . .	252
1. Равновесие раствор — кристаллический компонент . . . . .	254
2. Анализ диаграмм растворимости . . . . .	258
3. Равновесие раствор — газ . . . . .	269
§ 2. Взаимосвязь между давлением и концентрацией . . . . .	270
1. Равновесие раствор — кристаллический компонент . . . . .	271
2. Равновесие раствор — газ . . . . .	272
§ 3. Равновесие газовая смесь — чистый компонент . . . . .	280
§ 4. Влияние степени дисперсности на растворимость . . . . .	281

## Глава X. Равновесие раствор — раствор в бинарных смесях

§ 1. Равновесие жидкость — газ для полностью смешивающихся жидкостей при низких давлениях . . . . .	282
1. Идеальный раствор — смесь идеальных газов . . . . .	282
2. Неидеальный раствор — смесь идеальных газов . . . . .	285
3. Разделение компонентов раствора . . . . .	293
§ 2. Равновесие жидкость — газ для полностью смешивающихся жидкостей при высоких давлениях . . . . .	295
1. Критические явления . . . . .	301
§ 3. Равновесие в системах с ограниченно растворимыми жидкостями . . . . .	307
1. Равновесие жидкость — газ . . . . .	307
2. Равновесие жидкость — жидкость . . . . .	309
3. Равновесие газ — газ . . . . .	310
§ 4. Равновесие жидкость — газ для несмешивающихся жидкостей . . . . .	312

## Глава XI. Равновесие в трех- и четырехкомпонентных системах

§ 1. Изображение состава . . . . .	315
1. Трехкомпонентные системы . . . . .	315
2. Четырехкомпонентные системы . . . . .	317
§ 2. Равновесие жидкость — твердая фаза в трехкомпонентных системах . . . . .	318
1. Системы из веществ, не образующих соединений . . . . .	318

	2. Системы из веществ, образующих соединения . . . . .	321
	3. Изотермы полных растворов двух одноионных солей . . . . .	322
§ 3.	Взаимная растворимость трех жидкостей . . . . .	339
§ 4.	Равновесие жидкость — газ в тройных системах . . . . .	343
	1. Изотерма . . . . .	343
	2. Изобара . . . . .	344
§ 5.	Распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкостями . . . . .	346
§ 6.	Четырехкомпонентные системы . . . . .	349
	1. Раствор трех солей с общим ионом . . . . .	349
	2. Раствор разноионных солей (взаимные пары) . . . . .	356

## Глава XII. Активности

§ 1.	Основные понятия и определения . . . . .	359
§ 2.	Методы расчета активностей . . . . .	362
	1. Неэлектролиты . . . . .	363
	2. Электролиты . . . . .	367

## Глава XIII. Константа химического равновесия и изменение энергии Гиббса

§ 1.	Введение . . . . .	380
§ 2.	Определение $\Delta G$ по э. д. с. . . . .	382
§ 3.	Связь между изменением энергии Гиббса и константой равновесия . . . . .	387
§ 4.	Влияние температуры на константу равновесия . . . . .	390
	1. Приближенное интегрирование . . . . .	391
	2. Точное интегрирование . . . . .	396
§ 5.	Косвенный расчет равновесия . . . . .	408
	1. Стандартные энергии Гиббса . . . . .	408
	2. Расчет константы равновесия . . . . .	408
§ 6.	Химическое равновесие и тепловой закон . . . . .	409
	1. Реакции в конденсированных системах . . . . .	409
	2. Уравнения $\Delta H = \varphi(T)$ и $\Delta G = \varphi(T)$ для конденсированных систем . . . . .	413
	3. Газовые и гетерогенные реакции . . . . .	417
§ 7.	Расчет равновесия по абсолютным значениям энтропий . . . . .	424
	1. Абсолютные значения энтропии . . . . .	424
	2. Расчет равновесия по абсолютным значениям энтропии . . . . .	445
	3. Приближенные методы расчета равновесия по стандартным данным . . . . .	449

## Глава XIV. Равновесное превращение

§ 1.	Направление процесса . . . . .	458
§ 2.	Расчет равновесного превращения . . . . .	466
	1. Реакции в газовой фазе . . . . .	467
	2. Реакции в растворах . . . . .	469
	3. Гетерогенные реакции . . . . .	470
	4. Электрохимические реакции . . . . .	473
§ 3.	Влияние различных факторов на степень протекания реакции . . . . .	476
	1. Температура . . . . .	476
	2. Давление . . . . .	479
	3. Присутствие инертного газа . . . . .	482
	4. Соотношение между реагентами . . . . .	482
	5. Изменение величины поверхности . . . . .	483
	6. Тип реакции . . . . .	486
§ 4.	Равновесие в сложных химических системах . . . . .	486
§ 5.	Источники ошибок при расчете равновесия . . . . .	492
	1. Ошибки, обусловленные неточностью экспериментальных данных . . . . .	492
	2. Ошибки, связанные с обработкой экспериментальных данных . . . . .	493
§ 6.	Теоретическая и практическая степени протекания реакции . . . . .	494



**Глава XV. Основы квантостатистического расчета термодинамических функций и химического равновесия по спектроскопическим данным**

§ 1. Введение . . . . .	496
§ 2. Термодинамические свойства газов, обусловленные поступательными степенями свободы . . . . .	499
§ 3. Термодинамические свойства газов, обусловленные внутримолекулярными степенями свободы . . . . .	502
1. Вращательная сумма состояний . . . . .	803
2. Колебательная сумма состояний . . . . .	508
3. Электронная сумма состояний . . . . .	511
4. Спин ядра . . . . .	512
5. Эффект изотопии . . . . .	513
6. Совокупность свойств . . . . .	513
§ 4. Расчет химического равновесия . . . . .	515
<i>Литература</i> . . . . .	522
Приложения . . . . .	537
Предметный указатель . . . . .	570

## ИЗ ПРЕДИСЛОВИЯ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Настоящее учебное пособие предназначено прежде всего для будущих инженеров, поэтому автор старался избежать абстрактности и излишней теоретизации изложения, которая могла бы привести к тому, что сущность материала и его практическое значение остались бы скрытыми за формально-математическими выкладками, за обилием формул и уравнений. Это не означает, конечно, что курс сведен к набору рецептов, поскольку 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 уделено термодинамике газовых систем; термодинамика растворов рассмотрена менее полно, а растворов электролитов еще меньше.

Известно, что многие чисто термодинамические уравнения не имеют практической ценности, так как содержат величины, которые либо вовсе не известны, либо оценены приближенно. Отсюда — невозможность в этих случаях довести анализ конкретной задачи хотя бы до приблизительной оценки значения искомой величины. Поэтому, отдавая должное теории, автор вместе с тем приводит много различных приближенных полуэмпирических и эмпирических закономерностей, позволяющих быстро и с достаточной для практической цели точностью получить необходимые или предсказать отсутствующие данные.

Для технолога плодотворное овладение термодинамикой мыслимо лишь тогда, когда он видит применение теории к решению различных практических задач. Поэтому в настоящем пособии много примеров; они способствуют закреплению теоретических знаний и приобретению устойчивых навыков расчета.

Большая часть расчетных примеров связана с технологией неорганических производств и химической переработки топлива. Расчеты подобраны по возможности так, чтобы можно было сопоставить их результаты с экспериментальными данными.

Почти все рисунки и примеры составлены автором на конкретном материале справочников и журнальных статей (некоторые заимствованы из монографий, учебников и задачников), что позволяет использовать их данные в расчетах.

В книге много таблиц, содержащих важнейшие свойства различных веществ. Данные этих таблиц приведены не только в качестве иллюстрации каких-либо закономерностей, а могут использоваться и для вычислений.

В конце книги помещен краткий список литературы, в которой, в свою очередь, можно найти более обширный перечень источников по данному вопросу. На некоторые источники ссылки приведены непосредственно в тексте.

В конце первой главы есть список наиболее часто встречающихся обозначений с указанием единиц измерения. Последние в тексте опущены; они приводятся лишь в тех случаях, когда отличаются от указанных в списке.

1949 г.

## ПРЕДИСЛОВИЕ К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ

При подготовке учебного пособия к новому изданию у автора возникают два противоположных стремления: с одной стороны, сохранить книгу по возможности неизменной, с другой — внести в нее новый материал, отражающий перемены в науке и накопленный (прежде всего автором) опыт преподавания. Чем значительнее интервал между изданиями, тем сильнее второе стремление. С момента выхода второго издания настоящей книги прошло более двадцати лет. Однако автор не считал необходимым коренным образом перерабатывать книгу, хотя и внес значительные изменения, добавил новый материал, пересмотрел данные всех таблиц (а в связи с этим и ряд расчетов), существенно расширил список литературы.

Опыт преподавания физической химии и химической термодинамики приводит к убеждению, что «химизация» этих курсов способствует их усвоению и их использованию. С другой стороны, многолетнее чтение курса общей и неорганической химии убедило автора в необходимости его термодинамизации, что не только способствует повышению научного уровня этого курса, но и подготавливает студента к восприятию материала термодинамических разделов курса физической химии и курса самой химической термодинамики, повышая тем самым уровень преподавания фундаментальных химических дисциплин в целом и обеспечивая их эффективность. Все это побудило несколько усилить элементы «эмпирической термодинамики» в предлагаемом издании. В частности, отражена связь термодинамических свойств с природой веществ, с периодическим законом Д. И. Менделеева, даны некоторые дополнительные примеры использования приближенных методов расчета. Ограничения объема книги не позволили, однако, осуществить это в должной мере. В достаточно полной степени это было сделано лишь для энтропии, понимание смысла которой обычно вызывает у студентов затруднения.

Автор с сердечной признательностью вспоминает проф. В. А. Киреева, которому он многим обязан, его постоянную доброжелательность и ценные советы, сделанные при рецензировании книги.

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность канд. техн. наук М. Л. Карапетьянц за помощь в работе.

## ВВЕДЕНИЕ

## § 1. ПРЕДМЕТ И МЕТОД ТЕРМОДИНАМИКИ

Физические и химические явления в термодинамике исследуются главным образом с помощью двух основных законов, называемых *первым и вторым началами термодинамики*. Первое начало следует из закона сохранения энергии и вещества. Второе начало, характеризующее направление процессов, было сформулировано в XIX в. К нынешнему столетию относится открытие *третьего закона термодинамики*, который не столь широк и всеобъемлющ, как первый и второй, но имеет важное значение для теоретического анализа химических процессов.

Совокупность закономерностей, выведенных математическим путем на основе логического развития указанных законов термодинамики, является содержанием *классической (феноменологической) термодинамики*. Она построена по чисто дедуктивному принципу: законы термодинамики рассматривают как опытные обобщения и из них выводят следствия для различных частных случаев.

Термодинамика — наука о макросистемах. Отдельные частицы (молекулы, атомы, электроны и т. д.) или небольшое их число не являются предметом ее изучения. Состояние рассматриваемых объектов в термодинамике определяется непосредственно измеряемыми величинами, характеризующими вещества; структура вещества и механизм процесса не рассматриваются.

Слияние некоторых разделов термодинамики и статистической механики привело к возникновению *статистической термодинамики*; с ее помощью удалось 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.

Термодинамика позволяет а priori определить принципиальную невозможность того или иного процесса и тем самым избежать постановки опытов, обреченных на неудачу. Однако термодинамический анализ, определяя «движущую силу» процесса, позволяет указать только его направление. Для нахождения скорости протекания процесса необходимо знать величину сопротивления,

определение которого связано с рассмотрением механизма процесса, а последний термодинамикой не изучается. В силу этого при исследовании явлений, подобных диффузии и теплопередаче, термодинамический метод неприменим\*.

Исторически сложившееся название предмета не отвечает его содержанию; в термодинамике процесс «движения теплоты» не рассматривается; поэтому аналогия в терминах «термодинамика» и «гидродинамика» («аэродинамика») лишь словесная.

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

В *общей* термодинамике излагаются теоретические основы термодинамики, ее законы 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; главная ее цель — разработка теории тепловых двигателей для рационального их конструирования и эксплуатации.

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

- 1) тепловые балансы процессов, включая тепловые эффекты физических и химических процессов;
- 2) фазовые равновесия для индивидуальных веществ и смесей;
- 3) химическое равновесие.

Тепловые балансы составляют на основе первого начала термодинамики. Анализ фазового и химического равновесий осуществляют на основе второго и третьего начал в термодинамике.

Изучение законов, которые описывают химические и физические равновесия, имеет особое значение в химической термодинамике; их знание позволяет решать, не прибегая к опыту, многие важнейшие задачи, встречающиеся в производственной, проектной и научно-исследовательской работе. Главными задачами являются следующие:

- 1) определение условий, при которых данный процесс становится возможным (без совершения работы извне);
- 2) нахождение пределов устойчивости изучаемого вещества (совокупности веществ) 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;

---

\* В последние десятилетия получила развитие термодинамика необратимых процессов, в которой анализируется течение различных процессов во времени (см. [Б 24, 25, 37, 60, 80, 84, 88]).

4) выбор оптимального режима процесса (температуры, давления, концентрации реагентов) и т. д.

Экспериментальным путем остается лишь найти условия, благоприятствующие протеканию процесса с достаточной скоростью (если термодинамический расчет указывает на принципиальную его осуществимость).

Следующие два примера могут служить иллюстрацией значения термодинамики в химии.

1. Восстановление окиси железа в доменном процессе можно представить суммарным уравнением  $Fe_3O_4 + 4CO = 3Fe + 4CO_2 \uparrow$ . Отходящие газы содержат много окиси углерода. Решив, что причиной неполноты восстановления является недостаточное время соприкосновения угля с рудой, в прошлом столетии стали строить более высокие печи. Были затрачены огромные средства, однако результаты оказались отрицательными — содержание CO практически не уменьшилось. Позднее термодинамическим расчетом было установлено, что эта реакция в условиях доменной печи может протекать лишь до определенного предела, и значительное содержание окиси углерода неизбежно.

2. В конце прошлого века были предприняты попытки получения алмаза из графита, но безуспешно. После того, как удалось определить свойства обеих модификаций углерода, выяснилось, что получение искусственного алмаза осуществлялось в условиях, в которых более устойчивым являлся графит.

## § 2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

### 1. Системы и их классификация

Термодинамическому анализу предпосылают выделение рассматриваемой совокупности тел, называемой *системой*. Она обычно ограничена физическими, т. е. естественными, границами; иногда удобно условное ограничение системы произвольными воображаемыми поверхностями. Остальная часть пространства образует *внешнюю (окружающую) среду*.

Совокупность тел, могущих энергетически взаимодействовать между собой и с другими телами и обмениваться с ними веществом, называется *термодинамической системой*. Взаимодействие термодинамической системы (в дальнейшем будем называть ее просто системой) с внешней средой связано с передачей теплоты и совершением работы.

Термодинамическая система, которая не обменивается энергией и веществом с другими системами, называется *изолированной*.

Любая система характеризуется определенным состоянием; если оно не изменяется во времени, т. е. в системе отсутствуют потоки вещества и энергии и ее неизменность не обусловлена никакими внешними процессами, то система находится в *равновесном состоянии*.

Система называется *гетерогенной*, если она состоит из различных по своим свойствам частей, разграниченных поверхностями раздела. Система, в которой нет поверхностей раздела, называется *гомогенной*. Гомогенные системы однородны, но иногда обладают неоднородностью, обусловленной непрерывным (от точки к точке) изменением свойств во всем объеме (пример — столб воздуха).

Совокупность частей гетерогенной системы, разделенных поверхностями раздела и характеризующихся в отсутствие внешнего поля сил одинаковыми физическими свойствами во всех своих точках, называется *фазой*.

## 2. Термодинамические параметры

Состояние термодинамической системы характеризуется совокупностью величин, называемых *термодинамическими параметрами*. Термодинамическим параметром может быть любое свойство системы, если оно рассматривается как одна из независимых переменных, определяющих состояние системы. Среди свойств системы различают *экстенсивные*, зависящие от количества вещества, например объем, и *интенсивные*, не зависящие от количества вещества: температура, молярный (удельный) объем, концентрация и т. д. Значение экстенсивного свойства равно сумме значений этого же свойства отдельных частей системы.

Параметры состояния, поддающиеся непосредственному определению, принято считать основными. К ним относятся температура, давление, плотность, молярный (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.

Важно подчеркнуть, что термодинамические параметры состояния системы характеризуют лишь данное ее состояние, никак не свидетельствуя о предшествующих состояниях. *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 можно 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 вследствие 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. Так, 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. Подвергнув, например, термообработке закаленную сталь, удастся привести ее частично (путем отпуска) или полностью (путем отжига) в термодинамически устойчивое состояние.

Хотя нередко приходится иметь дело с системами, находящимися в состоянии заторможенного равновесия (таковы силикаты, высокая вязкость которых препятствует достижению равновесия), 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 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. Ведь в химии и химической технологии осуществляются процессы, в результате которых система из одного состояния переходит в другое, отличное от исходного. По отношению к практическому применению химического процесса принцип цикла нерационален. Поэтому часто пользуются *методом функций*, основанным на независимости изменения свойств системы от характера процесса, тем более, что он проще метода 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. Это параметр состояния, определяемый силой, действующей в теле на единицу площади поверхности по нормали к ней. Если система находится в равновесии, то давление одинаково во всех ее частях и равно 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 термического 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 — система переходит к состоянию термического равновесия.

Для количественного определения температуры может служить любое свойство вещества, изменение которого связано с изменением температуры (объем, электрическое сопротивление, термоэлектродвижущая сила и т. д.). При измерении температуры чаще всего используют изменение 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.

Значение градуса температуры и начало ее отсчета, вообще говоря, произвольны. 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 иное число частей.

Такая произвольность исчезает, если пользоваться так называемой *термодинамической (абсолютной) шкалой* температур, основанной на втором начале термодинамики (см. гл. IV). Начальной точкой этой универсальной шкалы является значение предельно низкой температуры — *абсолютный нуль*, равный  $-273,15^{\circ}\text{C}$ . 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 освобождается от индивидуальных особенностей термометрического вещества. Связь между свойствами веществ получает наиболее простое выражение.

### Уравнение состояния

Свойства, совокупностью которых определяется состояние системы, связаны друг с другом: с изменением одного из них изменяется по крайней мере еще одно. Это взаимосвязь находит выражение в функциональной зависимости термодинамических параметров. Уравнение, связывающее термодинамические параметры системы в равновесном состоянии, называется *уравнением состояния*. Так, уравнение  $\varphi(P, V, T) = 0$  является уравнением состояния чистого вещества, если отсутствуют электрическое и магнитное поля, можно пренебречь энергиями гравитационной и поверхностной, объем равномерно заполнен и 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 (см. гл. VII, § 6), 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). Вообще при изучении различных свойств высокодисперсных систем следует учитывать влияние размера частиц. Так, теплоемкость мельчайших ( $\sim 200 \text{ \AA}$ ) кристаллов  $\text{MgO}$  на 7% больше теплоемкости крупных кристаллов.

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  $\Phi(P, V, T) = 0$ , но не отвечающие никаким физически возможным состояниям. Примером этого служит состояние, соответствующее любой точке на любой из изотерм Ван-дер-Ваальса при температуре ниже критической и участку кривой, на котором  $(\partial P / \partial V)_T > 0$  (см. с. 83).

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  $V = \Phi(P, T)$ .

Графически уравнение  $\Phi(P, V, T) = 0$  является уравнением поверхности, построенной на трех взаимно перпендикулярных осях, каждая из которых соответствует одному термодинамическому параметру. Поэтому любое равновесное состояние системы, определяемое некоторой совокупностью числовых значений 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.

### 3. Работа и теплота

Работа и теплота являются количественными характеристиками двух форм обмена энергией между системой и окружающей средой. *Работа процесса* — это энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии, не зависящая от температуры этих тел и не связанная с переносом вещества от одного тела к другому.

*Работа* ( $A$ ), совершаемая системой, обусловлена взаимодействием между системой и внешней средой, в результате которого преодолеваются внешние силы, нарушившие равновесие в системе. Работа 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 рассматривать, если особо не оговорено, системы, подверженные действию только давления, и почти не будем касаться тех случаев, когда работа не может быть выражена через  $\int P dV$ .

Положительной в термодинамике принято считать работу, производимую системой над средой (например, при расширении газа, парообразовании, диссоциации). В случаях, когда работа производится внешними силами (например, при сжатии газа), ее считают отрицательной.

Энергия, передаваемая одним телом другому при их взаимодействии, зависящая лишь от температуры этих тел и не связанная с переносом вещества от одного тела к другому, называется *теплотой процесса*. Выделение или поглощение теплоты ( $Q$ ) системой является результатом нарушения термического равновесия между системой и внешней средой. Теплоту, подводимую к системе, в термодинамике принято считать положительной, а отданную ею — отрицательной. Так, тепловой эффект экзотермической химической реакции является отрицательным, а эндотермической — положительным. Процесс, при котором система не получит теплоты извне и не отдает ее, называется *адиабатным*.

#### 4. 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 непрерывные бесконечно малые воздействия, в результате которых она проходит последовательный ряд равновесных состояний; если при этом совершается максимально возможная работа, то в системе протекает *равновесный процесс*.

Из определения следует, что характерными особенностями равновесного процесса являются следующие.

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 ма-

лая разность их значения). 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 моль которого  $PV = RT$

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

При неравновесном 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 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 в термодинамике является несущественной (поскольку длительность процесса в ней не рассматривается), она имеет большое практическое значение.

Если равновесный процесс протекает бесконечно медленно, то обратное утверждение в общем случае не верно. Так, разрядка конденсатора через очень большое сопротивление происходит весьма медленно, однако равновесным процессом не является. Возможны и противоположные случаи, когда процесс протекает с конечной скоростью, но является равновесным (быстрые процессы, происходящие в условиях, когда силы трения практически отсутствуют). Однако и те, и другие случаи — редкое исключение. Процесс, при котором система проходит через неравновесные состояния, называется *неравновесным процессом*. Он является следствием конечного воздействия на систему, находящуюся в 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, начавшись, 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 (например, на трение) 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*. Поэтому *обратимым* называется термодинамический процесс, после которого система и взаимодействующие с ней системы (окружающая среда) могут возвратиться в начальное состояние.

Если же они не могут возвратиться в начальное состояние, т. е. в результате протекания процесса в прямом и обратном направлениях в окружающей среде или в самой системе останутся какие-либо изменения, то процесс называют *необратимым* \*.

Очевидно, что необратимы не только неравновесные, но и *псевдоравновесные* процессы, при 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, находящегося под поршнем в цилиндре с абсолютно теплопроводными стенками (цилиндр находится в термостате). Если давление газа уравнивается некоторым конечным числом одинаковых грузов конечного веса, то в результате последовательного (по одному) снятия с поршня этих грузов объем газа каждый раз будет изменяться на определенную величину. После снятия каждого груза происходит резкий спад давления и расширение газа. Как только объем газа достигнет значения, отвечающего новому весу, в системе наступит равновесие. Затем снимают следующий груз. В координатах  $P - V$  описанный процесс изобразится нисходящей ломаной линией (рис. 1а), число ступенек которой равно числу снятых с поршня грузов.

Наоборот, накладывание каждого груза вызывает резкое повышение давления и уменьшение объема; 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 ломаной линией. Очевидно, что и прямой, и обратный процессы необратимы.

\* Понятие термодинамической обратимости и необратимости не следует путать с соответствующими понятиями химии.

\*\* 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». Но так как достаточным условием обратимости процессов является их равновесность, то в дальнейшем будем применять только термины «обратимость» и «необратимость».

Проведем тот же эксперимент, заменив грузы на более мелкие (рис. 1Б). Хотя в этом случае больше точек соприкосновения обеих линий (характеризующих равновесное состояние системы), однако процесс по-прежнему будет необратимым.

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

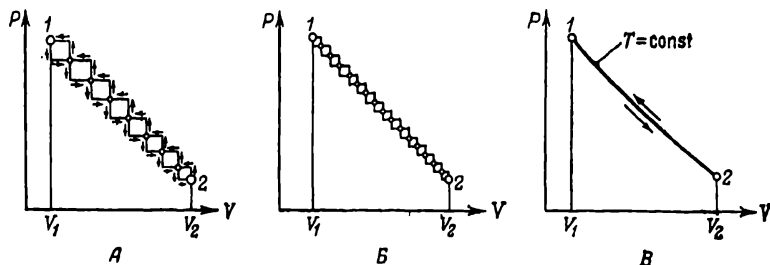


Рис. 1. Схема необратимых (А, Б) и обратимого (В) процессов

Работа необратимого процесса равна

$$A_{\text{необр}} = \sum_{V_1}^{V_2} P_i \Delta V_i$$

где  $P_i$  — внешнее давление;  $\Delta V_i$  — изменение объема, отвечающее данному давлению (при снятии соответствующего груза).

С уменьшением степени необратимости, т. е. по мере приближения процесса к равновесному, число членов этой суммы растет, а значения  $\Delta V_i$  уменьшаются, в соответствии с чем растет и работа, производимая системой. В пределе, когда процесс становится обратимым и число членов  $P_i \Delta V_i$  увеличивается до бесконечности, а каждое слагаемое становится бесконечно малым (так как  $\Delta V_i \rightarrow 0$ ), работа достигает максимальной величины

$$A_{\text{обр}} = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

Из рис. 1 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 кривой на рис. 1В меньше, чем площадь под восходящими ломаными линиями на рис. 1А и Б).

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

2. Если бы процессы зарядки и разрядки аккумуляторов были обратимыми, то кривые обоих процессов совпали бы. В действительности на зарядку затрачивается бóльшая, 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 потерями, связанными с трением, теплопередачей, диффузией, лучеиспусканием и т. д.\*



Рис. 2. Кривые зарядки и разрядки свинцового аккумулятора.

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 температуры 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  $\pm 10^{-6}$  В, заставляют реакцию в элементе протекать в прямом или в обратном направлении.

Однако термодинамика, успешно применяемая к техническим проблемам, является наукой именно об обратимых процессах.

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 других, т. е. различных предельных представлений.

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

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



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). Да и графически изобразить необратимые процессы невозможно; 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 сильнее отличается состояние системы от равновесия, будут заключать в себе совокупность точек, охватывающую некоторый интервал равновесных состояний. Поэтому графически можно изобразить только обратимый процесс. Следовательно, рис. 1а и б 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 (см. гл. IV).

**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 расстоянии друг от друга, 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 загружать поршень, подводя одновременно теплоту, эквивалентную совершаемой газом работе.

## 5. Математические соотношения, связывающие параметры состояния

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

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

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

$$dz = (\partial z / \partial x)_y dx + (\partial z / \partial y)_x dy \quad (1, 2)$$

Сравнивая (I, 1) и (I, 2), видим, что

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

отсюда

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

Но значение производных не зависит от порядка дифференцирования, поэтому

$$(\partial M / \partial y)_x = (\partial N / \partial x)_y \quad (I, 5)$$

Так доказывается первая теорема о полном дифференциале.

Если в уравнении (I, 1)  $M$  и  $N$  не удовлетворяют (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 подынтегральная 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. если*

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

*то подынтегральная величина представляет собой полный дифференциал.*

В предыдущих уравнениях фигурировали лишь две переменные; мы ограничиваемся лишь этим случаем, поскольку он, как будет видно из дальнейшего, является наиболее распространенным.

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

$$(\partial z / \partial x)_y (\partial x / \partial y)_z (\partial y / \partial z)_x = -1 \quad (I, 8)$$

\* Выражение (I, 2) при  $z = \text{const}$  примет вид:

$$0 = (\partial z / \partial x)_y (\partial x)_z + (\partial z / \partial y)_x (\partial y)_z$$

$$\text{или } 0 = (\partial z / \partial x)_y (\partial x / \partial y)_z + (\partial z / \partial y)_x$$

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

Это соотношение, позволяющее найти любую из производных, когда известны остальные, и отвечающее функциональной зависимости  $\varphi(x, y, z) = 0$ , можно записать по-разному, так как в качестве первого сомножителя можно взять любую частную производную. Если при этом 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 (I, 2)

$$dU = (\partial U / \partial V)_T dV + (\partial U / \partial T)_V dT$$

и

$$dV = (\partial V / \partial P)_T dP + (\partial V / \partial T)_P dT$$

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

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

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

**Пример 3.** Показать, что величина  $dz = xdy + ydx$  является полным дифференциалом.

**Решение.** Из (I, 5) непосредственно следует, что  $dz$  является полным дифференциалом. Это же 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. Поэтому суммарное изменение  $z$  при перемещении из 1 в 2 по какой-либо кривой и при возвращении в исходную точку по другому пути должно быть согласно (I, 7) равно нулю.

Конкретизируем расчет.

Представим, что в качестве системы рассматривается 1 моль газа, например, метана, а в качестве переменных  $x$ ,  $y$  и  $z$  взяты соответственно температура,

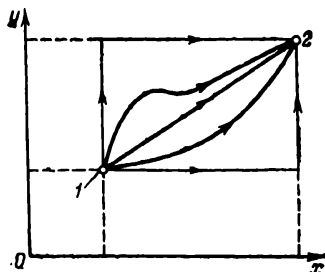


Рис. 3. Независимость изменения свойств от характера процесса.

К примеру 3

давление и свойство, называемое энтальпией  $H$  (см. с. 36). 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  $P_2$ ;

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 получить числовой результат, надо располагать зависимостью  $(\partial H/\partial T)_P$  от  $T$  и  $(\partial H/\partial P)_T$  от  $P$ . Эти производные (см. с. 53 и 91) равны  $(\partial H/\partial T)_P = C_P$  и  $(\partial H/\partial P)_T = V - T(\partial V/\partial T)_P$  ( $C_P$  — изобарная теплоемкость). 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, 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  $(\partial V/\partial T)_P = \varphi(T)$  при низкой температуре и  $C_P = \psi(T)$  при высоком давлении.

Оба способа расчета должны дать одинаковые результаты, поэтому выбирается тот, для которого имеются экспериментальные данные. Так как значения  $C_P = \varphi(T)$  сжатых газов мало доступны и не всегда достаточно надежны (их измерение и расчет весьма затруднительны), целесообразно выбрать первый путь.

**Пример 4.** Показать с помощью уравнения (1, 8), что модуль упругости тела  $m = -[\partial P/(\partial V/V)]_T$  равен  $\gamma/\alpha P$ , где

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \text{ — изобарный коэффициент расширения}$$

и

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

**Решение.** В соответствии с (1, 8)

$$(\partial P/\partial T)_V = -(\partial P/\partial V)_T (\partial V/\partial T)_P$$

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  $(\partial P/\partial T)_V = \gamma P$ , то  $m = \gamma P/\alpha$ .

### § 3. ТЕРМИНЫ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

В связи с тем, что вопрос о механизме превращения в термодинамике не рассматривается, уравнения, которыми записываются процессы, связывают лишь исходное (левая часть уравнения) и конечное (правая часть уравнения) состояния системы. Каждая химическая формула будет обозначать не только природу вещества, но и количество его (один моль).

Концентрацию вещества в смеси (растворе) в подавляющем большинстве случаев выражают в *мольных долях*

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

т. е. числом молей данного вещества  $n_i$ , отнесенным к общему числу молей  $n_1 + n_2 + \dots + n_k$  (см. также с. 224).

В скобках у химической формулы 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 его уравнение будет сопровождаться записью  $\Delta X$ , что означает приращение свойства  $X$  при переходе системы из исходного состояния в конечное, т. е.  $\Delta X = \sum X_{\text{кон}} - \sum X_{\text{исх}}$  (в расчете на 1 моль). Так, запись



означает, что плавление 1 моль льда, происходящее при атмосферном давлении и  $0^\circ\text{C}$ , сопровождается уменьшением объема, равным 2 мл.

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

Список важнейших обозначений с указанием единиц измерения приведен ниже.

В тексте единицы измерения опущены и приводятся лишь в тех случаях, когда не совпадают с указанными в списке. Таким образом, определенной величине всегда будет соответствовать одна и та же единица измерения. Например,  $P$  и  $T$  соответствуют абсолютному давлению в физических атмосферах и температуре в градусах абсолютной шкалы. Экстенсивные величины выражаются дробью, знаменатель которой отвечает одному молю; например, единицы измерения  $V$  и  $S$   $\text{см}^3/\text{моль}$  и  $\text{кал}/(\text{моль} \cdot \text{K})$ . В тех случаях, когда рассматривают не мольные величины, а экстенсивные свойства безотносительно к количеству вещества, никакие новые

обозначения не вводят, а подразумевают лишь, что данная величина отвечает общему количеству вещества (в ряде случаев это оговаривается).

### СПИСОК ВАЖНЕЙШИХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- $A$  — работа, произведенная системой (кал/моль);  
 $A'$  — полная работа, за вычетом работы против внешнего давления (кал/моль);  
 $a$  — активность;  
 $C$  — теплоемкость [кал/(моль·К)];  
 $E$  — электродвижущая сила (В);  
 $F$  — энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал) (кал/моль);  
 $-\Delta F_T$  — максимальная работа (кал/моль);  
 $\mathcal{F}$  — постоянная Фарадея;  
 $f$  — фугитивность (атм): число степеней свободы;  
 $G$  — энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) (кал/моль);  
 $-\Delta G_{P, T}$  — максимальная полезная работа (кал/моль);  
 $g$  — статистический вес;  
 $H$  — энтальпия (кал/моль);  
 $h$  — постоянная Планка;  
 $I$  — постоянная интегрирования уравнения  $\Delta G^\circ = f(T)$ ;  
 $l$  — 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 Генри; число компонент;  
 $k$  — постоянная Больцмана;  
 $M$  — молекулярный вес;  
 $m$  — моляльность;  
 $N_A$  — число Авогадро;  
 $N_i$  — мольная доля  $i$ -того компонента;  
 $n$  — число молей;  
 $P$  — давление (атм);  
 $Q$  — теплота (кал/моль); сумма состояний;  
 $R$  — универсальная газовая постоянная\*;  
 $S$  — энтропия [кал/(моль·К)];  
 $T$  — абсолютная температура (К)\*\*;  
 $t$  — температура (°С);  
 $U$  — внутренняя энергия (кал/моль);  
 $V$  — объем (см<sup>3</sup>/моль);  
 $X$  — экстенсивное свойство;  
 $z$  — коэффициент сжимаемости;  
 $\alpha$  — «остаточный» объем ( $RT/P - V$ );  
 $\gamma$  — коэффициент активности; коэффициент фугитивности;  
 $\Delta$  — конечное изменение свойства (положительная величина означает увеличение);  
 $\rho$  — плотность (моль/см<sup>3</sup>);  
 $\Theta$  — характеристическая температура (К);  
 $\mu$  — химический потенциал; дифференциальный дроссельный эффект (атм/К); ионная сила;

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

\*\* Величина  $T_{00C}$  в числовых примерах принята равной  $273,2 \text{ К}$ .

$\delta$  — отношение объема к критическому объему (приведенный объем);

$\nu$  — частота колебаний;

$\pi$  — отношение давления к критическому давлению (приведенное давление);

$\tau$  — отношение абсолютной температуры к абсолютной критической температуре (приведенная температура);

$\Phi$  — число фаз; кажущаяся молярная величина.

**Верхние индексы** (как правило, относятся к фазе):

° — свойство вещества в стандартном состоянии или свойство чистого вещества;

\* — свойство вещества, когда система находится в идеализированном состоянии, отвечающем бесконечно малому давлению или бесконечно большому разбавлению;

г — газообразное состояние;

ж — жидкое состояние;

к — кристаллическое состояние.

**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;

О — свойство вещества (системы) при  $T = 0$ ;

$X$  — свойство системы при постоянном параметре  $X$ ;

$1$  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.

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

# ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

## § 1. СОДЕРЖАНИЕ ПЕРВОГО НАЧАЛА

Первое начало термодинамики — частный случай закона сохранения и превращения энергии в применении к процессам, сопровождающимся выделением, поглощением или преобразованием теплоты.

Закон сохранения энергии для различных форм механического движения неоднократно формулировался в качественном (Декарт, 1640 г.) и количественном (Лейбниц, 1697 г.) видах. Первостепенное значение имели исследования М. В. Ломоносова (1745—1746 г.), в которых он подошел к обобщенному определению принципа сохранения вещества и движения, получившего в дальнейшем признание в качестве общего закона природы. Трудями Г. И. Гесса (1836 г.), Майера (1842 г.), Джоуля (1847 г.) и Гельмгольца (1847 г.) закон сохранения энергии был доказан для взаимного превращения теплоты в работу.

Закон сохранения и превращения энергии выражает неуничтожимость движения не только в количественном, но и в качественном смысле\*, т. е. свидетельствует о беспредельной способности к превращению одной формы движения в другую.

### 1. 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 теплот всех процессов, протекающих в  $i$ -той системе;  $\sum A_i$  — алгебраическая сумма всех работ, производимых  $i$ -той системой против всех действующих на нее сил (давление, электродвижущая сила и др.); const — механический эквивалент теплоты, числовое значение которого зависит от единиц измерения  $Q$  и  $A$ ; при одинаковых единицах измерения он равен единице.

\* Энгельс Ф. Диалектика природы. М., 1952. См. с. 16.



Уравнение (II, 1) устанавливает эквивалентность теплоты и работы.

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

Запишем уравнение (II, 1) в обобщенном виде:

$$Q = A \text{ или } Q - A = 0$$

где

$$Q = \sum Q_i \text{ и } A = \sum A_i \quad (\text{II, 2})$$

Из (II, 2) непосредственно следует, что невозможно построить такую машину, которая 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* \*.

## 2. Некруговые процессы. Внутренняя энергия

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). 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 (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 величина  $Q - A$  не зависит от пути перехода, а определяется только начальным и конечным состояниями системы.

\* Французская Академия наук еще в 1775 г. перестала принимать к рассмотрению какие-либо проекты вечного двигателя. Они отсекались резолюцией «Считать, что не представлено», накладывавшейся на титульных листах подобных проектов.

\*\* 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 *внутренней энергией* (или энергией). Это — функция состояния системы, характеризующаяся тем, что ее приращение в любом процессе равно сумме теплоты, сообщенной системе, и работы, произведенной над ней.

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. При желании можно вести отсчет от любого состояния системы, приписав ему условно значение энергии, равное нулю.

В общем случае энергия системы является функцией состояния системы и 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 перемещении 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.

В этом случае 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

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

(Здесь, как и везде, предполагается, что  $Q$ ,  $A$  и  $\Delta U$  выражены в одинаковых единицах.)

Для круговых процессов  $\Delta U = 0$ , и уравнение (II, 3) превращается в (II, 2).

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

Хотя уравнение (II, 3) справедливо лишь при допущении, что за счет подведенной теплоты система не становится подвижной, но его можно распространить и на случаи, когда это допущение нарушается, так как различия в кинетической энергии между ис-

ходным и конечным состояниями системы даже при значительном изменении скорости обычно не существенны. Например, расход теплоты на приобретение скорости даже в 40 м/с составляет всего лишь 0,19 ккал/кг. Однако для процессов, протекающих в турбинах, где скорости перемещения рабочего тела составляют несколько сот метров в секунду, пренебрегать кинетической энергией потока нельзя.

Энергия системы, как уже говорилось, складывается из энергий составных ее частей. 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 представляют разные формы передачи 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. Ведь если бы работа определялась только начальным и конечным состояниями системы, то для любого кругового процесса — а двигатели представляют периодически действующие машины — она равнялась бы нулю.

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

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 языке и которых не избегал и автор, остались в наследство от вещественной теории теплоты, объясняющей тепловые явления присутствием особой субстанции — теплорода. Полагали, что количество теплорода не меняется, а лишь происходит перераспределение его между телами, вступающими в теплообмен.

Немало способствовала утверждению теории теплорода возникшая во второй половине XVIII в. калориметрия, позволившая, как казалось, измерить теплоту. Именно тогда были введены термины — «теплоемкость» и «скрытая теплота» (т. е. теплота изотермического процесса). Сейчас вместо нерекоммендуемого словосочетания «скрытая теплота парообразования» говорят «теплота парообразования», но термин «теплоемкость», несмотря на его внутреннюю противоречивость, сохранился и поныне.

Честь открытия истинной природы теплоты принадлежит М. В. Ломоносову (1745 г.), опередившему современную ему науку на целое столетие. В работе «Рассуждение о твердости и жидкости тел» (1760 г.), подводя итоги прежним своим исследованиям, он 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 колдоватном движении

частиц, а особенно самой материи тела составляющих...\*. 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 были 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 лишь 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.

Однако этим их сходство ограничивается. Работа есть *макрофизическая*, т. е. упорядоченная, форма передачи энергии от системы, совершающей работу, к системе, над которой она совершается; теплота же является *микрофизической*, 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 без преобразования ее в работу может пополнять только 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 (см. с. 28) не свидетельствует об их тождестве.

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

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

$$\delta Q = dU + \delta A = dU + P dV + \delta A' \quad (II, 4)$$

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

\* Меншуткин Б. Н. Труды М. В. Ломоносова по физике и химии. М., Изд-во АН СССР, 1936. См. с. 254.

\*\* Следует отметить условность этого прилагательного, так как не исключены процессы, в которых оно утрачивает свой буквальный смысл.

Такой формой записи подчеркивается, что если *бесконечно малое изменение энергии есть полный дифференциал*, то  $\delta Q$  и  $\delta A$  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.

Хотя функции  $Q$  от  $V$  и  $T$  не существует, величина  $(\delta Q/\delta T)_V$ , например, имеет определенное значение, так как в данном случае характер изменения определен. То же можно сказать и о выражении  $A_P = \varphi(V)$ : если путь задан, то работа определяется только исходными и конечными состояниями системы (в данном случае величинами  $V_1$  и  $V_2$ ). Но вследствие ограничения ( $V = \text{const}$  или  $P = \text{const}$ ) величины  $\delta Q_V$  и соответственно  $\delta A_P$  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 (II, 4) примет вид:

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

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  $\delta Q$  не является полным дифференциалом.

**Решение.** Комбинируя (II, 5) и

$$dU = (\partial U/\partial T)_V dT + (\partial U/\partial V)_T dV$$

получаем

$$\delta Q = (\partial U/\partial T)_V dT + [(\partial U/\partial V)_T + P] dV$$

Если бы  $\delta Q$  было полным дифференциалом, то согласно (I, 5) имело бы место равенство

$$\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \text{ или } \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = 0$$

что в общем случае является абсурдным.

## § 2. ЭНТАЛЬПИЯ

При *адиабатном* процессе ( $\delta Q = 0$ ) уравнение (II, 5) переходит в  $-dU = PdV$  или  $\int_1^2 P dV = U_1 - U_2$ , т. е. 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 процесса взаимно компенсируют друг друга.

Равенство  $Q = \text{const}$ , являющееся математическим следствием равенства  $\delta Q = 0$ , разумеется, не определяет адиабатности процесса, так как  $Q$  не есть функция состояния и  $\delta Q$  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.  $\delta Q_P$  есть дифференциал функции состояния системы  $H$

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

которая по определению равна величине внутренней энергии  $U$ , сложенной с произведением объема на давление.

Функция  $H$  носит название *энтальпии* (от греч.  $\theta\alpha\lambda\lambda\omicron\varsigma$  — «нагреваться»; этот термин ввел Каммерлинг-Оннес, 1909)\*. Так как произведение  $P$  на  $V$  равно потенциальной энергии,  $H$  можно было бы назвать «энергией расширенной системы».

Для конечного процесса

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

Дифференцируя уравнения (II, 10) и комбинируя полученное выражение с (II, 5), получим

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

и для конечного изменения

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

---

\* Термин-синоним «теплосодержание» использовать не рекомендуется, так как он противоречит правильной представлению о природе теплоты (говорить о содержании теплоты в теле нельзя!).

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  $\Delta U$  и  $\Delta H$  не зависят от пути процесса, то индексы в левой части уравнений (II, 6—9, 14, 15) имеют смысл  $X = \text{const}$ , а в правой части  $X_1 = X_2$ .

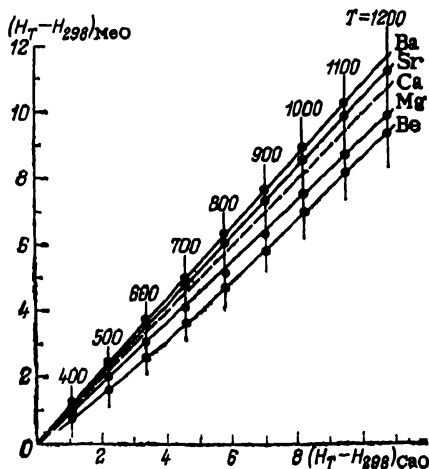


Рис. 4. Взаимосвязь между энтальпиями  $\text{CaO}$  и окислов других элементов IIА-подгруппы.

Точки для  $\text{BeO}$  ложатся на искривленную прямую — сказывается некоторое выпадение свойства соединений элемента 2-го периода.

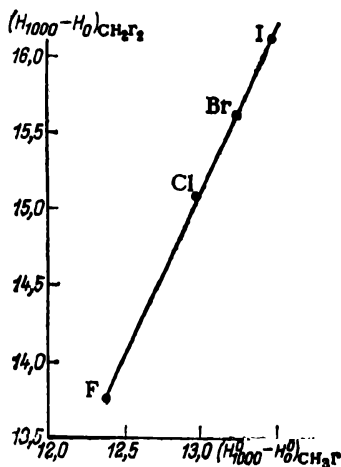


Рис. 5. Взаимосвязь между энтальпиями  $\text{CH}_3\Gamma$  (г) и  $\text{CH}_2\Gamma_2$  (г) ( $\Gamma$  — F, Cl, Br, I)

Из уравнения (II, 15) следует, что энтальпия особенно важна при избранных процессах. Однако ясно, что в любом процессе

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (U_2 + P_2V_2) - (U_1 + P_1V_1)$$

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

В соответствии с (II, 10) нагревание вызывает увеличение  $H$  (см. также с. 53 сл.). Симбатность роста  $H$  с  $T$  для двух сходных веществ  $M$  и  $N$  позволяет в пределах неизменности их агрегатного состояния воспользоваться приближенным линейным соотношением

$$(H_T - H_{T_0})_N \approx A(H_T - H_{T_0})_M + B \quad (\text{II, 16})$$

в котором при равных температурах сопоставлены их энтальпии  $H_T$ , отсчитанные от энтальпии при базисной температуре  $T_1$  (в частности,  $T_1 = 298,15$  К; рис. 4). Наклон прямых  $[A$  в (II, 16)] меняется закономерно с изменением порядкового номера элемента; это позволяет оценить температурную зависимость энтальпии  $RaO$ , не располагая какими-либо экспериментальными данными.

Можно воспользоваться и соотношением

$$\left(\frac{H_T - H_{T_1}}{T}\right)_N \approx A \left(\frac{H_T - H_{T_1}}{T}\right)_M + B \quad (\text{II, 17})$$

аналогичным предыдущему, а также зависимостью (рис. 5)

$$(H_T - H_{T_1})_{II} \approx A (H_T - H_{T_1})_I + B \quad (\text{II, 18})$$

(часто  $T_1 = 0$  или  $298,15$  К).

Эти зависимости представляют собой частные примеры соответственно четвертого [(II, 16) и (II, 17)] и первого [(II, 18)] методов сравнительного расчета [БЗ1].



## ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ И ТЕПЛОЕМКОСТИ

## § 1. ЗАКОН ГЕССА

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

Термин «тепловой эффект» процесса не является синонимом термина «теплота процесса». В соответствии с уравнением (II, 3) теплота процесса зависит от пути его протекания, а тепловой эффект в соответствии с уравнениями (II, 8) и (II, 15) не зависит. Однако во многих случаях (иногда и в настоящей книге) для краткости пользуются термином «теплота процесса».

Независимость теплового эффекта процесса от пути его протекания была установлена опытным путем русским академиком Г. И. Гессом в 1836 г. Математическая формулировка *закона Гесса*, иногда называемого *законом постоянства сумм тепла*, 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 этом подразумевается, что 1) единственной работой, совершаемой системой, является работа против сил внешнего давления; 2) давление или объем в течение всего процесса остаются неизменными (для калориметрических определений это отвечает проведению их в открытом сосуде или в закрытой бомбе); 3) процесс термодинамически необратим. Второе ограничение обусловлено тем, что если изменение промежуточных давлений (объемов) не сказывается на значениях  $\Delta H(\Delta U)$ , то величина  $Q$  претерпевает изменения.

Ввиду того что в химии и химической технологии чаще всего встречаются изобарные процессы, в дальнейшем будем пользоваться (если особо не оговорено) исключительно изобарными тепловыми эффектами, т. е.  $\Delta H$ .

Связь изобарного и изохорного тепловых эффектов выражается уравнением

$$Q_p - Q_v = \Delta U_p + P \Delta V - \Delta U_v$$

которое получается при комбинации уравнений (II, 8), (II, 10) и (II, 15). 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  $P \Delta V$ . Может показаться, что  $Q_P$  всегда больше  $Q_V$ . Однако 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 (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, в частности для всех реакций между жидкими и твердыми телами, значение  $A$  составляет лишь доли процента от  $\Delta U$ , 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 по значению 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.

4. *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:

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

5. *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:

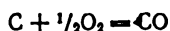
$$\Delta H = \sum (\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{исх}} - \sum (\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{прод}}$$

\* Часто вместо термина «теплота образования», т. е. изобарного теплового эффекта химической реакции образования данного вещества из соответствующих простых веществ, применяют термин «энтальпия образования», являющийся условным сокращением выражения «изменение энтальпии при реакции образования».

Эти два следствия проиллюстрированы на рис. 6. 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. Укажем на две из них.

1. Расчет тепловых эффектов реакций, недоступных для непосредственного измерения, например, теплового эффекта синтеза углеводородов из простых веществ или 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 обычно ведется по значениям  $\Delta H_{\text{сгор}}$ . Однако в силу несоизмеримости теплоты реакции и теплоты сгорания реагентов результаты расчета могут оказаться неудовлетворительными. Ошибки измерения  $\Delta H_{\text{сгор}}$  даже в десятки доли процента могут привести к огромной погрешности в теплоте реакции. Примерами подобных реакций могут служить процессы изомеризации. Так, для перехода *n*-гептана в 3-этилпентан  $\Delta H \approx 0,1\% \Delta H_{\text{сгор}}$ . Если принять, что погрешность экспериментальных данных не превышает 0,02—0,03% (с такой высокой точностью в настоящее время измерена теплота сгорания немногих веществ), то ошибка определения  $\Delta H$  достигает 20—30%. В подобных случаях целесообразно обратиться к непосредственному измерению тепловых эффектов, так как в силу сравнительно небольших значений их (если достигнуть той же относительной точности, что и при определении  $\Delta H_{\text{сгор}}$ ) можно получить значительно меньшую абсолютную погрешность. Например, удалось определить с большой точностью теплоты изомеризации и гидрирования некоторых углеводородов.

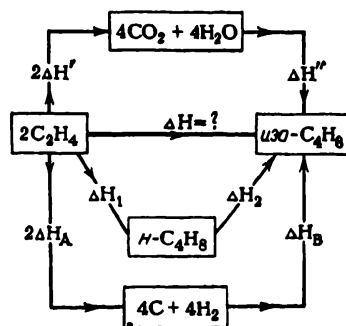


Рис. 6. Примеры применения закона Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_1 + \Delta H_2 = 2 \Delta H_A + \Delta H_B - \\ &= (\Delta H_{\text{обр}})_{1/3\text{O-C}_4\text{H}_8} - 2 (\Delta H_{\text{обр}})_{\text{C}_2\text{H}_4} = \\ &= 2 \Delta H' + \Delta H'' = 2 (\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{C}_2\text{H}_4} - \\ &\quad - (\Delta H_{\text{сгор}})_{1/3\text{O-C}_4\text{H}_8} \end{aligned}$$

(присоединение и отнятие кислорода опущено).

Применение закона Гесса основано на том, что с термохимическими уравнениями, т. е. с уравнениями реакций, для которых указываются числовые 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; производя 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 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 неиспользованные реакции перевести в конечные продукты. Вопрос об осуществимости промежуточных реакций в данном случае, конечно, не играет никакой роли.

**Пример 1.** Рассчитать тепловой эффект реакции



по следующим данным:

- 1)  $\text{H}_2\text{O} (\text{г}) - \text{H}_2\text{O} (\text{ж}), \Delta H_1 = -10519$
- 2)  $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 = \text{NH}_3, \Delta H_2 = -11040$
- 3)  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} (\text{ж}), \Delta H_3 = -68315$
- 4)  $\text{NO} = \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2, \Delta H_4 = -21570$

*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 их тепловые эффекты, получим  $\Delta H = -\Delta H_2 - \Delta H_4 + \frac{3}{2}\Delta H_3 - \frac{3}{2}\Delta H_1 = -54084$

## § 2. СТАНДАРТНЫЕ ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ

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

Обычно используют значения тепловых эффектов при  $P = 1$  и  $t = 25$ , причем предполагают, что газы обладают свойствами,

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

присущими им при  $P \rightarrow 0$ . Эти значения тепловых эффектов называются *стандартными* \* и обозначаются  $\Delta H_{298}^{\circ}$ .

Введение дополнительного условия продиктовано необходимостью учесть неодинаковость свойств разных газов при  $P = 1$  и  $t = 25^{\circ}\text{C}$ , так как в этих условиях они, 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. 7. 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 стандартных условиях совпадают со свойствами идеального газа; в случае большого отклонения газа от идеального состояния необходимо внесение поправки. Как правило, поправка очень мала, но если вещество парообразно 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 прецизионных расчетах ее необходимо учитывать.

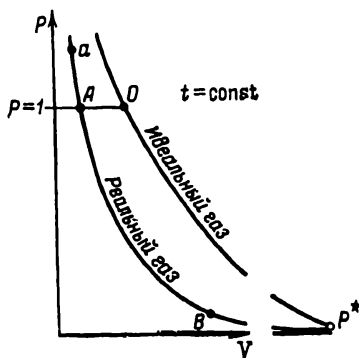


Рис. 7. Изотермы реального и идеального газов. К понятию стандартный тепловой эффект.

Следует отметить, что энтальпия газа за исключением некоторой области состояний мало изменяется с изменением давления и в этих случаях поправка незначительна.

Выбор в качестве стандартной температуры  $25^{\circ}\text{C}$  объясняется тем, что многие важнейшие характеристики процессов определены именно при этой температуре. Кроме того, при этой температуре обычно проводят и калориметрические измерения. Ранее в некоторых справочниках приведены тепловые эффекты при  $P = 1$  и  $t = 18$ , но разность в семь градусов практически не влияет на тепловой эффект.

Стандартные теплоты образования относятся к тем состояниям простых веществ или элементов, которые являются *устойчивыми*

\* В дальнейшем неоднократно будут применяться различные стандартные величины с индексом «°». Запись  $\Delta H_{T=298,15}^{\circ}$  заменяется для краткости записью  $\Delta H_{298}^{\circ}$ .

при стандартных условиях (графит, ромбическая сера, белое олово, жидкий бром, кристаллический иод и т. д.). Стандартные теплоты образования ионов в растворе отнесены к г-ионной концентрации, равной единице, причем предполагается, что раствор обладает свойствами бесконечно разбавленного раствора; при этом теплота образования иона водорода условно принята равной нулю. Эта условность исчезает при суммировании теплот образования; так, сумма  $(\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{K}^+}(\rho) + (\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{NO}_3^-}(\rho)$  равна действительной теплоте образования этих ионов в водном растворе, т. е. теплоте образования соединения в растворе при полной его диссоциации.

Стандартная теплота сгорания, если особо не оговорено, отвечает сгоранию С до  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  до  $\text{H}_2\text{O}$  (ж). Для остальных веществ в каждом случае указываются продукты их окисления.

Значения  $(\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{об}}$  в настоящее время известны примерно для 8000 объектов (химические соединения, свободные атомы, радикалы, ионы), в том числе примерно для 2000 органических веществ. Данных о  $(\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{сгор}}$  гораздо меньше.

В табл. 1 и 2 и Приложении 1 приведены значения стандартных теплот образования и сгорания некоторых веществ. Наиболее полную сводку различных термохимических величин можно найти в справочниках (см. с. 530 сл.).

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

**Пример 2.** Вывести формулу для приближенного расчета высшей теплотворной способности топлива состава (в весовых процентах): С% углерода, Н% водорода, S% серы, О% кислорода.

**Решение.** Допустим, что каждая из горючих составных частей находится в элементарном виде, вследствие чего теплотворная способность 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 связана в воду и что для расчета высшей теплотворной способности следует принять во внимание тепловой эффект конденсации воды, то искомая величина в соответствии с данными табл. 1 выразится формулой

$$-Q = 78,3C + 341,59 \left( H - \frac{O}{8} \right) + 22,16S \text{ ккал/кг}$$

**Пример 3.** Найти теплоту образования  $\text{MgCl}_2(\text{к})$ , если его теплота растворения в бесконечно большом количестве воды равна  $-36,8$  ккал/моль, а теплоты образования ионов  $\text{Mg}^{2+}(\rho)$  и  $\text{Cl}^-(\rho)$  равны соответственно  $-110,41$  и  $-39,94$  ккал/г-ион.

**Решение.** В соответствии с законом Гесса  $\Delta H = 36,8 + (-110,40) + 2(-39,94) \approx -153$  ккал/моль.

Т а б л и ц а 1. Стандартные тепловые эффекты образования (в ккал/моль) некоторых веществ \*

Вещество	$\Delta H_{298}^{\circ}$	Вещество	$\Delta H_{298}^{\circ}$	Вещество	$\Delta H_{298}^{\circ}$	Вещество	$\Delta H_{298}^{\circ}$
Неорганические вещества							
AgCl (к)	-30,73	FeO (к)	-63,3	H <sub>2</sub> O (г)	-57,796	NaCl (к)	-98,26
AlCl <sub>3</sub> (к)	-168,3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (гематит)	-196,5	H <sub>2</sub> O (ж)	-68,315	PbO <sub>2</sub> (к)	-66,10
C (алмаз)	-0,437	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (магнетит)	-267,0	H <sub>2</sub> S (г)	-5,0	PbSO <sub>4</sub> (к)	-220,04
CO (г)	-26,416	FeS, $\alpha$ (к)	-24,0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ж)	-194,6	S (монокл.)	0,071
CO <sub>2</sub> (г)	-94,052	FeS <sub>2</sub> (к)	-39,0	Mg <sup>2+</sup> (р)	-110,41	S <sub>2</sub> (г)	30,477
C <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (валяцит)	-288,45	HCl (г)	-22,06	MgCl <sub>2</sub> (к)	-153,35	SO <sub>2</sub> (г)	-70,96
CaO (к)	-151,79	HCl (р)	-39,94	NH <sub>3</sub> (г)	-11,04	SO <sub>3</sub> (г)	-94,61
Cl <sup>-</sup> (р)	-39,94	HNO <sub>3</sub> (ж)	-41,62	NO (г)	21,570	XeF <sub>4</sub> (монокл.)	-60
Органические соединения							
CH <sub>4</sub> (г)	-17,88	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	4,88	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (ж)	11,72	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	92,05
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г)	54,02	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (г)	-24,82	CH <sub>3</sub> OH (ж)	-57,23	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (к)	-79,53
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г)	12,54	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (г)	-29,810	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ж)	-66,19	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> (ж)	7,43
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	-20,25	изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (г)	-30,15	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH (к)	-39,44	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub> (к)	-531,1

\* См. также Приложение 1.

Таблица 2. Стандартная теплота сгорания (в ккал/моль) некоторых органических веществ \*

Вещество	$\Delta H_{298}^{\circ}$ сгор	Вещество	$\Delta H_{298}^{\circ}$ сгор
<b>Углеводороды</b>		$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ (ж)	-381,60
$\text{CH}_4$ (г)	-212,80	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (ж)	-534,98
$\text{C}_2\text{H}_2$ (г)	-310,44	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ (ж)	-650,98
$\text{C}_2\text{H}_4$ (г)	-337,27	<b>Спирты</b>	
$\text{C}_2\text{H}_6$ (г)	-372,80	$\text{CH}_3\text{OH}$ (ж)	-173,45
$\text{C}_3\text{H}_6$ (г)	-491,98	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ж)	-326,86
$\text{C}_3\text{H}_8$ (г)	-530,60	$(\text{CH}_2\text{OH})_2$ (ж)	-284,32
$\text{C}_4\text{H}_{10}$ (г)	-687,55	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3$ (ж), глицерин	-395,62
<i>изо</i> - $\text{C}_4\text{H}_{10}$ (г)	-685,63	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (к)	-279,82
$\text{C}_6\text{H}_{12}$ (г)	-845,15	<b>Альдегиды, кетоны, эфиры</b>	
$n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}$ (г) } $n = 6+20$	-57,909—157,44 п	$\text{CH}_2\text{O}$ (г)	-134,67
$n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}$ (ж) }	-57,430—156,25 п	$\text{CH}_3\text{COH}$	-278,83
$\text{C}_6\text{H}_6$ (ж)	-780,98	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	-427,8
<i>цикло</i> - $\text{C}_6\text{H}_{12}$ (ж)	-936,86	<b>Серусодержащие соединения</b>	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (ж)	-934,39	$\text{COS}$ (г)	-154,76
<i>п</i> - $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ (ж)	-1088,15	$\text{CS}_2$ (ж)	-304,64
$\text{C}_{10}\text{H}_8$ (к), нафталин	-1232,44	<b>Азотсодержащие соединения</b>	
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ (к), фенантрен	-1686,06	$\text{C}_2\text{N}_2$	-261,94
<b>Кислоты</b>		$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (к)	-151,05
$\text{HCOOH}$ (ж)	-60,67	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (ж)	-738,90
$\text{CH}_3\text{COOH}$ (ж)	-209,03	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (ж)	-810,84
$(\text{COOH})_2$ (к)	-60,12	<b>Прочие</b>	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (к)	-770,26	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (к), глюкоза	-669,80
$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ (к)	-2696,0	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (к), камфора	-1408,94
<b>Галогенпроизводные</b>		$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (к), сахараза	-1348,99
$\text{CCl}_4$ (ж)	-62,3		
$\text{CHCl}_3$ (ж)	-102,31		
$\text{CH}_2\text{Cl}$ (г)	-181,63		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (ж)	-743,38		

\* Конечные продукты:  $\text{CO}_2$  (г),  $\text{H}_2\text{O}$  (ж),  $\text{N}_2$  (г),  $\text{HCl}$  (р),  $\text{SO}_2$  (г).



### § 3. НЕКОТОРЫЕ СПОСОБЫ РАСЧЕТА ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ

По теплотам образования и сгорания непосредственно можно найти тепловые эффекты сравнительно немногих реакций ввиду небольшого числа имеющихся калориметрических данных. В связи с этим представляют интерес различные способы расчета стандартных теплот образования и сгорания.

#### 1. Теплоты образования

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 \*

$$\Delta H_{\text{обр}} = \left[ \sum (n_i E_i)_{\text{исх}} + \sum s_i (\Delta H_{\text{субл}})_i \right] - \left( \sum m_i E_i \right)_{\text{прод}} \quad (\text{III}, 2)$$

где  $n_i$  и  $m_i$  — число связей данного вида в исходных веществах и в соединении;  $E_i$  — энергия  $i$ -той связи;  $s_i$  — число различных атомов кристаллических элементов;  $(\Delta H_{\text{субл}})_i$  — соответствующие им теплоты сублимации (атомизации).

Значения энергий разрыва некоторых связей приведены в табл. 3. Эти величины найдены из теплот образования и сгорания соединений, а также из спектроскопических данных; их погрешность  $\sim 1$ —2 ккал. Тепловой эффект первых 2—3 членов гомологического ряда значительно отклоняется от аддитивного. Повидимому, у низших гомологов неравноценность одинаковых связей и взаимное их влияние проявляются сильнее, чем в высших членах ряда.

Для кольцевых структур, особенно для сложных молекул, такой расчет приводит к неудовлетворительным результатам. Рассмотренный метод является приближенным, так как помимо недостоверности значения теплоты сублимации углерода ( $\sim 171$  ккал/г-атом), невысокой точности данных, положенных в основу вычисления  $E_i$ , есть причина принципиального характера, заключающаяся в том, что аддитивность нарушается даже в случае самых простых соединений \*\*.

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 Д. И. Менделеева, отнесенные к одному грамм-эквиваленту, являются в первом приближении линейной функцией логарифма порядкового номера этих

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

\*\* В. М. Татевский разработал 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 77, 78]).

элементов. Эта закономерность, установленная А. Ф. Капустинским (1948 г.), отвечает уравнению

$$\Delta H_{\text{обр}}^{\circ} / \omega \approx a \lg z + b \quad (\text{III, 3})$$

где  $\omega$  — валентность;  $z$  — порядковый номер;  $a$  и  $b$  — эмпирические постоянные.

Таблица 3. Энергия разрыва некоторых химических связей  $E$  (в ккал/моль)

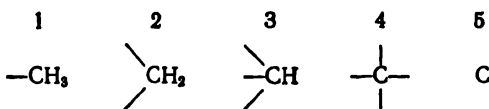
Связь	Молекула	$E$	Связь	Молекула	$E$
As—As	As <sub>4</sub>	15,1	C—N	Амины, нитроалканы	65,9
As—Br	AsBr <sub>3</sub>	51,8	C≡N	HCN, (CN) <sub>2</sub>	207,9
As—Cl	AsCl <sub>3</sub>	60,3	C—O	Спирты, простые эфиры	79,6
As—H	AsH <sub>3</sub>	47,5	C=O	RCHO, RCOR'	168,7
As—I	AsI <sub>3</sub>	33,1		CO <sub>2</sub>	191,0
C—Br	Алкилбромиды	63,3	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	CO	255,8
C—C	Алканы	79,3	N—H	NH <sub>3</sub> , амины	92,0
	RCHO, RCOR'	83,8	N—N	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	42,5
	Бензольное кольцо	116,4	N=O	Нитроалканы	103,9
C=C	Алкены	140,5	N≡O	NO	149,4
C≡C	Алкины	196,7	O—Cl	Cl <sub>2</sub> O	48,9
C—Cl	Алкилхлориды	76,0	O—F	F <sub>2</sub> O	45,0
	CCl <sub>4</sub> , CHCl <sub>3</sub>	75,8	O—H	H <sub>2</sub> O	109,4
	COCl <sub>2</sub>	74,4		Спирты	104,7
C—H	Алканы	98,7	O—O	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	33,3
	Алкены	99,4	S—Cl	S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	71,0
	Алкины, CHCl <sub>3</sub> , HCN	96,3	S—H	H <sub>2</sub> S	86,8
	Бензол	100,7	S=O	SO <sub>2</sub>	125,9
C—I	Алкилиодиды	47,2	S—S	S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9,0

Если исключить соединения элементов, находящихся в начале периодов менделеевской системы элементов (например, Na<sub>2</sub>O в ряду окислов первой группы), то совпадение с экспериментальными данными часто достаточно удовлетворительно для ориентировочной оценки теплот образования еще не изученных соединений.

Теплоты образования *органических соединений* в идеальном газообразном состоянии могут быть найдены суммированием поправок, приписываемых различным группам, входящим в молекулу соединения [B24]. Каждое вещество принимается состоящим из основной группы, которая видоизменяется замещением составляющих ее атомов на другие группы. Во втором

столбце таблиц Приложения 2 даны необходимые для расчета величины:

- А) теплоты образования основных веществ;
- Б) поправки на замещение первичного атома Н группой  $\text{CH}_3$ ;
- В) поправки на замещение вторичного Н группой  $\text{CH}_3$  (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:



в бензольном или  
нафталиновом кольце

При наличии нескольких соседних атомов углерода выбирают поправку для того атома, «типовое число» которого максимально.];

- Г) поправки на замещение одинарных связей кратными;
- Д) дополнительные поправки;
- Е) поправки на группы, замещающие группу  $\text{CH}_3$ .

Расчет  $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$  в общем случае производят следующим путем. Выбирают вещество, лежащее в основе рассматриваемого соединения, находят для него  $\Delta H_{\text{обр}}^\circ$  и добавляют поправки, являющиеся результатом всех замещений водородных атомов группами  $\text{CH}_3$ , необходимых 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 прибавляют поправки на дополнительные замещения водорода в других группах группами  $\text{CH}_3$ . Затем вносятся поправки на связи и на замещение групп  $\text{CH}_3$  другими группами.

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

**Пример 4.** На основании данных, приведенных в Приложении 2, вычислить стандартную теплоту образования: 1) о-диметилфталата  $\text{C}_8\text{H}_4(\text{COOCH}_3)_2$  и 2) 2,2,3,3-тетраметилбутана (в газообразном состоянии).

*Решение.*

1. Основное вещество (бензол)	19,82;	табл. А
Замещение первичного Н группой $\text{CH}_3$	-7,87	> Б
Замещение Н группой $\text{CH}_3$ в орто-положении	-7,41	> Б
Замещение группы $\text{CH}_3$ группой $\text{COOH}$	-87,0	> Е
Замещение группы $\text{CH}_3$ группой $\text{COOH}$	-87,0	> Е
Замещение Н в $\text{COOH}$ группой $\text{CH}_3$	9,50	> В
Замещение Н в $\text{COOH}$ группой $\text{CH}_3$	9,50	> В

—150,46 ккал/моль

Расчет по теплоте сгорания дает значение  $\sim -150$  ккал/моль

2. Основное вещество (метан)	-17,89;	табл. А
Замещение первичного Н группой $\text{CH}_3$	-2,50	» Б
Замещение вторичного Н группой $\text{CH}_3$ (табл. В)	(А) (Б)	
Группы $\text{CH}_3$ в четырехчленной углеродной цепи	{ 1 1	-4,75
	{ 1 2	-4,92
Боковые группы $\text{CH}_3$ (по часовой стрелке) *	2 2	-6,33
	2 3	-5,25
	3 3	-5,19
	3 4	-4,94

-51,77 ккал/моль

Это значение отличается от наиболее достоверной величины  $-53,99$  [Б72] на 2,22 ккал.

## 2. Теплота сгорания

Для газообразных веществ Д. П. Коновалов (1924 г.) предложил приближенное уравнение

$$(\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{сгор}} \text{ (в ккал/моль)} = -(48,80t + 10,60n + x) \quad (\text{III, 4})$$

где  $t$  — стехиометрическое 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  $(\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{сгор}}$  функцией числа электронов, переходящих при горении к атомам кислорода, получим приближенную форму Караша (1929 г.) для жидких органических веществ

$$(\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{сгор}} \text{ (в ккал/моль)} = -26,050(4C + H - p) + \sum k_i \Delta_i \quad (\text{III, 5})$$

где 26,050 ккал/(моль·электрон) — теплота разрыва связей С—С и С—Н в последующего образования  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $4C + H$  — число перемещающихся электронов для  $n$ -алканов;  $p$  — число частично смещенных электронов в молекуле вещества (например, в  $\text{C}_2\text{H}_6$   $p = 0$ , в  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$   $p = 2$ );  $k_i$  — число одинаковых заместителей;  $\Delta_i$  — соответствующая данному заместителю тепловая поправка, учитывающая изменение электронной структуры  $n$ -алканов вследствие поляризации, вызываемой введением заместителя.

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

Уравнение (III, 5) справедливо при допущении, что действие вновь вводимого в молекулу заместителя не зависит от наличия

\* При рассмотрении боковых групп против часовой стрелки получатся несколько иные значения.

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

Характер группировок, заместителей и связей	$\Delta_f$ , ккал
Альдегидная группа в ароматических (алифатических)* соединениях, $\text{Ar}(\text{R})-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$	-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, $\text{R}-\text{Br}$	-13
Бром в ароматических соединениях, $\text{Ar}-\text{Br}$	-13
Вторичные алифатические амины, $\text{R}-\text{NH}-\text{R}$	-19,5
Вторичные алифатические спирты	-6,5
Вторичные ароматические амины, $\text{Ar}-\text{NH}-\text{Ar}$	-13
Группа $-\text{C}\equiv\text{C}-$ , не связанная с водородом	-33,1
Изонитрильная группа в алифатических соединениях, $\text{R}-\text{N}\equiv\text{C}$	-33,1
Иод в алифатических и ароматических соединениях	-40,1
Кетонная группа в алифатических (ароматических) соединениях, $\text{R}(\text{Ar})-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{Ar}(\text{R}) \end{matrix}$	-6,5
$\alpha$ -Кетокислоты	-13
Нитрогруппа в алифатических (ароматических) соединениях, $\text{R}(\text{Ar})-\text{NO}_2$	-13
Оксикислоты	-6,5
Первичные алифатические амины, $\text{R}-\text{NH}_2$	-13
Первичные ароматические амины, $\text{Ar}-\text{NH}_2$	6,5
Связь $-\text{C}\equiv\text{C}-$ в транс-соединениях	-13
Связь $-\text{C}\equiv\text{C}-$ в цис-соединениях	-16,5
Связь между алифатическими и ароматическими радикалами, $\text{R}-\text{Ar}$	3,5
Связь между ароматическим амином и ароматическим (алифатическим) радикалом, $\text{ArN}=\text{Ar}(\text{R})$	3,5
Связь между ароматическими радикалами, $\text{Ar}-\text{Ar}$	6,5
Связь между ароматическим радикалом и винильным или ацетиленовым радикалом, $\text{Ar}-\text{CH}=\text{CH}_2(-\text{C}\equiv\text{CH}_2)$	6,5
Связь между ароматическим радикалом и гидроксильной группой, $\text{Ar}-\text{OH}$	-3,5
Связь между первичным алифатическим радикалом и гидроксильной группой, $\text{R}-\text{OH}$ (первичный спирт)	-13
Связь между углеродом и нитрильной группой в алифатических (ароматических) соединениях, $\text{R}(\text{Ar})-\text{C}\equiv\text{N}$	-16,5
Сложные алифатические эфиры, $\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{O}-\text{R} \end{matrix}$	-16,5
Сульфогруппа в алифатических соединениях, $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$	23,4
Третичные алифатические амины, $\text{R}_3\text{N}$	-26
Третичные алифатические спирты	-3,5
Третичные ароматические амины, $\text{Ar}_3\text{N}$	-19,5
Хиноны	-33,1

\* R—алифатический радикал; Ar—ароматический радикал.

Характер группировок, заместителей и связей	$\Delta_f$ , ккал
Хлор в алифатических соединениях, R—Cl	-13
Хлор в ароматических соединениях, Ar—Cl	-6,5
Этиленовая связь, =C=C=	-13
Этиленовая связь в замкнутом цикле	-6,5
Эфиры простые алифатические и ароматические, R(Ar)—O—R(Ar)	-19,5

в молекуле других заместителей. Следовательно, предполагается, что каждый из заместителей увеличивает или уменьшает значение  $(\Delta H_{298}^\circ)_{\text{сгор}}$  на некоторую постоянную величину, т. е. игнорируется индуцирование заместителем смещения электронов в молекуле.

### 3. Сравнительный расчет тепловых эффектов

Для приближенного вычисления  $\Delta H$  в различных реакциях (в том числе для расчета  $\Delta H_{\text{обр}}$  и  $\Delta H_{\text{сгор}}$ ) можно воспользоваться методами сравнительного расчета [Б31], в частности первым из них, т. е. соотношением

$$\Delta H_{\text{II}} \approx A_1 \Delta H_{\text{I}} + B_1 \quad (\text{III}, 6)$$

в котором при данных условиях сопоставлены теплоты соответствующих процессов в двух рядах (I и II) сходных веществ (реакций). Так, приближенное уравнение

$$(\Delta H_{298}^\circ)_{\text{КХ}} \approx 1,692 (\Delta H_{298}^\circ)_{\text{АГХ}} - 53,15$$

описывает взаимосвязь между стандартными теплотами образования галогенидов серебра и калия со средней по-

грешностью 0,4 ккал/моль. Рис. 8 показывает применение (III, 6) на примере двух рядов сходных химических процессов.

## § 4. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

### 1. Теплоемкость при различных процессах

Средняя теплоемкость гомогенной системы определяется отношением

$$C_{T_1 + T_2} = Q / (T_2 - T_1) \quad (\text{III}, 7)$$

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 бесконечно малому изменению температуры, т. е.

$$C = \delta Q/dT \quad (\text{II, 8})$$

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

Средняя и истинная теплоемкости связаны уравнением

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

Так как количество сообщенной теплоты зависит от характера процесса, то для определения теплоемкости газов необходимо указать условия его проведения. Для кристаллических и в большинстве случаев для жидких тел указание на режим нагревания (охлаждения) не обязательно; для определения их теплоемкости обычно 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, 8) к практически наиболее важным процессам, получаем:

для изохорного процесса в соответствии с (II, 7)

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

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

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

Из уравнения (III, 10) вытекает соотношение

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

выражающее расход теплоты на изобарное нагревание 1 моль 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.

Расширяя этот температурный интервал до  $0^\circ\text{K} - T$  и учитывая возможность фазовых превращений, получаем вместо (III, 10a) уравнение

$$Q_p = \Delta H_p = H_T - H_0 = \int_0^{T_{\text{пр}}} C_{P_I}^k dT + \Delta H_{\text{пр}} + \int_{T_{\text{пр}}}^{T_{\text{пл}}} C_{P_{II}}^k dT + \\ + \Delta H_{\text{пл}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} C_P^* dT + \Delta H_{\text{нап}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T C_P^r dT \quad (\text{III, 10б})$$

Эта форма записи предполагает, что в процессе нагревания вещество последовательно переходит из одной кристаллической модификации в другую, затем плавится, кипит, после чего насыщенный

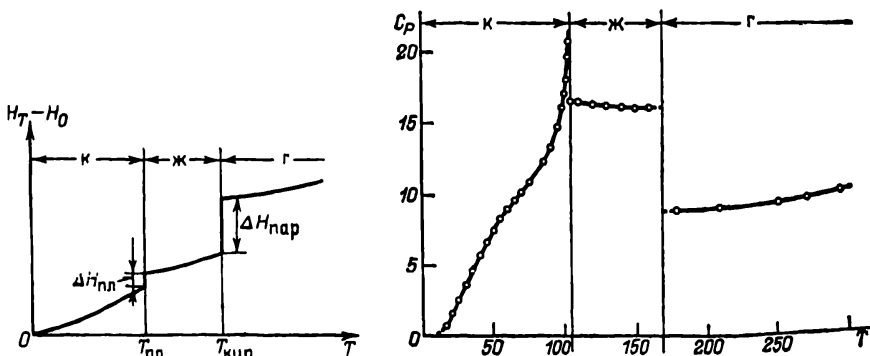


Рис. 9. Температурная зависимость энтальпии этилена.

Рис. 10. Температурная зависимость теплоемкости этилена.

пар перегревается. В (III, 10б) нечетные члены выражают увеличение энтальпии за счет нагревания данной фазы, а четные — за счет агрегатного превращения. На рис. 9 зависимость (III, 10б) показана на конкретном примере (этот график построен на основе рис. 10). Очевидно, (III, 10a) является частным случаем (III, 10б).

Уравнение (III, 10б) служит основой для построения различных тепловых диаграмм и таблиц для чистых веществ, смесей и растворов.

Средние изохорную и изобарную теплоемкости можно выразить уравнением (III, 7) с заменой  $Q$  на  $Q_V = \Delta U_V$  или  $Q_P = \Delta H_P$ .

Из уравнений (III, 9), (III, 10) и (II, 10) находим связь между  $C_P$  и  $C_V$ :

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



Приняв за независимые переменные  $V$  и  $T$ , получим:

$$dU = (\partial U/\partial T)_V dT + (\partial U/\partial V)_T dV$$

откуда

$$(\partial U/\partial T)_P = (\partial U/\partial T)_V + (\partial U/\partial V)_T (\partial V/\partial T)_P$$

Поэтому окончательно

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

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.

## 2. Зависимость теплоемкости от температуры

### Кристаллы

Уравнение Эйнштейна. Согласно квантовой теории энергии, которой обладает линейный осциллятор, выражается уравнением

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

где  $\beta = h/k$ ;  $h$  — постоянная Планка;  $\nu$  — характерная для каждого вещества частота колебаний;  $k$  — константа Больцмана.

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

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

Дифференцируя это уравнение по  $T$ , получим уравнение Эйнштейна

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

из которого следует, что с повышением температуры  $C_V$  увеличивается.

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

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

которое получается в предположении, что амплитуда колебания частиц, составляющих кристалл, с повышением температуры

быстро возрастает, пока не достигнет расстояния между отдельными частицами; тогда начинается разрушение кристалла, т. е. плавление вещества.

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

$$\lim_{\beta v/T \rightarrow 0} C_V = 3R$$

С уменьшением температуры  $C_V$  падает, причем

$$\lim_{\beta v/T \rightarrow \infty} C_V = 0$$

Сопоставление с опытными данными показывает, что 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  $T$  по мере приближения к абсолютному нулю происходит так быстро, как требует (III, 12). Эти расхождения обусловлены принятым при выводе уравнения (III, 12) допущением о том, что атомы кристаллических тел колеблются независимо друг от друга; это допущение, особенно при низких температурах, не может быть оправдано вследствие близкого расположения колеблющихся частиц. Поэтому  $C_V$  следовало бы подсчитывать по уравнению, представляющему многочлен, каждый из членов которого отвечает группе атомов, обладающих одинаковой частотой колебаний. 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 (III, 12), в которое вместо  $v$  введено  $v/2$ , дает примерно на столько же увеличенный результат, на сколько уменьшен результат расчета по (III, 12).

Обозначим величину  $\beta v$  через  $\theta$ ; она имеет размерность температуры\*\* и называется *характеристической температурой*, так как в нее входит характерная для данного вещества частота колебаний. Чем мягче вещество, тем меньше  $\theta$ ; для твердых веществ ее значение велико: так,  $\theta_{\text{Pb}} = 87,2$ , а  $\theta_{\text{AlM}} = 1860$  К.

Из (III, 12) следует, что теплоемкость является однозначной функцией  $T/\theta$ , т. е. при равных значениях этой безразмерной величины теплоемкости различных веществ должны совпадать. Поэтому если для каждого вещества зависимость теплоемкости от температуры изображается своей кривой (рис. 11), то при выражении температуры в долях от  $\theta$  получается одна кривая для

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

\*\*  $\beta v = \frac{h\nu}{k} = \frac{|\text{эрг} \cdot \text{с}| |\text{с}^{-1}|}{|\text{эрг} \cdot \text{К}^{-1}|} = \text{К}$

всех веществ, следующих (III, 12) (рис. 12). К этому выводу можно прийти чисто эмпирически: при рассмотрении графика  $C_V = \varphi(T)$  (рис. 11) заметен сходный характер кривых, что указывает на воз-

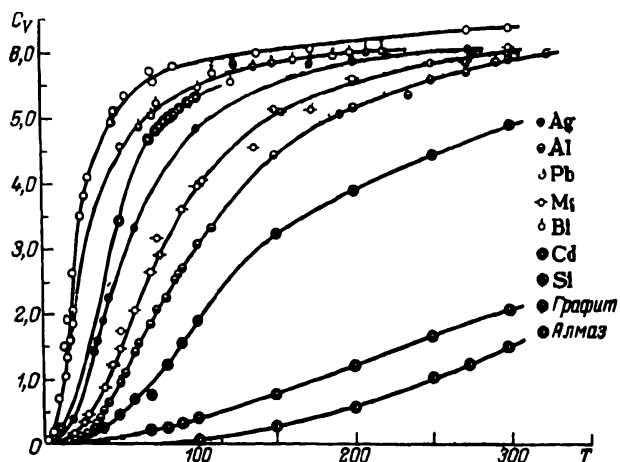


Рис. 11. Температурная зависимость теплоемкости некоторых кристаллических веществ при низких температурах.

можность их совмещения при надлежащем выборе масштаба на оси абсцисс, т. е. при переходе от обычных температур к «принятым». График  $C_V = \varphi(T/\theta)$  значительно упрощает вычисления:

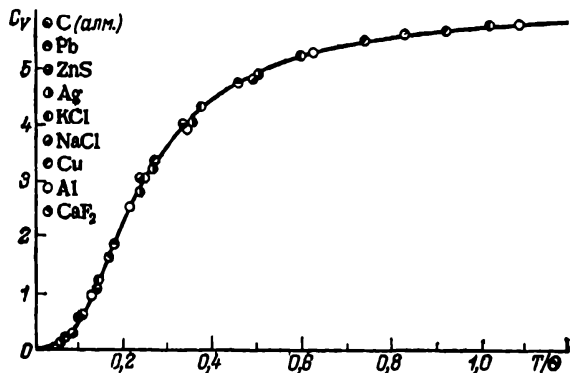


Рис. 12. Зависимость теплоемкости некоторых кристаллических веществ от  $T/\theta$ .

располагая единственным значением  $C_V$ , по нему легко определить  $T/\theta$ , а затем и  $\theta$ ; после этого обратным расчетом можно найти значения  $C_V$  при любой температуре. При вычислении удобнее пользоваться таблицами функций Эйнштейна (см. Приложение 3),

так как в них приведены значения  $C_V$  на один вибратор; найденные величины должны уравниваться.

Величину  $C_P$  проще всего определить с помощью эмпирического уравнения

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

При низких температурах разность  $C_P - C_V$  мала, и при  $T < 50$  его 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 он ведет себя как абсолютно упругое тело, т. е. вещество можно считать сплошной средой (континуумом) и не принимать во внимание его атомистической природы. Тесное взаимодействие частиц приводит к спектру частот от минимального значения  $\nu = 0$  до предельной, характерной для каждого вещества величины  $\nu$ . Вычислив энергию, а затем теплоемкость такой системы (заменив при этом интегрирование разложением в ряд и оставив только первый член ряда), после преобразований и упрощений получим *уравнение Дебая*

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

Оно точнее (III, 12) и наиболее надежно при экстраполяции в область низких температур до абсолютного нуля [средняя погрешность расчета при  $\theta/T > 12$  для веществ, для которых справедливо (III, 14), составляет около 1%].

Для расчетов можно пользоваться таблицами *функций Дебая*, в которых, подобно таблицам функций Эйнштейна, дана зависимость  $C_V$  от  $\theta/T$  (см. Приложение 4).

Уравнения Тарасова. Для слоистых структур (плоских кристаллов) и одномерных кристаллов (цепных структур), как показал В. В. Тарасов, при низких температурах справедливы соответственно уравнения

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

и

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

К слоистым структурам относится слюда; одномерными кристаллами являются линейно полимеризованные молекулы, например

каучук, кварц, многоатомные неразветвленные углеводороды и др.\*

Значения функций Тарасова приведены 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 еще недавно осуществлялось методом подбора с помощью суммы функций Эйнштейна и (или) Дебая. По характеру зависимости  $C_V = \varphi(T)$  можно выяснить структуру соединения, что особенно важно для веществ, находящихся в стеклообразном состоянии, так как для них рентгеновский и электронографический анализы не всегда дают однозначные результаты.

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

**Пример б.** Теплоемкость  $As_2O_3$  при  $t = -213,0$  равна 5,839, а при  $-130,2^\circ C = 13,80$  кал/(моль·К). Определить на основании этих данных структуру вещества.

**Решение.** Примем, что при столь низких температурах справедлив предельный закон вида  $C_V = aT^n$  т. е.  $\lg C_V = \lg a + n \lg T$ . Из уравнений  $\lg 5,839 = \lg a + n \lg 60,2$  и  $\lg 13,80 = \lg a + n \lg 143,0$  находим что,  $a = 19,65$  и  $n = 0,994 \approx 1$ . Следовательно,  $As_2O_3$  обладает цепной структурой.

## Г а з ы

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

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

Составляющая  $C_{\text{пост}}$  для любого газа равна  $\frac{3}{2}R$ . Поскольку энергия вращательного движения у газов достигает предельного значения (исключение составляют водород и дейтерий при очень низких температурах), то  $C_{\text{вращ}}$  рассчитывают, исходя из принципа равного распределения энергии. Тогда для двух- и многоатомных линейных молекул  $C_{\text{вращ}} = \frac{2}{2}R$ , а для трех- и многоатомных 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 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  $C_{\text{кол}}$ , в принципе, устраняет эти противоречия, причем для газов в отличие от кристаллических тел это уравнение дает хорошее совпадение с опытом, так как ввиду большого

\* Линейность температурного хода теплоемкости каучука вплоть до 400—500 К объясняется тем, что его характеристическая температура  $\theta_1$  очень высока (3200 К).

расстояния между молекулами их колебания можно считать взаимонезависимыми.

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

В результате получаем уравнение (если давление невелико)

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

где  $m$  — общее число атомов в молекуле;  $n$  — число вращательных степеней свободы;  $v$  — характеристическая для данной связи частота колебаний.

Для газов с линейной структурой молекул (двухатомные газы,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CS}_2$  и др.) число слагаемых  $C_{\text{кол}}$  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 (см. Приложение 3).

Числовые значения  $\theta$  для различных колебательных степеней свободы (частот) определяют из анализа спектра молекул либо, при отсутствии таких данных, подбором из экспериментально найденных температурных зависимостей теплоемкости. Для некоторых газов они приведены в Приложении 5.

При точных расчетах следует принять во внимание возможность возбуждения электронных уровней при очень высоких температурах, а также возможность вращения одних групп относительно других у сложных молекул (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 с. 64, 65).

### Интерполяционные уравнения

Найденная тем или иным способом зависимость  $C_p$  от  $T$  обычно выражается эмпирическими уравнениями вида

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

где  $a, b, c, \dots$  — характерные для данного вещества постоянные (число членов зависит от требуемой степени точности и величины температурного интервала).

В последнее время получили распространение уравнения другого типа, в частности

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

В табл. 5 и Приложении 1 дана сводка уравнений  $C_p = \varphi(T)$  для некоторых веществ.

Т а б л и ц а 5. Значения коэффициентов уравнений (III, 19) и (III, 20)

Вещество	$a$	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^6$	Температур- ный 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 <sub>4</sub>	5,34	11,5	—	—	273—1200	2
CO	6,60	1,20	—	—	273—2500	2
CO <sub>2</sub>	6,369	10,100	—	-3,405	300—1500	2,07 **
H <sub>2</sub>	6,62	0,81	—	—	273—2500	2
	6,88	0,066	—	0,279	—	—
H <sub>2</sub> O (г)	8,22	0,15	—	1,34	300—2500	1,5
NH <sub>3</sub>	5,92	8,965	—	-1,764	—	—
	8,04	0,7	—	5,1	—	—
NO	8,05	0,233	—	1,563	300—5000	2
N <sub>2</sub>	6,30	1,819	—	-0,345	—	—
O <sub>2</sub>	8,27	0,258	-1,877	—	273—5000	1,5
	6,26	2,746	—	-0,770	—	—
SO <sub>2</sub>	8,12	6,828	—	-2,103	—	—
SO <sub>2</sub> (г)	3,603	36,310	—	-28,828 + 8,649 · 10 <sup>-9</sup> T <sup>3</sup>	—	—

\* См. также Приложение 1.

\*\* Максимальная ошибка.

Уравнение (III, 20) в общем случае лучше передает температурную зависимость  $C_p$  от  $T$  при высоких температурах (особенно для кристаллических веществ, теплоемкость которых при комнатной температуре ниже значения, отвечающего закону равного распределения энергии). Действительно, так как вклад третьего члена в (III, 20) в общую сумму при высоких температурах уменьшается, а  $c' < 0$ , в соответствии с экспериментальными данными зависимость теплоемкости от температуры становится почти линейной; наоборот, при сравнительно низких температурах  $c'/T^2$  возрастает, и в соответствии с опытными данными рассматриваемая зависимость становится криволинейной. Поэтому небольшая экстраполяция за пределы рекомендованного температурного интервала как в сторону высоких, так и низких температур не связана с большой

погрешностью. В случае уравнения (III, 19) даже небольшая экстраполяция может привести к значительным ошибкам, поскольку при высоких температурах удельный вес величины  $cT^2$  становится столь велик, что это может привести либо к преувеличенным результатам, либо (если  $c < 0$ ) к появлению максимума, не имеющего физического смысла.

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

Кроме того, если до  $t = 200 + 300$  эмпирические уравнения, предложенные различными авторами, удовлетворительно воспроизводят опытные данные и совпадают друг с другом, то при  $1000 - 1500^\circ\text{C}$  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  $C_p$ , вычисленная по уравнению (III, 20), будет отрицательной), а лишь экстраполяционной постоянной (см. рис. 11). Наиболее распространенные трехчленные уравнения  $C_p = \varphi(T)$  справедливы со средней ошибкой в 1—3% при температурах от 0 до  $1000 - 2000^\circ\text{C}$  (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  $C_{p=1}$  значительно 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 конденсации даже до  $P = 5 \div 10$ ); при высоких давлениях изменение  $C_p$  с  $P$  становится уже значительным, а в некотором интервале  $P$  и  $T$  очень большим (см. рис. 35, с. 159 и рис. 44, с. 176).

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.

Поскольку экспериментальные данные не абсолютно точны (всегда имеются постоянные, систематические и случайные ошибки), нужно найти зависимость между функцией (в данном случае теплоемкостью) и аргументом (температурой), содержащую минимум погрешностей. Это означает, как доказывается в теории вероятности, что нужно выбрать коэффициенты 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  $\Delta_i$ , 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

$$[\partial\varphi(a, b)/\partial a]_b = \sum 2 [(C_p)_i - a - bT_i] (-1) = 0$$

$$[\partial\varphi(a, b)/\partial b]_a = \sum 2 [(C_p)_i - a - bT_i] (-T_i) = 0$$

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  $\Delta_i$  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 функции известны для равноотстоящих значений аргумента (например,  $C_p$  через каждые 10 или 100 градусов), для подбора коэффициентов уравнения целесообразно применить метод П. Л. Чебышева (см., например, [Б9]).

### 3. Некоторые закономерности

#### Кристаллы

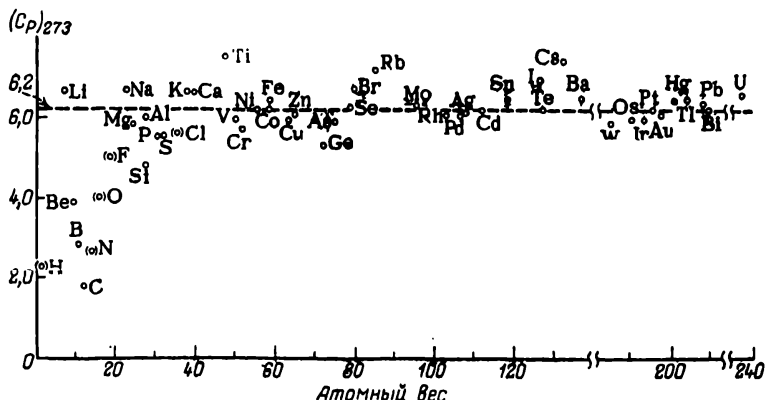
Мольную теплоемкость можно считать равной сумме атомных теплоемкостей; последние, в свою очередь, предполагаются одинаковыми для простых веществ и принимаются равными 6,2 (правило Дюлонга и Пти). Однако для легких элементов это правило неудовлетворительно и даже для ориентировочных расчетов следует пользоваться данными, приведенными на рис. 13. Можно воспользоваться также правилом, согласно которому мольная теплоемкость химически подобных кристаллических соединений примерно одинакова (если вещество образует несколько аллотропных модификаций, наиболее плотная из них имеет меньшую теплоемкость).

#### Газы

Теплоемкость  $C_p$  можно вычислить на основании метода тепловых поправок, аналогичного методу, рассмотренному ранее (см. с. 49); данные, необходимые для вычисления коэффициентов  $a, b$  и  $c$  уравнения (III, 19), приведены в таблицах Приложения 2.

## Жидкости

Теплоемкость жидкостей обычно несколько больше теплоемкости кристаллических веществ. Температурным ходом теплоемкости во многих случаях можно пренебречь, так как нагревание (охлаждение) обычно происходит в сравнительно незначительном интервале температур. Приблизительно можно считать удельную теплоемкость жидкостей равной 0,4—0,6 кал/(г·К). Из исследованных веществ исключение составляют  $H_2O$  и  $NH_3$  [ $\sim 1$  кал/(г·К)],  $Hg$  ( $\sim 0,03$ ),  $SiCl_4$  ( $\sim 0,2$ ), галогенпроизводные углеводородов жирного и ароматического рядов ( $0,15 \div 0,35$ ). Для сходных веществ интервал значений удельной теплоемкости жидкости, по-видимому, 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 кал/(г·К)



**Рис. 13.** Теплоемкости некоторых элементов.  
Проверка правила Дюлонга и Пти;  $C_V \approx 6,2$ .

при средней погрешности 2,4% и максимальной — 6%; для 20 предельных углеводородов при  $t = 25$  та же величина равна 0,525 (ошибки равны соответственно 1,5 и 4,7%).

В уравнении  $C_P = a + bt$  величина  $b/a$  для различных веществ примерно одинакова и для большинства органических соединений близка к 0,0022.

При отсутствии каких-либо непосредственных или косвенных данных для определения удельной теплоемкости сплавов, шлаков, стекол и растворов может быть использована приближенная формула

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

где  $g_1, g_2, \dots$  — весовые проценты соответствующих составных частей смеси;  $c_1, c_2, \dots$  — их удельные теплоемкости.

При значительных теплотах смешения (растворения) это уравнение дает завышенный результат.

### Сравнительный расчет теплоемкости

Для приближенного вычисления теплоемкости различных веществ можно воспользоваться методами сравнительного расчета

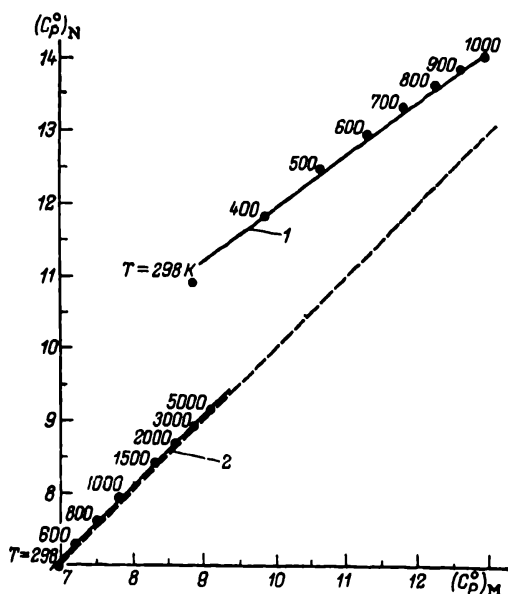


Рис. 14. Взаимосвязь между теплоемкостями:  
1 —  $\text{CO}_2$  и  $\text{CS}_2$ , 2 —  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}$ .

[Б31], в частности первым из них, т. е. соотношением

$$(C_p)_N \approx A(C_p)_M + B \quad (\text{III. 21})$$

Так, приближенное уравнение  $(C_p)_{\text{NaX}} \approx 1,40(C_p)_{\text{KX}} - 5,4$  описывает взаимосвязь между изобарными теплоемкостями галогенидов калия и натрия при  $t = 25$  со средней ошибкой 0,1 кал/(моль·К).

Можно применить и четвертый метод сравнительного расчета в виде соотношения

$$(C_p)_N \approx A(C_p)_M + B \quad (\text{III. 21a})$$

в котором при равных температурах сопоставлены теплоемкости двух веществ — аналогов (рис. 14)\*. Часто в (III, 21a)  $B \approx 0$ ; в этом случае из (III, 21a) следует (II, 16).

## § 5. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

### 1. 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 дав-

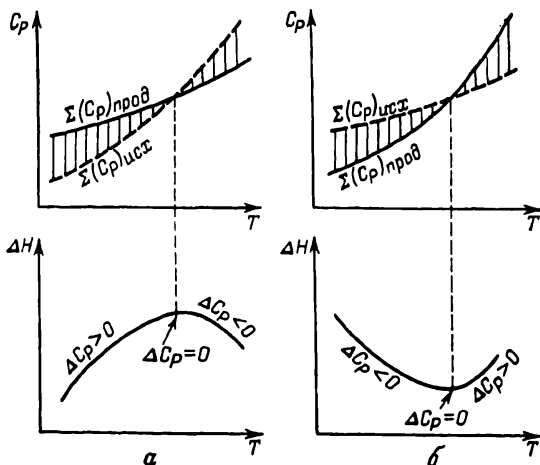


Рис. 15. Схема зависимостей  $C_p$  ( $\Delta C_p$ ) и  $\Delta H$  от температуры.

ления. Поэтому можно изучать зависимость  $\Delta H$  реакции от каждого из этих факторов в отдельности. Впрочем, как уже отмечалось, изменение  $\Delta H$  с изменением  $P$  велико лишь при очень высоких давлениях (см. также с. 163—174) и значительно больший практический интерес представляет вопрос о влиянии температуры на тепловой эффект реакции.

Изменение теплового эффекта реакции с изменением температуры в соответствии с уравнением (III, 10) выражается уравнением Кирхгофа (1858 г.)

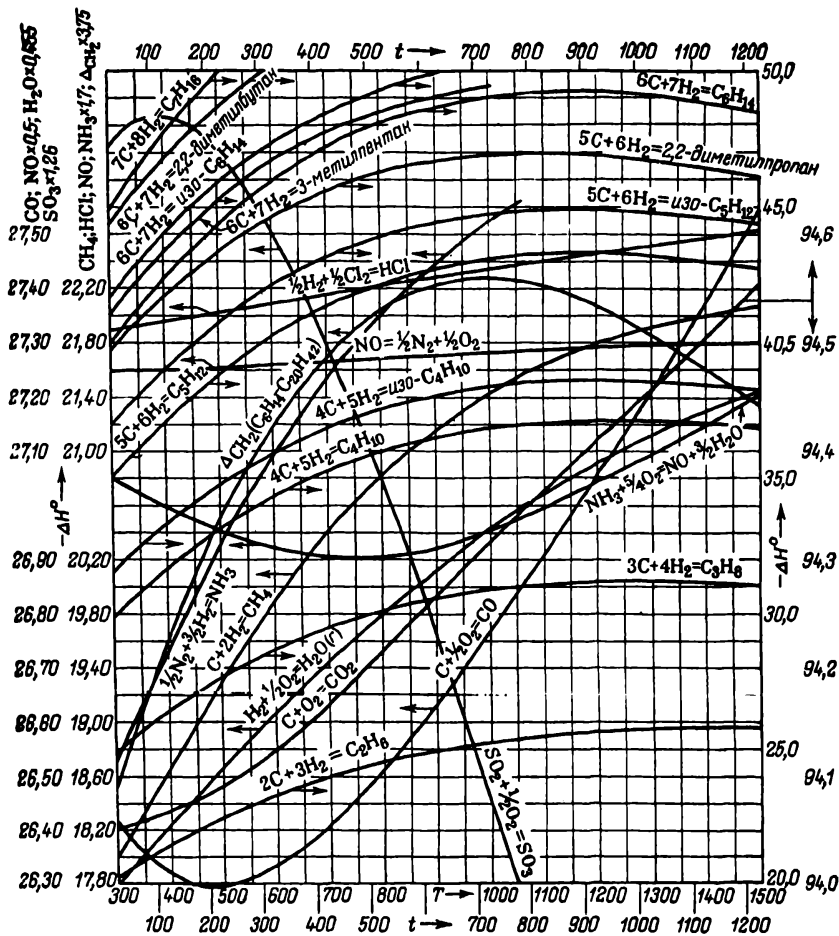
$$[\partial(\Delta H)/\partial T]_P = \Delta(\partial H/\partial T)_P = \sum (C_p)_{\text{прод}} - \sum (C_p)_{\text{исх}} = \Delta C_p \quad (\text{III, 22})$$

где  $\Delta C_p$  — разность молярных 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.

Из (III, 22) следует, что чувствительность  $\Delta H$  к изменению  $T$  определяется абсолютным значением  $\Delta C_p$ , а знак температурного коэффициента теплового эффекта определяется знаком  $\Delta C_p$ ; при  $\Delta C_p > 0$  тепловой эффект реакции растет с увеличением температуры,

\* Из прямой 2 следует сходство окиси углерода и азота — точки лежат на прямой, почти совпадающей с биссектрисой координатного угла.



**Рис. 16.** Зависимость теплового эффекта некоторых реакций от температуры. Для определения  $\Delta H^\circ$  образования  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{NO}$  (из  $\text{NH}_3$ ) надо отчитывать на оси ординат против соответствующих соединений значение разделить на указанный в левом верхнем углу коэффициент. То же относится к газообразным углеводородам (от  $\text{C}_2\text{H}_6$  до  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ ), для которых даны значения  $\Delta C_{\text{H}_2}$ , равные приращению  $\Delta H^\circ$  образования при переходе от данного гомолога к соседнему.

при  $\Delta C_p < 0$  уменьшается, при  $\Delta C_p = 0$  не зависит от температуры. Следует обратить внимание на то, что знак  $\Delta C_p$  связан и с выбором знака тепловых эффектов. Это видно из следующего примера:

$$(\Delta H_{T_2} - \Delta H_{T_1}) / (T_2 - T_1) = [(-21000) - (-20000)] / (1100 - 1000) = -10$$

$$(\Delta H_{T_1} - \Delta H_{T_2}) / (T_2 - T_1) = (21000 - 20000) / (1100 - 1000) = 10$$

Характер изменения  $\Delta H$  с изменением  $T$  обусловлен характером изменения  $\Delta C_p$  с  $T$ . На рис. 15 схематически изображены все возможные случаи, кроме тех, когда кривые  $\sum (C_p)_{\text{исх}}$  и  $\sum (C_p)_{\text{прод}}$  расположены эквидистантно, т. е.  $\Delta H$  является линейной функцией 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 формул.

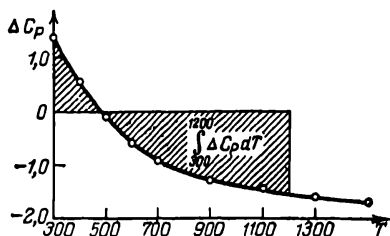


Рис. 17. Зависимость алгебраической суммы теплоемкостей реагентов от температуры для реакции  $C$  (графит) +  $\frac{1}{2} O_2$  (г) =  $CO$  (г). К графическому расчету тепловых эффектов реакций. (См. пример 6.)

Для расчета по (III, 22) необходимо иметь значения теплового эффекта данной реакции при какой-нибудь температуре и знать зависимость теплоемкости от температуры для всех реагентов. Расчет может быть осуществлен как графически, так и аналитически.

В первом случае строят график в координатах  $\Delta C_p = \varphi(T)$  [рис. 17,  $\Delta C_p = (C_p)_{CO} - (C_p)_C - \frac{1}{2}(C_p)_{O_2}$ ], тогда по (III, 22)

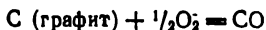
$$\Delta H_{T_1} = \Delta H_{T_2} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (\text{III, 23})$$

Второй член правой части этого уравнения изображен на рис. 17 заштрихованной площадью\*.

\* Графическое интегрирование производят 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 (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.

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

**Пример 6.** Найти тепловой эффект реакции



при  $T = 1200$ , если  $\Delta H = -26420$  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  $\Delta C_p = (C_p)_{CO} - (C_p)_C - \frac{1}{2}(C_p)_{O_2}$ , получим:

$T$ . . . . .	300	400	500	600	700	900	1100	1300	1500
$\Delta C_p$ . . . . .	1,38	0,56	-0,09	-0,59	-0,92	-1,30	-1,43	-1,61	-1,71

Построив график  $\Delta C_p = \varphi(T)$  (см. рис. 17) и определив площадь, ограниченную кривой  $\Delta C_p = \varphi(T)$ , ординатами  $T_1 = 300$  и  $T_2 = 1200$  и осью абсцисс, в соответствии с уравнением (III, 23) найдем

$$\Delta H_{1200}^{\circ} = \Delta H_{300}^{\circ} + \int_{300}^{1200} \Delta C_p dT \approx -26420 + (-650) = -27070$$

(площадь над осью абсцисс положительна, под ней — отрицательна). Заметим, что при  $T \approx 490$  значение  $\Delta H^{\circ}$  проходит через минимум (по абсолютной величине) и при  $T \approx 700$  вновь становится равным  $\Delta H_{300}^{\circ}$ . Эти выводы непосредственно следуют из рис. 17 и подтверждаются рис. 16.

## 2. Уравнение $\Delta H = \varphi(T)$ в конечном виде

### Точное решение

Из (III, 19) и (III, 20) следует, что

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2 \quad (III, 24)$$

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

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

Разумеется, если  $C_p = \varphi(T)$  для всех реагентов выражена уравнением (III, 19) или (III, 20), то зависимость  $\Delta H = \varphi(T)$  бу-

дет отличаться от (III, 25) отсутствием члена —  $\Delta c'/T$  или соответственно члена  $1/3\Delta cT^3$ . Математический анализ (III, 25) дает основание считать величину  $\Delta H_0$  тепловым эффектом реакции при абсолютном нуле, но ход кривой в области, близкой к абсолютному нулю, изменяется; поэтому постоянная интегрирования  $\Delta H_0$  является лишь экстраполяционной константой (подобно величинам  $a$  и  $\Delta a$ ), а уравнение (III, 25) — интерполяционным. Оно применяется не только для нахождения  $\Delta H$  реакции при различных температурах, но, что особенно важно, и для определения влияния температуры на химическое равновесие (см. гл. XIII).

Если в рассматриваемом интервале температур происходит фазовое превращение (плавление, парообразование или сублимация), то в расчет должны быть включены теплоты соответствующих превращений, а также учтено изменение температурной зависимости теплоемкости того вещества, которое претерпело фазовое превращение. Так, если при  $T_{\text{пр}}$  происходит фазовое превращение одного из реагентов, то уравнение Кирхгофа примет вид:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_{\text{пр}}} \Delta C_p dT + \Delta H_{\text{пр}} + \int_{T_{\text{пр}}}^{T_2} \Delta C'_p dT \quad (\text{III, 26})$$

где  $\Delta H_{\text{пр}}$  вычитается в случае превращения исходного вещества и прибавляется при превращении продукта реакции. Связь между (III, 26) и (III, 106) очевидна.

При расчете тепловых эффектов следует иметь в виду, что значительная графическая экстраполяция величин  $\Delta H$  ненадежна: неодинаковый для различных веществ темп изменения  $C_p$  с изменением  $T$  может привести к изменению знака  $\Delta C_p$ , а поэтому в соответствии с (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 не существующие в действительности максимумы; источником погрешности может служить и неточность уравнения  $C_p = \varphi(T)$  в данной области температур; поэтому суммарная ошибка при вычислении  $\Delta C_p$  может стать значительной.

Наличие данных о стандартных тепловых эффектах образования и сгорания различных веществ значительно упрощает расчеты: пользуясь величинами  $\Delta H_{298}^\circ$ , взятыми непосредственно из соответствующих таблиц (или найденными путем комбинирования табличных данных), и уравнениями  $C_p = \varphi(T)$ , необходимыми для определения  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ , ..., вычисляют по (III, 25) константу интегрирования  $\Delta H_0$ , что позволяет найти  $\Delta H^\circ$  при любой температуре.



Расчет  $\Delta H_0$  не нужен, если взять определенный интеграл, тогда вместо (III, 25) получается

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta a (T_2 - T_1) + 1/2 \Delta b (T_2^2 - T_1^2) + \dots \quad (\text{III, 27})$$

К этому уравнению можно прийти и на основании температурной зависимости энтальпии каждого реагента

$$H_{T_2} = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (\text{III, 28})$$

При наличии значений  $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ ,  $H_T^\circ - H_0^\circ$  и  $H_{298}^\circ - H_0^\circ$  (они обычно приводятся в таблицах, реже представлены в аналитической форме) можно воспользоваться различными вариантами зависимости  $\Delta H^\circ = \varphi(T)$ , в том числе соотношениями

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta (H_T^\circ - H_{298}^\circ) \quad (\text{III, 29})$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta (H_T^\circ - H_0^\circ) - \Delta (H_{298}^\circ - H_0^\circ) \quad (\text{III, 30})$$

$$\text{и} \quad \Delta H_T^\circ = \Delta H_0^\circ + \Delta (H_T^\circ - H_0^\circ) \quad (\text{III, 31})$$

При рассмотрении влияния температуры на химическое равновесие (см. гл. XIII) удобно воспользоваться для каждого реагента величинами  $(H_T^\circ - H_{T_1}^\circ)/T$  ( $T_1$  — температура, принимаемая в качестве базисной). Еще более удобна функция  $(H_T^\circ - H_{T_1}^\circ)/RT$ , так как она не зависит ни от количества вещества, ни от единиц измерения. Очевидно, что

$$\Delta \left( \frac{H_T^\circ - H_{T_1}^\circ}{T} \right) = \sum \left( \frac{H_T^\circ - H_{T_1}^\circ}{T} \right)_{\text{прод}} - \sum \left( \frac{H_T^\circ - H_{T_1}^\circ}{T} \right)_{\text{исх}} \quad (\text{III, 32})$$

В качестве базисной температуры обычно принимают 0 К (реже 298,15 К); переход от одной базисной температуры к другой описывается уравнением

$$(H_T^\circ - H_0^\circ)/T = (H_T^\circ - H_{298}^\circ)/T + (H_{298}^\circ - H_0^\circ)/T$$

О расчете  $\Delta H_T^\circ$  см., также с. 447 и 517 сл.

**Пример 7.** Найти уравнение  $\Delta H^\circ = \varphi(T)$  и вычислить  $\Delta H_{1000}^\circ$  для реакции  $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$ , если  $\Delta H_{298}^\circ = 17880$  (см. табл. 1, с. 45) и

$$(C_p)_C = 2,673 + 2,617 \cdot 10^{-3}T - 1,169 \cdot 10^5/T^2$$

$$(C_p)_{\text{H}_2} = 6,62 + 0,81 \cdot 10^{-3}T$$

$$(C_p)_{\text{CH}_4} = 5,34 + 11,5 \cdot 10^{-3}T$$

**Решение.** На основании указанных данных находим  $\Delta a = a_C + 2a_{\text{H}_2} - a_{\text{CH}_4} = -10,573$ ,  $\Delta b = -7,263 \cdot 10^{-3}$ ,  $\Delta c' = -1,169 \cdot 10^5$ . Тогда в соответствии с (III, 25)

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

Пользуясь значением  $\Delta H_{298}^{\circ}$ , вычисляем по найденному уравнению  $\Delta H_0^{\circ} = -14658$ . Окончательно получаем

$$\Delta H^{\circ} = 14658 + 10,573T - 3,632 \cdot 10^{-3}T^2 + 1,169 \cdot 10^5T^{-1} \quad \text{и} \quad \Delta H_{1000}^{\circ} = 21716$$

[отклонение от значения  $\Delta H_{1000}^{\circ}$  на рис. 16 составляет 1,5%, т. е. лежит в пределах погрешности уравнений  $C_P = \varphi(T)$ ].

**Пример 8.** 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  $C + 1/2O_2 = CO$  не зависит от температуры.

*Решение.* По уравнениям  $C_P = \varphi(T)$  определяем

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

В соответствии с (III, 22), условием  $\Delta H^{\circ} \neq \varphi(T)$  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  $\Delta H^{\circ}$  проходит через минимум. Несовпадение результатов расчета с точной величиной (см. рис. 15 и 16) объясняется погрешностью уравнений  $C_P = \varphi(T)$ , положенных в основу расчета. Минимум на кривой  $\Delta H^{\circ} = \varphi(T)$  рис. 16 в действительности отвечает максимальному значению  $\Delta H^{\circ}$ , так как в рассматриваемом процессе  $\Delta H^{\circ} < 0$  (см. также решение примера 6).

**Пример 9.** Пользуясь данными, представленными на рис. 16, найти в интервале  $t = 400 \div 1400$  (шаг  $200^{\circ}$ )  $\Delta H$  для реакции  $C + CO_2 = 2CO$ .

*Решение.* Удваивая приведенные при соответствующих температурах на рис. 16 величины  $\Delta H^{\circ}$  для реакции  $C + 1/2O_2 = CO$  и вычитая из них значения  $\Delta H^{\circ}$  для реакции  $C + O_2 = CO_2$ , получаем в соответствии с законом Гесса для реакции  $C + CO_2 = 2CO$  следующие результаты:

$T$ . . . . .	400	600	800	1 000	1 200	1 400
$\Delta H^{\circ}$ . . . . .	41 430	41 460	41 180	40 780	40 300	39 750

Расчет для более высоких  $T$  [по уравнению  $\Delta H^{\circ} = \varphi(T)$ ] не может дать надежных результатов, так как уравнение  $C_P = \varphi(T)$  для графита достаточно точно (ошибка  $\sim 2\%$ ) только для  $T = 1373$  (см. табл. 5, с. 61).

### Приближенные решения

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

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta aT + 1/2 \Delta bT^2 \quad \text{(III, 33)}$$

предполагающему для всех реагентов линейную зависимость  $C_P$  от  $T$ , может привести к значительной погрешности расчета. Поэтому при переходе к приближенному уравнению лучше исходить для низких температур из (III, 19), для высоких — из (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

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta aT \quad (\text{III}, 34)$$

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

3. Если значение  $\Delta H_{298}$  очень велико (порядка десятков и сотен тысяч калорий), то в ряде случаев можно принять  $\Delta C_p \approx 0$ , т. е. считать  $\Delta H \approx \Delta H_{298} = \text{const}$ , так как часто изменение  $\Delta H$  с  $T$  не превышает погрешности, приносимой уравнениями  $C_p = \varphi(T)$  (см. табл. 5 и рис. 16) и величиной  $\Delta H_{298}$ . Ошибки, связанные с допущением  $\Delta H = \text{const}$ , могут оказаться гораздо меньше неточности экстраполяции на очень высокие температуры полного уравнения  $\Delta H = \varphi(T)$ , полученного на основании низкотемпературных значений теплоемкостей.

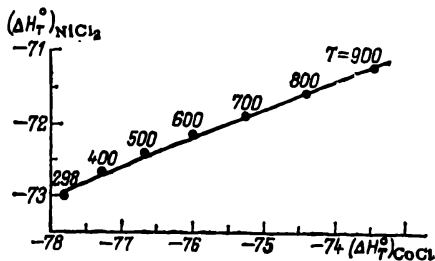


Рис. 18. Взаимосвязь между теплотами образования хлорида кобальта и никеля.

Поэтому теплоту сгорания органических веществ (особенно многоатомных) можно считать фактически не изменяющейся с изменением температуры.

Допущение  $\Delta H = \text{const}$  дает сравнительно небольшую ошибку, особенно для реакций между твердыми телами, так как во многих случаях теплоемкость соединения близка к сумме атомных теплоемкостей. Вообще говоря, предположение, что  $\Delta C_p \approx 0$  ( $\Delta H \approx \text{const}$ ) для образования сравнительно несложных молекул, приводит к небольшой погрешности. Так, для 14 газов ( $\text{COCl}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{-C}_2\text{N}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{O}_3$ ) среднее расхождение между значениями  $\Delta H_{298}$  и  $\Delta H_{1000}$  составляет всего 0,35 ккал/моль (см. также решение примера 9).

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 (III, 23) к уравнению

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + (\Delta C_p)_{T_1 + T_2} (T_2 - T_1) \quad (\text{III}, 35)$$

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

5. Для оценки зависимости  $\Delta H = \varphi(T)$  можно воспользоваться и сравнительными методами расчета, в частности приближенным соотношением

$$\Delta H_N \approx A \Delta H_M + B \quad (\text{III, 36})$$

в котором при одинаковых температурах сопоставляются теплоты сходных реакций (например, теплоты образования родственных веществ; рис. 18). Аналогичную зависимость

$$(\Delta C_p)_N \approx A (\Delta C_p)_M + B \quad (\text{III, 37})$$

можно применить для оценки значений  $\Delta C_p$ , необходимых для вычисления температурной зависимости  $\Delta H$  (рис. 19).

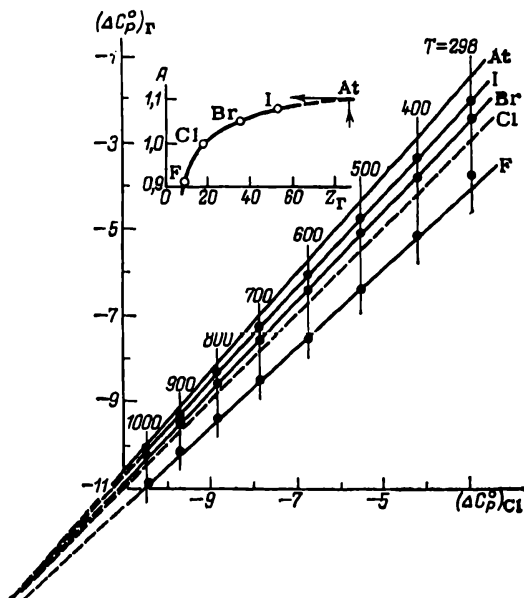


Рис. 19. Взаимосвязь между изменением теплоемкости в реакциях  $C_2H_6(g) + \frac{1}{2} \Gamma_2(g) = C_2H_5\Gamma(g)$ . В левом верхнем углу представлена зависимость  $A$  уравнения (III, 37) от порядкового номера  $Z_\Gamma$  галогена.

**Пример 10.** Вычислить по (III, 35)  $\Delta H_{1000}^\circ$  для крекинга метана и сравнить полученный результат с результатом решения примера 7. 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 (III, 8а) выражения для средней теплоемкости

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

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

откуда  $(\Delta C_p)_{T_1+T_2} = 5,47$  и по (III, 35)  $\Delta H_{1000}^\circ - 17\,880 = 5,47(1000 - 298,2)$ , т. е.  $\Delta H_{1000}^\circ = 21\,719$ , что совпадает с результатом точного решения.

Если принять значение  $\Delta C_p = (\Delta C_p)_{298}$ , то по (III, 34) в соответствии с данными Приложения 1 получим  $\Delta H_{1000}^\circ - 17\,880 = 7,31(1000 - 298,2)$ , откуда  $\Delta H_{1000}^\circ = 23\,010$ , что отличается от точного значения на 7,4%. Такая большая погрешность обусловлена значительностью температурного интервала.

### 3. Тепловой баланс

Мы рассмотрели простейший случай расчета  $\Delta H$ . На практике часто составление теплового баланса процесса осложнено неадиабатностью процесса, различием температур реагентов, нестехиометричностью, присутствием инертных газов и неполнотой протекания процесса\*. В связи с этим рассмотрим два примера.

Допустим, что  $T_{\text{исх}} \neq T_{\text{прод}}$  (рис. 20). Тогда процесс можно представить происходящим в несколько стадий: реакция осуществляется при  $T_{\text{исх}}$ , а затем продукты нагреваются до  $T_{\text{прод}}$  (рис. 20, а) или вначале нагревают исходные вещества, после чего проводят процесс (рис. 20, б). Возможен и такой вариант — охлаждают (нагревают) исходные вещества до некоторой температуры  $T_0$ , проводят при ней реакцию, после чего продукты реакции нагревают (охлаждают) до  $T_{\text{прод}}$  (рис. 20, в). Хотя последний путь сложнее предыдущих, однако он предпочтительнее, если в качестве  $T_0$  выбрать 298,15 К. Вычисления упрощаются, если известны средние теплоемкости всех реагентов в рассматриваемом интервале температур. Очевидно, что для схемы в

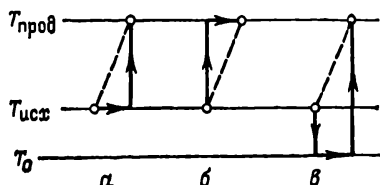


Рис. 20. Схема возможных путей протекания реального процесса. К составлению теплового баланса.

$$\sum_{\text{исх}} n_i \left( \int_{T_{\text{исх}}}^{T_0} C_{p_i} dT + \Delta H_{\text{пр}} \right)_i + \lambda n_{\text{осн}} \Delta H_{T_0} + \sum_{\text{прод}} m_i \left( \int_{T_0}^{T_{\text{прод}}} C_{p_i} dT + \Delta H_{\text{пр}} \right)_i = Q \quad (\text{III, 38})$$

Здесь первое слагаемое представляет изменение энтальпии при переходе всех исходных веществ (включая и инертные газы, если они присутствуют в исходной смеси) от температуры  $T_{\text{исх}}$  входящих в реакционную зону до температуры  $T_0$  начала отсчета энталь-

\* Кроме того, при высоких температурах часто следует учитывать и возможную диссоциацию некоторых веществ; однако для этого нужно учесть влияние температур на химическое равновесие, что изложено в гл. XIII и XIV.

нии; второе слагаемое равно тепловому эффекту реакции при  $T_0$  в расчете на 1 моль вещества (на которое ведется вычисление) и с учетом степени превращения  $\lambda$ ; третье слагаемое — это изменение энтальпии при нагревании всех веществ, покидающих зону реакции (продукты реакции, инертные вещества и непрореагировавшие исходные вещества). Если в процессе изменения температуры не происходит фазовых превращений, то все  $\Delta H_{пр}$  будут равны нулю. Если же фазовые превращения имеют место, то для упрощения расчета их можно отнести к  $T_0$ .

Уравнение (III, 38) можно использовать для расчета температуры, достигаемой при полном адиабатном сгорании вещества (*теоретическая температура горения*); в этом случае  $Q = 0$ . Для взрывных реакций в (III, 38) войдут соответственно  $C_V$  и  $\Delta U$ . При  $T_1 = T_2 = T_0 = T$ ,  $\lambda = 1$  и  $Q = n_{осн} \Delta H_T$  уравнение (III, 38) совпадает с (III, 23).

**Пример 11.** При производстве окиси этилена по реакции  $C_2H_4 + 1/2 O_2 = C_2H_4O(g)$   $t = 280$  и  $P = 1$ . Этилен и кислород входят в реактор при  $80^\circ C$ , причем кислород берут в 10%-ном избытке. Степень превращения  $C_2H_4$  равна 80%. Сколько потребуется теплоты для поддержания изотермического процесса, если в час в реактор поступает 140 кг  $C_2H_4$ ?

Необходимые для расчета величины сведены в таблицу:

Вещество	$(\Delta H_{298}^\circ)_{обр}$ ккал/моль	$(\bar{C}_P)_{исх}$	$(\bar{C}_P)_{прод}$	$n_{исх}$	$n_{прод}$
$C_2H_4$	12540	11,2	14,0	1,0	$1,0 - 0,8 = 0,2$
$O_2$	0	7,05	7,35	0,55	$0,55 - 0,4 = 0,15$
$C_2H_4O$	-12580	12,3	15,5	0	$0 + 0,8 = 0,8$

**Решение.** По закону Гесса  $\Delta H_{298} = -12,58 - 12,54 = -25,12$  ккал/моль  $C_2H_4$ , т. е. на 1 моль подаваемого в реактор этилена будет выделяться  $0,8 \cdot 25,12 = 20,10$  ккал.

Энтальпия исходных веществ равна

$$(n_{исх})_{C_2H_4} \int_{298}^{353} (C_P)_{C_2H_4} dT + (n_{исх})_{O_2} \int_{298}^{353} (C_P)_{O_2} dT =$$

$$= 1 \cdot 11,2 (353 - 298) + 0,55 \cdot 7,05 (353 - 298) = 829 \text{ ккал}$$

Энтальпия продуктов составляет

$$n_{C_2H_4O} \int_{298}^{553} (C_P)_{C_2H_4O} dT + (n_{C_2H_4})_{прод} \int_{298}^{553} (C_P)_{C_2H_4} dT + (n_{O_2})_{прод} \int_{298}^{553} (C_P)_{O_2} dT =$$

$$= 0,8 \cdot 15,5 (553 - 298) + 0,2 \cdot 14,0 (553 - 298) + 0,15 \cdot 7,35 (553 - 298) = 41,59 \text{ ккал}$$

Следовательно, в соответствии с (III, 38)  $0,829 + Q = -20,10 + 41,59$ , откуда на 1 моль поступающего этилена следует добавить  $Q = 16,77$  ккал, т. е. за час должно отводиться  $16,77 \cdot 140 \cdot 1000 : 28 = 83\,850$  ккал.

## ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

## § 1. СОДЕРЖАНИЕ ВТОРОГО НАЧАЛА

Все протекающие в природе процессы следуют первому началу термодинамики, но не всякий процесс, не противоречащий первому началу, осуществим на практике. Из первого начала вытекает лишь, что энергия изолированной системы постоянна; определить же направление процессов, происходящих в системе, нельзя. Исходя из первого начала, невозможно, например, решить, происходит ли переход энергии 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. Оно дает возможность разделить все допускаемые первым началом процессы на самопроизвольно и несамопроизвольно протекающие в данных условиях. При формулировке второго начала часто исходят из невозможности некоторого процесса.

Положим в основу дальнейших рассуждений *постулат Клаузиуса* (1850 г.): *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 рассуждения не следует рассматривать как нарочитое ограничение общности второго начала; утверждая невозможность избранного процесса, легко прийти к любой другой формулировке (все они выделены в тексте курсивом).

## 1. 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 определенными условиями. Поэтому для превращения теп-

---

\* 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. Полн. собр. соч. Т. 2, М., Изд-во АН СССР, 1951. См. с. 37.

лоты в работу существует предел даже в оптимальном случае, т. е. при протекании обратимого процесса. Величина этого предела устанавливается обратимым циклом Карно (1824 г.). Этот цикл состоит из четырех последовательных обратимых процессов (рис. 21): изотермического расширения  $AB$ , при котором рабочее тело отбирает

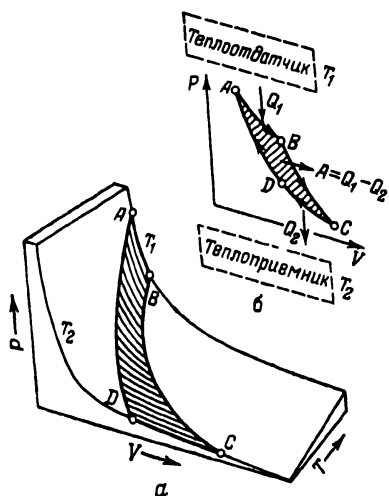


Рис. 21. Цикл Карно (а) и термодинамическая схема тепловой машины (б).

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 энергии 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. 21 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  $Q_1 = Q_2 + A$ \*

### Теорема Карно — Клаузиуса

Карно установил, что коэффициент полезного действия машины (к. п. д.) 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 бы получить разные к. п. д. ( $\eta_1$  и  $\eta_2$ ). 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 энергия переходит от холодного тела к горячему без какой-либо компенсации, т. е. совер-

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



шается процесс, противоречащий постулату Клаузиуса. В справедливости этого легко убедиться, например, из следующего баланса циклов Карно:

	$Q_1$	$Q_2$	$A$	$\eta$
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 первый цикл провести в обратном направлении, а второй — в прямом).

Таким образом, в соответствии с доказанной теоремой

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

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

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

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 (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 (см. рис. 21)

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

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

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

$$V_A/V_D = V_B/V_C \quad \text{или} \quad V_C/V_D = V_B/V_A$$

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

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

Из (IV, 2) следует, что чем больше перепад температур, тем полнее используется теплота теплоисточника. Причина сравнительно низкого к. п. д. паровой машины заключается в слишком незначительном интервале между температурами кипения и конденсации воды. Даже в современной паровой машине, работающей на сильно перегретом паре ( $t_1 \approx 550^\circ\text{C}$ ) и снабженной специальным конденсатором ( $t_2 \approx 10^\circ\text{C}$ ),  $\eta$  в соответствии с уравнением (IV, 2) равен 0,65, а практически значительно меньше.

Применяя некоторые другие вещества (например, ртуть), можно добиться повышения к. п. д., однако на практике используют почти исключительно водяной пар из-за ряда его преимуществ: доступности, большой теплоты парообразования, малого удельного веса, относительной инертности и др. В двигателях внутреннего сгорания, где вспышка и выделение теплоты происходят при очень высокой температуре, к. п. д. значительно больше.

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. рис. 22). 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).*

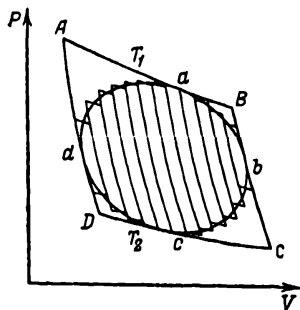


Рис. 22. К доказательству теоремы Карно.

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 предел превращения теплоты в работу.

Таким образом, цикл Карно занимает особое место среди всех прочих циклов и может быть назван *основным термодинамическим циклом.*

## 2. Термодинамическая шкала температур

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

Термодинамическая шкала температур определяется уравнением (IV, 2), по которому отношение любых двух температур равно отношению значений теплот, 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 теплом, 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  $T_2 = 0$ .

## 3. 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 теплоотдатчика.

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 совершению работы за счет охлаждения теплового источника; *короче говоря, нельзя осуществить вечный двигатель второго рода.*

Из этой формулировки логически вытекает следующая: невозможно превратить теплоту какого-либо тела в работу, не производя никакого другого изменения, кроме охлаждения этого тела; *невозможно при помощи кругового изотермического процесса произвести работу.*

Неосуществимость вечного двигателя первого рода можно было бы 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 инверсия формулировки исключена: построить машину, все действие которой сводилось бы к затрате работы и нагреванию теплового источника, возможно. Это различие непосредственно вытекает из природы теплоты: хаотическое тепловое движение частиц более вероятно, чем их направленное движение. «Появление» теплоты всегда знаменует превращением энергии в малоэффективную форму: вероятность того, что хаотическое движение 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 энергии теплоотдатчика 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  $\sim 1000$  лет температура воды понизилась бы примерно на  $0,01^\circ$ \*

**Пример 1.** Показать, исходя из невозможности полного (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 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;
- 2) при переходе вдоль адиабаты температура всегда изменяется в одном направлении.

---

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

**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, исходя из предыдущего, 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) интервал температур, в котором работает паровая машина, равен  $180 - 40^\circ\text{C}$  и  $\eta = 0,66\eta_{\text{теор}}$ ;

2) температура воздуха в помещении равна  $20^\circ\text{C}$ , а температура наружного воздуха  $10^\circ\text{C}$ ;

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

**Решение.** Паровая машина, приводящая в действие холодильную машину, работает с к. п. д.

$$\eta_{\text{теор}} = \frac{180 - 40}{180 + 273,2} = 0,309$$

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  $(10 + 273,2)/(20 - 10) = 28,3$ . 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  $28,3 \cdot 0,204 Q = 5,77Q$  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. профессором сельскохозяйственной академии им. К. А. Тимирязева В. А. Михельсоном и доведенного им до технического проекта.

**Пример 4.** На рис. 23 изображена теоретическая изотерма  $AaBcbD$  реального газа. Каким образом можно, не прибегая к эксперименту, определить положение прямой  $ab$ , отвечающей давлению насыщенного пара при данной температуре?

**Решение.** При круговом процессе по контуру  $abcBa$  (обратимый изотермический цикл)  $\oint P dV = 0$ ; следовательно, изобара должна быть проведена так, чтобы заштрихованные на рис. 23 площади были равны.

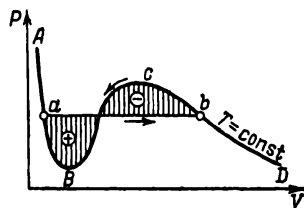


Рис. 23. Изотерма реального газа (заштрихованные площади равны).

К примеру 4.

## § 2. ЭНТРОПИЯ

Первое начало определяется постоянством функции  $U$  в изолированной системе. Поставим задачу найти функцию, выражающую содержание второго начала, а именно, одностороннюю

направленность протекающих в изолированной 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 не  $r$  а  $e$  н  $s$  т  $v$  о  $m$ .

## 1. Изменение энтропии в обратимых процессах

Считая по-прежнему теплоту, полученную от теплоотдатчика, положительной, а отданную теплоприемнику отрицательной, можно записать (IV, 2) в виде

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

Если разбить  $Q_1$  и  $Q_2$  на бесконечно малые величины, то (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 заменить бесконечно большим числом бесконечно малых циклов Карно (см. рис. 22), то (IV, 4) справедливо для любого обратимого цикла. Различие заключается лишь в том, что в силу неизотермичности процессов теплообмена для осуществления произвольного обратимого цикла понадобятся бесконечно большое число теплоотдатчиков (на пути  $dab$ ) и теплоприемников (на пути  $bcd$ ).

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

$$\delta Q_1/T_1 + \delta Q_2/T_2 = 0$$

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  $\delta Q/T$  для любого обратимого кругового процесса равна нулю.

Из (IV, 5) в соответствии с (I, 7) следует, что подинтегральная величина является полным дифференциалом, т.е. дифференциалом однозначной функции состояния. Эта новая функция была введена в термодинамику Клаузиусом (1865 г.) и названа энтропией ( $S$  — от греч. τροπή — «превращение»). 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 выражается уравнением

$$dS = \delta Q/T \quad (IV, 6)$$

Это функция состояния системы, определяемая тем, что ее дифференциал при элементарном равновесном процессе равен отношению бесконечно малого количества теплоты, сообщенной системе, к термодинамической температуре системы\*.

Существенно, что в (IV, 5) и (IV, 6) фигурирует абсолютная температура, в то время как в ранее приведенных уравнениях  $T$  можно заменить на  $t$ . Другими словами, энтропия связана с абсолютной, а не с эмпирической температурой.  $1/T$  является интегрирующим множителем, а абсолютная температура — интегрирующим делителем для  $\delta Q$ .

Доказательство существования единственного интегрирующего множителя, общего для всех тел, было дано Н. Н. Шиллером (1896 г.); его идеи получили развитие в работе Каратеодори (1909 г.). Другой способ обоснования энтропии и абсолютной температуры был разработан в исследованиях К. А. Путилова (1937 г.) (см. [А-34]).

Для конечного изменения системы\*\*

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

Для изотермического процесса (IV, 7) переходит в выражение

$$\Delta S = Q/T \quad (IV, 8)$$

а для адиабатного — в выражения

$$\Delta S = 0, \quad dS = 0 \quad (IV, 9)$$

\* 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.

\*\* Если зависимость работы от характера протекающего процесса можно было бы подтвердить, например рис. 3 (см. с. 25), 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 (IV, 6), величина

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

будет пропорциональна площади под кривой процесса (в координатах  $T - S$ ).

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

## 2. Изменение энтропии в необратимых процессах

Запишем (II, 3) для обратимого и для необратимого процессов при совпадающих исходном и конечном состояниях. Поскольку изменение энергии в обоих случаях одинаково, а работа в необратимом процессе меньше, чем в обратимом (см. с. 19—21), поглощенная системой теплота в необратимом процессе будет меньше, чем в обратимом (выделенная теплота, наоборот, будет больше). Но так как изменение энтропии системы в обоих процессах одно и то же, то уравнения (IV, 5—9) переходят соответственно в

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

$$dS > \delta Q/T \quad (IV, 11)$$

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

$$\Delta S > Q/T \quad (IV, 13)$$

$$\Delta S > 0, \quad dS > 0 \quad (IV, 14)$$

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

Точно так же равенство (IV, 2) в силу условия  $A_{\text{необр}} < A_{\text{обр}}$  для необратимых круговых процессов переходит в неравенство

$$(Q_1 - Q_2)/Q_1 < (T_1 - T_2)/T_1$$

В последнем, в отличие от равенства (IV, 2),  $T_1$  и  $T_2$  не равны температурам рабочего тела на соответствующих участках теплообмена.

## 3. 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

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

т. е. если система изолирована, при протекании в такой системе обратимых процессов энтропия ее не изменяется; при необ-



*ратимых процессах она растет.* Когда необратимый процесс приводит изолированную систему в состояние равновесия, ее энтропия достигает максимума. Следовательно, энтропия является критерием направленности процесса ( $\Delta S > 0$ ) и тем самым критерием равновесия ( $\Delta S = 0$ ).

Деление всех процессов на самопроизвольно и несамопроизвольно протекающие в данных условиях, таким образом, нашло свое количественное выражение. Поскольку критерием неосуществимости процессов служит неравенство  $\Delta S < 0$ , *не может иметь место процесс, протекание которого в изолированной системе связано с уменьшением энтропии.*

Следует еще раз подчеркнуть, что условие  $\Delta S \geq 0$ , охватывающее все возможные случаи, относится только к изолированной системе в целом. В отдельных ее частях могут протекать процессы, для которых  $\Delta S < 0$ . Иначе говоря, в неизолированной системе процессы (как необратимые, так и обратимые) могут протекать и с уменьшением энтропии.

В связи с этим следует различать расчеты для определения значения  $\Delta S$  в каком-либо процессе и расчеты для определения существования процесса. В первом случае речь идет о нахождении  $\Delta S$  только части системы, а во втором — всегда о  $\Delta S$  в изолированной системе (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 теплодатчика, 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. В то же время 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  $\Delta S$ , то утверждение, что энтропия является мерой необратимости процесса, станет очевидным.

В случае обратимого процесса в уравнениях, связывающих  $S$ ,  $Q$  и  $T$ , будет стоять  $T_{\text{макс}}$ , так как при прочих равных условиях полезное действие тем больше, чем выше температура источника теплоты. Это можно заметить, переписав (IV, 2) в виде  $\eta = 1 - T_2/T_1$ . В случае необратимого процесса темпера-

тура 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  $\Delta S$ . 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 (IV, 13), фигурируют знаки неравенства и, следовательно, зная характеристики необратимого процесса, невозможно вычислить  $\Delta S$ . Однако это затруднение легко обойти: чтобы решить задачу расчета  $\Delta S$ , 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  $\Delta S$ , так как для обратимых процессов в расчетных уравнениях фигурируют знаки равенства; в то же время величина  $\Delta S$ , 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 после этого 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 (II, 5) можно подставить его значение из уравнения состояния  $\varphi(P, V, T) = 0$ . Поэтому для обратимого процесса (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  $\delta Q$ , не представляется возможным ( $\delta Q$  не является полным дифференциалом). Конечно, если, например, рассматривать изотермический процесс, то интегрирование станет возможным; в подинтегральном выра-

жении останется одна переменная. Но это не является общим решением, ибо накладывается ограничение.

Следовательно, чтобы превратить уравнение первого начала термодинамики для обратимого процесса в интегрируемое выражение, необходимо 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)

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

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

$$\delta Q/T = C_V d \ln T + R d \ln V$$

удовлетворяют условию (I, 5), так как

$$\partial C_V/\partial \ln V = \partial R/\partial \ln T = 0$$

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 (IV, 6) на любое вещество, можно обратиться к теоремам Карно — Клаузиуса и Карно, т. е. повторить ранее приведенный ход рассуждений либо, что проще, воспользоваться следующим рассуждением.

Если изолированная система, в которой протекает элементарный обратимый процесс, состоит из идеального газа и любого другого вещества, то  $\delta Q = \delta Q_{\text{ид. газ}} + \delta Q_{\text{вещ}} = 0$ . Так как  $dS_{\text{ид. газ}} = \delta Q_{\text{ид. газ}}/T$ , то  $TdS_{\text{ид. газ}} + \delta Q_{\text{вещ}} = 0$  и  $dS_{\text{ид. газ}} = -\delta Q_{\text{вещ}}/T$ .

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

$$dS_{\text{вещ}} = \delta Q_{\text{вещ}}/T$$

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.

Если изложенный метод введения функции  $S$  обладает преимуществом простоты и наглядности, то метод, изложенный на с. 78—

81, 83—85, позволяет ввести функцию  $S$ , не прибегая в рассуждениях к свойствам конкретного вещества. Это оправдывает применение выводимых ниже общих уравнений для отыскания свойств идеального газа (см. с. 127 сл.).

**Пример 5.** Можно ли поставить знак равенства между адиабатным и изотропным 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» соответствующих неравенств, например неравенства (IV, 13)?

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

**Пример 7.** Имеется два куска металла. Показать, что при их соприкосновении процесс выравнивания их температур необратим.

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

$$dS = -\delta Q/T_A + \delta Q/T_B$$

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.

#### 4. 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 (II, 5) и (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 (II, 5) и (II, 12), справедливы для любого вещества, но, в отличие от последних, только для обратимых процессов.

Записав уравнение (I, 8) применительно к функциональной зависимости  $\varphi(T, V, S) = 0$ , получим

$$(\partial T/\partial V)_S (\partial V/\partial S)_T (\partial S/\partial T)_V = -1$$

Комбинируя последнее с уравнением

$$(\partial T/\partial V)_S = -(\partial P/\partial S)_V$$

получаемся из (IV, 16) на основании соотношения (I, 5), после преобразования находим

$$(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V \quad (IV, 18)$$

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

$$(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P \quad (IV, 19)$$

Наконец, из уравнений (III, 9), (III, 10) и (IV, 6) находим зависимости энтропии от температуры

$$(\partial S/\partial T)_V = C_V/T \quad (IV, 20)$$

и

$$(\partial S/\partial T)_P = C_P/T \quad (IV, 21)$$

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

$$T dS = CdT \quad (IV, 22)$$

Пользуясь найденными зависимостями, можно вывести ряд общих уравнений, связывающих различные термодинамические параметры.

В заключение приведем еще два уравнения:

$$(\partial H/\partial P)_T = -T(\partial V/\partial T)_P + V \quad (IV, 23)$$

$$(\partial C_P/\partial P)_T = -T(\partial^2 V/\partial T^2)_P \quad (IV, 24)$$

Первое из них получается дифференцированием уравнения (IV, 17) с последующим использованием (IV, 19), а второе — дифференцированием (IV, 21) с последующим использованием того же уравнения.

**Пример 8.** Найти  $\Delta S$  для процесса кристаллизации бензола при 1)  $t = 5$  и 2)  $t = -5$ , если  $(\Delta H_{пл})_{278} = 2370$ ,  $(C_P)_{C_6H_6}^ж = 30,3$  и  $(C_P)_{C_6H_6}^к = 29,3$ .

*Решение.* 1. Так как процесс обратим, применяя уравнение (IV, 8), найдем

$$\Delta S_{C_6H_6} = (S_{C_6H_6}^к)_{278} - (S_{C_6H_6}^ж)_{278} = -\Delta H_{пл}/T_{пл} = -2370 : 278,2 = -8,52$$

т. е. энтропия кристаллического бензола меньше энтропии жидкого бензола на 8,52 э. е. \*. Указывать на невозможность данного процесса на том основании,

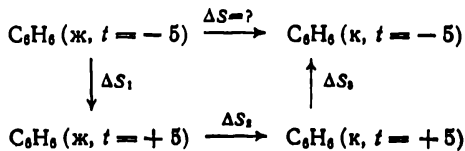
\* Энтропийных единиц, т. е. кал/(моль·К).

что здесь  $\Delta S < 0$ , неправильно, поскольку система не является изолированной.

Если же изолировать систему, включив в нее тепловой источник, тогда  $\Delta S = \Delta S_{C_6H_6} + \Delta S_{\text{тепл. ист}} = -8,52 + (2370 : 278,2) = 0$ , чего и следовало ожидать, так как процесс обратим.

2. Ввиду того что между переохлажденным жидким бензолом и кристаллическим бензолом термодинамического равновесия нет, второй процесс необратим, т. е. вести расчет по (IV, 8) здесь нельзя: в данном случае  $\Delta S > (-2360^* : 268,2)$ . Для вычисления  $\Delta S$  следует мысленно провести процесс обратимо, т. е. бесконечно медленно (при  $P = \text{const}$ ) и так, чтобы в каждый момент температура рабочего тела (бензола) совпадала с температурой теплового источника, точнее, отличалась бы от нее на бесконечно малую величину. Сначала произведем обратимое нагревание жидкого бензола от  $-5$  до  $+5$  °С. 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 кристаллизацию бензола (этот процесс при  $t = +5$  обратим) и, наконец, обратимо охладим образовавшийся кристаллический бензол до  $t = -5$ . Очевидно, суммарное изменение энтропии на всех трех стадиях даст искомую величину.

Изложенное выше можно представить в виде схемы:



На основании (IV, 21) и данных, приведенных в условии настоящего примера, имеем:

$$\Delta S_1 = \int_{268,2}^{278,2} 30,3 \frac{dT}{T} = 1,11$$

$\Delta S_2 = -8,52$  (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  $\Delta S = -8,48 + (2360 : 268,2) = 0,31$ , т. е.  $\Delta S > 0$ , чего и следовало ожидать, так как рассматриваемый процесс необратим.

**Пример 9.** Найти изменение энтропии в процессе  $Ag + \frac{1}{2}Cl_2(g) = AgCl$ , если  $P = 1$  и  $t = 25$ .

**Решение.** Из табл. 1 (с. 45) находим  $\Delta H_{298} = -30730$ . Так как рассматриваемый процесс необратим,  $\Delta S > -30730 : 298,2$ . 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  $A'_{\text{макс}} = nE\mathcal{E}$ , а тепловой эффект  $Q$  в соответствии с (IV, 8) будет равен  $T\Delta S$ . Очевидно

$$\Delta U = Q - A_{\text{макс}} = Q - (P\Delta V + A'_{\text{макс}})$$

\* Эту величину легко оценить с помощью уравнения (III, 34).

или

$$Q = \Delta H + A'_{\text{макс}} = \Delta H + nE\mathfrak{F}$$

Подставляя в последнее уравнение значения  $\Delta H_{298}$  (изменение энтальпии не зависит от пути процесса, поэтому оно 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  $Q = 30\,730 + 1 \cdot 1,1362 \cdot 23\,062 = -4526$ .

Следовательно,  $\Delta S = -4526 : 298,2 = -15,18$ .

Изменение энтропии изолированной системы в целом (т. е. реагирующая система плюс термостат) при фактическом процессе будет равно  $\Delta S = -15,18 + + 30\,720 : 298,2 = 87,84$ , что подтверждает необратимость процесса.

*Примечание.* См. также примеры 5 и 7 гл. VI (с. 131, 132).

## § 3. ОБОСНОВАНИЕ ВТОРОГО НАЧАЛА

### 1. 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 ее определением (отношение числа случаев, благоприятствующих данному событию, к общему числу равно возможных случаев) колеблется в пределах от нуля до единицы. термодинамическая вероятность всегда больше единицы и обычно 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.

### 2. Фазовое пространство

Состояние каждой молекулы определяется тремя составляющими положения (три оси пространственных координат  $x, y, z$ ) и тремя составляющими движения (три оси отсчета скорости движения или импульсов, т. е. произведения массы на вектор скорости  $mv_x, mv_y, mv_z$ ). Таким образом, оно 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  $dx \cdot dy \cdot dz \cdot d(mv_x) \cdot d(mv_y) \cdot d(mv_z)$ . 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 наличного 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  $N_1!$ , где  $N_i$  — число молекул в  $i$ -той ячейке. Можно доказать, что термодинамическая вероятность

$$w = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots} \quad (\text{IV, 25})$$

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. 24, на

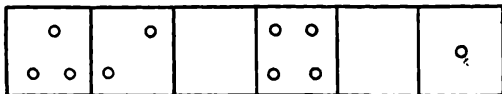


Рис. 24. Схематическое изображение фазового распределения,

к примеру 10.

котором каждый прямоугольник отвечает фазовой ячейке, а каждый кружок — молекуле.

*Решение.* В соответствии с (IV, 25)

$$w = \frac{10!}{3! 2! 4! 1! 1!} = 12\,600$$



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.

### 3. 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; увеличение  $\omega$  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  $\omega$ , 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  $\Delta S$  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  $\omega_{1+2}$  — 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

$$w_{1+2} = w_1 w_2$$

Но так как  $S = \varphi(w)$ , то из сопоставления двух последних уравнений следует, что  $S = \text{const} \ln w$ \*\*. Коэффициент пропорциональности в этом уравнении равен постоянной Больцмана  $k = R/N_A$  [ $N_A$  — число Авогадро (см. гл. VI, пример 6)], поэтому

$$S = k \ln w \quad (IV, 26)$$

Это уравнение Больцмана (1887 г.). К нему мы вернемся в гл. XIII (с. 425)\*\*\*.

Понятие об энтропии, представляющее в плане обычной трактовки второго начала термодинамики большую трудность для изучающего, более ясно при его статистическом толковании; истинный смысл второго начала раскрывается именно в его статических формулировках. Целесообразность применения статистического метода очевидна, так как энтропия связана с теплотой и температурой, которые своему существованию обязаны корпускулярному строению материи. Статистическое обоснование второго начала было дано в работах Больцмана, Н. Н. Пирогова, Смолуховского и др.

Статистическая природа второго начала позволяет заключить, что увеличение энтропии отражает лишь наиболее вероят-

\* 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 ( $1/10 \cdot 1/10$ ), при условии, что извлечение любого шара равновероятно.

\*\* Справедливость этого соотношения может быть подтверждена следующим образом. Так как  $w_{1+2} = w_1 \cdot w_2$ , то

$$\varphi(w_1) + \varphi(w_2) = \varphi(w_1 \cdot w_2)$$

Возьмем частные производные от последнего выражения по  $w_1$  и  $w_2$ ; тогда получим соответственно

$$\varphi'(w_1) = \varphi'(w_1 \cdot w_2) w_2 \quad \text{и} \quad \varphi'(w_2) = \varphi'(w_1 \cdot w_2) w_1$$

Деление первого из этих уравнений на второе дает

$$\frac{\varphi'(w_1)}{\varphi'(w_2)} = \frac{w_2}{w_1} \quad \text{или} \quad \varphi'(w_1) w_1 = \varphi'(w_2) w_2$$

или, наконец, в общем виде

$$w \varphi'(w) = \text{const}$$

Интегрируя последнее уравнение, получаем

$$\varphi(w) = \text{const} \ln w$$

\*\*\* Зная абсолютные значения энтропий (см. гл. XIII), можно оценить и масштаб значений  $w$  для обычных по размерам систем. Так, для водорода в соответствии с уравнением (IV, 26) и табл. 23 (с. 433) получаем

$$\lg w = 31,195 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} / 1,987 \cdot 2,303 \approx 10^{25}, \quad \text{т. е.} \quad w \approx 10^{10^{25}}$$

ные 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 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.

#### 4. Флуктуации

При большом числе частиц всегда происходят отклонения их количества (в единице объема) от средней величины, вызывающие колебания в свойствах системы. Вследствие хаотического движения частиц такая неоднородность числа молекул в равных частях общего объема системы постоянно изменяется. Поэтому все статистические величины, такие, как 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, по подсчетам Смолюховского, если время самопроизвольного уплотнения воздуха на 1% для объема радиусом 1 см равно  $10^{10^{14}}$  с, то для  $r = 10^{-5}$  см оно составляет всего 1 с.

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 изменяется 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.

Однако 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 следовательно 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 не-возмоности 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.

## 5. Несостоятельность „теории тепловой смерти“ вселенной

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.

Применение к вселенной термодинамических понятий, которыми оперируют в принципе возрастания энтропии, неосновательно. Эк-

страполяция второго начала на вселенную основана на ложной гипотезе о конечности вселенной. 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 промежутки 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».\*

Считать, что энтропия вселенной 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», отрицающая 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 ее частях. 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 необходимости «обратных» процессов. К этому же выводу впоследствии пришел и Больцман; предложенная им «флуктуационная гипотеза» явилась упрощенной иллюстрацией положения Энгельса. Современная наука, открывшая внутриядерные превращения,

---

\* В. И. Ленин. Соч. Изд. 5-е. Т. 41. Ст. с. 46.

превращения частиц поля в частицы вещества, энергии излучения в энергию электрических зарядов, образование из рассеянной межзвездной материи звезд и звездных ассоциаций, подтверждает существование во вселенной процессов, приводящих к уменьшению энтропии.

Антинаучность теории теловой смерти вселенной следует и из релятивистской термодинамики (термодинамики, связанной с общей теорией относительности): для достаточно больших систем (не обязательно бесконечно больших!), находящихся в нестационарном гравитационном поле, возрастание энтропии не приводит к наступлению равновесия, поскольку энтропия растет, но не стремится к какому-либо максимуму (см., например, [A24]).

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛЫ И ОБЩИЕ УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ

## § 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

В общем случае уравнение (IV, 16), объединяющее первое и второе начала термодинамики, можно записать в виде

$$T dS = dU + \delta A'_{\text{макс}} \quad \text{или} \quad -(P dV + \delta A'_{\text{макс}}) = dU - T dS \quad (\text{V}, 1)$$

откуда

$$\delta A'_{\text{макс}} = -dU + T dS - P dV \quad (\text{V}, 2)$$

где  $\delta A'_{\text{макс}}$  — максимальная полезная работа\*;  $PdV$  — работа, затраченная на расширение (сжатие) и необходимая для поддержания в данное мгновение в системе давления  $P$ .

Из (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 термодинамических потенциала.

1) При  $V, S = \text{const}$  уравнение (V, 2) примет вид

$$\delta A'_{\text{макс}} = -dU \quad \text{или} \quad -\Delta U = A'_{\text{макс}} \quad (\text{V}, 3)$$

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 (II, 10)

$$\delta A'_{\text{макс}} = -dH \quad \text{и} \quad -\Delta H = A'_{\text{макс}} \quad (\text{V}, 4)$$

т. е. энтальпия является изобарно-изоэнтропийным потенциалом.

По общему признаку (постоянство  $S$ ) функции  $U$  и  $H$  иногда называют изоэнтропийными потенциалами.

\* См. примечание на с. 34.

\*\* Объяснение этого термина см, с. 110.

Из (V, 3) и (V, 4) вовсе не следует, что величины  $\Delta U$  и  $\Delta H$ , 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 *энергией Гельмгольца* или *изохорно-изотермическим* (сокращенно *изохорным*) *потенциалом*. Эта функция была введена Гельмгольцем (1882 г.) и обозначается  $F$ . Из выражения

$$F = U - TS \quad (\text{V, 5})$$

вытекает равенство, поясняющее смысл этой функции: при  $V, T = \text{const}$

$$\delta A'_{\text{макс}} = -dF \quad \text{или} \quad -\Delta F = A'_{\text{макс}} \quad (\text{V, 6})$$

Очевидно, что

$$\begin{aligned} \Delta F_{V, T} &= \Delta U_{V, T} - (T \Delta S)_{V, T} \quad \text{или} \\ -\Delta U_{V, T} &= (A'_{\text{макс}})_{V, T} - (Q_{\text{мин}})_{V, T} \end{aligned} \quad (\text{V, 7})$$

где  $\Delta U_{V, T}$  — тепловой эффект изохорного процесса, т. е. теплота необратимого изохорно-изотермического процесса;  $(T \Delta S)_{V, T} = (Q_{\text{мин}})_{V, T}$  — теплота обратимого изохорно-изотермического процесса.

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 (V, 5) и (V, 1) изменение изохорного потенциала в общем случае выражается уравнением

$$dF = -\delta A'_{\text{макс}} - S dT = -(P dV + \delta A'_{\text{макс}}) - S dT \quad (\text{V, 8})$$

из которого при  $T, V = \text{const}$  вытекает (V, 6).

С помощью уравнения (V, 8) можно найти зависимость энергии Гельмгольца от температуры и объема. Так, при отсутствии механической работы  $\delta A'_{\text{макс}}$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad (\text{V, 9})$$

и

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \quad (\text{V, 10})$$

Комбинируя (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 увидеть, что это уравнение является видоизмененной записью (V, 7).

Если перейти от условия  $V, T = \text{const}$  к условию  $T = \text{const}$ , то из (V, 1) следует, что

$$(A_{\text{макс}})_T = -\Delta(U - TS) \quad \text{или} \\ -\Delta F_T = (A_{\text{макс}})_T \quad (\text{V, 12})$$

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

$$-\Delta F_T = \int_1^2 P dV + nE\mathfrak{F} \quad (\text{V, 13})$$

где  $E$  — э. д. с. обратимого гальванического элемента;  $n$  — валентность;  $\mathfrak{F}$  — число Фарадея.

Из (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»  $TS$ , является изотермически бесполезной.

Записав (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  $dU_{\text{об}} = TdS + SdT$ , а при обратимом изотермическом процессе  $TdS = \delta Q$  и  $SdT = 0$ , т. е.  $\Delta U_{\text{об}} = T \Delta S = -Q_{\text{обр}}$ . Поэтому выражению (V, 13) можно придать следующий вид:

$$-\Delta U_T = (A_{\text{макс}})_T - (Q_{\text{мин}})_T \quad (\text{V, 15})$$

Это уравнение аналогично (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 теплоту, поступившую 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) остается (при одних и тех же начальном и конечном состояниях) неизменной. Поэтому в необратимом изотермическом процессе

$$-\Delta F > A_T$$

\* Этот термин, ранее широко применявшийся, а теперь практически оставленный, не безупречен. Так, из (V, 5) следует, что повышение температуры приводит к уменьшению «свободной энергии», в то время как «работоспособность» системы с повышением температуры должна была бы увеличиваться.

Таким образом, величина  $A$  колеблется в пределах, определяемых неравенством

$$\int_1^2 P dV \leq A \leq -\Delta F_T$$

Для неизотермических процессов величина  $\Delta F$  не является мерой работы.

Для необратимого процесса  $A < A_{\max}$  и  $Q > Q_{\min}$ , поэтому (V, 15) примет вид:

$$-\Delta U = (A_{\min})_T - (Q_{\max})_T \quad (V, 16)$$

Аналогом (V, 11) для изотермического процесса будет уравнение

$$\Delta F_T = \Delta U_T + T(\partial \Delta F / \partial T)_{\Delta V} \quad (V, 17)$$

В этом уравнении поставлен индекс « $\Delta V$ », 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  $\Delta V$  должны быть постоянными). Действительно, например, для идеального газа

$$(\partial \Delta F / \partial T)_{\Delta V} = -R \ln V_2 / V_1$$

4) При  $P, T = \text{const}$  из уравнения (V, 2) находим

$$\delta A'_{\max} = -d(U + PV - TS) \quad (V, 18)$$

Стоящая в скобках величина является свойством системы. Эта функция была введена Гиббсом (1875 г.) и получила название *энергии Гиббса*, обозначается  $G$ . Следовательно

$$G = U - TS + PV = H - TS = F + PV \quad (V, 19)$$

Сопоставление уравнений (V, 19) и (V, 5) позволяет обнаружить аналогию между функциями  $G$  и  $F$  и показать, что часто изменение  $G$  мало отличается от изменения  $F$  (особенно для процессов в конденсированных системах, т. е. с участием только твердых и жидких веществ).

Из (V, 18) и (V, 19) вытекает, что при  $P, T = \text{const}$

$$\delta A'_{\max} = -dG \quad \text{и} \quad -\Delta G = A'_{\max} \quad (V, 20)$$

т. е. функция  $G$  является *изобарно-изотермическим* потенциалом; часто используется и сокращенный термин «изобарный потенциал».

В частности, для реакций в гальваническом элементе

$$-\Delta G = nE\mathcal{E} \quad (V, 21)$$

По общему признаку (постоянство  $T$ ) функции  $F$  и  $G$  можно называть изотермическими потенциалами.

Из (V, 19) следует соотношение, аналогичное (V, 7):

$$\Delta G_{P, T} = \Delta H_{P, T} - (T \Delta S)_{P, T} \quad \text{или} \quad -\Delta H_{P, T} = (A'_{\max})_{P, T} - (Q_{\min})_{P, T} \quad (V, 22)$$

где  $\Delta H_{P, T}$  — тепловой эффект необратимого изобарно-изотермического процесса;  $(T \Delta S)_{P, T} = (Q_{\min})_{P, T}$  — 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 (V, 1) и (V, 19) изменение энергии Гиббса в общем случае выражается уравнением

$$dG = -S dT + V dP - \delta A'_{\text{макс}} \quad (\text{V, 23})$$

из которого при  $P, T = \text{const}$  вытекает (V, 20). С помощью (V, 23) можно найти зависимость энергии Гиббса от температуры и давления. Так, при отсутствии немеханической работы  $\delta A'_{\text{макс}}$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (\text{V, 24})$$

и

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (\text{V, 25})$$

Сочетая уравнения (V, 19) и (V, 24) и записав полученное соотношение для двух состояний системы, после почленного вычитания найдем, что

$$\Delta G_{P, T} = \Delta H_{P, T} + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \quad (\text{V, 26})$$

Легко увидеть, что это уравнение является видоизмененной записью (V, 22).

Уравнения, связывающие функции  $F$  и  $G$  с их температурными производными, называются *уравнениями Гиббса — Гельмгольца*. Более важными являются уравнения (V, 11) и (V, 26), связывающие величины  $\Delta F$  и  $\Delta G$  с их температурными производными; они обычно носят то же название, хотя представляют лишь частный случай уравнения Гиббса — Гельмгольца.

### 1. Изменение термодинамического потенциала как критерий равновесия и самопроизвольности процессов

Так как изменения  $U, H, F$  и  $G$  не зависят от пути процесса, а работа при необратимом процессе будет меньше, чем при 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  $\Pi$  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  $A' \neq 0$ . Так, химическое взаимодействие протекает до тех пор, пока производится полезная работа (например, при переходе химической 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 неравенство (V, 30), то критерием равновесия в системе служит равенство

$$d\Pi_{A, B} = 0 \quad \text{или} \quad \Delta\Pi_{A, B} = 0 \quad (\text{V, 31})$$

Таким образом, 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 направленности процесса, введенным в науку; к представлению об величинах  $F$  и  $G$  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  $G$  падают.

Таким образом, с позиции взаимозаменяемости все критерии равновесия равноценны. Однако это справедливо с теоретической точки зрения; с практической — дело обстоит несколько иначе.

Расчет процесса с помощью функции  $S$  зачастую громоздок, так как требует изоляции системы, т. е. знания изменения энтропии всех тел, участвующих в процессе (напомним, что теорема о неизменности энтропии в обратимом процессе и о ее возрастании в необратимом процессе относится к изолированным системам, а протекание химических реакций всегда связано с тепловым эффектом). Это не только значительно усложняет вычисления, но часто

делает их практически невозможными из-за необходимости учесть изменение энтропии теплового источника (тепловых источников). Поэтому энтропию как критерий равновесия в расчетах химических процессов обычно не применяют, предпочитая пользоваться термодинамическими потенциалами.

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 здесь 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 (как правило,  $P = 1$ ). Изоляция же системы в случае применения функции  $G$  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 энергии Гиббса будет одним и тем же. 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  $G$ .

## 2. Различные термодинамические соотношения

Количество зависимостей, связывающих различные величины и параметры, очень велико. Мы рассмотрели только некоторые из них ( $P, V, T, U, H, S, F, G$  и др.).

Для того чтобы найти другие зависимости, можно пойти различными путями, в частности воспользоваться таблицей первых производных (табл. 6), составленной Н. П. Суворовым (1951 г.). Нужно иметь в виду, что следующие обозначения являются общепринятыми.

Таблица 6. Соотношения между

	$P = \text{const}$	$T = \text{const}$	$V = \text{const}$	$S = \text{const}$
$(\partial P)$	—	—1	$-\alpha V$	$-C_p/T$
$(\partial T)$	1	—	$-\beta V$	$-\alpha V$
$(\partial V)$	$\alpha V$	$\beta V$	—	$C_v \beta V/T$
$(\partial S)$	$C_p/T$	$\alpha V$	$-C_v \beta V/T$	—
$(\partial Q)$	$C_p$	$\alpha T V$	$-C_v \beta V$	0
$(\partial A)$	$\alpha P V$	$\beta P V$	0	$C_v \beta P V/T$
$(\partial U)$	$C_p - \alpha P V$	$(\alpha T - \beta P) V$	$-C_v \beta V$	$-C_v \beta P V/T$
$(\partial H)$	$C_p$	$(\alpha T - 1) V$	$-(C_v \beta + \alpha V) V$	$-C_p V/T$
$(\partial F)$	$-(S + \alpha P V)$	$-\beta P V$	$\beta S V$	$(\alpha T S - C_v \beta P) V/T$
$(\partial G)$	$-S$	$-V$	$(\beta S - \alpha V) V$	$(\alpha T S - C_p) V/T$

некоторыми величинами

$U = \text{const}$	$H = \text{const}$	$F = \text{const}$	$G = \text{const}$
$\alpha PV - C_p$	$-C_p$	$S + \alpha PV$	$S$
$(\beta P - \alpha T) V$	$(1 - \alpha T) V$	$\beta PV$	$V$
$C_v \beta V$	$(C_v \beta + \alpha V) V$	$-\beta S V$	$(\alpha V - \beta S) V$
$C_v \beta P V / T$	$C_p V / T$	$(C_v \beta P - \alpha T S) V / T$	$(C_p - \alpha T S) V / T$
$C_v \beta P V$	$C_p V$	$(C_v \beta P - \alpha T S) V$	$(C_p - \alpha T S) V$
$C_v \beta P V$	$(C_v \beta + \alpha V) P V$	$-\beta S P V$	$(\alpha V - \beta S) P V$
—	$(C_p - \alpha P V) V - C_v \beta P V$	$(\beta S P - \alpha T S + C_v \beta P) V$	$V(C_p - \alpha P V) - (\alpha T V - \beta P V) S$
$C_v \beta P V - (C_p - \alpha P V) V$	—	$(S + \alpha P V) \times (V - \alpha T V) + C_p \beta P V$	$(C_p + S - \alpha T S) V$
$(-C_v \beta P + \alpha T S - \beta S P) V$	$(S + \alpha P V) \times (\alpha T V - V) - C_p \beta P V$	—	$S V (\beta P - 1) - \alpha P V^2$
$V(\alpha P V - C_p) + (\alpha T V - \beta P V) S$	$(\alpha T S - C_p - S) V$	$S V (1 - \beta P) + \alpha P V^2$	—

а) Термические коэффициенты, т. е. величины, характеризующие изменение какого-либо термического параметра в зависимости от изменения другого термического параметра в данном термодинамическом процессе:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \text{ — изобарный коэффициент расширения}$$

$$\beta = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \text{ — изотермический коэффициент сжатия}$$

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

б) Калорические коэффициенты:

$$l = (\delta Q / \partial V)_T \text{ — теплота изотермического расширения}$$

$$h = (\delta Q / \partial P)_T \text{ — теплота изотермического сжатия}$$

$$k = (\delta Q / \partial V)_P \text{ — теплота изобарного расширения}$$

$$m = (\delta Q / \partial P)_V \text{ — теплота изохорного сжатия}$$

Чтобы найти значение  $(\partial x / \partial y)_z$ , нужно в столбце  $z = \text{const}$  взять выражение в строке  $\partial x$  и разделить на выражение в строке  $\partial y$ .

Вторые производные можно получить дифференцированием первых; следует только иметь в виду, что поскольку  $A$  и  $Q$  не являются свойствами системы

$$\partial^2 A / \partial y \partial z \neq \partial^2 A / \partial z \partial y \text{ и } \partial^2 Q / \partial y \partial z \neq \partial^2 Q / \partial z \partial y$$

## § 2. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

*Характеристической функцией называется функция состояния, посредством которой (и частных производных разных порядков ее по соответствующим ей переменным) могут быть наиболее просто и притом в явном виде выражены все термодинамические свойства системы.*

Наиболее широко применяемыми характеристическими функциями являются термодинамические потенциалы и энтропия. Характеристической функцией является и функция Планка  $(-G/T)$ , которая не является термодинамическим потенциалом.

Из определения характеристических функций видна необходимость правильного выбора соответствующих переменных. 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  $H - P - S$  дает любую термодинамическую функцию: так, дифференцирование уравнения (IV, 17) по  $S$  и  $P$  дает соответственно  $T$  и  $V$ ; подстановка величин  $T$  и  $V$  в уравнения (II, 10), (V, 5) и (V, 19) дает соответственно  $U$ ,  $F$  и  $G$  и т. д. То же можно сказать, например, о сочетании  $U - V - S$  (см. с. 112, 113), 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  $G$  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 потребуется интегрирование, следовательно, появятся неизвестные функции. В самом деле, так как  $T = (\partial U / \partial S)_V$ , то

$$U = \varphi[V, (\partial U / \partial S)_V] \quad \text{или} \quad (\partial S / \partial U)_V = \varphi(V, T)$$

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 уравнений (IV, 18) и (IV, 19) пришлось идти обходным путем. В соответствии с (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  $G$  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\*.

**Пример 1.** Показать, что  $F$  является характеристической функцией при переменных  $V$  и  $T$ .

**Решение.**  $S$  и  $P$  определяются из (V, 8) [см. уравнения (V, 9) и (V, 10)]. Из него же в сочетании с (V, 5) получаем (индекс  $\delta A_{\text{макс}} = 0$  везде опущен)

$$U = F - T (\partial F / \partial T)_V$$

Комбинация (II, 10) с уравнениями (V, 8) и (V, 5) дает

$$H = F - T (\partial F / \partial T)_V - V (\partial F / \partial V)_T$$

Из (V, 19) и (V, 10) имеем

$$G = F - V (\partial F / \partial V)_T$$

Сочетая (V, 5) и (V, 9) и дифференцируя полученное уравнение по  $T$  в соответствии с уравнением (III, 9), получаем

$$C_V = -T (\partial^2 F / \partial T^2)_V$$

\* Из уравнений (IV, 16) и (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.

Преобразовав (III, 11) с помощью уравнений (IV, 16), (IV, 18) и (I, 8) находим

$$C_P = C_V - T \frac{\partial P / \partial T \big|_V^2}{(\partial P / \partial V)_T}$$

Воспользовавшись уравнением (V, 10) и найденным значением  $C_V$ , получим

$$C_P = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V - T \frac{(\partial^2 F / \partial T \partial V)^2}{(\partial^2 F / \partial V^2)_T}$$

### Метод графического изображения термодинамических свойств

В соответствии с выражением (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. 25). 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 (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.  $\text{tg} \angle Afg = T$  и  $\text{tg} \angle beh = P$ . 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 равенств  $Am = \text{tg} \angle Adm \cdot md = \text{tg} \angle Afg \cdot gl = TS$  и  $bl = \text{tg} \angle bAl \cdot$   
 $Al = \text{tg} \angle beh \cdot hg = PV$  следует, что

$$H = U + PV = Ag + bl = hl + bl = bh$$

$$F = U - TS = Ag - Am = mg = dl$$

и

$$G = H - TS = bh - Am = ko - kc = co$$

Таким образом, термодинамические потенциалы  $H$ ,  $G$ ,  $F$  и  $U$  в системе координат  $U - V - S$  изображаются перпендикулярами, опущенными на координат-

ную плоскость  $SoV$  из соответствующих углов касательной плоскости, ограниченной с двух сторон плоскостями  $SoU$  и  $UoV$  и с двух других сторон координатными плоскостями, проведенными через точку  $A$  в направлении, параллельном этим координатным плоскостям

Весь приведенный выше анализ будет справедлив и в отношении любой фигуративной точки на поверхности; значит, с помощью геометрического метода исследования можно изучить различные процессы.

Преимущество рассмотренной термодинамической поверхности перед наиболее распространенной ( $P-V-T$ ) 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 соотношение между  $P$ ,  $V$  и  $T$  вполне определяется соотношением между  $V$ ,  $U$  и  $S$  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  $G-P-T$  — 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 их чаще всего применяют. 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 термодинамике, в которой сочетание  $G-P-T$ , 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. 25 через начало координат провести плоскость, соответствующую давлению и температуре состояния, изображенного точкой  $A$ , 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  $Abcd$ ; рассматриваемый отрезок будет отвечать значению энергии Гиббса, соответствующей данному состоянию. Поэтому при условии  $P, T = \text{const}$  он может либо уменьшаться, либо оставаться постоянным.

**Пример 3.** Каким образом можно определить характер (выпуклость, вогнутость) термодинамической поверхности  $U-V-S$ ? Устойчивому или неустойчивому состоянию отвечает точка  $A$  на рис. 25?

**Решение.** В соответствии с уравнениями (IV, 16) и (IV, 20)  $(\partial^2 U / \partial S^2)_V = -T/C_V > 0$ . Для устойчивых состояний величина  $(\partial^2 U / \partial V^2)_S$ , равная по (IV, 16) —  $(\partial P / \partial V)_S$ , 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 соответствующим координатным плоскостям  $SoU$  и  $VoU$ .) Поэтому точка  $A$  на рис. 25 отвечает устойчивому состоянию системы.

**Пример 4.** Показать, что преобразование поверхности над плоскостью  $V-S$  к поверхности над плоскостями  $T-V$ ,  $T-P$  и  $P-S$  приводит соответственно к функциям  $F$ ,  $G$  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 (IV, 16) должно перейти в уравнение  $\varphi(T, V) = XdT - PdV$ . Очевидно,  $X = -S$ , так как только эта величина делает  $d\varphi(T, V)$  полным дифференциалом [при сочетании последнего уравнения с (IV, 16)]. Поэтому  $d\varphi(V, T) = dU - (TdS + SdT) = dU - d(TS)$ . Этому дифференциальному уравнению отвечает интегральное уравнение  $\varphi(T, V) = U - TS$ , т. е. в соответствии с (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  $G$  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 (IV, 16) и (IV, 17), отвечало предположению, что рассматриваемая система содержит одно вещество или что она состоит из нескольких веществ, но обмена ими не происходит, или же, наконец, количество прореагировавших веществ ничтожно по сравнению с исходным 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.

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 индексом  $n_j$  условие постоянства  $r_1, n_2, n_3, \dots$ , т. е. чисел молей всех веществ, кроме вещества  $i$ , и индексом  $N$  состав (т. е. число молей всех веществ), получим

$$\begin{aligned} dU &= (\partial U/\partial S)_{V, n_1, n_2, n_3, \dots} dS + (\partial U/\partial V)_{S, n_1, n_2, n_3, \dots} dV + \\ &+ (\partial U/\partial n_1)_{V, S, n_2, n_3, \dots} dn_1 + (\partial U/\partial n_2)_{V, S, n_1, n_3, \dots} dn_2 + \dots = \\ &= (\partial U/\partial S)_{V, N} dS + (\partial U/\partial V)_{S, N} dV + \sum (\partial U/\partial n_i)_{V, S, n_j} dn_i \quad (V, 33) \end{aligned}$$

Если состав системы не изменяется, то последний член этого выражения равен нулю и оно превращается в (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 по-*

генциала ( $\mu$ ). Величина эта была введена Гиббсом (1875 г.); им она отнесена к единице массы.

Чтобы выяснить смысл 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  $\int dl$ , 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 —  $(V^2/2)dm$  и т. д.; наконец, химическая —  $\mu dn$ \*. 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  $P$ ,  $\sigma$ ,  $\mu$  и т. д. в соответствующих видах энергии), а величина пройденного пути, т. е. соответственно изменения  $V$ ,  $\omega$ ,  $h$  и т. д., показывают, в какой степени проявляется действие силы.

Тогда (IV, 16) в общем виде можно записать следующим образом:

$$dU = T dS - (X dx + Y dy + \dots) \quad (V, 34)$$

где  $X, Y, \dots$  — факторы интенсивности;  $x, y, \dots$  — соответствующие им факторы емкости.

Если допустить, что  $dx = dy = \dots = 0$ , т. е. система не подвержена действию никаких внешних сил, то (V, 34) примет вид  $dU = T dS$ .

Таким образом, факторы интенсивности являются потенциалами ( $T$  — потенциал «тепловой энергии»,  $\mu$  — 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

\* Распространяя подобные рассуждения на теплоту, т. е. считая температуру фактором емкости «тепловой энергии»  $T dS$ , можно было бы назвать энтропию фактором ее емкости. Такое толкование энтропии 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

$\Delta\omega = \int_1^2 \delta A/\sigma$ ), так и изменение энтропии  $\Delta S$  легко вычислить на основа-

нии непосредственно измеренных значений  $Q$  и  $T$  (по уравнению  $\Delta S = \int_1^2 \delta Q/T$ ).

за счет изменения соответствующих факторов емкости. Так, давление выравнивается за счет изменения объема, температура — за счет изменения энтропии и т. д.

Подобно тому, как температура является движущей силой при теплопередаче, так и химический потенциал является движущей силой при переходе массы. Он приводит к установлению химического равновесия (и фазового, если передача массы происходит в гетерогенной системе, т. е. между фазами). 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. с. 120). Таким образом, химической переменной является количество вещества. Избыток вещества как бы компенсирует меньшую силу его химического сродства.

В отличие от других факторов интенсивности, непосредственно измерить химический потенциал нельзя, что делает это понятие не таким наглядным, как давление, температура, поверхностное натяжение и др.

Ниже приведены уравнения, выражающие бесконечно малое изменение  $U$ ,  $H$ ,  $F$  и  $G$  для фазы, масса и концентрация которой может изменяться в результате обмена с другими фазами.

Если считать, что на систему действует лишь внешнее давление, то при независимых переменных  $S$ ,  $V$  и  $n_1, n_2, n_3, \dots$ , получим уравнение

$$dU = T dS - P dV + \sum \mu_i dn_i \quad (V, 35)$$

тождественное (V, 33).

При независимых переменных  $S$ ,  $P$  и  $n_1, n_2, n_3, \dots$

$$dH = T dS + V dP + \sum \mu_i dn_i \quad (V, 36)$$

Применяя в качестве переменных  $T$ ,  $V$  и  $n_1, n_2, n_3, \dots$ , найдём

$$dF = -S dT - P dV + \sum \mu_i dn_i \quad (V, 37)$$

Наконец, при независимых переменных  $P$ ,  $T$  и  $n_1, n_2, n_3, \dots$  имеем

$$dG = -S dT + V dP + \sum \mu_i dn_i \quad (V, 38)$$

Взяв соответствующие частные производные, из уравнений (V, 35—38) можно получить определительные уравнения для различных термодинамических параметров. Из этих же уравнений следует также, что

$$\mu_i = (\partial U / \partial n_i)_{V, S, n_j} = (\partial H / \partial n_i)_{P, S, n_j} = (\partial F / \partial n_i)_{V, T, n_j} = (\partial G / \partial n_i)_{P, T, n_j} \quad (V, 39)$$

т. е. химический потенциал данного вещества равняется частной производной от любого термодинамического потенциала данной фазы по числу молей данного вещества при условии, что соответ-

ствующие термодинамические параметры и числа молей остальных веществ остаются постоянными. 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  $P, T = \text{const}$ , в дальнейшем изложении мы будем пользоваться исключительно величиной  $\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{P, T, n_j}$ , обозначая ее через  $\bar{G}_i$ .

#### § 4. ОБЩИЕ УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ

В равновесной системе могут протекать только обратимые процессы, что дает четыре важнейших условия равновесия

$$\text{если } S, V = \text{const, то минимально } U \quad (\text{V, 40})$$

$$\text{„ } S, P = \text{const, „ „ } H \quad (\text{V, 41})$$

$$\text{„ } V, T = \text{const, „ „ } F \quad (\text{V, 42})$$

$$\text{„ } P, T = \text{const, „ „ } G \quad (\text{V, 43})$$

непосредственно вытекающих из уравнений (V, 35—38), причем каждое из них можно принять за основное.

Для отыскания условий равновесия (V, 31) нужно определить минимальное значение данной функции, причем в системе могут изменяться любые переменные, кроме фиксированных. Так, если принять в качестве критерия равновесия энергию Гиббса, то следует найти ее минимум, предполагая, что в системе изменяются не температура и давление, а другие параметры (например, концентрация) веществ. Тогда энергия Гиббса 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.

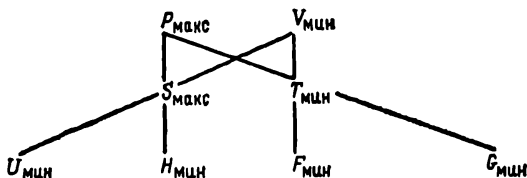
Остановимся коротко на условиях (V, 40) и (V, 41).

Первое из них известно в термодинамике под названием *постулата Гиббса* («Энергия равновесной системы минимальна»). Очевидно, его обращение дает уже известный из второго начала критерий равновесия (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. Это условие не всегда рассматривается, чем нарушается связь между различными функциями.

\* Величина  $\mu_i$  в отличие от  $\Pi$  ( $\Pi = U, H, F, G$ ) точно отвечает понятию потенциала, так как по своему смыслу потенциал не зависит от количества вещества, в то время как  $U, H, F$  и  $G$  являются свойствами экстенсивными.

Эта связь нагляднее всего может быть представлена следующей схемой:



Индексы при параметрах показывают, какое экстремальное значение приобретает данный параметр в условиях равновесия, а линии соединяют параметры, которые должны быть выбраны в качестве независимых переменных. Таким образом, в дополнение к четырем рассмотренным условиям равновесия получаем еще восемь. Любое из двенадцати условий легко получить на основании первого и второго начал термодинамики; их взаимная эквивалентность следует из уравнения частных производных характеристических функций по соответствующим независимым переменным, а также непосредственно из уравнений (V, 35—38).

### 1. Устойчивое и неустойчивое равновесия

*Устойчивое (стабильное)* равновесие определяется абсолютным экстремумом соответствующих функций (абсолютным минимумом  $G$  при  $P, T = \text{const}$ , абсолютным максимумом  $S$  при  $U, V = \text{const}$  и т. д.). При таком равновесии всякое (совместимое с наложенными условиями) бесконечно малое воздействие вызывает только бесконечно малое изменение состояния системы, причем перемена знака воздействия вызывает перемену знака изменения системы. Система, будучи выведена из состояния равновесия, по прекращении воздействия стремится вновь восстановить прежнее состояние. Очевидно также, что, поскольку производимое на систему извне бесконечно малое воздействие вызывает в ней и бесконечно малое изменение, система смещается из одного равновесного состояния в другое, смежное с предыдущим. В соответствии с этим устойчивое равновесие называют также *незаторможенным* или *истинным*.

*Неустойчивым (лабильным)* равновесием называется такое состояние системы, при котором любое (совместимое с наложенными условиями) бесконечно малое воздействие вызывает конечное изменение состояния системы, т. е. необратимый процесс.

Термодинамически это равновесие определится следующими условиями:

$$а) dS_{V,U} = 0, \quad d^2S_{V,U} > 0; \quad б) dG_{P,T} = 0, \quad d^2G_{P,T} < 0 \quad \text{и т. д.}$$

т. е. соответственно минимальным из всех возможных значений энтропии, максимальным из всех возможных значений энергии Гиббса 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 бóльшим 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 состояния системы. В схематическом виде различные типы равновесия изображены на рис. 26.

Классическими примерами метастабильного состояния служат состояния пересыщенного пара, переохлажденной жидкости или пересыщенного раствора. Механической аналогией может служить шар, находящийся во впадине на вершине или на склоне горы.

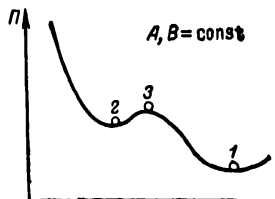


Рис. 26. Схема различных типов равновесия: 1 — стабильное; 2 — метастабильное; 3 — неустойчивое.

Возможность метастабильного состояния на первый взгляд кажется необъяснимой, так как процесс уменьшения  $G$  (при  $P, T = \text{const}$ ) 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 (капелек тумана) следует преодолеть торможение; необходима затрата работы на создание новой поверхности раздела двух фаз. Процесс стабилизации сначала всегда сопровождается ростом энергии Гиббса, 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  $G$ ; для этого необходимо, чтобы одновременно протекал процесс, убыль энергии Гиббса в котором компенсирует ее увеличение в первом процессе.

## 2. Равновесное сосуществование фаз. Правило фаз Гиббса

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 статистической точки зрения и пренебречь влиянием поверхностной энергии. Последнее означает, что поведение вещества в пограничном слое исключается из рассмотрения. Следует указать, что данное на с. 14 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  $\text{NaClO}_3$  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  $\text{NaClO}_3$  не вращает плоскости поляризации света.)

Определим также понятие *компонента* или *независимого компонента*. Принято считать компонентами те вещества, наименьшее число которых необходимо и достаточно для образования всех возможных фаз данной системы, находящейся в равновесном состоянии. Из определения вытекает следующее.

1. Каждый компонент может существовать независимо от прочих (поэтому, например, ионы в растворах, будучи кинетически независимыми частицами, тем не менее не являются компонентами).

2. Число компонентов  $K$  равно числу  $R$  веществ в системе, если последние не взаимодействуют друг с другом и если фазы имеют различный состав; в противном случае  $K$  меньше  $R$  на число связей  $q$  между концентрациями веществ. В случае химических взаимодействий  $q$  равно числу независимых реакций (см. с. 123). Так как характер взаимодействия в системе может изменяться, то в одной и той же первоначально взятой системе в зависимости от условий 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 \*. Вопрос о числе их следует считать решенным, если состав каждой фазы может быть выражен через концентрации тех веществ, которые отвечают выбранным компонентам.

Относя верхние индексы к фазам, а нижние — к компонентам, получаем следующие условия термодинамического равновесия любой изолированной системы: †

$$T' = T'' = T''' = \dots = T^\Phi \quad (\text{V}, 44)$$

$$P' = P'' = P''' = \dots = P^\Phi \quad (\text{V}, 45)$$

$$K \left\{ \begin{array}{l} \mu'_1 = \mu''_1, \mu'_1 = \mu'''_1, \mu'_1 = \mu''''_1, \dots, \mu'_1 = \mu_1^\Phi \\ \mu'_2 = \mu''_2, \mu'_2 = \mu'''_2, \mu'_2 = \mu''''_2, \dots, \mu'_2 = \mu_2^\Phi \\ \dots \\ \mu'_K = \mu''_K, \mu'_K = \mu'''_K, \mu'_K = \mu''''_K, \dots, \mu'_K = \mu_K^\Phi \end{array} \right. \quad (\text{V}, 46)$$

$\Phi - 1$

\* Имеются в виду системы, в которых число компонентов меньше числа веществ.

Уравнение (V, 44) — сосуществующие фазы имеют одинаковую температуру — отвечает *термическому* равновесию; уравнение (V, 45) — равенство давлений во всех сосуществующих фазах — отвечает *механическому* равновесию. Наконец, уравнение (V, 46) — каждый компонент в сосуществующих фазах имеет одинаковый химический потенциал — отвечает *химическому* равновесию.

Справедливость этих уравнений можно доказать следующим путем.

Если бы в равновесной системе из фазы (') в фазу (") при неизменных объеме и составе фаз перешло  $\delta Q$  кал теплоты, то  $dS' + dS'' = 0$  или, вследствие обратимости процесса,  $-\delta Q/T' + \delta Q/T'' = 0$ , т. е.  $T' = T''$ . Распространяя эти рассуждения на все фазы, получим (V, 44).

Если соблюдается условие  $T = \text{const}$ , а фаза (') увеличивается за счет фазы (") на объем  $dV$ , причем общий объем и состав остаются неизменными, то на основании (V, 42)  $dF' + dF'' = 0$  или  $-P'dV + P''dV = 0$ , т. е.  $P' = P''$ . В применении ко всем фазам отсюда получаем условие равновесия (V, 45).

Наконец, если при условии  $P, T = \text{const}$  из фазы (') в фазу (") переходит  $dn_i$  молей компонента  $i$ , то в соответствии с (V, 43)

$$\left(\partial G' / \partial n_i'\right)_{P, T, n_j} dn_i' + \left(\partial G'' / \partial n_i''\right)_{P, T, n_j} dn_i'' = 0$$

или в общем случае  $\sum \mu_i dn_i = 0$ .

В силу очевидного равенства  $-dn_i' = dn_i''$  последнее условие можно записать

$$\mu_i' = \mu_i'' \quad (\bar{G}_i' = \bar{G}_i'')$$

Распространяя этот вывод на все компоненты и все фазы, получаем условие равновесия (V, 46) \*.

Таким образом, *равновесие характеризуется равенством температур и давлений во всех сосуществующих фазах системы и равенством химических потенциалов (парциальных молярных энергий Гиббса) каждого компонента во всех сосуществующих фазах*. Если при фазовом превращении происходит изменение молекулярного веса, то следует говорить не о равенстве молярных химических потенциалов, а о равенстве химических потенциалов, отнесенных к неизменяющейся единице, например к 1 г.

Рассмотрим систему, состоящую из  $K$  компонентов, каждый из которых находится во всех  $\Phi$  фазах. Обозначим через  $n$  число параметров, одинаковых во всех фазах системы. Тогда общее число параметров, определяющих состояние системы, будет равно  $n$  плюс 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.

\* Уравнения (V, 46) являются абсолютно точными, если система не находится в гравитационном поле, а уравнения (V, 44) и (V, 45) — если к тому же поверхности раздела являются плоскими.

Число параметров фаз равновесной системы, 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.

$$f = K - \Phi + n \quad \text{или} \quad f = R - q - \Phi + n \quad (V, 47)$$

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 *инвариантные* ( $f = 0$ ), *моновариантные* ( $f = 1$ ), *дивариантные* ( $f = 2$ ) и т. д. В первых сохранение равновесия требует неизменности всех параметров; во вторых — неизменность всех, кроме одного, и т. д. Можно дать и иное определение числа степеней свободы; так, считать дивариантными те системы, состояние равновесия которых определяется, если даны значения двух каких-либо параметров.

При выводе правила фаз предполагалось, что все компоненты находятся во всех фазах. Но если это условие и не соблюдается, справедливость (V, 47) сохраняется, так как число параметров и число уравнений уменьшается на одно и то же значение.

Рассмотрим, например, систему, состоящую из соли и воды, с максимально возможным числом фаз. Пусть 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  $n$  (давление и температура, равные во всех фазах, и концентрация насыщенного раствора). Число уравнений (V, 46) также равно  $n$ :

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{к}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{раств}}, \quad \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{раств}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}} \quad \text{и} \quad \mu_{\text{соль}}^{\text{к}} = \mu_{\text{соль}}^{\text{раств}}$$

(равенство  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{к}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}}$  излишне, так как является следствием первых двух). Следовательно,  $f = 3 - 3 = 0$ , т. е. сосуществование четырех фаз в двухкомпонентной системе может иметь место при одних единственных значениях температуры, давления и концентрации раствора. Следовательно, система безвариантна. Этот результат можно получить и чисто формальным путем:  $K = 2$ ,  $\Phi = 4$ ,  $n = 2(P, T)$ , тогда по (V, 47)  $f = 0$ . Это означает, что достаточно изменить какой-либо параметр, чтобы равновесие нарушилось и по крайней мере одна из фаз исчезла.

Таким образом, при выводе (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 (V, 47) примет вид:

$$f = R - q - \Phi + 2 = K - \Phi + 2 \quad (V, 48)$$

а при постоянстве  $P$  (или  $T$ ) *условная вариантность* будет равна

$$f_{\text{усл}} = R - q - \Phi + 1 = K - \Phi + 1 \quad (\text{V}, 49)$$

В заключение проиллюстрируем правило фаз на нескольких простых 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 газообразная. 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. создается возможность менять одновременно  $P$  и  $T$  независимо друг от друга.

3) Если в системе протекают химические реакции, то значение  $q$  равно числу независимых уравнений реакции. Так, в системе



$$q = 1 \text{ и } f = 3 - 1 - 3 + 2 = 1$$

Значит, равновесие при диссоциации  $\text{CaCO}_3$  определяется одним параметром, а именно, температурой. Иначе говоря, для каждой температуры существует единственное значение  $P_{\text{CO}_2}$ .

4) Если химического взаимодействия нет, 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 (V, 47) превратится в уравнение  $f = 1 - \Phi + n$ , т. е. независимо от числа веществ система будет однокомпонентна. В качестве примера можно привести систему жидкость — пар с совпадающим составом фаз (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 кристаллической и газообразной фазах соотношение между  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$  равно 1 : 1. Поэтому  $f = 1 - 1 + 2 = 1$ .

Если бы в газообразной фазе был избыток  $\text{NH}_3$  или  $\text{HCl}$  (в результате предварительного введения в систему или частичного удаления из нее в процессе разложения одного из продуктов диссоциации), то состав фаз стал бы разным, а система — двухкомпонентной. Вследствие различной растворимости  $\text{HCl}$  и  $\text{NH}_3$  в жидком  $\text{NH}_4\text{Cl}$  такой же результат получится и при диссоциации расплавленного хлорида аммония (здесь различие в составе фаз

будет незначительным вследствие почти одинаковой растворимости обоих газов в  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

Таким образом, в первом случае давление диссоциации хлорида аммония определяется только температурой, во втором случае оно зависит, кроме того, от давления  $\text{HCl}$  и  $\text{NH}_3$  и от количества испарившегося  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Поэтому введение  $\text{NH}_3$  или  $\text{HCl}$  или же изменение соотношения  $[\text{NH}_3] : [\text{HCl}]$  при условии неизменности температуры должно вызвать некоторое изменение давления диссоциации  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Разумеется, если взять смесь  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$  при очень низкой температуре, оба ограничения отпадут и  $f = 3 - 3 + 2 = 2$ , т. е. создастся возможность несогласованного изменения (в определенных пределах) давления и температуры без каких-либо существенных изменений в системе:

### 3. Принцип смещения равновесия

В заключение настоящей главы сформулируем следующее положение.

*Если система находится в состоянии равновесия, то при действии на нее сил, вызывающих нарушения равновесия, система переходит в такое состояние, в котором эффект внешнего воздействия ослабляется.*

Это положение, называемое *принципом смещения равновесий* или *принципом Ле-Шателье* (1884 г.), отражает тот факт, что система, в которой наступило истинное равновесие, находится в самом естественном своем состоянии; энергия Гиббса (при  $P$ ,  $T = \text{const}$ ) в ней уже не может уменьшиться.

Внешнее воздействие в подавляющем большинстве случаев осуществляется 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 он уступает второму началу и вытекающим из него следствиям, которые позволяют указать не только характер, но и величину изменения. Однако он имеет то преимущество, что дает возможность сразу указать направление изменения без каких-либо дополнительных, иной раз весьма многочисленных, данных.

\* См., например, [A24] и [A47].

**Пример 5.** В какую сторону сместится равновесие в системе  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{г})$

1) с изменением температуры, 2) с изменением давления?

**Решение.** 1. Нагревание 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 (см. с. 383 сл.).

Таким образом, если правило фаз позволяет решить вопрос, сколькими параметрами определяется состояние равновесия, а конкретные условия задачи дают возможность выбрать эти параметры, 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 последней задачи в применении к различным конкретным случаям посвящена большая часть дальнейшего изложения.

## ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ ГОМОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

## § 1. ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

Идеальный газ характеризуется отсутствием межмолекулярных сил и исчезающе малым объемом молекул по сравнению с объемом, занимаемым газом. Состояние его 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 выпускиании 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  $A = 0$  на том основании, что расширяющийся газ не преодолевает какого-либо противодействия, так как вакуум будет лишь в первый момент после открытия вентиля на трубке, соединяющей оба сосуда.)

Таким образом, в соответствии с (II, 5)

$$\Delta U_T = 0 \text{ или } (\partial U / \partial V)_T = 0 \quad (\text{VI, 1})$$

т. е. в случае идеального газа изотермический процесс является в то же время изоэнергетическим. Поскольку изотермическая работа, совершаемая при расширении какого-либо вещества против внешнего давления  $(PdV)_T$ , соответствует одновременно происходящей работе против молекулярных сил сцепления  $(\partial U / \partial V)_T dV$  [фактор интенсивности  $(\partial U / \partial V)_T$  по аналогии с  $P$  может быть назван *внутренним давлением*], равенства (VI, 1) выражают 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 г.)*:

$$(\partial U / \partial T)_V = (\partial U / \partial T)_P = dU / dT$$

Рассмотрим, как конкретизируются общие термодинамические соотношения в применении к идеальному газу.



Разделив уравнение (IV, 16) на  $dV$  (при  $T = \text{const}$ ) и пользуясь равенством (IV, 18), получаем уравнение

$$(\partial U/\partial V)_T = T (\partial P/\partial T)_V - P$$

которое в сочетании с (VI, 1) дает

$$(P_2/P_1)_V = (T_2/T_1)_V \quad (\text{VI, 2})$$

Очевидно, что

$$(\partial H/\partial P)_T = 0 \quad (\text{VI, 3})$$

Тогда уравнение (IV, 23) переходит в выражение

$$(V_2/V_1)_P = (T_2/T_1)_P \quad (\text{VI, 4})$$

Уравнения (VI, 2) и (VI, 4) выражают *законы Гей-Люссака* (1802 г.).

Из сопоставления (VI, 1) и (VI, 3) с уравнением (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 г.) — *Мариотта* (1676 г.).

Уравнения (VI, 2), (VI, 4) и (VI, 5) могут быть объединены в уравнение

$$PV = \text{const} \cdot T \quad (\text{VI, 6})$$

Поскольку  $P$  и  $T$  являются факторами интенсивности, а  $V$  — фактором емкости, то постоянная в (VI, 6) должна быть пропорциональна массе газа, т. е. числу молей. Поэтому для 1 моль имеем

$$PV = RT \quad (\text{VI, 7})$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная; в силу *закона Авогадро* (1811 г.) она не зависит от химической природы газа.

В настоящее время уравнение состояния идеального газа (VI, 7) обычно называют *уравнением Менделеева — Клапейрона* \*. Газовая постоянная  $R$ , как легко увидеть из (VI, 7), численно равна работе расширения 1 моль идеального газа при обратимом изобарном нагревании его на 1 К.

Комбинируя уравнения (II, 5), (III, 9), (VI, 1) и (VI, 7), получаем

$$\delta Q = C_V dT + RT d \ln V \quad (\text{VI, 8})$$

В соответствии с (VI, 4) при  $P = \text{const}$  связь между  $V$  и  $T$  линейная, значит, правая часть уравнения (IV, 24) равна нулю, т. е.

\* 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 молью, вывел Д. И. Менделеев в 1874 г.

$C_p$  не зависит от  $P$ . Аналогично можно показать, что  $C_v$  не зависит от  $V$ . Следовательно,  $C_p$  и  $C_v$  являются функциями только температуры.

Из уравнений (III, 11), (VI, 1) и (VI, 7) находим, что

$$C_p - C_v = R \quad (\text{VI, 9})$$

Если пренебречь в химических процессах объемом твердых и жидких веществ, то уравнение (III, 1) переходит в

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT \quad (\text{VI, 10})$$

где  $\Delta n$  — изменение числа молей газообразных реагентов.

Уравнение (III, 1) обычно используют именно в этой записи.

### 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.

Смеси идеальных газов характеризуются аддитивностью парциальных давлений и парциальных объемов.

*Парциальным давлением компонента газовой смеси называется то давление, которое оказывал бы газ, входящий в смесь, если бы из нее были удалены остальные газы при условии сохранения первоначального объема и температуры. Под парциальным объемом подразумевается объем, который имел бы газ, входящий в смесь, если бы из нее были удалены остальные газы при условии сохранения первоначальных давлений и температуры\*\*.*

Аддитивность парциальных давлений выражается законом Дальтона (1805 г.)

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots \quad (\text{VI, 11})$$

где  $P$  — общее давление;  $P_1, P_2, P_3 \dots$  — парциальные давления соответствующих компонентов.

\* Хотя этот раздел относится к многокомпонентным системам, однако некоторые свойства смесей целесообразно рассмотреть в настоящей главе, так как они непосредственно вытекают из свойств чистых газов.

\*\* Понятия «парциальное давление» и «парциальный объем» можно проиллюстрировать 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.

Аддитивность объемов выражается *законом Амага* (1893 г.)

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots \quad (\text{VI, 12})$$

где  $V$  — общий объем смеси;  $V_1, V_2, V_3 \dots$  — парциальные объемы соответствующих компонентов.

Для каждого из компонентов смеси идеальных газов справедливо уравнение Менделеева — Клапейрона. Поэтому, подставляя в (VI, 11) значения  $P_i = n_i RT/V$ , получим уравнение состояния смеси идеальных газов

$$P = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) RT/V \quad (\text{VI, 13})$$

или

$$P_i = PN_i \quad (\text{VI, 14})$$

*т. е. парциальное давление компонента смеси идеальных газов равно общему давлению, умноженному на мольную долю компонента.*

Сочетая уравнение (VI, 7) с (VI, 12), аналогичным путем получим

$$V = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) RT/P \quad (\text{VI, 15})$$

откуда

$$V_i = VN_i \quad (\text{VI, 16})$$

*т. е. парциальный объем компонента смеси идеальных газов равен общему объему, умноженному на мольную долю компонента.*

Аддитивность свойств смеси идеальных газов распространяется и на теплоемкость и энтальпию. Образованием смесей идеальных газов из чистых веществ, находящихся при одной и той же 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 (II, 11) следует, что энергия смеси аддитивно складывается из энергий компонентов. Это позволяет записать уравнение (IV, 16) в виде:

$$dS = \left( \sum dU_i + \sum P_i dV \right) / T$$

Так как вместе с этим

$$dS_i = (dU_i + P_i dV) / T$$

то

$$dS = \sum dS_i \quad \text{или} \quad S = \sum N_i S_i$$

(константа интегрирования последнего уравнения равна нулю). Из уравнения (IV, 19) следует, что

$$S_i = S_i^0 - R \ln P_i \quad (\text{VI, 17})$$

где  $S_i^0$  — мольная энтропия компонента, взятого в чистом состоянии при данной температуре и при  $P_i = 1$ .

В соответствии с уравнением (IV, 18) получим

$$S_i = S_i^0 + R \ln V_i \quad (\text{VI, 18})$$

где  $S_i^0$  — мольная 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  $S \neq \sum N_i S_i^\circ$ . Разность  $S - \sum N_i S_i^\circ$  будет равна изменению энтропии при смешении газов ( $\Delta S$  при диффузии каждого компонента от  $V_i$  до  $\Sigma V_i$ ). Последняя не зависит от природы 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 (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  $k = (1 + R/C_v)$  уменьшается с ростом температуры.

2. Адиабатное расширение, в отличие от изотермического, сопровождается охлаждением, адиабатное сжатие — нагреванием\*\*.

Следовательно, 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 изотермически, а не адиабатно, 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; манометр покажет суммарное давление.

**Пример 3.** Газ, состоящий из 5,5%  $\text{CO}_2$ , 35,7%  $\text{CO}$ , 36,2%  $\text{H}_2$  и 22,6%  $\text{N}_2$  (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 массу воды, уносимой на каждые  $100 \text{ м}^3$  газа, поступающего на сатурацию, если относительная влажность его равна 0,85.

**Решение.** В  $100 \text{ м}^3$  газа содержится  $0,055 \cdot 10^6 : 22,410 = 246$  моль  $\text{CO}_2$ ,  $1592$  моль  $\text{CO}$ ,  $1615$  моль  $\text{H}_2$  и  $1008$  моль  $\text{N}_2$ , т. е. всего  $4461$  моль. При  $t = 90$   $P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = 526$  мм рт. ст. ([Г5], 5, 364). Поэтому в выходящем газе  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,85 \times 526 = 447$  мм рт. ст. и в соответствии с уравнением (VI, 11)  $P_{\text{газа}} = 760 - 447 = 313$  мм рт. ст. Следовательно, на каждый  $1 \text{ м}^3$  газа приходится  $447 : 313 = 1,428 \text{ м}^3$  или  $1,428 \cdot 4461 \cdot 18 : (100 \cdot 1000) = 1,147$  кг пара. Объем смеси после насыщения равен  $100 + 1,428 = 242,8 \text{ м}^3$ ; выходящий газ будет иметь состав:  $5,5 \cdot 100 : 242,8 = 2,3\%$   $\text{CO}_2$ ,  $14,7\%$   $\text{CO}$ ,  $14,9\%$   $\text{H}_2$ ,  $9,3\%$   $\text{N}_2$  и  $58,8\%$   $\text{H}_2\text{O}$ .

**Пример 4.** В объеме  $V = 0,155 \text{ м}^3$  при  $t = 30$  находятся нитрозные газы, состоящие из  $132 \text{ г NO}$ ,  $115 \text{ г O}_2$ ,  $980 \text{ г N}_2$  и  $125 \text{ г H}_2\text{O}$ . Найти парциальные давления компонентов смеси.

\* О парадоксе Гиббса см. работы [A2] и [A6].

\*\* Отметим попутно, что изменение состояния идеального газа при постоянной температуре является примером процесса; когда при неизменной энтальпии «содержание теплоты» изменяется (при расширении  $Q > 0$ , при сжатии  $Q < 0$ ).

**Решение.** Общее число молей

$$\sum n_i = \frac{132}{30} + \frac{115}{32} + \frac{980}{28} + \frac{125}{18} = 50$$

Состав в мольных процентах:

$$132 \cdot 100 : (30 \cdot 50) = 8,8\% \text{ NO}; 7,2\% \text{ O}_2; 70,1\% \text{ N}_2 \text{ и } 13,9\% \text{ H}_2\text{O}$$

По (VI, 13) общее давление

$$P = \frac{50 \cdot 82,06 \cdot 303,2}{0,155 \cdot 10^6} = 8,03$$

и парциальные давления  $P_{\text{NO}} = P \cdot N_{\text{NO}} = 8,03 \cdot 0,088 = 0,706$ ,  $P_{\text{O}_2} = 0,577$ ,  $P_{\text{N}_2} = 5,622$  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 их поочередно  $P$ ,  $V$  и  $T$ .

**Решение.** Комбинируя уравнения (IV, 6) и (VI, 8), после интегрирования получаем

$$\Delta S = C_V \ln (T_2/T_1) + R \ln (V_2/V_1) \quad (\text{а})$$

Это уравнение в сочетании с (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 (VI, 9) приводит к

$$\Delta S = C_P \ln (T_2/T_1) + R \ln (P_1/P_2) \quad (\text{б})$$

Наконец, записав последнее уравнение в виде

$$\Delta S = C_P \ln (P_2 V_2 / P_1 V_1) + R \ln (P_1 / P_2) = C_P \ln (P_2 / P_1) + C_P \ln (V_2 / V_1) - R \ln (P_2 / P_1)$$

с учетом (VI, 9) получаем

$$\Delta S = C_V \ln (P_2 / P_1) + C_P \ln (V_2 / V_1) \quad (\text{в})$$

**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  $\Delta S$  в процессе, который следует вслед за открытием крана, и показать, что константа (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

$$S_2 - S_1 = R \ln (V_2/V_1) = R \ln 2$$

В то же время в соответствии с уравнением (IV, 26)

$$S_2 - S_1 = \text{const} \ln w_2 - \text{const} \ln w_1 = \text{const} \ln (w_2/w_1)$$

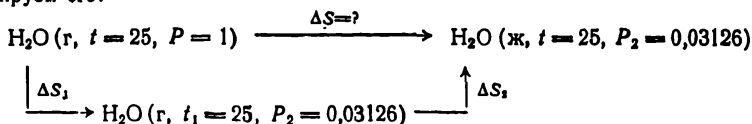
или в силу пропорциональности  $w$  и математической вероятности  $w_{\text{мат}}$

$$S_2 - S_1 = \text{const} \ln \frac{(w_{\text{мат}})_2}{(w_{\text{мат}})_1}$$

Так как математическая вероятность пребывания каждой молекулы в одном (любом) сосуде равна  $1/2$ , вероятность нахождения всех молекул в одном сосуде, т. е.  $(w_{\text{мат}})_1$ , равна  $(1/2)^N$ . Вероятность равного распределения молекул, т. е.  $(w_{\text{мат}})_2$ , 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  $\text{const} = R/N = k$ .

**Пример 7.** Найти  $\Delta S$  в процессе конденсации переохлажденного водяного пара, если  $t = 25$  и  $P = 1$ . Необходимые для расчета данные заимствовать из [Г5]. Допустить, что водяной пар является идеальным газом.

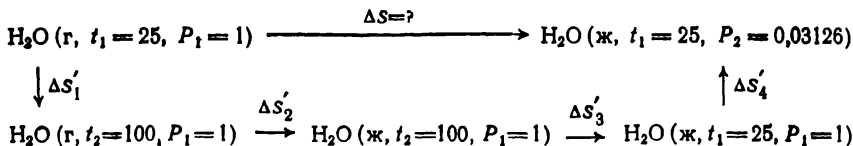
**Решение.** Так как пар переохлажден, его конденсация будет процессом необратимым, поэтому, чтобы найти  $\Delta S$ , конденсацию мысленно проводим обратимо. Для этого равновесно изотермически расширяем водяной пар от атмосферного давления ( $P_1$ ) до давления насыщенного пара при  $t = 25$  ( $P_2$ ) и затем конденсируем его:



Применяя уравнения (IV, 8), (IV, 19) и (VI, 7), находим

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = -R \ln \frac{P_2}{P_1} + \frac{(\Delta H_{\text{конд}})_{298}}{298,2} = \\ &= -4,576 \lg \frac{0,03126}{1} + \frac{-10480}{298,2} = 6,886 + (-33,144) = -28,258 \end{aligned}$$

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, что  $\Delta S = \Delta S'_1 + \Delta S'_2 + \Delta S'_3 + \Delta S'_4$  или в соответствии с уравнениями (IV, 8, 19, 21)

$$\Delta S = \int_{298}^{373} (C_P)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}} \frac{dT}{T} + \frac{(\Delta H_{\text{конд}})_{373}}{373,2} + \int_{373}^{298} (C_P)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}} \frac{dT}{T} + \int_1^{0,03126} \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}} dP$$

Так как расчет по этому пути должен дать результат, совпадающий с ранее найденным, воспользуемся этим для нахождения какой-либо из величин, входящих в эту сумму. Вычисляем, например, теплоту парообразования воды при  $t_2 = 100$ .

Учитывая, что для  $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$  при  $t = 25$   $(\partial V / \partial T)_P = 0,004644$  ([Г5], 5, 158), пренебрегая последним членом уравнения и подставляя в расчетное уравнение значение  $(C_P)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}} = 8,22 + 0,15 \cdot 10^{-3}T + 1,34 \cdot 10^{-6}T^2$  (см. табл. 5, с. 61), получим  $-28,258 = 1,897 + (\Delta H_{\text{конд}})_{373}/373,2 + (-4,049)$ , откуда  $\Delta H_{\text{конд}} = -9745$ , или  $\Delta H_{\text{пар}} = 9745$ , что отличается от табличного значения на 0,4%.

## § 2. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ РЕАЛЬНОГО ГАЗА

В 1749 г. М. В. Ломоносов в своей работе «Прибавление к размышлениям об упругости воздуха» \* установил «... что плотности воздуха при больших сжатиях не пропорциональны упругостям его» и объяснил 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 (VI, 7) для некоторых газов (например, для высших углеводов) дает отклонение в 2—3%. При очень высоких давлениях ошибки становятся весьма значительными (при  $P = 500$  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.

Задача описания свойств реального газа была бы решена при наличии уравнения состояния, которое дало бы одинаково точные результаты в любом интервале  $P$  и  $T$ . Однако термодинамика не может дать такого уравнения.

Единственным теоретически обоснованным является уравнение

$$PV = RT(1 + B/V + C/V^2 + D/V^3 + \dots)$$

где  $B, C, D \dots$  — второй, третий, четвертый и т. д. *вириальные коэффициенты*.

Эти коэффициенты зависят только от температуры; их вычисляют на основании законов статистической механики, с помощью которых можно получить общие уравнения для вычисления вириальных коэффициентов, отражающих парные ( $B$ ), тройные ( $C$ ), четверные ( $D$ ) и т. д. взаимодействия частиц газа. Для расчета служат соотношения, устанавливающие связь между энергией взаимодействия молекул, расстоянием между ними и их расположением. Установлено, что для невысоких давлений коэффициент  $B$  больше  $C$ , что последний растет с ростом давления и т. д.

Для сравнительно низкого давления ( $\sim < 0,5 P_{кр}$ ) можно ограничиться вторым вириальным коэффициентом, т. е. пользоваться уравнением  $PV = RT(1 + B/V)$ , учитывающим лишь

\* В первой половине XVII в. единственным известным газом был воздух.

\*\* Эти отклонения следует отличать от отклонений, обусловленных ассоциацией молекул (например,  $\text{NO}_2$  в  $\text{N}_2\text{O}_4$ ) и достигающих даже при незначительных давлениях иногда очень большой величины. В большинстве случаев ассоциация молекул может быть учтена уравнением (VI, 7). (см. гл. XIII).

парные соударения\*. Это наиболее распространенное уравнение. Значения  $B$  для многих газов табулированы и выражены в виде многочлена  $B = \varphi(T)$ .

При учете не только  $B$ , но и  $C$  уравнение состояния дает удовлетворительные результаты вплоть до  $P_{кр}$  (при  $T > T_{кр}$ ).

Вириальное уравнение состояния, являясь единственно теоретически обоснованным уравнением состояния реальных газов, не находит широкого применения как вследствие сложности определения его коэффициентов, так и того, что с небольшой погрешностью может быть определен лишь второй вириальный коэффициент (для этого часто приходится пользоваться  $P-V-T$ -зависимостью).

В настоящее время известно более 150 уравнений состояния, предложенных различными исследователями\*\*. Часть уравнений основывается на теоретических представлениях, но большинство 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

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT \quad (VI, 19)$$

для характеристики не только изменения состояния газа, но и жидкости. Однако количественно это уравнение не всегда отвечает экспериментальным данным. Они 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 г.) уточнил (VI, 19), предположив, что константа  $a$  в этом уравнении обратно пропорциональна температуре; полученному им уравнению чаще придают следующий вид:

$$PV = RT \left[ 1 + \frac{9PT_{кр}}{128P_{кр}T} \left( 1 - 6 \frac{T_{кр}^2}{T^2} \right) \right] \quad (VI, 20)$$

где  $T_{кр}$  и  $P_{кр}$  — критические температура и давление (для некоторых веществ они приведены в табл. 10, с. 202, 203).

Это уравнение справедливо для сравнительно небольших давлений и широко применяется при расчете различных свойств, если необходимо ввести поправки на неидеальность газа (см. с. 432).

\* В этом случае упомянутое соотношение (для сферических молекул) имеет

вид  $B = 2\pi N \int_0^{\infty} [1 - \exp(-E/kT)] r^2 dr$  (где  $r$  — среднее расстояние между молекулами;  $E$  — потенциальная энергия, выраженная как функция  $r$ ).

\*\* Учению об уравнении состояния реального газа посвящена монография [Б15], в которой можно найти сводку уравнений.



Практический интерес представляет уравнение Битти — Бриджмена (1927 г.)

$$PV^2 = RT \left[ V + B_0 \left( 1 - \frac{b}{V} \right) \right] \left( 1 - \frac{c}{VT^3} \right) - A_0 \left( 1 - \frac{a}{V} \right) \quad (\text{VI, 21})$$

константы которого для ряда газов приведены в табл. 7. Это уравнение иногда записывают следующим образом:

$$P = RT/V + \beta/V^2 + \gamma/V^3 + \delta/V^4 \quad (\text{VI, 22})$$

где

$$\begin{aligned} \beta &= RTB_0 - A_0 - Rc/T^2 \\ \gamma &= -RTB_0b + A_0a - RB_0c/T^2 \\ \delta &= RB_0bc/T_2 \end{aligned}$$

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  $T$  [ $P/P_{кр}$ ], ( $T/T_{кр}$ )  $\geq 3$ ] 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. 31) и изобар  $PV = \varphi(T)$ . Оно было предложено А. М. Розеном и проверено им на шести газах; отклонение от экспериментальных данных 0,15—2,2%.

Ниже указаны значения  $PV/PT$  для азота при 0° и 1000 атм, вычисленные по различным уравнениям (наблюдаемое значение  $PV/PT = 2,0685$ ):

Уравнение . . . . .	(VI,7)	(VI,19)	(VI,20)	(VI,21)	(VI,23)
$PV/PT$	1,000	2,442	1,650	2,010	2,045

Хотя эти результаты показывают допустимость применения некоторых из рассмотренных уравнений, 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 утверждению его авторов, дает хорошее совпадение с экспериментом (отклонение в пределах 0,16—0,18%) лишь до давления порядка 100 атм.

Чем большая точность требуется от уравнений состояния, тем они, как правило, сложнее и менее удобны для применения. Примером подобного уравнения может служить следующее:

$$PV = RT (1 + B/V + C/V^2 + D/V^4 + E/V^6 + F/V^8)$$

Оно содержит 25 констант, так как каждый из коэффициентов уравнения, в свою очередь, выражается многочленом вида

$$B = b_1 + b_2/T + b_3/T^2 + b_4/T^4 + b_5/T^6$$

Любое из уравнений состояния является интерполяционным, т. е. им можно пользоваться в том интервале температур и давлений, для которых оно рекомендуется. Однако даже в этом интервале наиболее надежные уравнения не всегда оказываются достаточно точными для вычисления различных свойств газа. Например, уравнение (VI, 21) не может считаться

Т а б л и ц а 7. Константы уравнения состояния (VI, 21) для некоторых газов \*

Газ	$A_0$	$a \cdot 10^3$	$B_0 \cdot 10^3$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-4}$	Интервал Тем-ператур, °C		$P_{\text{макс. атм}}$	$V_{\text{мин. см}^3/\text{моль}}$
						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	0	300	415	
Ne	0,2125	21,96	20,60	0,0	0,101	-217	400	106	118
H <sub>2</sub>	0,1975	-5,06	20,96	-43,59	0,0504	-244	200	103	100
H <sub>2</sub> **	0,12404	56,18	20,22	-7,22	2,00	-70	300	1000	65
H <sub>2</sub> ***	0,12404	56,18	17,50	-19,68	2,00	-70	300	1000	37
N <sub>2</sub>	1,3445	26,17	50,46	-6,91	4,20	-149	400	134	182
O <sub>2</sub>	1,4911	25,62	46,24	4,208	4,80	-117	100	103	111
NH <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub>	5,0065	71,32	104,76	72,35	66,00	0	100	111	182
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	23,7	305	59,1	122	0	30	126	18,5	1,430
CH <sub>4</sub>	2,2769	18,55	55,87	-15,87	12,83	0	200	243	167
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6,1520	49,64	121,56	35,97	22,68	0	200	286	125
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5,8800	58,61	94,00	19,15	90,00	25	250	193	200
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	11,9200	73,21	181,00	42,93	120,00	97	275	305	100
изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	16,9600	108,60	242,00	87,50	250,00	150	250	250	111
н-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	17,7940	121,61	246,20	94,23	350,00	150	300	118	280
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> , неопен-тан	23,3300	151,74	335,60	133,58	400,00				
н-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	54,520	200,66	708,16	191,79	400,001	275	350	315	200
CH <sub>3</sub> OH	33,309	92,46	603,62	99,29	32,03				
N <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> **	3,000	21,36	25,03	-15,16	16,00				
N <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> ***	3,489	28,56	21,42	-30,58	16,00				
Воздух	1,3012	19,31	46,11	-11,01	4,34	-145	200	177	125

\* При расчете констант объем газа выражен в литрах.  
 \*\* Ниже критической плотности.  
 \*\*\* Выше критической плотности.

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) вообще не передает вторых производных, так как из него следует, что  $(\partial^2 V / \partial T^2)_P = 0$ .

**Пример 8.** Найти с помощью (VI, 19) объем хранилища для двуокиси углерода, 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 (VI, 7):  $V = 82,06 \cdot 373,2 : 50 = 612,5$ .

Подставляя найденное значение  $V$  в (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  $V = 530 \cdot 1000 : 1000 = 530$  л.

Так как экспериментальное значение  $V = 513$  л, фактическое давление в хранилище будет несколько меньше заданного.

### Смеси реальных газов\*

Разнообразие составов газовых смесей, а также интервалы температур и давлений, используемые в промышленности, столь велики, что получить исчерпывающие данные из 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  $P - V - T$ -данным для соответствующих чистых газов.

Уравнения (VI, 14) и (VI, 16) для сильно сжатых смесей несовместимы и неверны. Реальные газы не могут одновременно следовать обоим уравнениям; последние становятся независимыми. Так, свойства смеси  $\text{Ar} - \text{C}_2\text{H}_4$  удовлетворительно описываются уравнением (VI, 14), а свойства азотно-водородной смеси хорошо передаются уравнением (VI, 16). Уравнение (VI, 12) чаще соответствует опытными данным, нежели (VI, 11).

Сочетание (VI, 14) и (VI, 17) для сильно сжатых газов дает неудовлетворительные результаты; сжимаемость смеси можно найти комбинацией (VI, 11) с различными уравнениями состояния чистых газов в общем виде по уравнению  $P = \sum \varphi_i(T, V, N_i)$  [где  $\varphi_i(T, V, N_i)$  равна давлению, которым обладал бы компонент, для которого справедливо данное уравнение состояния при температуре и мольном объеме смеси]. Так, считая возможным применить (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 комбинацией (VI, 11) с (VI, 20), (VI, 21) и т. д. Все эти уравнения не могут претендовать на большую точность вследствие неточности исходных уравнений, а также из-за того, что не учитывалось взаимодействие различных молекул.

\* См. первое подстрочное примечание на с. 128.

Для расчета можно пользоваться также уравнением, полученным сочетанием (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 (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.

Например, Битти (1929 г.), исходя из (VI, 21), рекомендовал 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

$$\left. \begin{aligned} (A_0)_m &= \left[ \sum N_i \sqrt{(A_0)_i} \right]^2, \quad a_m = \sum N_i a_i, \quad (B_0)_m = \sum N_i (B_0)_i, \\ b_m &= \sum N_i b_i \quad \text{и} \quad c_m = \sum N_i c_i \end{aligned} \right\} \quad (\text{VI, 26})$$

Целесообразность применения (VI, 25) обусловлена прежде всего тем, что константы (VI, 21) известны для многих технически важных газов (см. табл. 7, с. 136). Однако расчет требует много времени и достаточно надежен лишь до давлений порядка 300—500 атм.

Можно пользоваться также уравнением Бартлетта (1927 г.)

$$P = P_1^0 N_1 + P_2^0 N_2 + \dots \quad (\text{VI, 27})$$

где  $P_1, P_2, \dots$  взяты при одинаковой температуре и одном и том же мольном объеме, равном мольному объему смеси.

Уравнение (VI, 27) можно рассматривать как видоизмененное (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  $\varphi$  — функция, зависящая только от температуры.

Функция  $\varphi$  тем больше, чем значительнее разность  $P_1^0 - P_2^0$ , перемена знака у  $\varphi(V, N_2)$  совпадает с переменной знака у  $P_1^0 - P_2^0$ . Поэтому допустимо предположение, что эти величины пропорцио-

нальны друг другу, в связи с чем предыдущее уравнение принимает вид:

$$P = P_1^{\circ}N_1 + P_2^{\circ}N_2 + aN_1N_2(P_1^{\circ} - P_2^{\circ}) \quad (\text{VI, 28})$$

где  $P_1^{\circ}$  и  $P_2^{\circ}$  — давления чистых компонентов при мольных объемах, равных мольному объему газовой смеси;  $a$  — константа, характерная для данной смеси.

Уравнение (VI, 28) было обобщено И. Р. Кричевским и В. П. Марковым для тройной смеси

$$P = P_1^{\circ}N_1 + P_2^{\circ}N_2 + P_3^{\circ}N_3 + a_{1,2}N_1N_2(P_1^{\circ} - P_2^{\circ}) + a_{2,3}N_2N_3(P_2^{\circ} - P_3^{\circ}) + a_{1,3}N_1N_3(P_1^{\circ} - P_3^{\circ}) \quad (\text{VI, 29})$$

где  $a_{1,2}$ ,  $a_{2,3}$  и  $a_{1,3}$  — константы уравнений для соответствующих бинарных смесей.

Уравнение Кричевского — Казарновского отличается высокой точностью как для низких, так и для высоких давлений. (Средняя ошибка вычисления составляет  $\sim 0,5\%$ .) Расчет по нему требует немногих данных и значительно упрощается, если смесь не содержит полярных компонентов, так как константа  $a$  тогда не зависит от температуры\*.

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 <sub>2</sub> H <sub>4</sub> $t = 25$ $P = 1 + 125$		N <sub>2</sub> — H <sub>2</sub> $t = 0 + 300$ $P = 1 + 1000$		H <sub>2</sub> — CO <sub>2</sub> $t = 0 + 200$ $P = 50 + 500$		N <sub>2</sub> — CO <sub>2</sub> $t = 0 + 200$ $P = 50 + 500$	
	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 (VI, 25) давление 1 моль смеси H<sub>2</sub> + CO (2 : 1), если ее плотность при  $t = 25^{\circ}\text{C}$  равна 0,01166.

\* А. М. Розен (1941 г.) и М. И. Темкин (1943 г.) показали, что уравнение Кричевского — Казарновского можно вывести, исходя из теоретически обоснованного уравнения состояния со вторым вириальным коэффициентом (см. с. 133); М. И. Темкин показал также, что константа  $a$ , вообще говоря, зависит от температуры.

**Решение.** На основании данных табл. 7 (с. 136) вычисляем по (VI, 26) коэффициенты

$$\sqrt{(A_0)_m} = 0,667 \sqrt{0,12404} + 0,333 \sqrt{1,3445} = 0,621$$

$$a_m = 0,667 \cdot 0,05618 + 0,333 \cdot 0,02617 = 0,04618$$

$$(B_0)_m = 0,667 \cdot 0,02022 + 0,333 \cdot 0,05046 = 0,0303$$

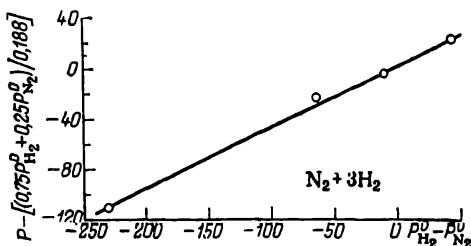
$$b_m = 0,667 \cdot (-0,00722) + 0,333 \cdot (-0,00691) = -0,007117$$

$$c_m = 0,667 \cdot 20\,000 + 0,333 \cdot 420\,000 = 153\,200$$

Затем по (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%.



**Рис. 27.** Сжимаемость газовых смесей.  
Проверка уравнения (VI, 28). (См. пример 10.)

**Пример 10.** Ниже приведены давления водорода, азота и азото-водородной смеси (1 : 3) 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 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 (VI, 28), частные от деления которых на произведение мольных долей компонентов смеси наносим на график против разности  $P_{H_2}^0 - P_{N_2}^0$  (рис. 27). Через полученные точки (и через начало координат) проводим прямую, наклон 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. ФУГИТИВНОСТЬ

Практическое использование уравнений состояния связано с большими трудностями в вычислениях и отнимает много времени. Например, изменение энергии Гиббса при изотермическом процессе

в соответствии с уравнением (V, 25) будет равно  $\int_1^2 V dP$ . Но для

отыскания этого интеграла необходимо подставить в подынтегральное выражение зависимость  $V$  от  $P$  (или же  $P$  от  $V$ ). Для идеального газа эта задача решается очень просто в соответствии с уравнением Менделеева — Клапейрона

$$\Delta G_T = RT \ln (P_2/P_1) \quad (\text{VI, 30})$$

Иначе обстоит дело с реальным газом, для которого взятие интеграла  $\int V dP$  в общем случае, т. е. при любых значениях  $P$  и  $T$ , невозможно.

Льюис (1901 г.) для упрощения расчета предложил иной путь: он ввел некоторую функцию  $f$  от  $P$ , названную *фугитивностью* (от англ. *fugacity* — летучесть), подстановка которой вместо давления в уравнение (VI, 30) дает возможность применять последнее для реального газа.

Этот путь, являясь формальным, тем не менее приводит к решению задачи. Заменяя давление фугитивностью, мы сохраняем простую математическую форму, которую имеют термодинамические зависимости для идеального газа.

Таким образом, новая функция определяется уравнением

$$\left. \begin{aligned} \Delta G_T &= RT \ln (f_2/f_1), \text{ или } dG_T = RT d \ln f \\ G &= RT \ln f + \varphi(T), \text{ или } f = \varphi(T) \exp(G/RT) \end{aligned} \right\} \quad (\text{VI, 31})$$

Поэтому в соответствии с (V, 25)

$$(\partial \ln f / \partial P)_T = V/RT \quad (\text{VI, 32})$$

откуда

$$RT \ln (f_2/f_1) = \int_1^2 V dP \quad (\text{VI, 33})$$

Из (VI, 32) следует, что значения  $f$  при больших давлениях (и низких температурах) сильно отличаются от  $P$ . Так, 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. фугитивность становится несоизмеримой с давлением.

Фугитивность можно определить как давление, которое должна производить данная реальная система, чтобы оказывать такое же действие, как и идеальная система. Таким образом, ее 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 последнему 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.

$$\lim_{P \rightarrow 0} (f/P) = 1$$

Отсюда видно, что размерность  $f$  совпадает с размерностью  $P$ .

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 (VI, 31) фугитивность является специфической изотермической функцией.

Для характеристики степени отклонения газа от идеального состояния вводят также величину

$$\gamma = f/P \quad (\text{VI, 34})$$

которую называют *коэффициентом активности* или *коэффициентом фугитивности*.

## 1. Стандартное состояние

### Газы.

Поскольку абсолютное значение энергии Гиббса неизвестно, нельзя определить и абсолютное значение  $f$  (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 (VI, 31) войдет величина  $\ln P^* = -\infty$ .

За *стандартное состояние чистого газа принимают при каждой температуре гипотетическое состояние* идеального газа, фугитивность которого при этой температуре равна единице, а энтальпия равна энтальпии реального газа при той же температуре и давлении, равном нулю. Представление о стандартном состоянии газа можно проиллюстрировать следующим мысленным экспериментом (рис. 28): реальный газ, находящийся в произвольном состоянии (точка  $a$ ), сначала изотермически расширим до бесконечно малого давления  $P^*$  (см. также рис. 7, с. 43), а затем сожмем по

\* Это условие является обязательным, так как из сопоставления уравнений  $dG = RTd \ln P$  и  $dG = RTd \ln f$  следует лишь, что для идеального газа  $f$  пропорциональна  $P$ .



изотерме идеального газа до  $P = 1$ . Тогда его состояние будет отвечать точке  $O$ , в которой  $f = P = 1$ .

При сравнении 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 состоянии (в этой точке энергии Гиббса реального и идеального газов равны, но энтальпии различны).

Хотя стандартное состояние не может соответствовать реальному состоянию вещества, 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  $f^o = 1$ .

Отношение  $f$  в данном состоянии к  $f^o$  при одной и той же температуре носит название *активности*; обозначим ее  $a$ . Поэтому

$$G - G^o = RT \ln (f/f^o) = RT \ln a \quad (\text{VI, 35})$$

Так как  $f^o = 1$ , для газов  $a = f$ .

Наличие стандартного состояния позволяет найти величину  $f$  при любом давлении с помощью уравнения

$$G - G^o = RT \ln f \quad (\text{VI, 36})$$

### Чистые жидкости и твердые тела

За стандартное состояние чистой *конденсированной фазы* принимают 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 кристаллического тела) это равенство соблюдается лишь при одной температуре, так как конденсированная фаза находится в равновесии со своим насыщенным паром, давление которого изменяется с изменением температуры. Поэтому для жидкости или кристаллического тела в общем случае  $a \neq f$ . По этой причине в качестве *стандартного состояния* выбирается для каждой температуры реальное состояние жидкости (кристаллического вещества) под давлением, равным 1 атм.

Вследствие того что в равновесно сосуществующих фазах мольные энергии Гиббса равны, в соответствии с (VI, 31) фугитивность чистой конденсированной фазы равна фугитивности ее насыщенного пара. Значит, при сосуществовании нескольких фаз,

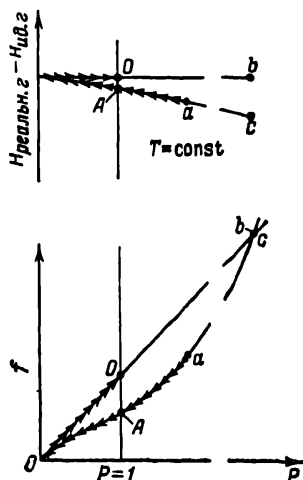


Рис. 28. К определению стандартного состояния газа.

находящихся при одинаковой температуре, стремление вещества покинуть каждую фазу будет одним и тем же. Если равновесия нет, то вещество из фазы, в которой это стремление проявляется сильнее, будет переходить в другую. Налицо аналогия между  $f$ , характеризующей физические процессы (или  $P$ , характеризующим их в идеальном случае), и, например,  $T$ , характеризующей интенсивность и направление теплообмена.

Так как  $f$  жидкости (твердого тела) равна  $f$  ее насыщенного пара, можно определять свойства жидкости (твердого тела), выражая их через свойства насыщенного пара.

Влияние  $P$  на  $f$  конденсированной фазы определяют по (VI, 32); считая  $V = \text{const}$ , получим

$$\ln (f_2/f_1) = V (P_2 - P_1)/RT \quad (\text{VI}, 37)$$

или в соответствии с (VI, 35)

$$\ln a = V (P - 1)/RT \quad (\text{VI}, 38)$$

С помощью (VI, 37) можно также вычислить изменение  $f$  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,  $f_1$  — фугитивность жидкости, равная фугитивности равновесного с ней пара,  $f_2$  — фугитивность жидкости под высоким давлением.

## 2. Зависимость фугитивности от температуры

Дифференцируя уравнение  $G^* - G = RT \ln (f^*/f)$  по  $T$ , получим

$$[\partial (G^* - G)/\partial T]_P = R \ln (f^*/f) - RT (\partial \ln f/\partial T)_P$$

Из этих двух уравнений находим

$$[\partial (G^* - G)/\partial T]_P = (G^* - G)/T - RT (\partial \ln f/\partial T)_P$$

Вследствие того что  $(\partial \Delta G/\partial T) = \Delta G/T - \Delta H/T$  (V, 26), получаем

$$(\partial \ln f/\partial T)_P = (H^\circ - H)/RT^2 \quad (\text{VI}, 39)$$

где величина  $H^\circ - H$  равна изменению энтальпии при изотермическом расширении от данного давления до бесконечно малого ( $H \neq H^\circ$ ).

Допуская независимость  $H^\circ - H$  от  $T$  (это справедливо лишь в сравнительно небольшом интервале температур), получим уравнение

$$\ln \frac{f_2}{f_1} = \frac{H^\circ - H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{VI}, 40)$$

### 3. Методы расчета фугитивности

#### Графические методы

1. Введем величину

$$\alpha = \frac{RT}{P} - V \quad (\text{VI, 41})$$

характеризующую степень отклонения реального газа от идеального. Тогда в соответствии с (VI, 32)

$$RT \ln \frac{f}{P'} = RT \ln \frac{P}{P'} - \int_{P'}^P \alpha dP$$

Перемещая мысленно изобару  $P'$  в область бесконечно больших объемов  $V_\infty$ , где  $P' = P^* = f^*$ , после сокращения и отбрасывания индекса «штрих» получим

$$RT \ln f = RT \ln P - \int_{P^*}^P \alpha dP$$

Поскольку  $P^*$  можно считать равным нулю, 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  $\alpha$ , затем строят график  $\alpha = \varphi(P)$  (рис. 29). При  $P = 0$  значение  $\alpha$  определяют экстраполяцией, которая может быть произведена с достаточной точностью 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 (VI, 42).

Соотношение между  $f$  и  $P$  определяется заштрихованной на рис. 29 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

\* Это не противоречит тому, что при  $P \rightarrow 0$  свойства газа описываются уравнением (VI, 7), поскольку из уравнения (VI, 41) следует: при  $P \rightarrow 0$   $PV = RT$ , даже если  $\alpha \neq 0$ .

равенство нарушилось (см. рис. 28 и рис. 40, с. 169). Это обстоятельство можно было бы подтвердить и анализом рис. 31 (с. 152).

2. Запишем (VI, 42) в виде

$$RT \ln f = RT \ln P - A^* \quad (VI, 43)$$

где  $A^* = \int_{P^*}^P (V_{ид} - V) dP$  равна на графике  $P - V$  площади, ограниченной изотермами идеального и реального газов и изобарой,

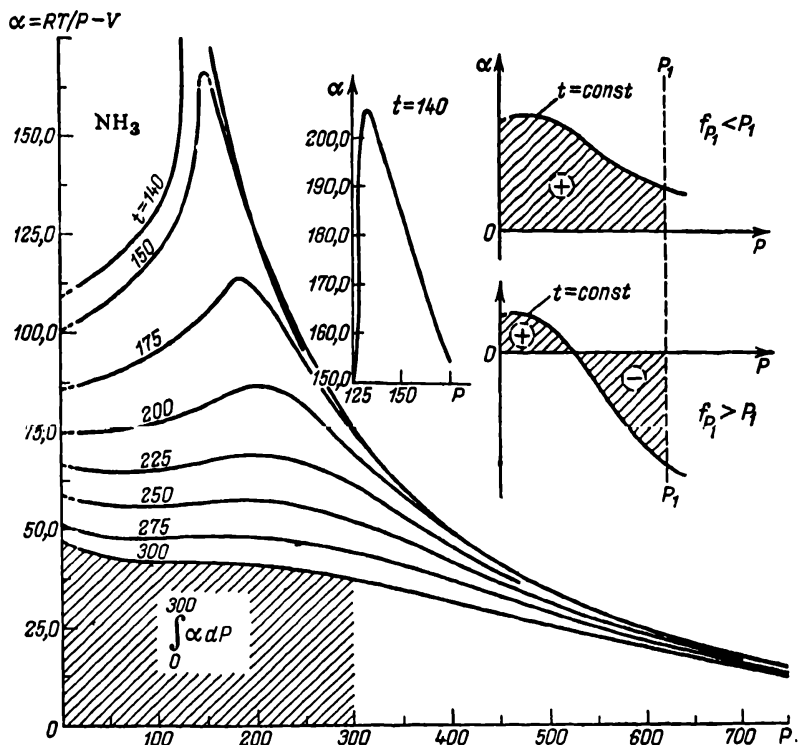


Рис. 29. Зависимость  $\alpha = RT/P - V$  от давления.  
К графическому расчету фугитивности.

отвечающей давлению, при котором вычисляется  $f$  (см. рис. 7, с. 43). Из (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

1) вычисляемая площадь ограничена только одной кривой;

2) экстраполяция кривой до значения  $P = 0$  почти безошибочна;

3) при одной и той же цене делений площадь значительно больше.

Может возникнуть вопрос, для чего нужно было вводить стандартное состояние, когда формулы для расчета были найдены с помощью рассуждений, в которых это состояние не упоминалось? Однако нетрудно показать, что величина  $f$  в (VI, 42) отсчитывается от величины  $f^\circ$ . Действительно, установление понятия «стандартное состояние» было связано с двумя гипотетическими процессами (см. рис. 7 и 28), а именно:

1) реальный газ (точка  $a$ ) расширяется от давления  $P$  до бесконечно малого давления  $P^\star$ ;

2) газ от бесконечно малого давления сжимается по изотерме идеального газа до  $P = 1$ .

Эти процессы связаны с изменением энергии Гиббса

$$\int_P^{P^\star} V dP + \int_{P^\star}^1 V_{ид} dP = RT \ln \frac{P^\star}{f} + RT \ln \frac{1}{P^\star} = -RT \ln f$$

отсюда

$$RT \ln f = \int_{P^\star}^P V dP - \int_{P^\star}^1 V_{ид} dP$$

так как

$$\int_{P^\star}^P V dP = \int_{P^\star}^P V_{ид} dP - A^\star$$

то

$$\begin{aligned} RT \ln f &= \int_{P^\star}^P RT d \ln P - A^\star - \int_{P^\star}^P RT d \ln P = \\ &= RT \ln P - A^\star = RT \ln P - \int_{P^\star}^P \alpha dP \end{aligned}$$

### Аналитические методы

Расчет основан на вычислении интеграла (VI, 33) для реального газа с помощью того или иного уравнения состояния.

Так, если необходимо найти  $f$  при сравнительно небольшом давлении, можно воспользоваться уравнением (VI, 19). Оно является уравнением третьей степени относительно  $V$ , поэтому проще провести интегрирование, выразив  $P$  как функцию  $V$ . Взяв определенный интеграл от  $VdP$  и прибегнув затем к тому же приему, что

и при выводе (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 (VI, 7) неправильна; замена на объем из (VI, 19) не безукоризненна, но при практических расчетах ею часто пользуются.

Для умеренных давлений часто применяют уравнение

$$\ln f = \ln P + \frac{9T_{\text{кр}}}{128P_{\text{кр}}T} \left(1 - 6 \frac{T_{\text{кр}}^2}{T^2}\right) P \quad (\text{VI, 45})$$

в котором  $f$  выражается через (VI, 20); для более высоких давлений можно воспользоваться уравнением

$$\ln f = \ln RT - \ln V + \frac{1}{RTV} (2\beta + 3\gamma/2V + 4\delta/3V^2) \quad (\text{VI, 46})$$

получаемым из (VI, 22).

Вывод этих уравнений аналогичен выводу (VI, 44).

\* Действительно, из (VI, 19) следует, что

$$P = RT/(V-b) - a/V^2$$

откуда

$$dP = -RT dV/(V-b)^2 + 2a dV/V^3$$

Тогда (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  $V_{\infty}$ , т. е. прибегая к тому же приему, которым мы воспользовались при выводе (VI, 42), получим

$$\ln(f/f^*) = -\ln(V-b) + \ln V_{\infty} + b/(V-b) - 2a/RTV$$

Но так как  $f^* = P^* = RT/V_{\infty}$ , то предыдущее уравнение примет вид:

$$\ln f - \ln f^* = -\ln(V-b) + \ln RT - \ln P^* + b/(V-b) - 2a/RTV$$

из которого после преобразования получаем (VI, 44).

Приближенный метод расчета  $f$  основан на допущении, что в области небольших давлений  $\alpha \approx \text{const}$  (см. рис. 29). Тогда (VI, 42) переходит в

$$RT \ln f = RT \ln P - \alpha P \quad \text{или} \quad f/P = \exp(-\alpha P/RT)$$

и для малых  $x$ , когда при разложении  $e^{-x}$  в ряд \* можно ограничиться только первыми двумя членами

$$f/P = 1 - \alpha P/RT$$

или в соответствии с (VI, 7) и (VI, 41)

$$f = \frac{P^2}{RT/V} = \frac{P^2}{P_{ид}} \quad \text{или} \quad P = \sqrt{f P_{ид}} \quad (\text{VI, 47})$$

Иначе говоря, фактическое давление есть среднегеометрическое из фугитивности и давления, вычисленного для идеального газа.

Удобством 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 с. 126, 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. 30 \*\*). Медленное движение проталкиваемого газа позволяло также пренебречь изменением его кинетической энергии. Опыт протекал адиабатно и сопровождался потерей давления. Работа процесса была равна

$$A = P_1(0 - V_1) + P_2(V_2 - 0) = -P_1V_1 + P_2V_2$$

(Если бы газ был идеальным, то  $T = \text{const}$  и по (VI, 5)  $P_1 = P_2$ , т. е.  $A = 0$ .) Но так как  $Q = 0$ , то  $-\Delta U = A$ , т. е.

$$U_1 + P_1V_1 = U_2 + P_2V_2 \quad \text{или} \quad H_1 = H_2 \quad (\text{VI, 48})$$

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

\*\* Давление считаем условно приложенным к воображаемым поршням, отделяющим некоторое количество газа (например, 1 моль).

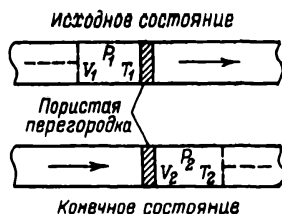


Рис. 30. Схема опыта по дросселированию газа.

Отношение изменения температуры газа в результате дросселирования, т. е. неравновесного расширения при резком увеличении сопротивления, к изменению давления, называется *дроссельным эффектом или эффектом Джоуля — Томсона*.

Дифференциальный дроссельный эффект определяется уравнением

$$\mu = (\partial T / \partial P)_H \quad (\text{VI, 49})$$

На практике его обычно определяют как изменение температуры, отвечающее понижению давления при дросселировании на 1 атм.

Уравнение (VI, 48) и индекс «H» в (VI, 49) не следует понимать как условие изоэнтальпийности. В процессе дросселирования энтальпия изменяется, 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). Поэтому, хотя для определения свойств вещества после дросселирования на диаграмме  $H - S$  проводят линии  $H = \text{const}$ , 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 последние зависят от свойств системы в исходном и конечном состояниях, а не от пути, по которому протекает процесс.

В соответствии с уравнением (I, 8), записанным для функциональной зависимости  $\phi(H, P, T) = 0$ , выражение (VI, 49) примет вид:

$$\mu = \frac{-(\partial H / \partial P)_T}{(\partial H / \partial T)_P}$$

или в соответствии с уравнениями (III, 10) и (IV, 23)

$$\mu = \frac{T(\partial V / \partial T)_P - V}{C_P} \quad (\text{VI, 50})$$

Уравнение (VI, 50) можно применять не только для газов, так как опыт по дросселированию можно произвести и с жидкостью.

На 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 посредством термодинамических диаграмм (в частности,  $H-S$ )\* и с помощью того или иного уравнения состояния (или по экспериментальным  $P-V-T$ -данным). Так, если для умеренных давлений воспользоваться (VI, 19), то после упрощений получим

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} \approx \frac{2a/RT - b}{C_p} \quad (\text{VI, 52})$$

Знак дроссельного эффекта  $\mu$  (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 (II, 10), получим

$$\mu C_p = -(\partial U/\partial P)_T - [\partial(PV)/\partial P]_T$$

или

$$\mu C_p = -(\partial U/\partial V)_T (\partial V/\partial P)_T - [\partial(PV)/\partial P]_T \quad (\text{VI, 53})$$

Внутреннее давление  $(\partial U/\partial V)_T$  — величина положительная, производная  $(\partial V/\partial P)_T$  — отрицательная. Поэтому первый член правой части (VI, 53) отрицателен. Величина  $[\partial(PV)/\partial P]_T$  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 (рис. 31). Исключения составляют водород и гелий (о них будет сказано ниже).

Таким образом, для всех газов при обычных температурах и умеренных давлениях  $\mu > 0$ , т. е. дросселирование сопровождается охлаждением. С увеличением давления второй член правой части (VI, 53) уменьшается и затем становится положительным (рис. 31); первый же член можно считать независимым от давления, так как  $(\partial U/\partial V)_T$  увеличивается с ростом давления\*\*, а  $(\partial V/\partial P)_T$  уменьшается. Это приводит к тому, что с ростом давления  $\mu$  уменьшается и затем проходит через нуль (*инверсионная точка*). Когда же второй член правой части уравнения (VI, 53) по абсолютному значению станет больше первого;  $\mu$  приобретает отрицательное значение, т. е. газ нагревается. Нагревание будет тем значительней, чем выше исходное давление.

\* См., например., дополнение автора «О диаграмме энтропия — энтальпия» к [A70].

\*\* Этот вывод следует и из приближенного соотношения

$$(\partial U/\partial V)_T \approx a/V^2$$

вытекающего из (VI, 19).

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 числовое значение второго члена правой части уравнения (VI, 53) с понижением температуры будет увеличиваться, т. е. возрастет эффект охлаждения; во-вторых, инверсионные точки будут смещаться в сторону высоких давлений, т. е. температура инверсии с ростом давления будет уменьшаться.

При высоких температурах дросселирование сопровождается нагреванием, так как минимум на изотермах  $PV = \varphi(P)$  пропадает, т. е. при любых давлениях  $P_2V_2 < P_1V_1$ .

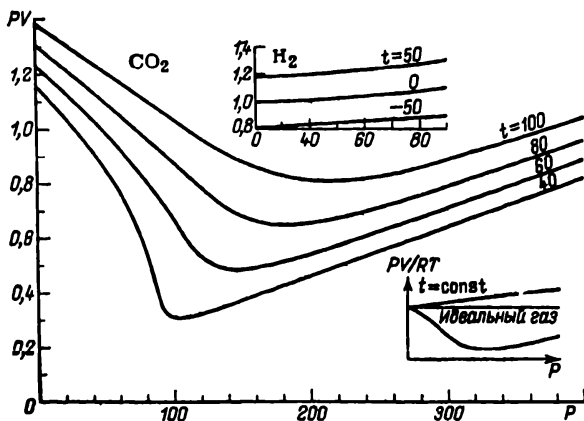


Рис. 31. Зависимость произведения  $PV$  (отнесенного к  $P$  при нормальных условиях) для двуокиси углерода и водорода от давления.

Поскольку на практике дросселирование, как правило, происходит при не очень больших давлениях и температурах, все газы (за исключением  $\text{H}_2$  и  $\text{He}$ ) охлаждаются, что при многократном их охлаждении приводит к конденсации. Дросселирование водорода и гелия, у которых изотермы  $PV - P$  при обычных и высоких температурах и при любых давлениях имеют непрерывный подъем (см. рис. 31), т. е.  $\{\partial(PV)/\partial P\}_T > 0$ , сопровождается нагреванием ( $\mu < 0$ ) (с этим связано воспламенение водорода при его истечении из поврежденных труб). При достаточно низких температурах их изотермы  $PV - P$  сходны с изотермами других газов при обычных температурах, поэтому с понижением температуры  $\mu$ , пройдя через нуль, становится положительным, т. е.  $\text{H}_2$  и  $\text{He}$  ведут себя так же, как и все прочие газы при обычных температурах. Из этого следует, что для сжижения водорода и гелия,  $T_{\text{жв}}$  которых лежит весьма низко, нужно до дросселирования осуществить значительное охлаждение. На практике это охлаждение достигается с по-

мощью жидкого воздуха (для водорода) и жидкого водорода (для гелия).

Вопрос о характере изменения температуры при дросселировании можно решить и на основании анализа уравнения состояния реального газа. Рассмотрим это на примере уравнения (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 (VI, 19), получим  $P_2V_2 - P_1V_1 = R(T_2 - T_1) - a(1/V_2 - 1/V_1)$ .

Величина  $P_2V_2 - P_1V_1$  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: разность  $P_2V_2 - P_1V_1$  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 (VI, 19) можно пренебречь величиной  $a$ . Тогда  $P_2V_2 - P_1V_1 = R(T_2 - T_1) + b(P_2 - P_1)$ ; величина  $P_2V_2 - P_1V_1$  будет отрицательной ( $T_2 > T_1$ , однако  $P_2 \gg P_1$ ). Избыток работы пойдет на увеличение внутренней энергии, что вызовет увеличение энергии теплового движения, т. е. нагревание газа.

Легко увидеть, что если  $P_1V_1$  равно и даже несколько больше  $P_2V_2$ , 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.

Итак, константы  $a$  и  $b$  уравнения (VI, 19) отражают противоположное воздействие [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  $\mu < 0$ . Реальные случаи являются промежуточными между двумя рассмотренными; поэтому часто оба эффекта налагаются, причем их значения изменяются для различных газов и для различных давлений и температур, что и вызывает перемену знака  $\mu$ .

Знак  $\mu$  обусловлен знаком числителя уравнения (VI, 50). Если  $T(\partial V/\partial T)_P > V$ , то газ охлаждается; условием нагревания является неравенство  $T(\partial V/\partial T)_P < V$ ; наконец, когда  $T(\partial V/\partial T)_P = V$ , наступает инверсия\*.

Условие инверсии может быть получено и из уравнения (VI, 52), которое в сочетании с условием  $\mu = 0$  дает

$$T_{\text{инв}} \approx 2a/Rb \quad (\text{VI, 54})$$

Из (VI, 54) и (VI, 52) следует, что когда  $T > T_{\text{инв}}$ , происходит нагревание ( $T_2 > T_1$ ); наоборот, при  $T < T_{\text{инв}}$  происходит охлаждение ( $T_2 < T_1$ ).

Ввиду того что  $\mu$  зависит от  $T$  и  $P$  (влияние последнего особенно значительно при высоких давлениях), точки инверсии будут перемещаться в координатах  $P - V$ , образуя инверсионную кривую. Для ее нахождения в соответствии с (VI, 50) можно воспользо-

\* Здесь уместно следующее замечание: если для идеального газа  $\mu = 0$  [это вытекает хотя бы из (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 прямолинейны,  $\mu = 0$ ; это следует из (VI, 50).

зываются графиком  $T-V$  (рис. 32). 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

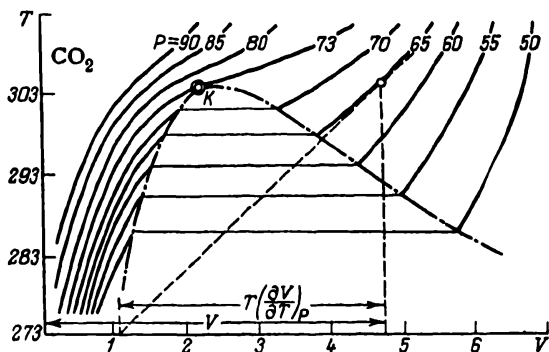


Рис. 32. К методу графического определения дифференциального дроссельного эффекта ( $K$  — критическая точка).

находятся левее начала координат, то газ при дросселировании охлаждается, если же правее, то происходит нагревание.

Из рис. 32 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 участке, отвечающем жидкой фазе. После нахождения на каждой изобаре пары точек, удовлетворяющих условию  $\mu = 0$ , можно построить инверсионную кривую (рис. 33).

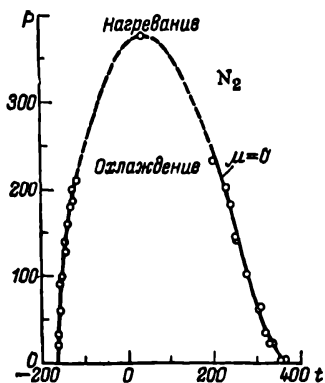


Рис. 33. Инверсионная кривая.

температуре). Значит, область на рис. 33, расположенная вне кривой инверсии, соответствует нагреванию при дросселировании; наоборот, область, лежащая под этой кривой, отвечает охлаждению.

Дросселирование можно провести не только адиабатно, но и изотермически\*. Тогда в случае холодильного эффекта системе следует сообщить теплоту

\* Процесс будет условно изотермическим, так как только в начальном и конечном состояниях дросселируемое вещество будет иметь одинаковую температуру.

(например, из теплообменника, стоящего за дроссель-вентилем), равную изменению энтальпии. Комбинируя (III, 10) с (VI, 50), получаем

$$(\partial H/\partial P)_T = -\mu C_p$$

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.

$$H^\circ - H = \int_0^P \mu C_p dP$$

или в соответствии с (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 ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Для вычисления свойств газов можно воспользоваться уравнением состояния. Так, для вычисления энтальпии и теплоемкости газа под давлением используют уравнения

$$H_p - H_p^\circ = \frac{9}{128} \cdot \frac{RT_{кр}}{P_{кр}} \left(1 - 18 \frac{T_{кр}^2}{T^2}\right) P \quad (\text{VI, 56})$$

и

$$C_p - C_p^\circ = \frac{81}{32} \cdot \frac{RT_{кр}^3}{P_{кр}T^3} P \quad (\text{VI, 57})$$

получающиеся из (VI, 20) на основании общих термодинамических соотношений (IV, 23) и (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.

Поэтому для нахождения свойств веществ и составления термодинамических таблиц и диаграмм целесообразен и иной путь, а именно, экспериментальное изучение некоторых свойств и вычисление при помощи соответствующих уравнений остальных свойств. При этом желательно пользоваться минимумом опытных данных.

Наличие нескольких вариантов расчета позволяет проконтролировать результаты вычислений и проверить надежность различных опытных данных.

## 1. 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

$$z = PV/RT \quad (\text{VI, 58})$$

и

$$z' = PV/(PV)_0 \quad (\text{VI, 59})$$

где  $(PV)_0$  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  $T = 273,2$ , что обычно 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 (VI, 7) является как бы частной формой уравнения (VI, 58). Однако и условие  $z = 1$  не является достаточным критерием идеальности газа (см. также рис. 31 и 39). Помимо простоты уравнений (VI, 58) и (VI, 59) удобство применения коэффициентов сжимаемости заключается в том, что они безразмерны и поэтому их числовые значения одинаковы во всех системах единиц. С помощью этих величин для данного вещества вычисляют, например, объем газа, извлекаемого из резервуара, где он находится под давлением, определяют расход газа, оценивают запасы природного газа, дебит нефтяных скважин и т. д. Применение коэффициентов сжимаемости особенно целесообразно при массовых расчетах, тогда полезными оказываются и графики  $z = \varphi(P, T)$ .

Для газовых смесей, так же, как и для чистых газов, расчет  $P - V - T - N$ -данных можно вести по коэффициентам сжимаемости смеси

$$z_{\text{ср}} = PV/RT \sum n_i \quad (\text{VI, 60})$$

где  $V$  — общий объем смеси;  $n_i$  — число молей  $i$ -того компонента.

Зависимость  $z_{\text{ср}}$  от температуры, давления и концентрации, по которой можно найти свойства газовой смеси, известна лишь для весьма немногих бинарных смесей и нескольких тройных. Поэтому при отсутствии экспериментальных данных пользуются приближенным уравнением

$$z_{\text{ср}} = \sum n_i z_i / \sum n_i = \sum N_i z_i \quad (\text{VI, 61})$$

основанным на предположении аддитивности объемов. Действительно, если все объемы отнесены к одинаковой температуре и общему давлению, то комбинация (VI, 60) и (VI, 61) дает (VI, 12), в котором  $V_i$  подсчитывается по (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

линий практически неосуществимо [что особенно важно учитывать при определении теплоемкости, так как для вычисления  $C_p$  производные  $(\partial V/\partial T)_p$  в соответствии с (IV, 24) должны быть еще раз продифференцированы по  $T$  и ошибки, сделанные при первом дифференцировании, могут при повторном дифференцировании стать значительными]\*.

Частные производные от  $P, V, T$  могут быть определены косвенным путем. Было предложено (Деминг и Шуп) пользоваться величинами [см. (VI, 41)]

$$\alpha = V(RT/PV - 1) = V(1/z - 1)$$

"

$$\Delta = V(PV/RT - 1) = V(z - 1) = -\alpha z \quad (VI, 62)$$

исходя из того, что кривые  $\alpha = \Phi(T)$  и  $\Delta = \Phi(T)$  отличаются значительной кривизной.

Значения  $(\partial V/\partial T)_p$  для данного газа можно вычислить [см. (VI, 41) и (VI, 62)] из уравнений

$$(\partial \alpha/\partial T)_p = (R/P) - (\partial V/\partial T)_p$$

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  $z'$ ) рассчитывают значения  $\alpha$  и  $\Delta$ . Полученные данные графически сглаживаются по  $P$  (или  $\rho$ ), после чего по приведенным выше уравнениям вычисляют  $(T/V)(\partial V/\partial T)_p$ . Затем значения этих величин,

\* Дифференцирование графическим путем удобно производить с помощью так называемого тангентметра — металлического угольника с зеркальной поверхностью (см. рис. 34). Положение угольника должно быть таким, чтобы зеркальное изображение ближайшего к данной точке участка кривой являлось плавным ее продолжением.

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.

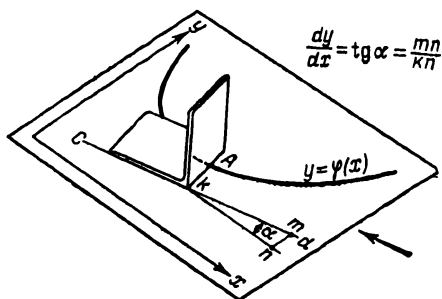


Рис. 34. Графическое дифференцирование с помощью тангентметра:

$chd$  — линия, параллельная касательной к кривой в точке  $A$ ;  $kn$  — линия, параллельная оси  $x$  (см. по стрелке).

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  $\delta$  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 (IV, 24) приходится производить двукратное интегрирование, которое дает результат, отличный от нуля, лишь при искривлении изобар  $V = \varphi(T)$ . Мера отклонения изобар от линейности можно считать величиной  $\delta_{\text{макс}}$ . Тогда критерием пригодности  $P-V-T$ -данных для расчета  $C_P$  будет условие

$$\delta_{\text{эксп}}/\delta_{\text{макс}} \ll 1$$

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  $(C_P)_{H_2}$ , найденные Демингом и Шуп, более чем сомнительны. Неправильна и установленная ими аномальная зависимость  $C_P - C_V$  для СО от давления при низких температурах (с двумя максимумами).

Для расчета энтальпии предъявляются менее строгие требования; роль  $\delta$  играет величина  $\delta' = V - V_1(T/T_1)$ , причем  $\delta' > \delta$ .

Наименьшая точность необходима для определения энтропии, здесь уже имеет значение не отклонение от линейности, а отклонение от пропорциональности.

Практическая ценность функций  $\Delta$  и  $\alpha$  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 полностью в  $(\partial V/\partial T)_P$ . Однако для ряда газов (например, для  $NH_3$  и  $CH_4$ ) указанные члены по абсолютному значению превосходят всю правую часть этих уравнений. В подобных случаях целесообразно непосредственное дифференцирование  $\delta$  (или  $V$ ) по  $T$ .

А. М. Розеном был разработан метод расчета свойств газов, в основу которого положены коэффициенты отклонения  $\mu_v$ ,  $\mu_r$  и  $\mu_T$ , представляющие собой соответственно отношения производных  $(\partial P/\partial T)_V$ ,  $(\partial V/\partial T)_P$  и  $(\partial V/\partial P)_T$  для реальных газов к тем же производным для идеального газа, т. е. соответственно к  $R/V$ ,  $R/P$  и  $-RT/P^2$ . 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 качественной наглядностью (поскольку отклонения от законов идеальных газов фигурируют в явной форме), метод Розена представляет значительный интерес в термодинамике высоких давлений, в частности для расчетов многоступенчатых компрессоров.

Так как зависимость  $P-V-T$  не является характеристической (см. гл. V, § 2), для расчета требуются дополнительные данные. Воспользуемся зависимостью  $C_{P=1} = \varphi(T)$ , которая, как правило, известна.



Тогда по найденным значениям  $(\partial^2 V / \partial T^2)_P$  на основании уравнения (IV, 24)

$$C_P = C_{P=1} - T \int_1^P (\partial^2 V / \partial T^2)_P dP \quad (\text{VI, 63})$$

можно вычислить  $C_P$  при высоких давлениях.

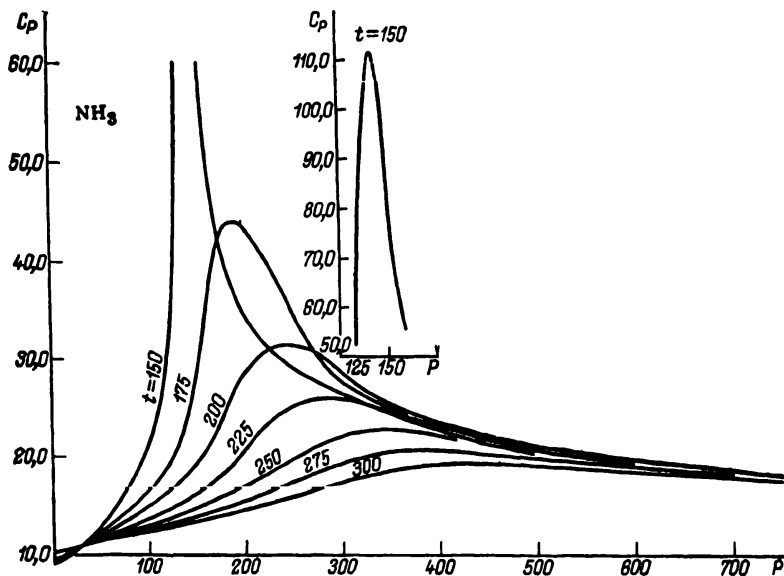


Рис. 35. Зависимость теплоемкости аммиака от температуры и давления.

Значения  $C_V$  можно найти с помощью уравнений

$$\left. \begin{aligned} C_P &= C_V + T (\partial P / \partial T)_V (\partial V / \partial T)_P \\ \text{или} \quad C_P &= C_V - \frac{T (\partial P / \partial T)_V^2}{(\partial P / \partial V)_T} \end{aligned} \right\} \quad (\text{VI, 64})$$

Первое из них получается дифференцированием уравнения (IV, 16) по  $V$  при  $T = \text{const}$  и последующим сочетанием с уравнением (IV, 18), а второе — из первого на основании (I, 8) в применении к зависимости  $\varphi(P, V, T) = 0$ .

Дифференциальный дроссельный эффект вычисляют по уравнению (VI, 50), которому в соответствии с (VI, 41) можно придать следующий вид:

$$\mu = \frac{\alpha - T (\partial \alpha / \partial T)_P}{C_P}$$

Точность значений  $\mu$  меньше точности значений  $(\partial V/\partial T)_P$  и  $V$ , так как числитель (VI, 50) является разностью двух величин.

Фугитивность вычисляют по (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, комбинацией (VI, 33) и (VI, 58).

Энергию Гиббса, отнесенную к стандартному состоянию, вычисляют по уравнению (VI, 36).

Энергию Гельмгольца  $F$ , отнесенную к стандартному состоянию, в соответствии с уравнениями (V, 19) и (VI, 7), вычисляют по уравнению

$$F_{P, T} - F_T^\circ = (G_{P, T} - PV) - (G_{P, T}^\circ - RT) \quad (\text{VI, 66})$$

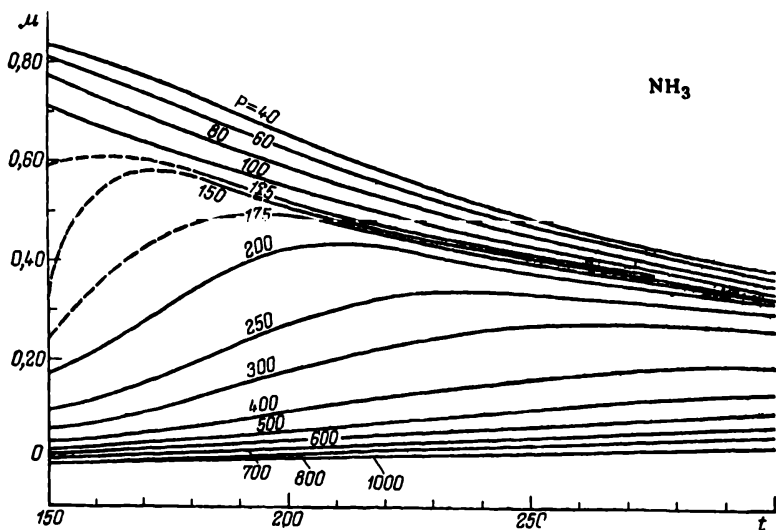


Рис. 36. Зависимость дифференциального дроссельного эффекта для аммиака от температуры и давления.

Энтропию в соответствии с уравнениями (IV, 21), (IV, 19) и (VI, 42) определяют по уравнению

$$\begin{aligned} S_{P, T} - S_{T_0}^* &= \int_{T_0}^T C_P^\circ d \ln T - \int_0^P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP = \\ &= \int_{T_0}^T C_P^\circ d \ln T + \int_0^P \left[ \left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_P - \frac{R}{P} \right] dP \quad (\text{VI, 67}) \end{aligned}$$

Энтальпия, согласно уравнениям (III, 10), (IV, 23) и (VI, 58) равна

$$H_{P, T} - H_{T_0}^{\circ} = \int_{T_0}^T C_P^{\circ} dT + \int_0^P V \left[ 1 - \frac{T}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP =$$

$$= \int_{T_0}^T C_P^{\circ} dT - \int_0^P \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_P \frac{RT^2}{P} dP \quad (\text{VI, 68})$$

Наконец, в соответствии с (II, 10) и (VI, 7)

$$U_{P, T} - U_{T_0}^{\circ} = (H_{P, T} - PV) - (H_{T_0}^{\circ} - RT_0) \quad (\text{VI, 69})$$

В качестве нижнего предела в этих уравнениях можно взять любую температуру. В большинстве случаев расчет ведут относи-

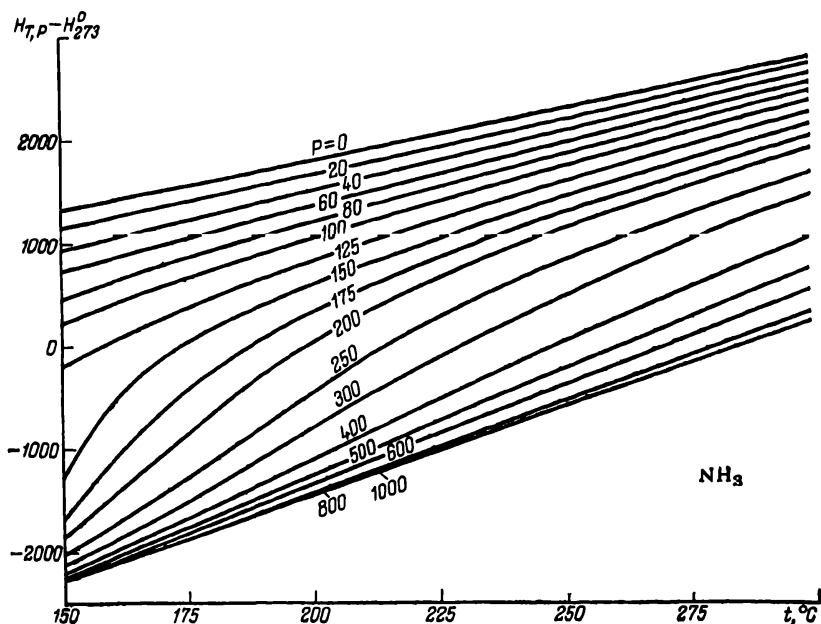


Рис. 37. Диаграмма энтальпия — температура для аммиака.

тельно  $T_0 = 273,2$  К, причем значения энтропии и энтальпии обычно представляют в графической форме — в виде диаграмм  $H - S$  и  $T - S$ . Эти диаграммы широко применяют для технологических расчетов, так как многие вычисления могут быть сведены к простому отсчету по диаграмме.

Для иллюстрации изложенного материала на рис. 29, 35—38 представлены некоторые результаты, полученные Я. С. Казарновским и М. Х. Карапетьянцем при обработке экспериментальных данных по сжимаемости аммиака в интервале  $t = 150\text{--}300$  до  $P = 1000$ .

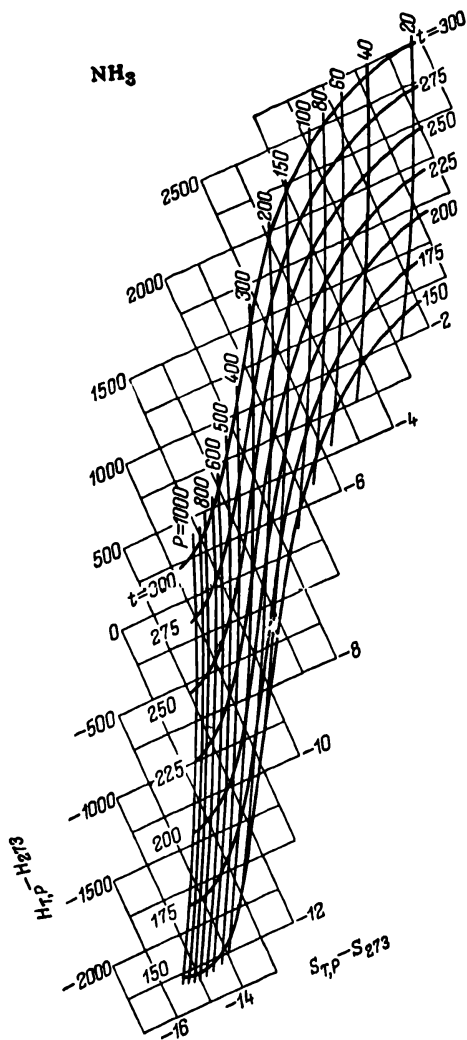


Рис. 38. Диаграмма энтальпия — энтропия для аммиака.

значения могут быть найдены с помощью предельных условий: а) при  $P \rightarrow 0$  значение  $PV$  при любых  $T$  стремится к  $RT$ ; б) при  $P \rightarrow 0$  значение  $[\partial(PV)/\partial T]_P$  при любых  $T$  стремится к  $R$ .

При рассмотрении этих рисунков можно сделать ряд выводов. Так, как уже отмечалось, из рис. 29 (с. 146) следует, что при  $P \rightarrow 0$   $\alpha$  стремится не к нулю, а к некоторой постоянной величине. Из рассмотрения рис. 35 видно, что увеличение  $C_p$  с ростом  $t$  не обязательно;  $C_p$  весьма значительно изменяется с изменением  $P$  и  $t$  в области, близкой к критической (для  $\text{NH}_3$   $t_{кр} = 132,3^\circ\text{C}$  и  $P_{кр} = 111,3$ ), и почти не зависит от  $P$  и  $t$  при очень высоких давлениях; из этого же рисунка следует, что условие  $(\partial C_p / \partial P)_T = 0$  является обязательным, но недостаточным критерием идеальности газа. На рис. 36 показано, что  $\mu$  уменьшается в ростом  $P$  и  $t$ . Рис. 37 и 38 иллюстрируют, что  $H$  и  $S$  увеличиваются с ростом  $t$  и уменьшаются с ростом  $P$ .

## 2. Расчет по зависимости

$$C_p = \varphi(P, T) \text{ или } H = \varphi(P, T) \text{ и } V_T = \varphi(P)$$

Располагая зависимостью  $C_p$  от  $P$  и  $T$ , можно найти сжимаемость газов путем двукратного интегрирования уравнения (IV, 24). Интегрирование производят графически или аналитически на основе уравнения

$$V = \varphi(P) + T\varphi'(P) - \iint_{T, P=\text{const}} \frac{1}{T} \left( \frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T dT dT$$

где  $\varphi(P)$  и  $\varphi'(P)$  — произвольные функции давления; их

Если в основу расчета положены значения энтальпии сжатого газа, то в соответствии с (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  $P$ , для которого производится интегрирование.

Так как расчет по теплоемкости связан с переходом от вторых производных к интегралу, точные значения  $V$  можно получить, 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. 35), более надежным является непосредственное измерение объема.

### 3. Расчет по $\mu$ и $C_P$

Записав (VI, 50) в виде

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{V}{T}\right)_P = \frac{\mu C_P}{T^2}$$

после интегрирования получим

$$\frac{V}{T} = \int_{T'}^T \frac{\mu C_P}{T^2} dT + \frac{V'}{T'} \quad (\text{VI, 71})$$

Соответствие значений  $\mu$  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 комбинацией уравнений (III, 10), (IV, 23) и (VI, 50).

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 (IV, 23) и (VI, 58).

### 4. Влияние давления на тепловой эффект реакции

Этот вопрос относится к разделу о многокомпонентных системах, но в связи с характером предыдущего материала его целесообразно рассмотреть здесь.

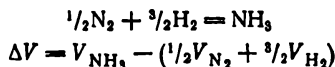
Из (IV, 23) следует, что

$$H_{P, T} - H_{P=1, T} = \int_1^P \left[ V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dP$$

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  $\Delta H_T$  с изменением  $P$  в соответствии с (VI, 74) вычисляются из данных по сжимаемости. Так, для реакции



и

$$\left( \frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_P = \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]_{NH_3} - \left\{ \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]_{N_2} + \frac{3}{2} \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]_{H_2} \right\}$$

Значения объемов и производных могут быть найдены способом, изложенным выше. Величину  $\Delta H_{P=1, T}$  вычисляют по (III, 25). Интегралы уравнения (VI, 74) определяют графически.

Влияние  $P$  на  $\Delta H_T$  значительно в тех случаях, когда оба интеграла уравнения (VI, 74) имеют противоположные знаки.

Расчет показывает, что с ростом  $T$  наблюдается снижение влияния  $P$ . Это естественно, 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  $\Delta H$  при нормальном давлении примерно на 20%.

В условиях производства в конечной системе содержится около 20%  $NH_3$ . Поэтому результаты расчета следует исправить на  $\Delta H_T$  образования азотоводородно-аммиачной смеси состава  $0,2N_2 + 0,6H_2 + 0,2NH_3$  из 1:3-азотоводородной 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 компенсируется (максимальное различие в  $\Delta H$  вместо 20% равно примерно 5—10%). Однако из этого вовсе не следует, что зависимостью  $\Delta H_T$  от  $P$  можно пренебрегать во всех случаях и при сколько угодно высоких давлениях.

## § 6. ОБОБЩЕННЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ (ПО ПРИНЦИПУ СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЙ)

### 1. 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

$$\varphi(P/P_{кр}, V/V_{кр}, T/T_{кр}) = 0$$

Другими словами, если выражать свойства газов (жидкостей) не через  $P$ ,  $V$ ,  $T$ , а с помощью безразмерных единиц — *приведенных параметров*  $\pi = P/P_{кр}$ ,  $\delta = V/V_{кр}$  и  $\tau = T/T_{кр}$ , 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 (VI, 19) или (VI, 20)\*.

Из принципа соответственных состояний вытекает много важных следствий\*\*. Например, если любые два газа имеют одинаковые значения  $\pi$  и  $\tau$ , то они должны занимать примерно одинаковый приведенный объем  $\delta$ .

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 большей частью не превышают 3—5%, а для сходных веществ, например для гомологов или для веществ с близкими температурами кипения, они значительно меньше.

Это свидетельствует о целесообразности освобождения рассматриваемого принципа от количественно неточного уравнения состояния с тремя константами, в частности от уравнения (VI, 19), на основе которого исторически сложилось учение о соответственных состояниях и трактовка его как принципа подобия в термодинамике (безразмерные величины как критерии подобия). По-видимому, плодотворным является и обогащение этого принципа учением о строении вещества [A34].

Применение принципа соответственных состояний позволяет с помощью значений  $\pi$  и  $\tau$ , прибегая в случае необходимости к свойствам газа при  $P = 1$ , вычислять различные свойства газов в широком интервале температур и давлений. Часто целесообразно производить расчет с помощью графиков, построенных на основании уравнений, связывающих данное свойство газа с приведенными параметрами.

### Зависимость $P - V - T$

Считая, что все газы в соответственных состояниях имеют примерно одинаковые коэффициенты сжимаемости, можно воспользоваться для расчетов графиком  $z = \varphi(\pi, \tau)$ , где  $\varphi$  — универсальная функция приведенных параметров (рис. 39, [B26]). Для He, N<sub>2</sub> и Ne лучшее совпадение с опытом дает замена  $P_{кр}$  и  $T_{кр}$  соответственно на  $P_{кр} + 8$  и  $T_{кр} + 8$ . Такой 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 недостоверности значений  $V_{кр}$  (см. с. 200).

Из графика  $z = \varphi(\pi, \tau)$  следует, что примерно при  $\tau > 3$  объем любого газа при любом давлении больше  $V_{ид}$ . Следовательно,

\* Следует отметить, что идея Ван-дер-Ваальса о соответственных состояниях была предвосхищена Д. И. Менделеевым (1870 г.), который указывал на полезность сравнения объемов не при температурах кипения, а при температурах, когда сцепление жидкостей близко к нулю.

\*\* См., например, Хвольсон О. Д. Курс физики. В 5 томах. Т. III. Берлин, 1933. См. гл. 13, § 7.

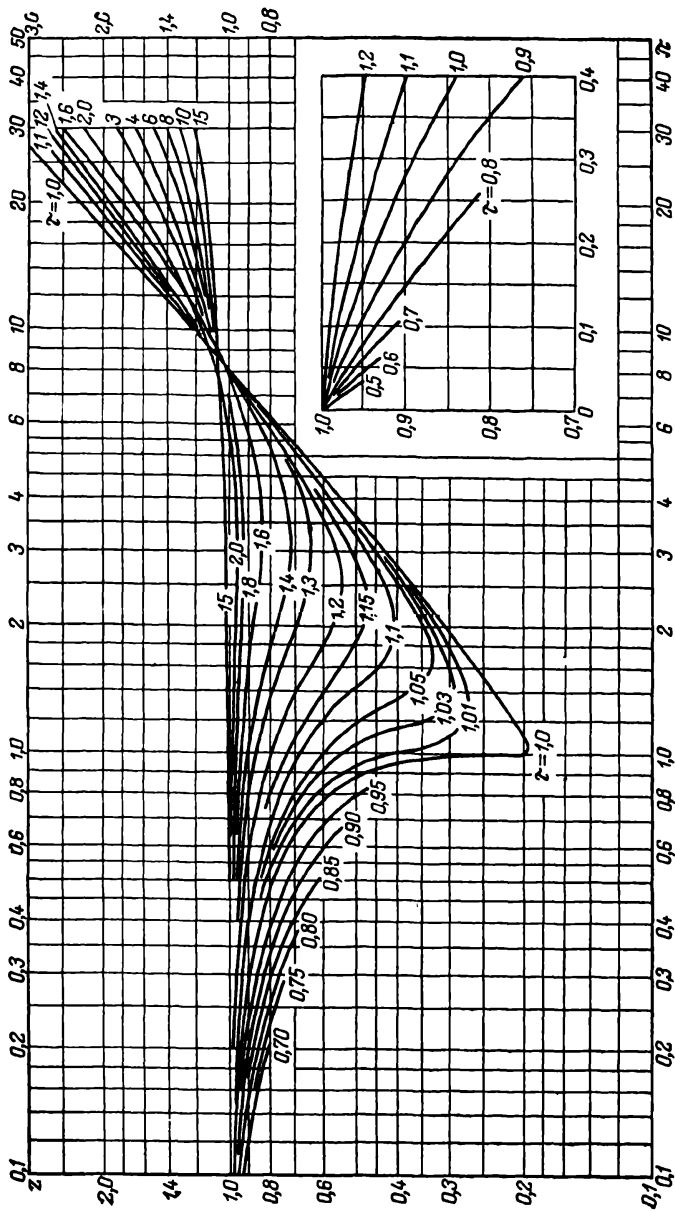


Рис. 39. Зависимость коэффициентов сжимаемости газов от приведенных давления и температуры.  
(См. примеры 11—14.)



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.

Этот же метод может быть применен для приближенного расчета сжимаемости смеси: смесь рассматривается как чистый газ, обладающий средним молекулярным весом и характеризующийся псевдокритическими давлением и температурой, которые выражаются уравнениями \*

$$T'_{кр} = N_1 (T_{кр})_1 + N_2 (T_{кр})_2 + \dots \quad (\text{VI, 75})$$

$$P'_{кр} = N_1 (P_{кр})_1 + N_2 (P_{кр})_2 + \dots \quad (\text{VI, 76})$$

После их вычисления можно по рис. 39 найти средний коэффициент сжимаемости смеси, а затем вычислить 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. 39 находим  $z_1 = 0,85$ . Конечные условия:  $\tau_2 = 1,02$  и  $\pi_2 = 0,787$ . Применив (VI, 58) к газу в двух различных состояниях, получим  $P_1 V_1 / P_2 V_2 = z_1 T_1 / z_2 T_2$ , откуда

$$z_2 = \frac{P_2 \cdot 90,7 \cdot 0,85 \cdot 623,2}{60 \cdot 800 \cdot 523,2} = 0,00189 P_2$$

$$z_2 = 0,00189 \cdot 78,7 \pi_2 = 0,149 \pi_2$$

Поэтому на рис. 39 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  $\lg z = \lg k + \lg \pi$ ). Кроме того, она должна проходить через точку с координатами  $z = 0,149$  и  $\pi = 1,0$  и через точку с искомыми значениями  $\tau_2$  и  $\pi_2$ . 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,  $P_2 = 2,8 \cdot 78,7 = 220$ : Опытное значение  $P_2 = 250$ .

**Пример 12.** Объем, занимаемый 1 кг пропана при  $P = 100$ , равен 7,81 л. Определить с помощью рис. 39 температуру газа.

**Решение.**  $\pi = 2,38$ ;  $V = 7,81 \cdot 44,06 = 344,1$ . В соответствии с (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. 39, 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  $T = 369,9 \cdot 1,45 = 536,4$  (263,2°C), что отличается от опытной величины (253,2°C) на 10°.

\* Истинной критической точке (см. гл. X), как правило, отвечают более высокие  $T$  и  $P$ .

\*\* Необходимые для решения примеров 11—17 значения критических параметров следует заимствовать из табл. 10 (с. 202).

**Пример 13.** Определить с помощью рис. 39 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 (с. 202), вычисляем  $\tau_{C_2H_4} = 1,056$ ;  $\pi_{C_2H_4} = 2,0$ ;  $\tau_{O_2} = 1,93$ ;  $\pi_{O_2} = 2,01$ ; затем по рис. 39 находим  $z_{C_2H_4} = 0,35$  и  $z_{O_2} = 0,95$  и по (VI, 61)  $z_{cp} = 0,254 \cdot 0,35 + 0,746 \cdot 0,95 = 0,80$ .

Объем смеси в соответствии с (VI, 60) равен  $V = 1 \cdot 0,80 \cdot 82,06 \cdot 298,2 : 100 = 196$  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.

**Решение.** В соответствии с (VI, 75) и (VI, 76) псевдокритические параметры равны:

$$T'_{кр} = 0,176 \cdot 405,5 + 0,206 \cdot 123,3 + 0,618 \cdot 41,3 = 122,3$$

и

$$P'_{кр} = 0,176 \cdot 111,3 + 0,206 \cdot 38,5 + 0,618 \cdot 20,8 = 40,4$$

Псевдоприведенные параметры равны

$$\tau = 473,2 : 122,3 = 3,87 \quad \text{и} \quad \pi = P/40,4$$

Искомое давление  $P$  определяем методом подбора. Задаваясь  $P = 404$  ( $\pi = 10$ ), по рис. 39 находим  $z \approx 1,15$ , т. е.  $V = 1,15 \cdot 82,06 \cdot 473,2 : 404 = 110,5$ , что почти совпадает с  $V = 112,5$ ; окончательно принимаем  $P = 395$ , что отличается от опытного значения давления (400 атм) на 1,3%.

### Фугитивность

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 изомеры 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. 40 [B26]. В основу его были положены данные, представленные на рис. 39 и найденные по уравнению

$$\ln \gamma = \int_0^{\pi} \frac{z - 1}{\pi} d\pi \quad (\text{VI, 77})$$

полученному из (VI, 65) заменой  $P$  на  $P_{кр} \cdot \pi$ . Значения  $\gamma$  приведены также в табл. 9.

На рис. 39 и 40 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 в уравнении (VI, 73) выразить  $P$  и  $T$  через  $\pi$  и  $\tau$ , то получим

$$\left( \frac{\partial H}{\partial \pi} \right)_T \cdot \frac{1}{P_{кр}} = - \frac{R\tau^2 T_{кр}^2}{\pi P_{кр} T_{кр}} \left( \frac{\partial z}{\partial \tau} \right)_P$$

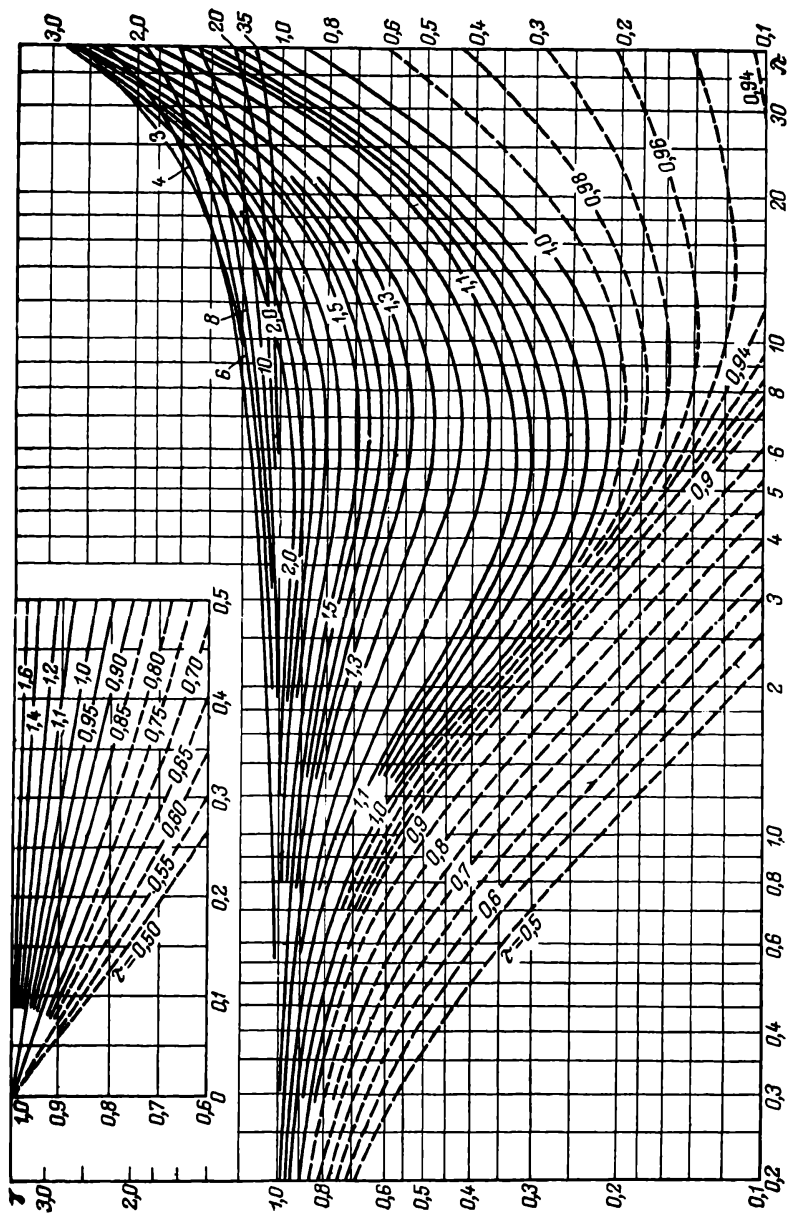


Рис. 40. Зависимость коэффициента активности газов от приведенных давления и температуры.

Таблица 9. Значения  $\gamma$  для  $\tau$  от 1 до 3,5

$\pi$	$\gamma$																					
	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	0,943	0,956	0,964	0,976	0,990	1,000	1,000	1,000	1,000							
2	0,385	0,560	0,668	0,760	0,824	0,822	0,893	0,914	0,930	0,956	0,980	1,000	1,000	1,000	1,028							
3	0,288	0,435	0,560	0,668	0,748	0,806	0,854	0,880	0,902	0,940	0,972	1,000	1,000	1,000	1,046							
4	0,248	0,370	0,494	0,602	0,690	0,764	0,821	0,858	0,882	0,930	0,972	1,000	1,000	1,000	1,062							
5	0,226	0,338	0,464	0,566	0,654	0,736	0,802	0,842	0,866	0,922	0,978	1,000	1,000	1,000	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	1,000	1,000	1,000	1,098							
7	0,202	0,310	0,430	0,532	0,626	0,710	0,780	0,832	0,860	0,926	0,988	1,000	1,000	1,000	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	1,000	1,000	1,000	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	0,974	1,054	1,100	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	1,056	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	1,274	1,322	1,342	1,368							
17	—	—	0,554	0,672	0,786	0,890	0,970	1,026	1,072	1,172	1,230	1,274	1,322	1,374	1,402							
18	—	—	0,578	0,706	0,824	0,930	1,006	1,066	1,110	1,208	1,270	1,310	1,354	1,414	1,434							
19	—	—	0,604	0,738	0,860	0,970	1,050	1,106	1,150	1,248	1,308	1,348	1,392	1,442	1,468							
20	—	—	0,628	0,768	0,894	1,006	1,088	1,142	1,180	1,288	1,340	1,386	1,432	1,476	1,504							
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							

Значения  $\gamma$  для  $\gamma$  от 3,5 до 35

$\gamma$

$\pi$	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	1,644	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

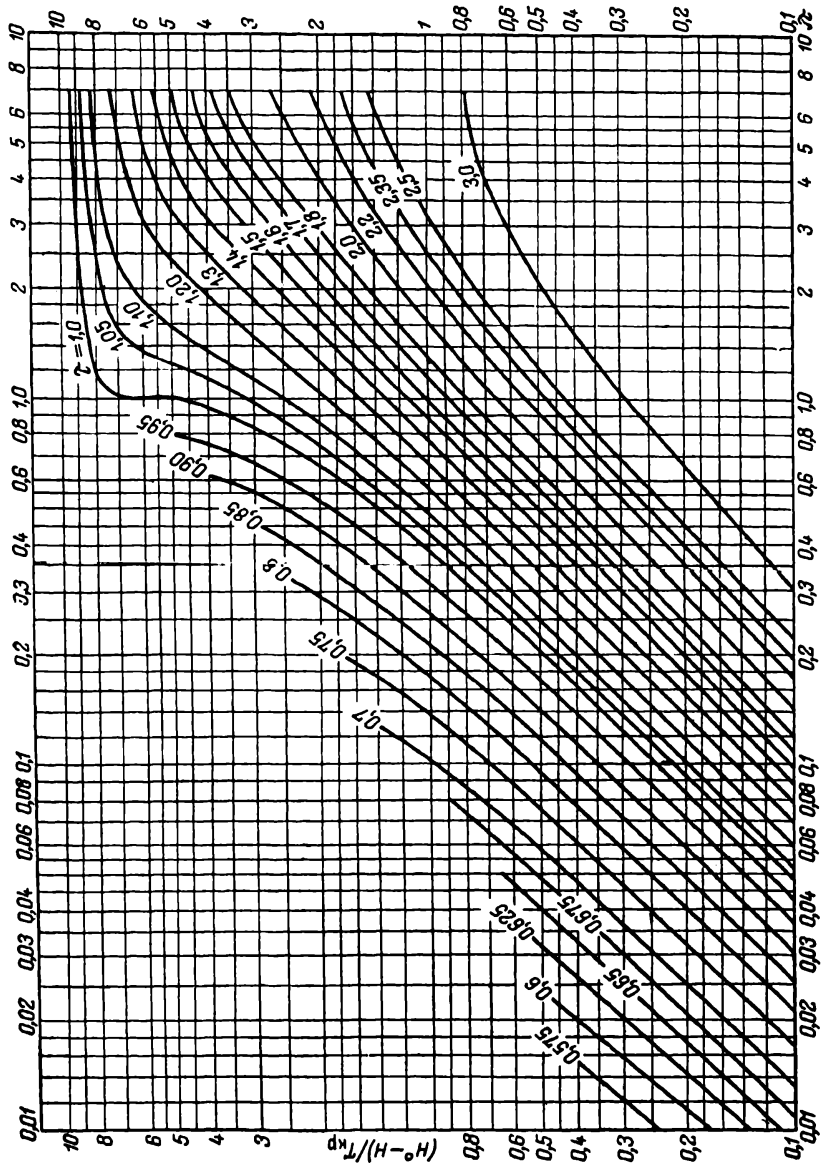


Рис. 41. Зависимость энтальпии газов от приведенных давления и температуры (см. также рис. 42).

После сокращения производим при  $T = \text{const}$  интегрирование в пределах от давления, при котором энтальпия не зависит от  $P$  (идеальный газ), до высокого давления. В результате получаем

$$\frac{H - H^\circ}{T_{\text{кр}}} = -R\tau^2 \int_0^{\pi} \left( \frac{\partial z}{\partial \tau} \right)_P d \ln \pi \quad (\text{VI, 78})$$

Необходимые для расчета энтальпии сжатого газа значения  $(\partial z / \partial \tau)_P$  были вычислены графическим дифференцированием по

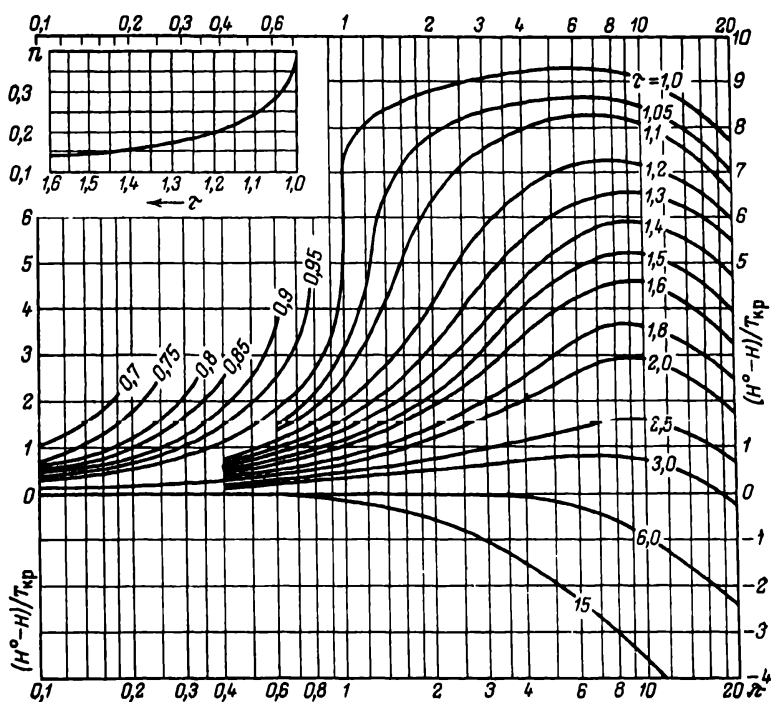


Рис. 42. Зависимость энтальпии газов от приведенных давления и температуры (См. пример 15.)

рис. 39, после чего был построен график  $(H^\circ - H) / T_{\text{кр}} = \varphi(\pi, \tau)$  (рис. 41 и 42 [B26]), позволяющий рассчитать изменение энтальпии газа при сжатии его от бесконечно малого (практически атмосферного) до высокого давления. Было найдено, что более точный результат (по крайней мере в применении к углеводородам и к водяному пару) получается при введении в расчет поправочного множителя  $\Phi$  к величине  $H^\circ - H$ :

$$\Phi = (T_{\text{кр}} / 370)^2$$

Эмпирический коэффициент  $n$  зависит от  $\tau$  (эта зависимость представлена в левом верхнем углу рис. 42). Величина  $n$  для  $\tau < 1$  не определена, однако отсутствие поправочного множителя при  $\tau < 1$  не приводит к значительным ошибкам.

**Пример 16.** Найти изменение энтальпии при сжатии 1 моль пентана от бесконечно малого давления до  $P = 34$ , если  $t = 237,8$ .

**Решение.** В соответствии со значениями  $\pi = 1,03$  и  $\tau = 1,09$  по рис. 42 находим  $(H^\circ - H)/T_{кр} = 2,8$ , т. е.  $H^\circ - H = 1320$ . На рис. 42  $n = 0,26$  и

$$\Phi = (469,8/370)^{0,26} = 1,064$$

откуда

$$H^\circ - H = 1320 \cdot 1,064 = 1405$$

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 (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 выражение

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{zR}{P} + \frac{RT}{P} \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_P$$

полученное по (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)

$$(S^* - S_P)_T = R \int_{\pi}^0 (1 - z) d \ln \pi - \frac{H - H^\circ}{\tau T_{кр}} \quad (\text{VI, 79})$$

Значение первого члена правой части этого уравнения определяют по рис. 39, а второго члена — по рис. 41 и 42. Величины  $(S_P^* - S_P)_T$  представлены на рис. 43 [B26].

### Теплоемкость

Перепишем уравнение (VI, 63) в виде

$$(C_P - C_P^\circ)_T = - \frac{\tau}{T_{кр}} P_{кр} \int_0^{\pi} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial \tau^2} \right)_P d\pi$$

Для нахождения величины  $(\partial^2 V / \partial \tau^2)_P$  выразим в (VI, 58) значения  $P$  и  $T$  через  $\pi$  и  $\tau$ . Тогда после дифференцирования получим

$$\frac{P_{кр}}{T_{кр}} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial \tau^2} \right)_P = \frac{R}{\pi} \left[ \tau \left( \frac{\partial^2 z}{\partial \tau^2} \right)_P + 2 \left( \frac{\partial z}{\partial \tau} \right)_P \right]$$



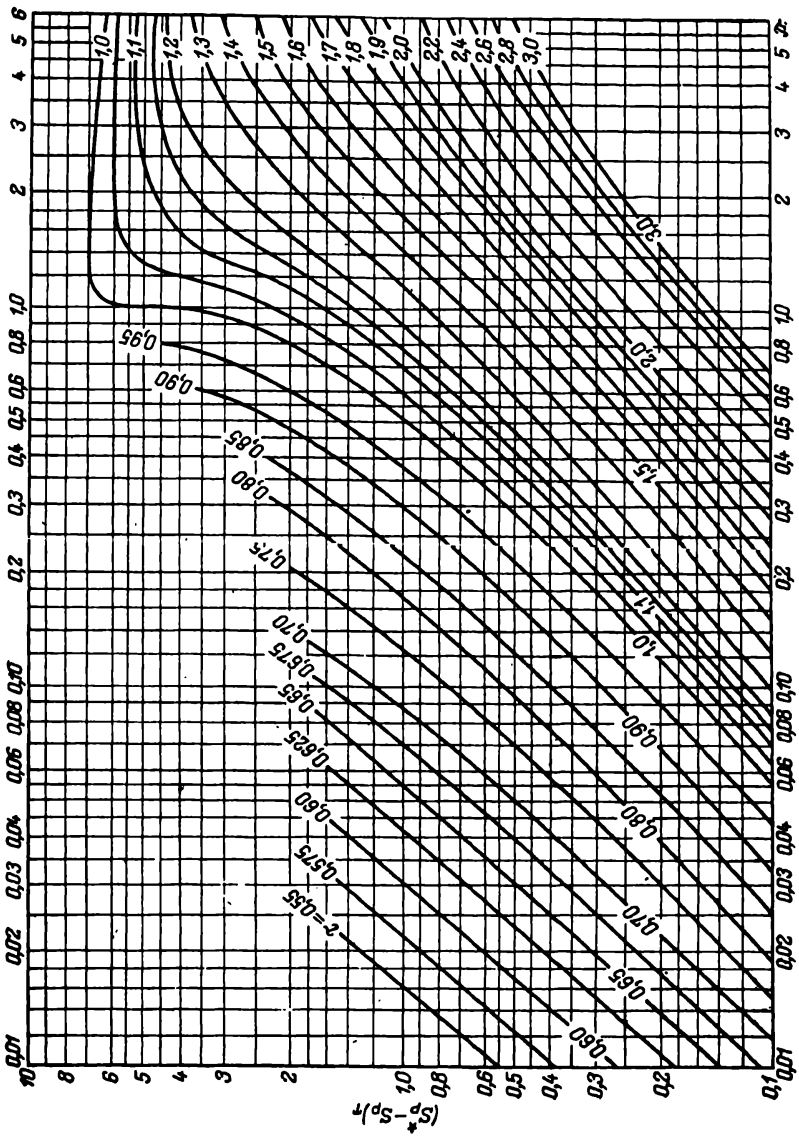


Рис. 48. Зависимость энтропии газов от приведенных давления и температуры.

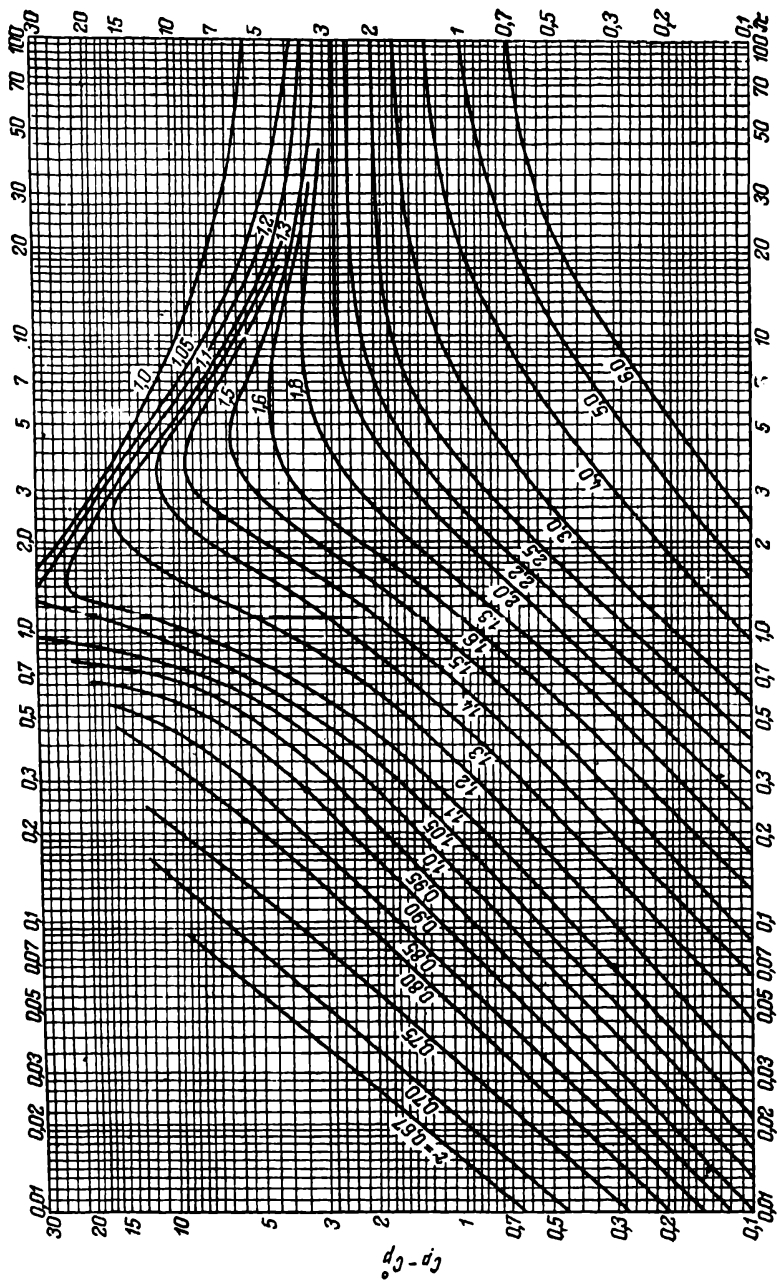


Рис. 44. Зависимость теплоемкости газов от приведенных давления и температуры.

поэтому

$$(C_P - C_P^0)_T = -\tau \int_0^\pi \frac{R}{\pi} \left[ \left( \frac{\partial^2 z}{\partial \tau^2} \right)_P + 2 \left( \frac{\partial z}{\partial \tau} \right)_P \right] d\pi \quad (\text{VI, 80})$$

Величина, стоящая под интегралом, может быть определена графическим дифференцированием по рис. 39.

Ввиду того что построение графика  $C_P - C_P^0 = \varphi(\pi, \tau)$  связано с двукратным дифференцированием, ошибка при вычислении  $C_P$  гораздо больше, чем при вычислении  $H$ , и может достигнуть нескольких десятков процентов [особенно в критической области  $(\pi, \tau \rightarrow 1)$ ]. Однако опытные данные о  $C_P = \varphi(P)$  крайне малочисленны, 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  $C_P - C_P^0 = \varphi(\pi, \tau)$  (рис. 44) воспользовавшись главным образом зависимостью  $H = \varphi(P, T)$  для различных газов.

#### Дроссельный эффект

Из (VI, 39) и (VI, 34) следует, что

$$\frac{\partial \ln \gamma}{\partial T} = \frac{H^0 - H}{RT^2} \quad \text{или} \quad \frac{H^0 - H}{T} = R\tau \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \tau}$$

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;  $\Delta T$  — 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  $\gamma_1'$  и  $\gamma_1''$  относятся к исходному давлению и значениям  $\tau_1'$  и  $\tau_1''$ , столь близким к начальной температуре  $T_1$  (одно — для  $T < T_1$ , другое — для  $T > T_1$ ), что можно считать справедливым допущение  $\partial \ln \gamma / \partial \tau = \Delta \ln \gamma / \Delta \tau$ , положенное в основу вывода (VI, 82) из (VI, 81).

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.** В результате экспериментального изучения дросселирования воздуха в одном из опытов были получены следующие результаты: начальная температура  $3,2^\circ\text{C}$  и соответствующее ему давление  $185,3$  атм; конечное давление равно  $1,2$  атм. Рассчитать с помощью (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. 41 находим  $\gamma'_1 = 0,99$  и  $\gamma''_1 = 0,94$ . Отсюда в соответствии с (VI, 82)

$$\Delta T = \frac{1,987 \cdot 276,4^2}{6,95 \cdot 132,3} \cdot \frac{2,303 \lg 0,99/0,94}{2,2 - 2,0} = 42,8$$

Экспериментальное значение равно  $39,6$ .

## 2. Жидкости

Определение свойств чистых жидкостей (расширение, сжимаемость, влияние давления на энтальпию и энтропию, влияние давления на теплоемкость и т. д.) на основании температуры кипения, критической температуры и давления и плотности жидкости при какой-либо одной температуре может быть осуществлено следующим методом (Хоуген и Ватсон).

### Зависимость $P - V - T$

В то время как коэффициент сжимаемости  $z$  при одинаковых значениях  $\pi$  и  $\tau$  для всех газов примерно одинаков, для жидкостей аналогичный коэффициент  $\omega$ , 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  $20\%$ . Поэтому уравнение (VI, 83) оканчивается грубым приближением.

Если известна плотность жидкости  $\rho$  хотя бы при одной температуре и зависимость  $\omega = \omega(\pi, \tau)$  для какого-либо вещества, то лучше пользоваться получаемым из (VI, 83) соотношением

$$\rho/\rho_1 = \omega/\omega_1 \quad (\text{VI, 84})$$

в котором индекс 1 означает исходное состояние ( $\pi_1, \tau_1$ ). На рис. 45 приведены значения  $\omega$  (график построен по изопентану и пропану). В среднем погрешность не превышает  $5\%$ .

## Энтальпия

Скомбинируем (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  $\pi$  до  $\pi = 1$

$$\frac{\delta_1}{P_{кр} \omega_1} (H_{P_{кр}} - H)_T = \int_{\pi}^{\pi=1} \left[ \frac{1}{\omega} + \frac{\tau}{\omega^2} \left( \frac{\partial \omega}{\partial \tau} \right)_P \right] d\pi \quad (VI, 85)$$

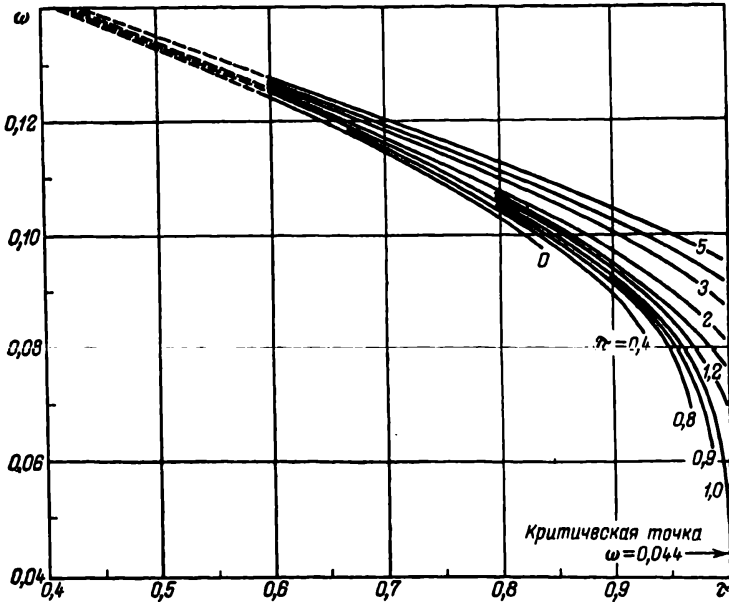


Рис. 45. Зависимость сжимаемости жидкости от приведенных температуры и давления.  
(См. пример 17.)

Определив значения  $(\partial \omega / \partial \tau)_P$  по рис. 45, можем осуществить интегрирование. Результаты интегрирования представлены на рис. 46, с помощью которого можно определить влияние давления на энтальпию жидкости.

## Энтрония

Изменение  $S$  с изменением  $P$  выражается уравнением

$$\frac{T_{кр} \rho_1}{P_{кр} \omega_1} (S_{P_{кр}} - S)_T = \int_{\pi}^{\pi=1} \frac{1}{\omega^2} \left( \frac{\partial \omega}{\partial \tau} \right)_P d\pi \quad (VI, 86)$$

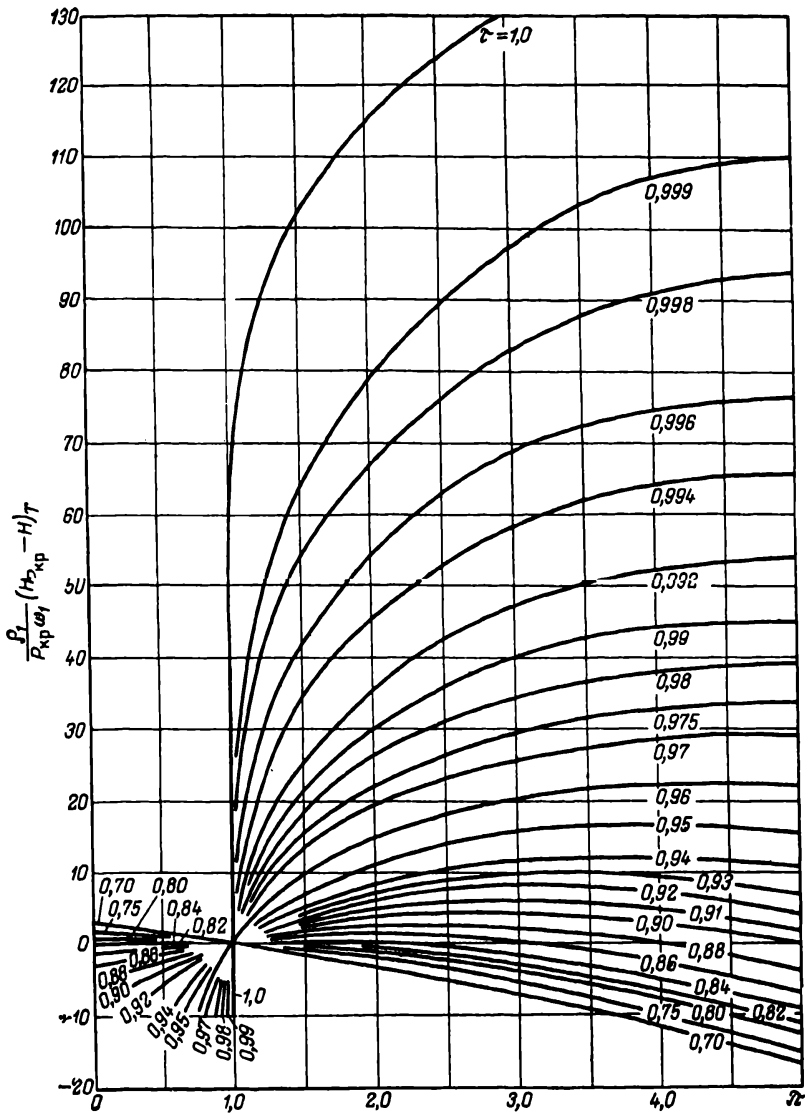


Рис. 46. Зависимость энтальпии жидкости от приведенных давления и температуры.

которое выводится сочетанием уравнений (IV, 19) и (VI, 84) с последующим интегрированием полученного уравнения от  $\pi$  до  $\pi = 1$ .

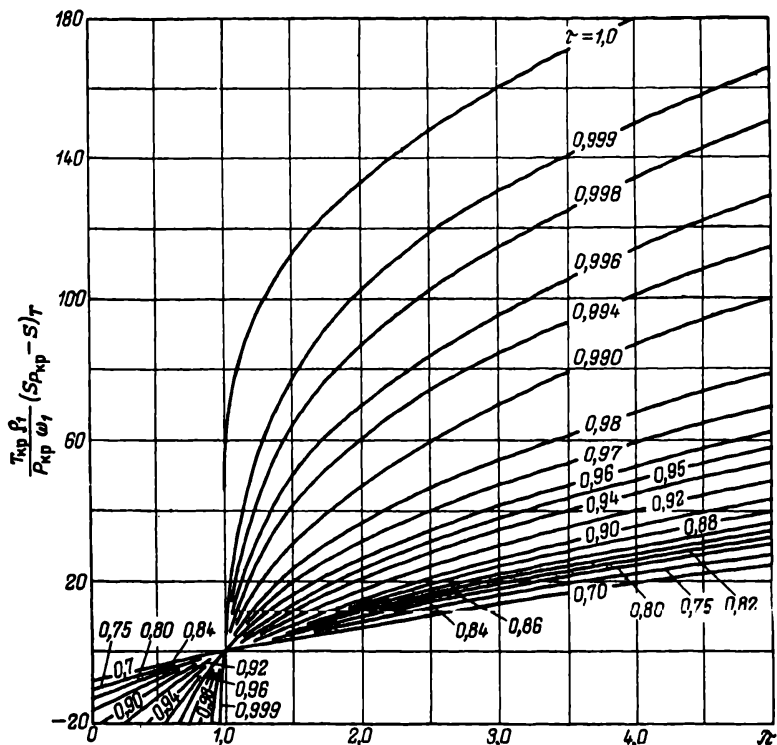


Рис. 47. Зависимость энтропии жидкости от приведенных давления и температуры.

На рис. 47 приведены результаты расчета по этому уравнению.

### Теплоемкость

Влияние  $P$  на  $C_P$  определяется следующим путем. Обозначая левую часть (VI, 85) через  $\Psi$ , 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. 48.

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  $\pi$  (в пределах от  $\pi = 0$  до  $\pi = 5$ ).

Возможность передать приближенными универсальными уравнениями зависимость ряда свойств жидкости от температуры на одном примере иллюстри-

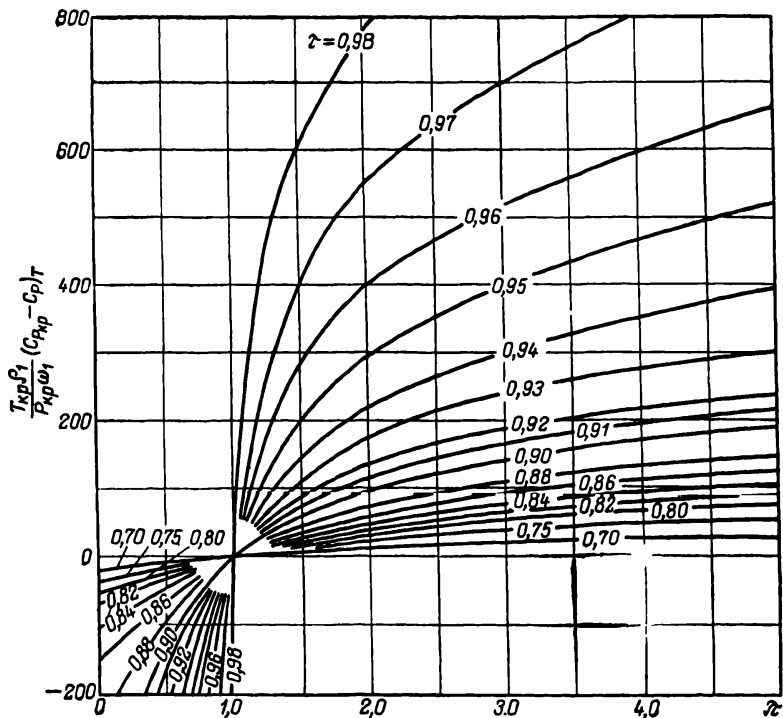


Рис. 48. Зависимость теплоемкости жидкости от приведенных давления и температуры.

руется рис. 49, на котором дан коэффициент сжимаемости жидкости, отнесенной к коэффициенту сжимаемости в точке плавления, как функция  $(T - T_{пл}) / (T_{кр} - T_{пл})$ .

**Пример 17.** Плотность воды при  $t = 150$  и  $P = 50$  кг/см<sup>2</sup> равна 0,9194 г/мл. Найти: 1) критический объем и 2) объем при  $t = 300$  и  $P = 250$  кг/см<sup>2</sup>.

**Решение.**

$$1. \tau_1 = 0,654 \text{ и } \pi_1 = \frac{50 : 1,033}{218,5} = 0,222$$



По рис. 45  $\omega_1 = 0,120$ , поэтому

$$\frac{\rho_1}{\omega_1} = \frac{0,9194}{0,120} = 7,66$$

и

$$\rho_{кр} = 7,66 \cdot 0,044 = 0,3371 \text{ г/мл}$$

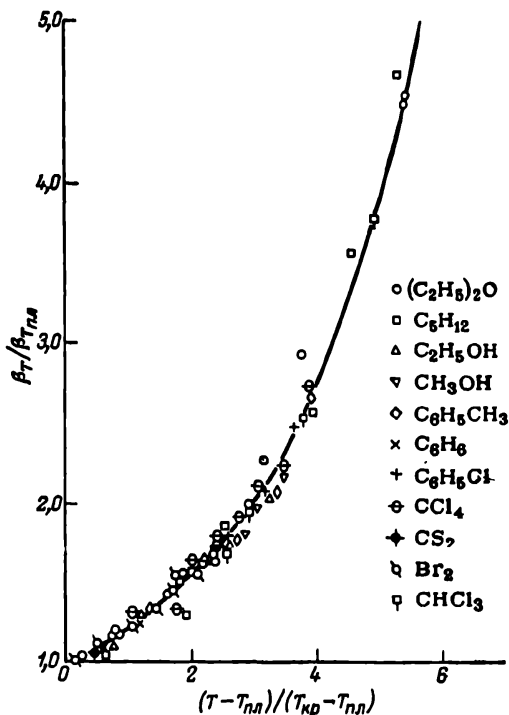


Рис. 49. Сжимаемость различных жидкостей.

откуда

$$V_{кр} = 2,97 \text{ мл/г}$$

что отличается от табличной величины [Г89] на 4%.

2.  $\tau_1 = 0,885$  и  $\pi_1 = 1,11$ ; по рис. 45  $\omega_1 = 0,0955$ . Поэтому  $\rho = 7,66 \cdot 0,0955 = 0,732$  или  $V = 1,367$  мл/г, что отличается от табличной величины [Г89] на 0,7%.

## ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

§ 1. ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ТЕМПЕРАТУРОЙ И ДАВЛЕНИЕМ  
ПРИ СОСУЩЕСТВОВАНИИ ФАЗ

## 1. 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 энергий Гиббса сосуществующих фаз.

Допустим, что в двухфазной равновесной системе происходит изотермическое изменение давления; в соответствии с уравнением (V, 25) это вызовет изменение энергии Гиббса в первой фазе на  $V'dP$ , во второй фазе — на  $V''dP$ \*. Так как  $V' \neq V''$ , то и  $dG' \neq dG''$ , т. е. равновесие нарушается. Изобарное изменение температуры также приводит к нарушению равновесия, ибо в этом случае согласно (V, 24)  $dG' = -S'dT$  и  $dG'' = -S''dT$ , но  $S' \neq S''$ . Например, если в равновесной системе жидкость — пар изотермически увеличить давление, то пар сконденсируется ( $V^r > V^ж$  и  $dG^ж < dG^r$ )\*\*; если же осуществить изобарное нагревание, то жидкость испарится ( $S^r > S^ж$  и  $dG^r < dG^ж$  (см. также гл. V, пример 5, с. 125)). Одновременное изменение обоих параметров дает возможность поддерживать равновесие, т. е. все время оставаться на кривой  $P - T$ , отвечающей сосуществованию обеих фаз (рис. 50 Б и 51).

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 (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 выразится уравнением

$$V' dP - S' dT = V'' dP - S'' dT$$

или

$$(\partial P / \partial T)_{\text{равн}} = (S'' - S') / (V'' - V')$$

где индекс «равн» (в дальнейшем отбрасываемый) показывает, что производная выражает зависимость  $P$  от  $T$  на кривой сосуществования двух фаз.

\* Будем относить индекс ' к фазе, устойчивой при низкой температуре.

\*\* Индекс «г» здесь и далее обозначает насыщенный пар, т. е. находящийся в равновесии с жидкой (или кристаллической) фазой.

Это уравнение может быть получено и непосредственно из (VI, 18), так как индекс  $V$  в правой части можно опустить (давление насыщенного пара в соответствии с правилом фаз не зависит от объема), а производную  $(\partial S/\partial V)_T$  заменить отношением  $\Delta S/\Delta V$  (в рассматриваемой системе единственным мыслимым процессом является увеличение массы одной фазы за счет массы другой).

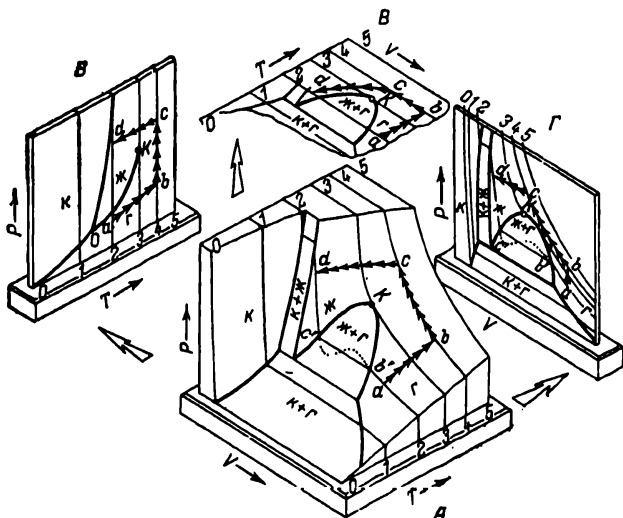


Рис. 50. Схема пространственной фазовой диаграммы (А) и ее проекций на плоскости  $P-T$  (Б),  $V-T$  (В) и  $P-V$  (Г).

При  $P, T = \text{const}$  переход вещества из одной фазы в другую, равновесную ей, обратим. Поэтому в соответствии с уравнением (V, 22) зависимость  $P = \varphi(T)$  принимает вид

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{H'' - H'}{T(V'' - V')} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad (\text{VII, 1})$$

где  $T$  и  $P$  — параметры равновесного фазового превращения;  $\Delta H$  — мольная теплота фазового превращения (плавления, парообразования, сублимации и соответствующих обратных процессов, а также переходов из одной кристаллической модификации в другую);  $\Delta V$  — мольное изменение объема при данном превращении.

Когда значения выражены в принятых нами единицах  $P, T$  и  $\Delta H$ , при расчетах по найденному уравнению в числитель его правой части следует подставлять коэффициент 41,293 (1 кал = = 41,293 атм·мл).

Хотя  $\Delta H$  является характеристикой необратимого процесса, его употребление в уравнении обратимого процесса естественно, так

как  $\Delta G = 0$  и в соответствии с (V, 22)  $T\Delta S = \Delta H$ . Этим обосновывается замена  $\Delta S$  на  $\Delta H/T$ , используемая при выводе (VII, 1).

Соотношение (VII, 1) называют уравнением Клапейрона — Клаузиуса \*. Оно является уравнением кривых  $P = \varphi(T)$  соответствующих двухфазных равновесий. Уравнение (VII, 1) определяет также положение точки пересечения этих кривых (см. рис. 51), которая отвечает равновесию трех фаз, т. е. *тройной точке*. Очевидно, только в ней равенство  $\Delta H_{\text{субл}} = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{пар}}$  является абсолютно точным.

Сравнение величин, входящих в правую часть (VII, 1), показывает, что угловые коэффициенты для кривых парообразования и сублимации (несколько больший для второй кривой) близки. Так как  $\Delta V$  при плавлении (и полиморфных превращениях) незначи-

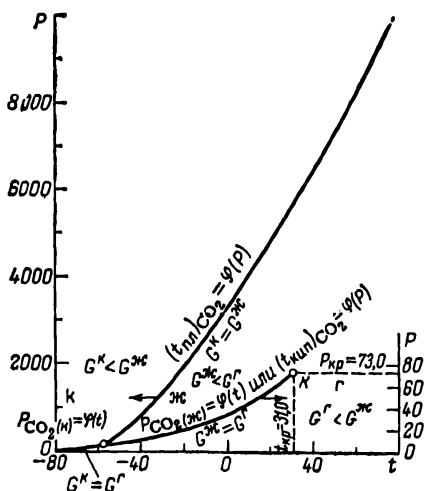


Рис. 51. Фазовая диаграмма для двуокиси углерода.

тельно, то 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 (см. рис. 51).

Во всех указанных случаях  $(\partial P/\partial T) > 0$ . Исключение составляют лишь  $P - T$ -кривые процессов плавления льда, висмута, галлия и некоторых сортов чугуна; они имеют отрицательный угловой коэффициент. Этим объясняется, в частности, одна из аномалий воды, имеющая огромное практическое значение: понижение температуры плавления льда с ростом давления. Эта аномалия в соответствии с принципом

смещения равновесия обусловлена сжатием при плавлении. Она наблюдается лишь до  $\sim 2200$  атм; выше этого давления  $\Delta V$  меняет знак, ибо лед переходит в модификацию более плотную, чем вода \*\*. Исследования Бриджмена и Таммана показали, что лед существует в нескольких формах (см. рис. 52).

Отмеченная аномалия при очень высоких давлениях характерна для полиморфных превращений многих веществ.

Определение теплоты фазового перехода во многих случаях представляет большие трудности, вследствие чего предпочитают

\* В уравнении, введенном Клапейроном (1834 г.), фигурировала неизвестная функция температуры; в окончательном виде уравнение (VII, 1) дали Клаузиус (1850 г.) и Томсон (1850 г.).

\*\* На этой аномалии, в частности, основан опыт по режелеянии льда.

найти опытным путем зависимость  $P = \varphi(T)$ , а затем рассчитать  $\Delta H$  по (VII, 1). С помощью последнего можно вычислить также объем пара, когда из-за 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  $\alpha$ -нафта от давления выражается уравнением  $t_{пл} = 96,0 + 248 \cdot 10^{-4} \cdot P - 65 \cdot 10^{-6} \cdot P^2$ . Найти:

1) изменение  $t_{пл}$  с изменением давления (при изменении  $P$  на 1 атм) в точке плавления при  $P = 100$ ;

2)  $t_{пл}$  при  $P = 100$ ;

3) изменение  $V$  при плавлении, если  $P = 100$  и  $\Delta H_{пл} = 39,0$  кал/г.

**Решение.** По приведенному уравнению вычисляем:

1.  $(\partial t_{пл} / \partial P)_{P=100} = 0,02467$ ;

2.  $(t_{пл})_{P=100} = 98,47$ ;

3. подставляя эти величины в (VII, 1), получаем  $1 : 0,02467 = 39,0 \cdot 144,2 \cdot \nu \cdot 41,29 : 371,7 \cdot \Delta V$ , откуда  $\Delta V = 1,541$ .

## 2. Приближенные соотношения

Уравнение (VII, 1), будучи абсолютно точным, не имеет широкого применения, так как содержит четыре зависимости  $\{P = \varphi(T), \Delta H = \varphi(T), V' = \varphi(T) \text{ и } V'' = \varphi(T)\}$  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 для насыщенного пара справедливо уравнение Менделеева — Клапейрона, то из (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 (конденсации) 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 углерод, для которого в тройной точке  $P \approx 100$  и  $T \approx 4000$ .

В узком температурном интервале производная  $\partial P / \partial T$  в (VII, 1) и (VII, 2) может быть заменена отношением  $\Delta P / \Delta T$ , что значительно упрощает вычисления,

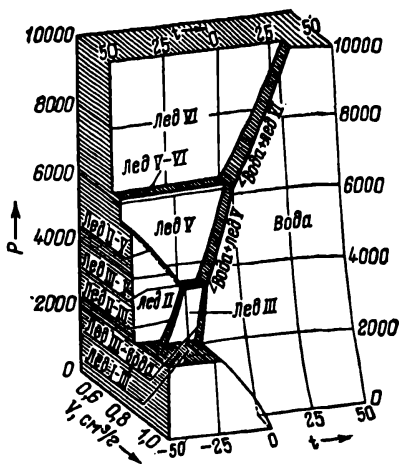


Рис. 52. Пространственная фазовая диаграмма для воды.

На рис. 53, 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 постояен.

Если же интервал велик, то величина  $\partial P/\partial T$  может быть найдена графическим дифференцированием (см. рис. 53). Определение  $\partial P/\partial T$  по графику дает возможность найти по уравнению (VII, 2)  $\Delta H_{\text{пар}}$  или  $\Delta H_{\text{субл}}$  при данной температуре (давлении).

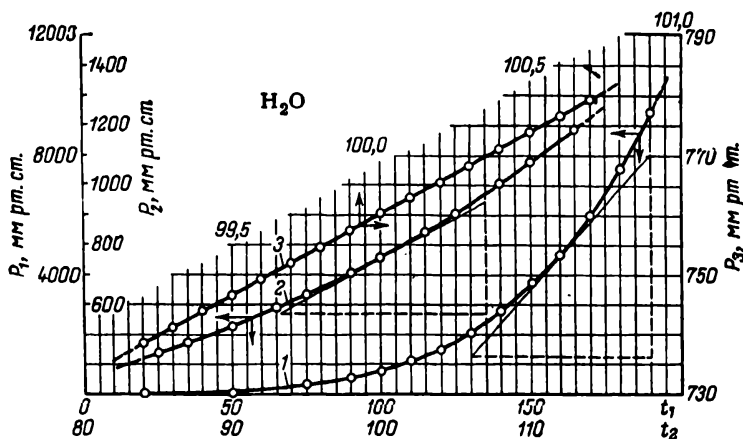


Рис. 53. Зависимость давления насыщенного водяного пара от температуры.

(См. пример 2.)

Если допустить в первом приближении постоянство  $\Delta H_{\text{пар}}$  ( $\Delta H_{\text{субл}}$ ), то интегрирование (VII, 2) дает

$$\lg P = -\frac{\Delta H_{\text{пар}}}{4,576T} + \text{const} \quad \text{или} \quad \lg P = A - \frac{B}{t + 273,2} \quad (\text{VII, 3})$$

Уравнение (VII, 3) позволяет оценить порядок величины давления пара практически при любой температуре, так как график в координатах  $\lg P = \varphi(T^{-1})$  дает прямую линию в широком интервале температур\* (рис. 54). Отсюда следует, что, несмотря на уменьшение  $\Delta H_{\text{пар}}$  с увеличением  $T$  (см. рис. 62, с. 210), давление

\* Только вблизи критической точки экспериментальные точки начинают несколько отклоняться от прямой кнзсу. Однако при малых размерах чертежа совпадение точек с прямой может оказаться обманчивым, так как на оси ординат нанесен логарифмический масштаб. Действительно, разность, например, в 1 мм при масштабе 1 см = 0,2 единицы  $\lg P$  отвечает ошибке в значении давления пара в 4,5%.

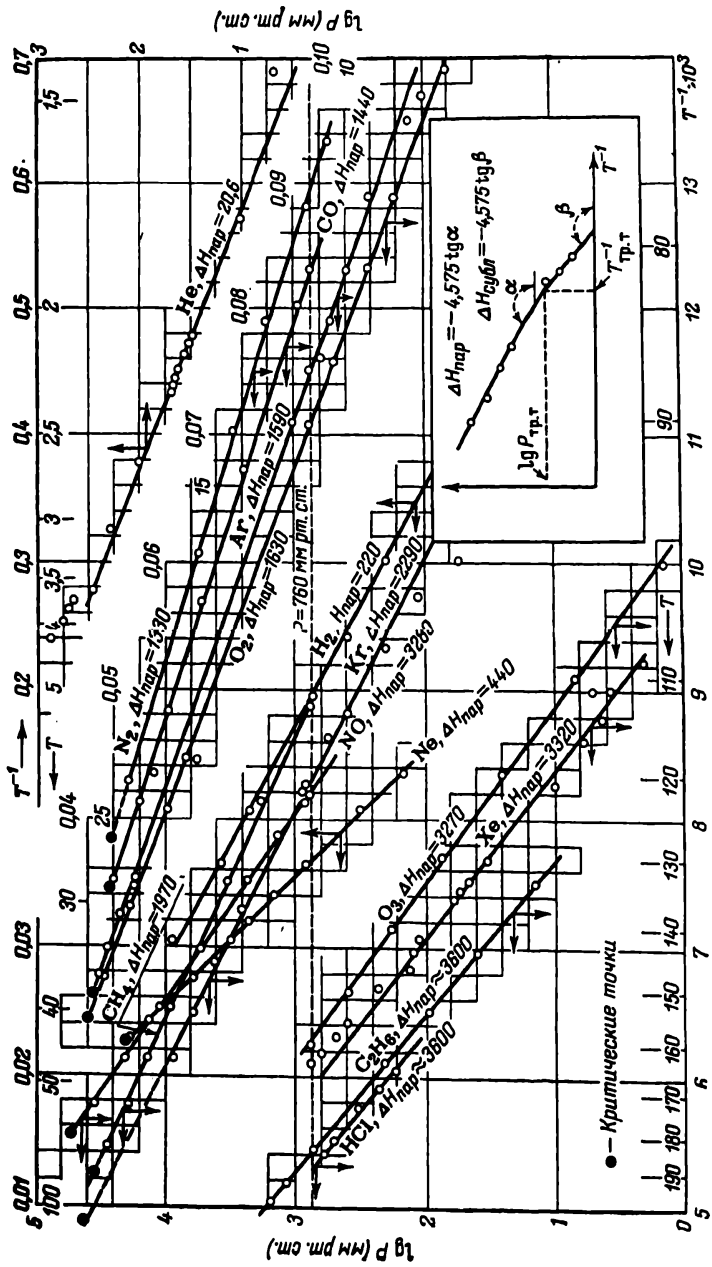


Рис. 54. Зависимость логарифма давления насыщенного пара некоторых жидкостей от обратного значения абсолютной температуры.

Проверка уравнений (VII.3) и (VII.4).

пара можно экстраполировать по указанному графику, а также (что то же) вычислить по (VII, 3) или уравнению

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{пар}}}{4,576} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{VII, 4})$$

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 прямой  $\lg P = \varphi(T^{-1})$  (рис. 54) величина  $\Delta H_{\text{пар}}$ . Прямыми линии и тем самым кажущееся постоянство  $\Delta H_{\text{пар}}$  являются следствием фактического ее уменьшения, ибо убыль  $\Delta H_{\text{пар}}$  с ростом температуры 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 фугитивности,  $\gamma$ -видному, основное значение имеет убыль  $\Delta H_{\text{пар}}$ ). При температурах, далеких от критической, числитель и знаменатель (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  $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{н. т. к.}}$  — теплота парообразования в нормальной точке кипения (н. т. к.). Указанные на рис. 54 значения  $\Delta H_{\text{пар}}$ , вычисленные по углу наклона изображенных прямых, близки к  $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{н. т. к.}}$ . Однако в силу допущений, сделанных при выводе (VII, 4), вычисленные по этому уравнению значения  $\Delta H_{\text{пар}}$  даже при  $P \leq 1$  несколько превышают калориметрически найденные значения.

Для более точной передачи зависимости  $P = \varphi(T)$  в широком температурном интервале вместо (VII, 3) применяют уравнения вида:

$$\lg P = -A/T + B \lg T + CT + \dots + \text{const} \quad (\text{VII, 5})$$

Последние получают из (VII, 2), выражая  $\Delta H_{\text{пар}}$  как функции температуры, а фактически учитывая погрешности, связанные с переходом от (VII, 1) к (VII, 2) и (VII, 3). Результат тем точнее, чем больше членов в уравнении (VII, 5). Чаще всего ограничиваются тремя членами; уравнение

$$\lg P = -A/T + B \lg T + C$$

дает рассматриваемую зависимость вплоть до  $T_{\text{кр}}$  с ошибкой, в большинстве случаев не превышающей 3%, хотя линейного уменьшения  $\Delta H_{\text{пар}}$  с  $T$  вплоть до  $T_{\text{кр}}$  не наблюдается (см. рис. 62, с. 210) и оно является лишь формальной основой трехчленного уравнения ( $\lg P - T$ -зависимости см. также с. 417 сл. и 500).

В заключение приведем эмпирическое уравнение Антуана

$$\lg P = A - B/(C + t) \quad (\text{VII, 6})$$



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).

Обзор методов расчета давления насыщенного пара различных неорганических и органических веществ приведен в книге [Б32].

**Пример 2.** С помощью рис. 53 найти:

1)  $\Delta H_{\text{пар}}$  для воды при  $P = 1$  и при  $P$ , отвечающем  $t_{\text{кип}} = 160$ ;

2) изменение температуры кипения воды с давлением при  $t = 100$  (в градусах на 1 мм рт. ст.).

**Решение.** 1. Проведем на указанном чертеже касательную к кривой 2, в соответствии с (VII, 2) получим при  $P = 1$  и  $T = 373,2$

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{3,7 \cdot 100}{13,8} = \frac{\Delta H_{\text{пар}} \cdot 760}{1,987 \cdot 373,2^2}$$

откуда  $\Delta H_{\text{пар}} = 9790$  или  $543,8$  кал/г.

Из наклона касательной к кривой 1 (в точке, где  $t = 160$  и  $P = 4700$  мм рт. ст.) аналогично находим

$$\Delta H_{\text{пар}} = 1,987 \cdot 433,2^2 \cdot 6,8 \frac{1000}{6,0 \cdot 10 \cdot 4700} = 8992 \text{ или } 499,1 \text{ кал/г}$$

Найденные результаты отличаются от экспериментальных [Г89] соответственно на 0,9 и 0,4%.

2. Пользуясь линией 3 (так как она проведена в надлежащем масштабе), определяем

$$\frac{\partial T}{\partial P} \approx \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{100,5 - 99,5}{774 - 746,5} = 0,0364 \text{ К/мм рт. ст.}$$

**Пример 3.** Пользуясь методом средних значений (см. с. 63), найти (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:

$T^{-1} \cdot 10^6$ . . . . .	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  $A = 7,8238$  и  $B = -1773$ .

Следовательно, искомое уравнение имеет вид  $\lg P(\text{мм}) = -1773/T + 7,8238$ . Средняя ошибка расчета по найденному уравнению равна 3,6%, что указывает на недостаточную надежность опытных данных, положенных в основу вычислений.

**Пример 4.** Связь  $P$  с  $t$  для жидкого аргона было предложено выражать зависимостью (VII, 5) следующего вида

$$\lg P (\text{мм. рт. ст.}) = -339,3/T + 1,75 \lg T - 0,006737T + 3,9506$$

Найти  $\Delta H_{\text{пар}}$  аргона при  $T = 87,5$ .

*Решение.* Дифференцируя уравнение  $\lg P = \varphi(T)$  по  $T$ , в соответствии с (VII, 2) получим:

$$\frac{\partial \lg P}{\partial T} = \frac{339,3}{T^2} + \frac{1,75}{2,303T} - 0,006737 = \frac{\Delta H_{\text{пар}}}{4,576T^2}$$

или

$$\Delta H_{\text{пар}} = 1552,3 + 3,477T - 0,03082T^2$$

откуда  $(\Delta H_{\text{пар}})_{87,5} = 1620$ .

Приближенное значение, найденное из графика (см. рис. 54, с. 189), отличается на 1,85%.

## § 2. МЕТОДЫ СРАВНИТЕЛЬНОГО РАСЧЕТА ЗАВИСИМОСТИ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Давление пара различных веществ при одинаковой температуре значительно отличается 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  $P-T$ -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, 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  $T = \varphi(P)$ . Методы сравнительного расчета позволяют найти значения  $P$  с точностью, достаточной для практических целей, с помощью минимального числа исходных данных. Надежность 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 взаимосвязи между температурой и давлением на кривой кипения. Все они (кроме первого) являются частными примерами приближенного линейного соотношения вида

$$X_2 \approx AX_1 + B$$

служащего примером четвертого метода сравнительного расчета [Б31]; в нем в обычных или функциональных шкалах сопоставляются температуры кипения (или давления насыщенного пара) двух веществ (вещество 1 стандартное).

### 1. Метод выпрямления

На ось ординат наносят логарифмическую шкалу давлений, затем слева направо вверх проводят под произвольным углом прямую, которая должна служить для выражения зависимости  $P$  пара от  $T$  избранного стандартного вещества. В качестве послед-

него 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 на график зависимость  $P = \varphi(T)$  для других веществ, то, как видно из рис. 55 (вкл. в конце книги), получаются прямые линии.

Для веществ одной группы (углеводороды, спирты, металлы и т. д.) прямые сходятся примерно в одной точке (рис. 56 — вкл. в конце книги), что дает возможность построить прямую для какого-либо вещества данного гомологического ряда по одному опытному значению. При этом 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  $\text{HI}$  (ж) при  $0^\circ\text{C}$  и при  $50^\circ\text{C}$  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. 55) кальку и соединив указанные точки, получаем соответственно:  $t_{\text{н.т.к}} = -37$  и  $P = 8,7$  и 35 вместо соответственно  $-35,5$ ; 8,65 и 37,0 ([Г5], 5,385).

## 2. Метод сравнения температур кипения данного и стандартного веществ при равных давлениях паров

Записав (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 находим

$$T_2 = \frac{(\Delta H_{\text{пар}})_1/T_1^2}{(\Delta H_{\text{пар}})_2/T_2^2} T_1 + \text{const} = AT_1 + B \quad (\text{при } P_2 = P_1) \quad (\text{VII, 7})$$

где  $A$  и  $B$  — индивидуальные постоянные.

Нанося на одну из осей  $t_1$ , а на другую ось  $t_2$ , получим при  $P_2 = P_1$  в соответствии с (VII, 7) прямую линию. Каждая из прямых связывает температуры, при которых данное и стандартное (1) вещество имеют одинаковое давление пара (рис. 57). Для пользования полученным таким образом графиком надо иметь таблицу или график давления пара стандартного вещества (в целях удобства эти данные приведены на том же чертеже).

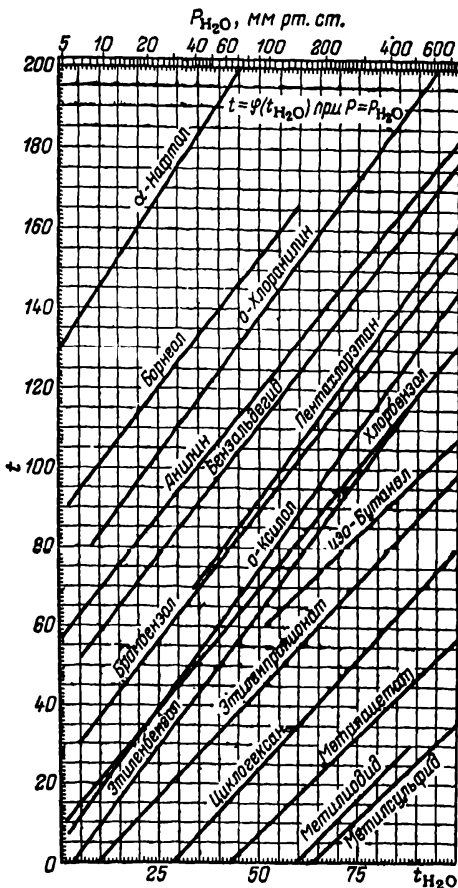
**Пример 6.** Построить график  $t = \varphi(t_{\text{H}_2\text{O}})$  при  $P = P_{\text{H}_2\text{O}}$  для метиланилина и определить давление насыщенного пара при  $t = 140$  и температуру кипения при  $P = 7,6$  мм рт. ст., если метиланилин имеет  $t_{\text{н.т.к}} = 195,7$  и при  $t = 100$  обладает давлением пара в 31,5 мм рт. ст.

**Решение.** При давлениях в 760 и 31,5 мм рт. ст. температуры кипения воды соответственно равны 100 и 29,8 °С ([Г5], 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 рт. ст. ([Г5], 5, 364). При  $P = 7,6$  мм

рт. ст.  $t = 7$  (там же) и по графику  $t = 68$ .

Решение примера с помощью рис. 57 позволяет обойтись без справочника.

Найденные значения близки к опытным данным: 147,6 мм рт. ст. и 70 °С ([Г5], 5, 379). Поставленную задачу можно решить и аналитически — по уравнению (VII, 7),



**Рис. 57.** Взаимосвязь между температурами кипения воды и некоторых жидкостей. График по уравнению (VII, 7). (См. пример 6.)

### 3. Метод сравнения давления паров различных веществ при равных температурах кипения

Записав (VII, 2) для двух веществ и разделив одно уравнение на другое, при условии постоянства отношения  $(\Delta H_{\text{пар}})_2 / (\Delta H_{\text{пар}})_1$  после интегрирования получим

$$\ln P_2 = -[(\Delta H_{\text{пар}})_2 / (\Delta H_{\text{пар}})_1] \ln P_1 + \text{const}$$

или

$$\lg P_2 = A \lg P_1 + B \quad (\text{при } t_2 = t_1) \quad (\text{VII, 8})$$

где  $A$  и  $B$  — индивидуальные постоянные.

Найденному уравнению отвечает линейная зависимость  $\lg P_2 = \varphi(\lg P_1)$  (рис. 58). Необходимые для расчетов температуры кипения стандартного вещества в целях удобства показаны на том же чертеже. Этот метод был предложен В. А. Киреевым (1931 г.), а позднее Отмером (1940 г.); он предпочтительнее предыдущего, так как является более строгим по выводу, чаще более точным и позволяет определить  $(\Delta H_{\text{пар}})_2$  данного вещества простым умножением угла наклона прямой на  $(\Delta H_{\text{пар}})_1$ . Однако этот способ, как и предыдущий, точен лишь при температурах, далеких от критической: 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 Киреева может быть применим 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 раствором. 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

Вычислить с помощью (VII, 8)  $\Delta H_{\text{пар}}$  этилового спирта в интервале 0—100 °С (через каждые 20). Необходимые для решения данные взять в справочника Результаты сравнить с опытными данными ([Г5], 7, 331).

**Решение.** Наложив на рис. 58 кальку, на основании зависимости  $P_{\text{H}_2\text{O}} = \varphi(T)$  [Г5], 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%).

#### 4. Метод сравнения давления паров 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), тем при более низкой температуре становится непригодным уравнение (VII, 8).

Можно, однако, сопоставлять 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

$$\lg P_2 = A \lg P_1 + B \quad (\text{при } \tau_1 = \tau_2) \quad (\text{VII, 9})$$

где  $A$  и  $B$  — индивидуальные константы. При этом получают сравнительно точные результаты вплоть до критической температуры. На рис. 59 представлен график, составленный по уравнению (VII, 9). В качестве стандартного вещества выбрана вода.

**Пример 8.** Найти давление насыщенного пара аммиака при  $t = 31$ . Для решения задачи воспользоваться табл. 10 (с. 202), зависимостью  $P_{\text{H}_2\text{O}} = \varphi(T)$  ([Г5], 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. 59). Соединяя эти точки

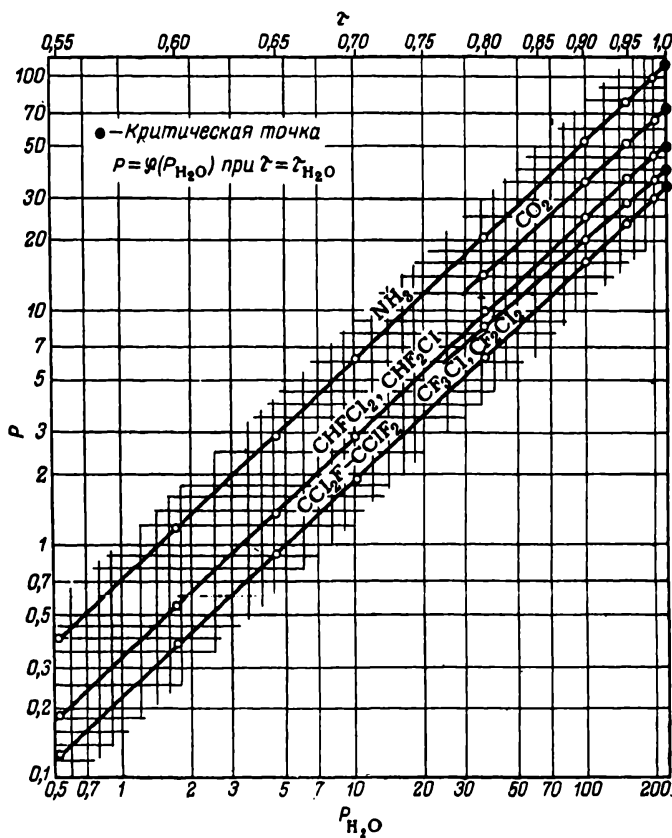


Рис. 59. Взаимосвязь между давлением насыщенного пара воды и некоторых жидкостей.  
График по уравнению (VII, 9). (См. пример 8.)

прямой, находим интерполяцией, что давление при  $\tau = (31 + 273,2)/405,5$  равно  $11,8$  атм; это значение практически совпадает с опытным  $(11,858)$  ([Г5], 5, 391).

### § 3. КРИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

По мере перемещения по кривой равновесия жидкость — пар в область высоких температур и давлений различие в свойствах сосуществующих фаз уменьшается и в *критической точке* оно пропадает.

На существование такой температуры, при которой различие между жидкостью и паром исчезает, было указано Д. И. Менделеевым (1860 г.).

В критической точке (точка  $K$  на рис. 50, с. 185) кривая  $P = \varphi(T)$  обрывается. Это обстоятельство подтверждается анализом (VII, 1); подстановка в него 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, в ней число степеней свободы  $f = 0$ .

Иногда говорят, что область слева от изотермы  $T = T_{кр}$  (рис. 51, с. 186) 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. Пар, в отличие от газа, конденсируется при изотермическом сжатии, но это вовсе не означает, что между их свойствами существует коренное различие. Такое искусственное разграничение не по свойствам системы, а по ее поведению в определенных условиях имеет еще один недостаток. Поясним его на примере. Вряд ли целесообразно двуокись углерода при  $T < (T_{кр})_{CO_2}$  называть углекислым паром, а перегретый выше  $(T_{кр})_{H_2O}$  водяной пар — водяным газом. Термин *перегретый пар*, относящийся к области под кривой  $P = \varphi(T)$ , не может вызвать подобных недоразумений, так как он свидетельствует о возможности конденсации пара путем изобарного охлаждения.

Наличие такой температуры, выше которой ни при каком давлении не происходит разделения на жидкую и газообразную фазы, т. е. становится невозможным их сосуществование, закономерно, так как жидкость и пар при температурах, близких к критической, отличаются друг от друга лишь большей или меньшей степенью взаимодействия частиц. Поэтому можно осуществить непрерывный переход жидкости в пар и пара в жидкость. Для этого следует так подобрать значения  $P$  и  $T$ , чтобы обойти критическую точку, т. е. гомогенно перейти от пара к жидкости. Это показано на рис. 50 (с. 185) и 60 (процесс  $abcd$ ). При изменении состояния жидкости по пути, огибающему кривую равновесия, которая заключает гомогенную область  $AKB$ , система все время будет однородной, и нельзя будет указать момент перехода от пара (белое поле) к жидкости (черное поле).

В отличие от жидкой, кристаллическая фаза может сосуществовать с газообразной при высоких температурах (как и ниже тройной точки). Однако переход газа в кристалл при  $T > T_{кр}$  осуществим только при очень больших давлениях (см. рис. 51, с. 186),



так как температурный интервал между тройной и критической точками велик, а кривая плавления имеет ничтожно малый наклон. Поэтому, если переход пара в кристаллическое состояние происходит при  $T > T_{кр}$ , то может образоваться модификация

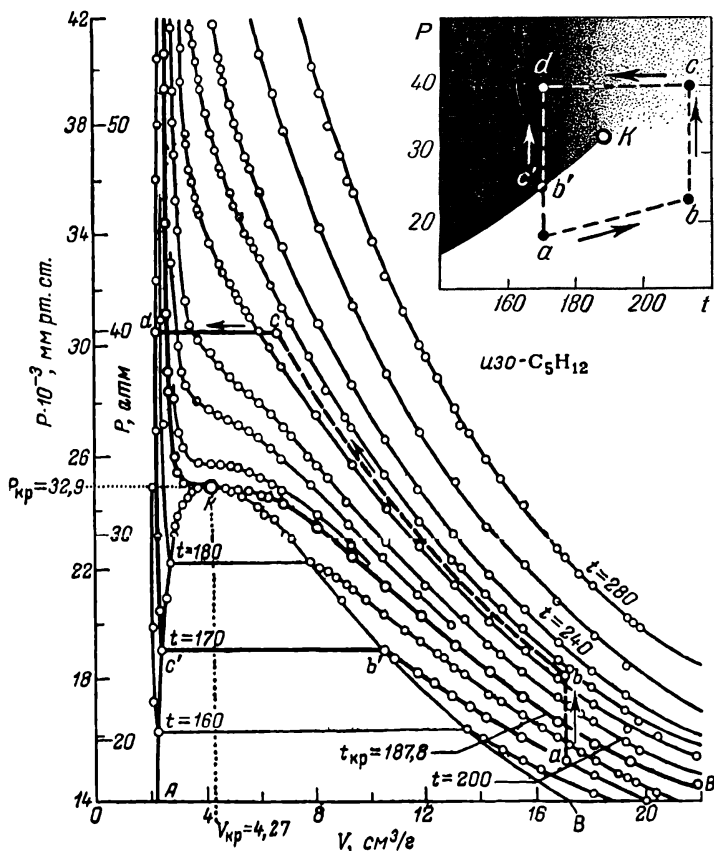


Рис. 60. Гетерогенный ( $a - b' - c' - d$ ) и гомогенный ( $a - b - c - d$ ) переходы от пара к жидкости.  
(См. рис. 50 Г.)

кристаллического вещества, которая отличается от модификации, устойчивой при температуре ниже температуры в тройной точке. Следует учесть также еще одно обстоятельство: очень сильное возрастание вязкости может привести к такому замедлению процессов, вызывающих кристаллизацию, что отвердевание при равновесном давлении не наступит.

## Критические параметры

Координаты критической точки определяются уравнениями

$$(\partial P / \partial V)_{T_{кр}} = 0 \quad (\text{VII}, 10)$$

$$(\partial^2 P / \partial V^2)_{T_{кр}} = 0 \quad (\text{VII}, 11)$$

выражающими условия перегиба критической изотермы (см. рис. 60). Поэтому критические параметры можно вычислить совместным решением уравнения состояния, справедливого как для жидкости, так и для газа (например, уравнения Ван-дер-Ваальса), с уравнениями (VII, 10) и (VII, 11)\*.

Параметры  $P_{кр}$  и  $T_{кр}$  легко определяются из опыта; одна из этих величин может быть найдена по другой (аналитически или графически), если известна зависимость  $P = \varphi(T)$  вплоть до критической точки. Впервые обширный числовой материал по критическим температурам был получен М. П. Авенариусом и его учениками — А. И. Надеждиным, В. И. Зайончевским и др. (1875—1887 г.). Важные работы в области критических явлений принадлежат А. Г. Столетову (1892, 1894 г.).

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 (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. с. 222).

Обычно  $V_{кр}$  определяют на основании так называемого *правила прямолинейного диаметра*: если для каждой температуры вычислить полусумму  $\rho^l$  и  $\rho^g$  и построить график  $1/2(\rho^g + \rho^l) = \varphi(T)$ , то получится прямая, продолжение которой до  $T = T_{кр}$

---

\* 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

$$\varphi(P/P_{кр}, V/V_{кр}, T/T_{кр}) = 0 \quad \text{или} \quad \varphi(\pi, \delta, \tau) = 0$$

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,

дает значение  $\rho_{кр}$  (рис. 61). Это приближенное правило, как показал А. И. Бачинский, может быть выведено из (VI, 19).

Из рис. 61 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 жидкости и поэтому увеличение ее объема (вдоль кривой  $ce$ ) перекрывает уменьшение ее объема вследствие парообразования. В результате граница раздела жидкость — пар поднимается и в конце концов сосуд 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 сосуда, т. е. все пространство будет занято сухим насыщенным паром. Только при  $V = V_{кр}$  гомогенизация наступает при  $t = t_{кр}$  ( $P = P_{кр}$ ).

Соотношение между количеством пара и жидкости на каждой стадии рассмотренного процесса определяется правилом рычага (правило отрезков или правило центров тяжести). Так, в смеси, отвечающей точке  $a$

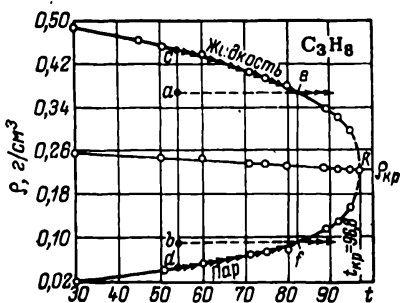


Рис. 61. Плотности кипящей жидкости и сухого насыщенного пара. (Правило прямолинейного диаметра.)

(См. пример 10.)

$$\frac{\text{количество жидкости}}{\text{количество пара}} = \frac{ad}{ca}$$

Это правило \* широко применяется для составления материальных балансов в различных гетерогенных системах, как одно-, так и многокомпонентных (см. гл. IX—XI).

Таким образом, если отношение массы жидкости к объему аппарата 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.

Для вычисления критических параметров рекомендован ряд эмпирических и полуэмпирических уравнений. Ниже рассмотрен

\* Его доказательство см. гл. X, с. 283.

Таблица 10. Критические параметры некоторых жидкостей

Вещество	$t_{кр}$	$P_{кр}$	$V_{кр}$	Вещество	$t_{кр}$	$P_{кр}$	$V_{кр}$
Ar	-122,5	48,0	75,2	HF	188	64,1	59
He	-267,9	2,26	57,5	HI	150	81,1	
Kr	-63,8	54,3	92,3	H <sub>2</sub> O	374,2	218,5	56
Ne	-228,7	26,9	41,7	H <sub>2</sub> S	100,4	88,9	97,7
Xe	16,59	57,6	119,5	NH <sub>3</sub>	132,3	111,3	73,1
Br <sub>2</sub>	311	102	135	NO	-93	64,6	58
Cl <sub>2</sub>	144,0	76,1	124	NO <sub>2</sub>	158	100	82
F <sub>2</sub>	-129	55		N <sub>2</sub> O	36,4	71,6	97,3
H <sub>2</sub>	239,9	12,80	65,5	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	158	100	82
N <sub>2</sub>	-149,9	38,5	92,1	PF <sub>3</sub>	-2,0	42,7	
O <sub>2</sub>	-118,4	50,1	78	PH <sub>3</sub>	51,3	64,5	
O <sub>3</sub>	-12,1	54,6	89,4	SF <sub>6</sub>	45,6	37,1	199
BiBr <sub>3</sub>	947	83	302	SO <sub>2</sub>	157,5	77,8	122
BiCl <sub>3</sub>	905	118,1	261	SO <sub>3</sub>	218	81	126
CF <sub>4</sub>	-45,4	36,9	136	SbCl <sub>3</sub>	520,9		271
C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	33	39,1	172	SiCl <sub>4</sub>	233	37,0	291
CO	-140,2	34,5	93	SiF <sub>4</sub>	-14,1	36,7	
CO <sub>2</sub>	31,0	72,9	94	SiF <sub>3</sub> Cl	34,5	34,2	
COCl <sub>2</sub>	182	55	190	SiF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	95,8	34,5	
CS <sub>2</sub>	279	78,0	173	SIFCl <sub>3</sub>	165,3	35,5	
GeCl <sub>4</sub>	279	38,0	330	SiH <sub>4</sub>	-3	42,2	104
HBr	89,8	84,0		SnCl <sub>4</sub>	318,7	37,0	351
HCN	183,5	53,2	139	Воздух	-140,9	37,2	
HCl	51,4	81,5	86,8				

## Органические соединения

CH <sub>4</sub>	-82,6	45,7	100	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , бутен-2	157	41	236
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	35,2	61,6	112	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	152,0	36,0	255
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	9,2	50,0	124	изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	134,9	36,0	263
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	32,3	48,2	148	цикло-C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	238,6	44,6	260
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	91,8	45,6	181	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	196,6	33,3	311
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	96,7	42,0	200	изо-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	187,8	32,9	308
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> , бутадиев-1,3	152	42,7	221	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> , неопентан	160,6	31,57	303
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , бутен-1	146,4	39,7	240				

Вещество	$t_{кр}$	$P_{кр}$	$V_{кр}$	Вещество	$t_{кр}$	$P_{кр}$	$V_{кр}$
$C_8H_8$	288,5	48,6	260	$HCOOCH_3$	214,0	59,2	172
цикло- $C_8H_{12}$	280	40	308	$HCOOC_2H_5$	235,3	46,8	229
$C_8H_{12}$ , метилциклопентан	259,6	37,4	319	$CH_3COOCH_3$	233,7	46,3	228
$C_8H_{14}$	234,7	29,9	368	$H_3CCOOC_3H_7$	264,9	40,1	285
$C_8H_8CH_3$	320,8	41,6	320	$CH_3COOC_2H_5$	250,1	37,8	286
$C_7H_{14}$ , метилциклопентан	299,1	34,32	344	$CH_3COOC_3H_7$	276,2	32,9	345
$C_7H_{14}$ , этилциклопентан	296,3	33,5	375	$CCl_4$	238,1	45,0	276
$C_7H_{16}$	267,0	27,0	426	$CCl_3F$	198,0	43,2	248
$C_8H_{18}$	296,7	24,6	490	$CCl_2F_2$	111,5	39,6	218
$C_8H_{12}$ , 1,2,4-триметилбензол	381,2	33	430	$CClF_3$	28,8	39	180
$CHF_3$	25,9	48	133	$CHCl_3$	263,4	54	239
$CH_2F_2$	78,4	57,5	120	$CHCl_2F$	178,5	51,0	197
$CH_3CF_2$	29,7	44,0	155	$CHClF_2$	96,4	48,5	165
$CH_3CHF_2$	113,5	44,3	181	$CH_2Cl_2$	237	60	180
$CH_3CF_3$	73,1	37,1	193	$CH_3Cl$	143,1	65,9	143
$CH_3OH$	240,0	78,5	118	$CH_3F$	44,6	58,0	113
$C_2H_5OH$	243,0	63	167	$CCl_3CF_3$	214,1	33,7	325
$C_2H_7OH$	264,0	50,2	220	$C_2H_5Br$	230,7	61,5	251
$CH_3OCH_3$	126,9	53,0	193	$C_2H_5Cl$	187,2	52	195
$C_2H_5OC_2H_5$	194	35,6	280	$C_2H_5F$	102,2	46,6	
$C_2H_5OC_3H_7$	227,4	32,1	339	$CH_2ClCH_2Cl$	288	53	225
$CH_3COCH_3$	235,5	46,6	213	$C_6H_5Br$	397	44,6	343
$C_2H_5COCH_3$	260	39,5	290	$C_6H_5Cl$	359,2	44,6	308
$CH_3COOH$	321,6	57,1	171	$C_6H_5F$	286,6	44,6	271
$C_2H_5COOH$	339	53	230	$C_6H_5I$	448	44,6	351
				$N(CH_3)_3$	160,1	40,2	254
				$C_6H_5NH_2$	425,6	52,3	274

метод, предложенный Лидерсеном. Им найдены приближенные соотношения

$$T_{в. т. к.} / T_{кр} = 0,567 + \sum \Delta_T - (\sum \Delta_T)^2 \quad (VII, 12)$$

$$P_{кр} = M / (\sum \Delta_P + 0,34)^2 \quad (VII, 13)$$

$$V_{кр} = 40 + \sum \Delta_V \quad (VII, 14)$$

где  $\sum \Delta_T$ ,  $\sum \Delta_P$  и  $\sum \Delta_V$  вычисляются путем суммирования аддитивных составляющих, приведенных в табл. 11 \*;  $M$  — молекулярный вес вещества.

\* Составляющие для водорода в расчет не принимаются.

Таблица 11. Составляющие  $\Delta_T$ ,  $\Delta_P$ ,  $\Delta_V$  для расчета критических параметров по уравнениям (VII, 12), (VII, 13) и (VII, 14) \*

Атомы, группы, связи	$\Delta_T$	$\Delta_P$	$\Delta_V$	Атомы, группы, связи	$\Delta_T$	$\Delta_P$	$\Delta_V$
B	(0,03)			$\text{HC}=\text{O}$ (альдегиды)	0,048	(0,33)	73
B <sub>r</sub>	0,010	(0,50)	(70)	—COOH (кислоты)	0,085	(0,4)	80
$\begin{array}{c}   \\ \text{—C—} \\   \end{array}$	0,00	0,210	41	—COO— (сложные эфиры)	0,047	0,47	80
$\begin{array}{c}   \\ \text{—C—} \\   \end{array}$ (в кольце)	(-0,007)	(0,154)	(31)	Cl	0,017	0,320	49
$\begin{array}{c}   \\ \text{—C—} \\   \end{array}$				F	0,018	0,224	18
$\begin{array}{c}   \\ \text{—C—} \\   \end{array}$	0,0	0,198	36	I	0,012	(0,83)	(95)
$\begin{array}{c}   \\ \text{—C—} \\   \end{array}$ (в кольце)	0,011	0,154	36	$\begin{array}{c}   \\ \text{—N—} \\   \end{array}$	0,014	0,17	(42)
$\begin{array}{c}   \\ \text{—C—} \\   \end{array}$	0,0	0,198	36	$\begin{array}{c}   \\ \text{—N—} \\   \end{array}$ (в кольце)	(0,007)	(0,13)	(32)
$\begin{array}{c}   \\ \text{—C—} \\   \end{array}$ (в кольце)	0,011	0,154	36	—NH	0,031	0,135	(37)
$\begin{array}{c}   \\ \text{—C—} \\   \end{array}$	0,005	0,153	(36)	$\begin{array}{c}   \\ \text{—NH—} \\   \end{array}$ (в кольце)	(0,024)	(0,09)	(27)
$\begin{array}{c}   \\ \text{—CH—} \\   \end{array}$	0,012	0,210	51	—NH <sub>2</sub>	0,031	0,095	28
$\begin{array}{c}   \\ \text{—CH—} \\   \end{array}$ (в кольце)	0,012	0,192	46	NO <sub>2</sub>	(0,055)	(0,42)	(78)
$\begin{array}{c}   \\ \text{—CH—} \\   \end{array}$				—O—	0,021	0,16	20
$\begin{array}{c}   \\ \text{—CH—} \\   \end{array}$ (в кольце)	0,018	0,198	45	—O— (в кольце)	(0,014)	(0,12)	(8)
$\begin{array}{c}   \\ \text{—CH—} \\   \end{array}$	0,011	0,154	37	—OH (спирты)	0,082	0,06	(18)
$\begin{array}{c}   \\ \text{—CH—} \\   \end{array}$ (в кольце)	0,005	0,153	(36)	—OH (фенолы)	0,031	(-0,02)	(3)
$\begin{array}{c}   \\ \text{—CH—} \\   \end{array}$	0,020	0,227	55	$\begin{array}{c}   \\ \text{—O—} \\   \end{array}$ (за исключением указанных выше случаев)	(0,02)	(0,12)	(11)
$\begin{array}{c}   \\ \text{—CH—} \\   \end{array}$ (в кольце)	0,013	0,184	44,5	—S—	0,015	0,27	55
$\begin{array}{c}   \\ \text{—CH—} \\   \end{array}$	0,018	0,198	45	—S— (в кольце)	(0,008)	(0,24)	(45)
$\begin{array}{c}   \\ \text{—CH—} \\   \end{array}$	0,020	0,227	55	$\begin{array}{c}   \\ \text{—S—} \\   \end{array}$	(0,003)	(0,24)	(47)
$\begin{array}{c}   \\ \text{—CN—} \\   \end{array}$	(0,060)	(0,36)	(80)	—SH	0,015	0,27	55
$\begin{array}{c}   \\ \text{—C=O—} \\   \end{array}$	0,040	0,29	60	$\begin{array}{c}   \\ \text{—Si—} \\   \end{array}$	0,03	0,54	
$\begin{array}{c}   \\ \text{—C=O—} \\   \end{array}$ (в кольце)	(0,033)	(0,2)	(50)				

\* Атомы и группы соединены указанными связями с неоднородными атомами. Значения, заключенные в скобки, найдены по ограниченному числу опытных данных. Циклическая составляющая  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C—H} \\ \diagdown \end{array}$ , общая для двух насыщенных колец, имеет значение  $\Delta_T=0,064$ .

**Пример 9.** Найти из (VI, 19) связь критических параметров с постоянными  $a$ ,  $b$  и  $R$ .

**Решение.** Комбинируя уравнения (VII, 10) и (VII, 11) с (VI, 19), получаем

$$-RT_{кр}/(V_{кр} - b)^2 + 2a/V_{кр}^3 = 0$$

$$2RT_{кр}/(V_{кр} - b)^3 - 6a/V_{кр} = 0$$

Совместное решение этих уравнений с (VII, 11) дает

$$P_{кр} = a/27b^2 \text{ и } T_{кр} = 8a/27Rb$$

Подставляя значения  $P_{кр}$  и  $T_{кр}$  в (VII, 11), находим  $V_{кр} = 3b$ .

**Пример 10.** Для пропана при  $t = 30$   $\rho^* = 0,4858$  и  $\rho^r = 0,0200$ ; при  $t = 80$   $\rho^* = 0,3760$  и  $\rho^r = 0,0832$ . Вычислить  $\rho_{кр}$ , воспользовавшись значением  $t_{кр}$ , приведенным в табл. 10. Результат решения сопоставить с рис. 61 (см. с. 201).

**Решение.** В соответствии с правилом прямолинейного диаметра  $(\rho^r + \rho^*)/2 = \rho + kt$  или для указанных в условии данных  $0,2529 = \rho_{t=30} + k \cdot 30$  и  $0,2296 = \rho_{t=80} + k \cdot 80$ , откуда  $k = -0,03466$  и  $\rho_{t=0} = 0,2669$ . В критической точке, где  $\rho^r = \rho^* = \rho_{кр}$ , приведенное выше уравнение примет вид  $\rho_{кр} = -\rho_{t=0} + kt_{кр}$  или  $\rho_{кр} = 0,2669 - 0,03466 \cdot 96,8 = 0,2218$  и  $V_{кр} = 4,51$  (по опытным данным, 4,43).

**Пример 11.** Определить с помощью уравнений (VII, 12—14) критические параметры диэтилового эфира ( $t_{в. т. к.} = 34,6$ ). Полученные результаты сравнить с наиболее надежными значениями, приведенными в табл. 11.

**Решение.** В соответствии с уравнениями (VII, 12—14) и данными, указанными в табл. 11, находим:

$$307,8/T_{кр} = 0,567 + 2 \cdot 0,020 + 2 \cdot 0,020 + 0,021 = 0,668$$

$$P_{кр} = 14,12 : (2 \cdot 0,227 + 2 \cdot 0,227 + 0,16 + 0,34)^2$$

$$V_{кр} = 40 + 2 \cdot 55 + 2 \cdot 55 + 20$$

Отсюда  $T_{кр} = 460,8$ ;  $P_{кр} = 37,4$  и  $V_{кр} = 280$ , что отличается от наиболее достоверных значений соответственно на 5,4 градуса (1,2%), 1,8 атм (5,0%) и  $0 \text{ см}^3$  (0,0%).

## § 4. ТЕПЛОЕМКОСТИ СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФАЗ И ТЕПЛОТЫ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

### 1. Теплоемкость сосуществующих фаз

Расход теплоты на нагревание 1 моль фазы, находящейся в равновесии с другой (кипящая жидкость, сухой насыщенный пар, плавящийся кристалл и т. д.), в соответствии с (IV, 22) определяется величиной

$$\delta Q = T dS = C_{равн} dT \quad (\text{VII, 15})$$

Так как перемещение вдоль кривой равновесия фаз сопровождается изменением  $P$ , и  $T$ , теплоемкость соответствующей равновесной фазы  $C_{равн}$  будет отличаться и от  $C_p$ , и от  $C_v$ . Правда, для твердых тел и жидкостей при температурах, достаточно отдаленных от критической,  $C_{равн} \approx C_p$ , 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. 50Б, с. 185). Для определения  $C_{\text{равн}}$ , как это следует из (VII, 15), необходимо найти изменение энтропии в этом процессе; в соответствии с уравнениями (IV, 19) и (IV, 21) оно будет равно

$$dS = (C_p/T) dT - (\partial V/\partial T)_p dP \quad (\text{VII, 16})$$

откуда в связи с (VII, 15)

$$\delta Q = C_{\text{равн}} dT = C_p dT - T (\partial V/\partial T)_p dP \quad (\text{VII, 17})$$

следовательно

$$C_{\text{равн}} = C_p - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \frac{\partial P}{\partial T} \quad (\text{VII, 18})$$

или в соответствии с (VII, 1)

$$C_{\text{равн}} = C_p - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \frac{\Delta H}{\Delta V} \quad (\text{VII, 19})$$

Для расчетов можно воспользоваться и другим точным уравнением, связывающим значения теплоемкостей сосуществующих фаз, которое можно получить следующим путем. С одной стороны, для фазового превращения справедливо (I, 11), откуда

$$\partial \Delta H/\partial T = \partial \Delta U/\partial T + P \partial \Delta V/\partial T + \Delta V \partial P/\partial T$$

или в соответствии с (VII, 1)

$$\partial \Delta H/\partial T = \partial \Delta U/\partial T + P \partial \Delta V/\partial T + \Delta H/T \quad (\text{VII, 20})$$

С другой стороны

$$C''_{\text{равн}} - C'_{\text{равн}} = \left( \frac{\partial U''}{\partial T} + P \frac{\partial V''}{\partial T} \right) - \left( \frac{\partial U'}{\partial T} + P \frac{\partial V'}{\partial T} \right) = \\ = \frac{\partial \Delta U}{\partial T} + P \frac{\partial \Delta V}{\partial T} \quad (\text{VII, 21})$$

Комбинируя (VII, 20) и (VII, 21), окончательно получаем

$$C''_{\text{равн}} - C'_{\text{равн}} = \partial \Delta H/\partial T - \Delta H/T \quad (\text{VII, 22})$$

Поскольку для твердых и жидких веществ производная  $(\partial V/\partial T)_p$  невелика, для них, как уже отмечалось,  $C_{\text{равн}} \approx C_p$ ; это следует также из (VII, 18). Лишь вблизи  $T_{\text{кр}}$  разность между  $C''_{\text{равн}}$  и  $C'_p$  становится существенной.

Для сухого насыщенного пара, находящегося в равновесии с кипящей жидкостью, уравнения (VII, 19) и (VII, 22) можно заменить приближенными соотношениями

$$C''_{\text{равн}} = C_p^g - (\Delta H_{\text{пар}}/T) \quad (\text{VII, 23})$$

и

$$C''_{\text{равн}} = C_p^g + \partial \Delta H_{\text{пар}}/\partial T - \Delta H_{\text{пар}}/T \quad (\text{VII, 24})$$



Из (VII, 18, 19, 22—24) следует, что  $C_{\text{равн}}^{\Gamma}$  не только может значительно отличаться от  $C_P^{\Gamma}$ , 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; перевод можно представить двухступенчатым, сопровождающимся расходом теплоты  $\delta Q_P = C_P dT$  на перегрев пара, с последующим изотермическим сжатием, приводящим к возвращению на кривую равновесия, что связано с отнятием теплоты  $\delta Q_T = -T(\partial V/\partial T)_P dP$  [см. уравнение (VII, 17)]. Знак  $\delta Q = \delta Q_P + \delta Q_T$ , а поэтому и знак  $C_{\text{равн}}^{\Gamma}$  определяется тем, что больше — первая величина или вторая. Величины  $\delta Q_P$  и  $\delta Q_T$  и их отношение изменяются вдоль кривой равновесия. Может случиться, что при некоторой температуре  $C_{\text{равн}}^{\Gamma}$  изменит 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 выше тройной и ниже критической. К числу веществ, для которых  $C_{\text{равн}}^{\Gamma} < 0$ , относятся  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  и многие другие.

Из приведенных рассуждений следует, что если сухой насыщенный пар в той области, где  $C_{\text{равн}}^{\Gamma} > 0$ , подвергнуть адиабатному сжатию (строго говоря, бесконечно малому), то он будет конденсироваться, а при адиабатном расширении — перегреваться; если же  $C_{\text{равн}}^{\Gamma} < 0$ , то при адиабатном расширении сухой насыщенный пар будет конденсироваться, а при адиабатном сжатии — перегреваться; если же, наконец,  $C_{\text{равн}}^{\Gamma} = 0$ , то как при адиабатном расширении, так и при адиабатном сжатии пар будет оставаться насыщенным.

Отрицательное значение теплоемкости водяного пара (с ним связана возможность наблюдения пробега заряженных частиц в камере Вильсона) имеет большое значение для теплотехники.

Многочисленные теоретические и экспериментальные исследования теплоемкостей насыщенных паров были проведены Н. А. Колосовским с сотр.

**Пример 12.** 1. Найти  $C_{\text{равн}}^{\Gamma}$  для  $\text{H}_2\text{O}$  при 50 и 100 °С, если

$$\Delta H_{\text{пар}} = 13\,425 - 9,81T + 0,075 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,466 \cdot 10^{-6}T^3$$

2. Результаты расчета сопоставить с результатами, вычисленными с помощью [Г89].

*Решение.* Дифференцируя уравнение  $\Delta H_{\text{пар}} = \varphi(T)$  по  $T$ , получаем  $\partial \Delta H_{\text{пар}}/\partial T = \varphi'(T)$ . Затем из этих двух уравнений вычисляем значения

$\Delta H_{\text{пар}}/T$  и  $\partial \Delta H_{\text{пар}}/\partial T$  при указанных температурах. Величину  $(C_p)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ж}}$  принимаем равной 18,0. Подставив эти значения в (VII, 24), получим

$$(C_{\text{равн}}^{\text{г}})_{t=50} = 18 - 9,6 - 31,8 = -23,4$$

$$(C_{\text{равн}}^{\text{г}})_{t=100} = 18 - 9,6 - 26,2 = -17,8$$

2. Принимая

$$\partial \Delta H_{\text{пар}}/\partial T \approx (\Delta H_{t_2} - \Delta H_{t_1})/(t_2 - t_1)$$

получим [Г89]:  
при  $t = 50$

$$\partial \Delta H_{\text{пар}}/\partial T = 18 (568,4 - 569,5)/(51 - 49) = -9,9$$

$$\Delta H_{\text{пар}}/T = 18 \cdot 569,0/323,2 = 31,7$$

$$C_{\text{равн}}^{\text{г}} = 18 - 9,9 - 31,7 = -23,6$$

при  $t = 100$

$$\partial \Delta H_{\text{пар}}/\partial T = 18 (538,3 - 539,5)/(101 - 99) = -10,8$$

$$\Delta H_{\text{пар}}/T = 18 \cdot 538,9/373,2 = 26,0$$

$$C_{\text{равн}}^{\text{г}} = 18 - 10,8 - 26,0 = -18,8$$

## 2. Теплоты фазовых превращений

На первый взгляд кажется, что зависимость теплоты фазовых превращений от температуры можно найти по уравнению (III, 22). Однако оно для рассматриваемой зависимости, строго говоря, неприменимо: физические превращения в отличие от химических реакций не могут происходить при разных температурах и неизменном давлении (объеме).

Для точного расчета можно воспользоваться уравнением (VII, 1), а если известны значения равновесных теплоемкостей — уравнениями (VII, 19) и (VII, 22). Кроме того, можно применить 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

$$d \Delta H = (\partial \Delta H/\partial T)_P dT + (\partial \Delta H/\partial T)_T dP$$

с (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 (VII, 25), (IV, 23) и (VII, 1).

Из уравнений (VII, 25) и (VII, 26) видно, что по уравнению Кирхгофа (III, 22) невозможно точно вычислить зависимость теплоты фазовых превращений от температуры. Однако из-за отсутствия соответствующих данных расчет теплоты фазовых превращений по всем рассмотренным уравнениям затруднителен, поэтому уравнения (VII, 25) и (VII, 26) 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

$$\partial \Delta H / \partial T \approx \Delta C_P + \Delta H / T \quad (\text{VII, 27})$$

Поскольку для плавления и аллотропных превращений значения  $\Delta C_P$  и  $\Delta H / T$  невелики, теплота этих процессов с изменением температуры изменяется очень мало. Следует отметить, что в опытах с  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  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 ростом давления возрастает, что вновь свидетельствует об отсутствии критической точки на кривой плавления.

Для парообразования (и сублимации), пренебрегая объемом жидкости (и кристаллического тела) и считая пар идеальным газом, находим

$$\partial \Delta H / \partial T \approx \Delta C_P \quad (\text{VII, 28})$$

Хотя по уравнению (VII, 28) получаются преувеличенные результаты, оно отличается достаточной простотой и точностью для приближенного расчета при условии, что температура далека от критической. Из (VII, 28) непосредственно видно, что с ростом температуры теплота парообразования уменьшается. Так, для воды  $C_P^* \approx 18$ ; приняв  $C_P^r \approx 14$ , т. е. считая пар трехатомным идеальным газом ( $C_P^r \approx C_V^r + R = 3 + 3 + 6 + 2$ ), получим  $\partial \Delta H_{\text{пар}} / \partial T \approx -4$  (в действительности эта производная по абсолютной величине будет больше, так как принятое значение  $C_P^r$  преувеличено).

Существуют и другие методы вычисления, причем наибольшее внимание уделяется расчетам теплоты парообразования. Заметим, что 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  $P = \varphi(T)$  подчас составляет лишь десятые доли процента.

### Теплота и энтропия парообразования

Если вблизи  $T_{\text{н.т.к}}$  теплота парообразования мало изменяется с изменением температуры, то по мере приближения к  $T_{\text{кр}}$  уменьшение становится все более существенным и вблизи  $T_{\text{кр}}$  весьма значительно (рис. 62).

Уменьшение  $\Delta H_{\text{пар}}$  с ростом  $T$  не противоречит уравнению (VII, 1): хотя  $\partial P / \partial T$  и растет с ростом  $T$ , разность  $(V^r - V^ж)$  убывает с увеличением температуры быстрее.

Помимо рассмотренных в этом разделе уравнений для расчета  $\Delta H_{\text{пар}}$  могут служить уравнения (VII, 1—6), а также (VII, 7—9) или отвечающие им графики (см. рис. 57—59).

Для уточнения значений  $\Delta H_{\text{пар}}$ , рассчитанных по (VII, 4), можно в интервале  $\pi = 0,001 \div 0,05$  воспользоваться предложенным автором книги уравнением

$$\Delta H_{\text{пар}} / \Delta H'_{\text{пар}} \approx 1,008 + 1,4\pi \quad (\text{VII, 29})$$

где  $\Delta H'_{\text{пар}}$  — уточненное значение теплоты парообразования.

Для вычисления  $\Delta H_{\text{пар}}$  применяют также уравнения вида

$$\Delta H_{\text{пар}} = A + BT + CT^2 + \dots$$

составленные подобно (III, 25) путем выражения температурной зависимости  $(C_P^r - C_P^j)$  и поэтому являющиеся эмпирическими.

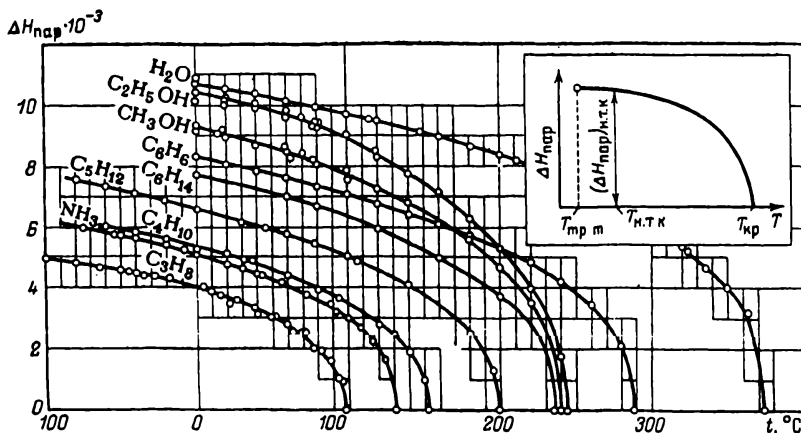


Рис. 62. Температурная зависимость теплоты парообразования некоторых жидкостей.

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 ( $P$ ,  $V_r$ ,  $V^j$  и т. д.), и требуют дополнительных сведений и вычислений.

В заключение рассмотрим еще три способа расчета.

Сочетая уравнение (IV, 6) с (VII, 18), получим температурную зависимость теплоты фазового перехода, которую для случая парообразования можно представить уравнением

$$T \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta H_{\text{пар}}}{T} \right) = T \frac{\partial}{\partial T} \Delta S_{\text{пар}} = \Delta C_{\text{равн}} = C_{\text{равн}}^r - C_{\text{равн}}^j \quad (\text{VII, 30})$$

Если уравнение (VII, 30) точно, то его интегрирование неизбежно связано с погрешностью, вызываемой необходимостью установления зависимости  $\Delta C_{\text{равн}} = \varphi(T)$ . Так как  $\Delta C_{\text{равн}} \neq 0$ , пред-

положив 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 г.), были проверены им на ряде веществ. Хотя уравнение (VII, 32) точнее (VII, 31), целесообразнее пользоваться последним, так как выигрыш в точности не столь велик и не окупиается излишней затратой времени.

Константы уравнения (VII, 31) легко найти из графика  $\Delta S_{\text{пар}} = \varphi(\ln T)$  (рис. 63). 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, поскольку (VII, 31) и (VII, 32) дают хорошие результаты (ошибка  $\leq 2\%$ ) лишь до температур, отстоящих от  $T_{\text{кр}}$  на 20—30°. В непосредственной 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 книги предложил (1945 г.) приближенный способ расчета, идея которого подсказана подобием кривых  $\Delta H_{\text{пар}} = \varphi(T)$ : если выпрямление кривых по стандартному веществу (см., например, построение рис. 55) может дать приемлемые 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. 64).

Этот метод позволяет оценить 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 для изучаемого вещества может быть взята теплота парообразования в нормальной точке кипения, найденная по эмпирическому правилу Трутона

$$\Delta S_{\text{н. т. к.}} = (\Delta H_{\text{пар}})_{\text{н. т. к.}} / T_{\text{н. т. к.}} \approx 21,3 \quad (\text{VII, 33})$$

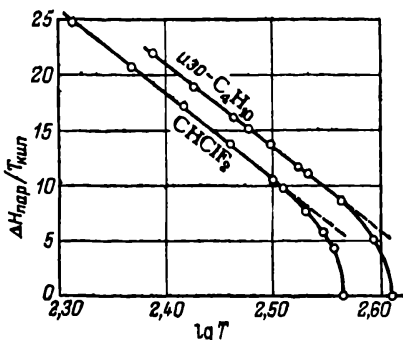


Рис. 63. Зависимость  $\Delta S_{\text{пар}}$  от логарифма абсолютной температуры. Проверка уравнения (VII, 31). (См. пример 13.)

Вычисления  $\Delta S_{н.т.к}$  для 320 веществ показали, что более чем для 250 из них отклонение величины  $\Delta S_{н.т.к}$  от 21,3 э. е. не превышает  $\pm 7\%$  (рис. 65, заштрихованная область отвечает указанной

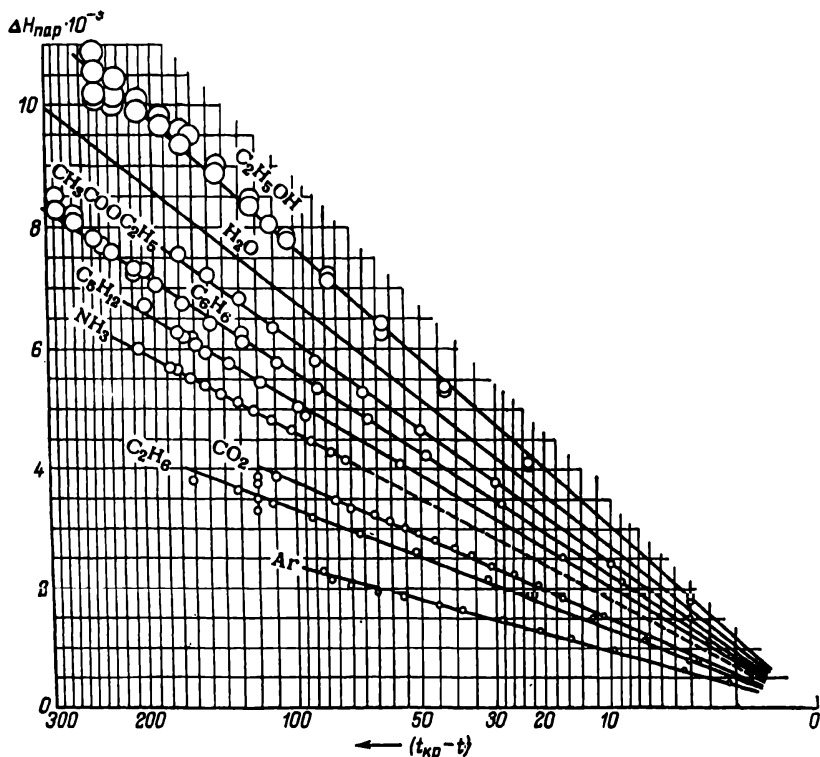


Рис. 64. Температурная зависимость теплоты парообразования некоторых жидкостей.

Проверка уравнения (VII, 34). Диаметр кружков, которыми отмечены опытные данные, отвечает ошибке  $\pm 2\%$  от величины  $\Delta H_{пар}$ . (См. пример 14.)

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.

Уравнение (VII, 33) не только позволяет оценить значение теплоты парообразования, но помогает обнаружить ассоциацию веществ. Применять же какую-либо из многочисленных формул  $(\Delta H_{пар})_{н.т.к}/T_{н.т.к} = \varphi(T_{н.т.к})$ , предложенных для уточнения (VII, 33), едва ли целесообразно; это наглядно показывает рис. 65. Однако

для родственных веществ можно воспользоваться одним из методов сравнительного расчета [Б31] в виде соотношения

$$(\Delta S_{н. т. к.})_{II} \approx A(\Delta S_{н. т. к.})_I + B \quad (\text{VII, 33a})$$

Правило Трутона можно рассматривать как (VII, 33a), в котором  $A = 1$  и  $B = 0$ . Примером (VII, 33a) служит уравнение

$$(\Delta S_{н. т. к.})_{\text{исо-С}_n\text{H}_{2n+2}} \approx 1,294 (\Delta S_{н. т. к.})_{\text{н-С}_n\text{H}_{2n+2}} - 6,235$$

Метод автора (с. 211) отвечает допущению примерного постоянства отношения теплот парообразования любых двух веществ 1 и 2 при температурах, равно удаленных от соответствующих критических температур:

$$(\Delta H_{\text{пар}})_2 \approx K (\Delta H_{\text{пар}})_1 \text{ при } (t_{\text{кр}} - t)_2 = (t_{\text{кр}} - t)_1 \quad (\text{VII, 34})$$

Значения постоянной  $K$  для некоторых веществ приведены в табл. 12.

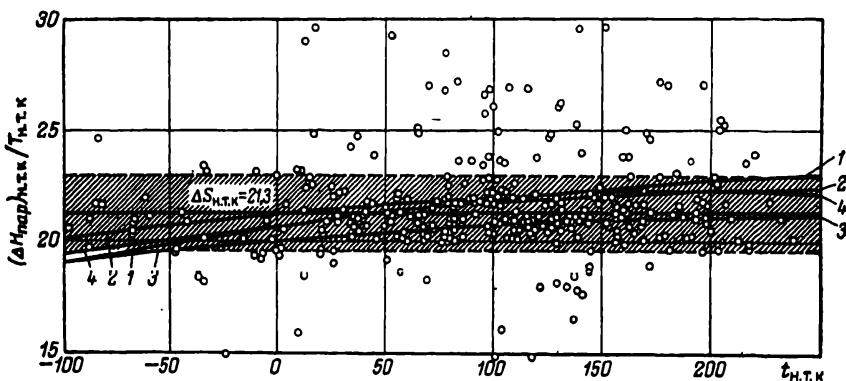


Рис. 65. Изменение энтропии различных веществ в нормальной точке кипения:  
 1 —  $\Delta S_{н. т. к.} = 8,5 \lg T_{н. т. к.}$ ; 2 —  $\Delta S_{н. т. к.} = 9,5 \lg T_{н. т. к.} - 0,007 T_{н. т. к.}$ ; 3 —  $\Delta S_{н. т. к.} = 4,571 \lg T_{н. т. к.} + 8,75$ ; 4 —  $\Delta S_{н. т. к.} = 10,1 \lg T_{н. т. к.} - 1,5 - 0,009 T_{н. т. к.} + 0,026 T_{н. т. к.}^2$   
 Проверка уравнения (VII, 33).

В качестве стандартного вещества целесообразно выбрать воду, так как, во-первых, зависимость  $\Delta H_{\text{пар}} = \varphi(T)$  для нее известна с достаточной точностью и ее можно найти в справочниках; во-вторых, 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 теплот парообразования воды приведены в табл. 13. Промежуточные значения могут быть приближенно определены линейной интерполяцией.

Средняя ошибка расчета для 50 веществ вплоть до  $t_{\text{кр}}$  оказалась равной  $\sim 2\%$  (для наглядности диаметр кружков на рис. 64 принят равным этой величине); лишь для  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  она превысила 4%.

Свойства родственных соединений изменяются всегда по известной закономерности. Изменение  $K$  в уравнении (VII, 34) для сходных веществ также происходит в определенном порядке (рис. 66 и табл. 12), что позволяет найти зависимость  $\Delta H_{\text{пар}}$  от  $T$  для члена данного гомологического ряда при полном отсут-

Таблица 12. Значение постоянной  $K$  уравнения (VII,34) для некоторых веществ ( $K_{H_2O} = 1$ )

Вещество	$K$	Вещество	$K$
Ar	0,235	$C_{12}H_{26}$	1,12
Kr	0,355	$CH_3OH$	1,01
$Cl_2$	0,272	$C_2H_5OH$	1,13
$N_2$	0,273	$C_3H_7OH$	1,17
$O_2$	0,281	$CH_3COCH_3$	0,855
CO	0,273	$C_2H_5OC_2H_5$	0,772
$CO_2$	0,560	$CH_3COOH$	0,679
$CS_2$	0,698	$HCOOCH_3$	0,778
HCl	0,520	$HCOOC_2H_5$	0,827
$NH_3$	0,678	$CH_3COOCH_3$	0,862
$N_2O$	0,523	$HCOOC_3H_7$	0,888
$PH_3$	0,480	$CH_3COOC_2H_5$	0,931
$SO_2$	0,730	$C_2H_5COOCH_3$	0,900
$SO_3$	0,950	$CH_3COOC_3H_7$	0,938
$SbCl_3$	1,26	$C_2H_5COOC_2H_5$	0,957
$SnCl_4$	0,898	$CH_3CH(CH_3)CH_2COOCH_3$	0,920
$CH_4$	0,354	$C_4H_9COOCH_3$	0,945
$C_2H_2$	0,538	$CCl_2FCClF_2$	0,800
$C_6H_6$	0,827	$CH_3Cl$	0,637
$C_6H_{14}$ , 2,2-диметилбутан	0,800	$C_2H_5Cl$	0,725
$C_8H_{18}$ , 2,2-диметилгексан	0,915	$C_6H_5Br$	0,939
$C_9H_{20}$	1,02	$C_6H_5Cl$	0,917
$C_{10}H_{22}$	1,06	$C_6H_5F$	0,843
$C_{11}H_{24}$	1,09	$C_6H_5I$	0,993

Приближенные уравнения для некоторых гомологических рядов

Гомологический ряд	$K$
$C_nH_{2n+2}$ , парафины (алканы)	$0,50 + 0,08 (n-2) \quad n = 2 \div 8$
$C_nH_{2n+2}$ , 2-метилалканы	$0,64 + 0,08 (n-4) \quad n = 4 \div 8$
$C_nH_{2n}$ , $\alpha$ -олефины	$0,515 + 0,075 (n-2) \quad n = 4 \div 8$
$C_nH_{2n}$ , нафтены	$0,64 + 0,06 (n-3) \quad n = 3 \div 8$
Хлорфторзамещенные метана	$0,82 - 0,09n_F - 0,01n_{H'} - 0,05n_{H''} - 0,12n_{H'''}^*$

\* Значение  $0,82 = K_{CCl_4}$ ;  $n_F$  — число атомов фтора в соединении;  $n_{H'}$ ,  $n_{H''}$ ,  $n_{H'''}$  — соответственно первый, второй и третий атомы водорода, введенные в молекулу  $CCl_4$ .



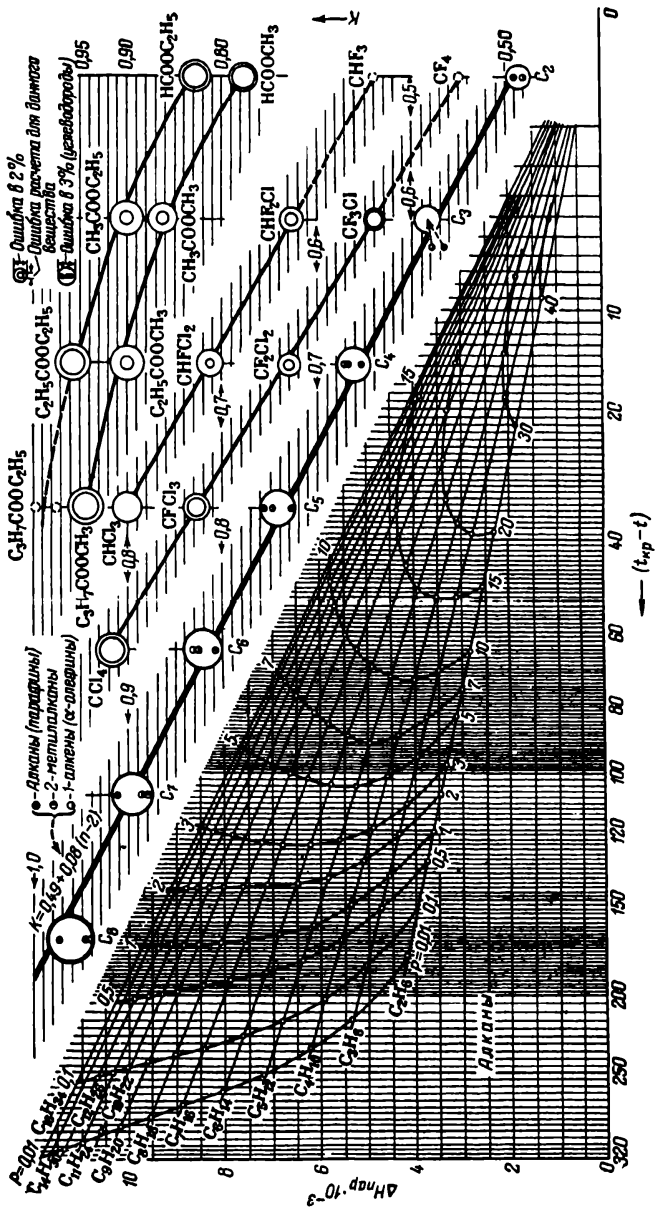


Рис. 66. Температурная зависимость теплоты парообразования в некоторых гомологических рядах. Проверка закономерного изменения константы уравнения (VII.34) в гомологических рядах.

Таблица 13. Зависимость мольной теплоты парообразования воды от температуры ( $t_{кр} = 374,15$ )

$t_{кр}-t$	$\Delta H_{пар}$	$t_{кр}-t$	$\Delta H_{пар}$	$t_{кр}-t$	$\Delta H_{пар}$	$t_{кр}-t$	$\Delta H_{пар}$
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	3 550	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

ствия для него экспериментальных данных. В случае экстраполяции результаты расчета следует считать ориентировочными, при интерполяции они примерно столь же надежны, как и данные, положенные в основу расчета.

Наряду с (VII, 34) примером четвертого метода сравнительного расчета может служить приближенная зависимость [Б31]

$$(\Delta H_{пар})_2 = A (\Delta H_{пар})_1 + B (P_2 - P_1) \quad (\text{VII, 35})$$

в которой теплоты парообразования двух жидкостей сопоставляются при равном давлении пара; для веществ с близкими критическими давлениями  $B \approx 0$  [рис. 67 ( $P_{кр}$ )<sub>C<sub>4</sub>H<sub>10</sub></sub>  $\approx$   $\approx$  ( $P_{кр}$ )<sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ClF<sub>2</sub></sub>  $\approx$  48,5].

Для различных расчетов очень удобно пользоваться величинами  $(\Delta H_{298}^\circ)_{пар}$ , так как  $(\Delta H_{298}^\circ)_{пар} = (\Delta H_{293}^\circ)^r - (\Delta H_{298}^\circ)^ж$ . Значения  $\Delta H_{пар}$  отличаются от  $\Delta H_{пар}^\circ$ , поскольку вторая величина относится не к равновесным условиям, а к условиям перехода от стандартного состояния жидкости (или в случае сублимации — кристалла) в стандартное же состояние идеального газа (а не насыщенного пара).

Рис. 67. Взаимосвязь между теплотами парообразования при равных значениях давления насыщенного пара:

I — бутен-1 (М) и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (N);  
II — C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ClF<sub>2</sub> (М) и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ClF<sub>2</sub> (N).

Для низких давлений (в предположении применимости к насыщенному пару законов идеальных газов) можно считать, что  $\Delta H_{пар} \approx \Delta H_{пар}^\circ$ . Так, для водяного пара  $(\Delta H_{пар})_{298} = 10767$ , а  $(\Delta H_{пар}^\circ)_{298} = 10719$ . Однако при высоких давлениях и особенно

для полярных жидкостей это допущение приводит лишь к приближенным результатам.

Различия между  $\Delta S_{\text{пар}}$  и  $\Delta S_{\text{пар}}^{\circ}$  могут быть еще больше, так как

$$\Delta S_{\text{пар}}^{\circ} = \Delta H_{\text{пар}}^{\circ} / T_{\text{кип}} + R \ln P$$

или в согласии с тем, что  $\Delta H_{\text{пар}} \approx \Delta H_{\text{пар}}^{\circ}$

$$\Delta S_{\text{пар}}^{\circ} = \Delta S_{\text{пар}} + R \ln P \quad (\text{VII, 36})$$

Из последнего соотношения следует, что чем больше отличается  $T$  от  $T_{\text{н.т.к}}$ , тем больше  $\Delta S_{\text{пар}}^{\circ}$  отличается от  $\Delta S_{\text{пар}}$ . Поэтому, если, например,  $(\Delta S_{\text{пар}})_{\text{н.т.к}}$  в гомологическом ряду изме-

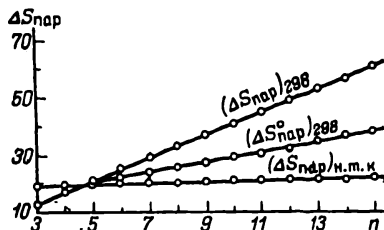


Рис. 68. Зависимость энтропии парообразования от числа атомов углерода в молекуле  $n$ -алкана  $C_nH_{2n+2}$ .

няется мало, то  $(\Delta S_{\text{пар}})_{\text{н.т.к}}$  претерпевает значительное изменение (рис. 68).

**Пример 13.** На основании экспериментальных данных о зависимости  $\Delta H_{\text{пар}}$  от  $T$  для изобутана найти уравнение  $\Delta H_{\text{пар}} = \varphi(T)$ , задавшись видом его, отвечающим (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
$\Delta H_{\text{пар}}/T$ . . . . .	21,88	18,84	16,10	15,15	13,68	11,64	11,08	8,81	5,16

Строим график в координатах  $\Delta H_{\text{пар}}/T = \varphi(\lg T)$  (см. рис. 63), из которого определяем константы  $A$  и  $B$  уравнения (VII, 31). Окончательно получаем  $\Delta H_{\text{пар}}/T = 200,9 - 75 \lg T$ . Если исключить последнее опытное значение, то, суммируя отклонения экспериментальных точек от прямой, получим среднюю ошибку в 0,9%.

**Пример 14.** Найти  $\Delta H_{\text{пар}}$  бензола в интервале 20—280 °С (через каждые 20°): 1) с помощью рис. 64 и 2) по уравнению (VII, 34), если  $\Delta H_{\text{пар}}$  при  $t = 80$  равна 7300 кал/моль. Результаты решения сравнить со справочными данными ([Г5], 8, 831).

**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. 64). Затем на расстоянии  $(t_{\text{кр}} - t)_{\text{C}_6\text{H}_6} = 288,5 - 80 = 208,5$  от начала координат откладываем вверх

$(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{C}_8\text{H}_{18}} = 7300$  и соединяем полученную точку с началом координат. С этой прямой считываем значения  $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{C}_8\text{H}_{18}}$  при разных температурах.

2. Из табл. 13 находим  $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{H}_2\text{O}}$  при температуре, удаленной от критической (табл. 10, с. 202) на  $(t_{\text{кр}} - t)_{\text{C}_8\text{H}_{18}} = 208,5$  [т. е. при  $(374,2 - 208,5)_{\text{H}_2\text{O}} = 165,7^\circ\text{C}$ ]  $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{H}_2\text{O}} = 8860$  кал/моль. Следовательно, коэффициент  $K$  в (VII, 34) равен  $7300:8860 = 0,824$ . Вычисляем  $(\Delta H)_{\text{C}_8\text{H}_{18}}$  при  $t = 160$ , т. е. при  $(t_{\text{кр}} - t)_{\text{C}_8\text{H}_{18}} = (t_{\text{кр}} - t)_{\text{H}_2\text{O}} = 288,5 - 160 = 128,5$ . По табл. 13  $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{H}_2\text{O}} \approx 7480$ , тогда по уравнению (VII, 34)  $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{C}_8\text{H}_{18}} = 0,824 \cdot 7480 = 6164$ .

Подобным образом определяем  $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{C}_8\text{H}_{18}}$  при  $t = 20, 40, 60, 80$  и т. д.

Среднее отклонение вычисленных данных от значений, приведенных в [Г5], составляет 1,4%.

**Пример 16.** Определить  $\Delta H_{\text{пар}}$  октана при  $240^\circ\text{C}$ , если  $t_{\text{н. т. н.}} = 125,6$ . Для расчета воспользоваться данными, приведенными в табл. 10, 12 и 13.

**Решение.** По значению  $(t_{\text{кр}} - t) = 56,7$  этой разности температур отвечает  $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{H}_2\text{O}} \approx 5400$  (см. табл. 13). В соответствии с уравнением для парафинов (см. табл. 12)  $K = 0,50 + 0,08 \cdot 6 = 0,98$ . Таким образом,  $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{C}_8\text{H}_{18}} = 0,98 \cdot 5400 = 5292$ , что отличается от опытной величины (5250) на 0,8%.

### Теплота и энтропия плавления

Изменение мольной энтропии при плавлении не столь постоянно, как при парообразовании. Поэтому нет соотношения, подобного (VII, 33), которое в первом приближении было бы справедливо для всех веществ. Попытки расчета теплоты плавления по значениям  $\pi$  и  $\tau$  не дают положительных результатов, так как для плавления в отличие от парообразования принцип соответственных состояний не справедлив. Однако на основании экспериментального материала во многих случаях можно принять, что

$$\Delta S_{\text{элемент}} \approx 2 + 3, \Delta S_{\text{неорг. соедин.}} \approx 5 + 7, \Delta S_{\text{орг. соедин.}} \approx 13 \pm 3 \quad (\text{VII, 3})$$

Эти выражения можно использовать для расчета лишь в качестве грубого приближения при отсутствии опытных значений.

### § 5. ВЛИЯНИЕ ОБЩЕГО ДАВЛЕНИЯ НА ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА

Рассмотрим жидкость (твердое тело), находящуюся в равновесии с паром и подвергающуюся изотермическому сжатию.

В уравнении (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 производят не с помощью полупроницаемого поршня (пропускающего пар и задерживающего конденсированную фазу), а посредством инертного, т. е. нерастворимого в жидкости, газа. Результат при этом не изменяется: если рассматривать систему как двухкомпонентную, считая инертный газ частью системы, то в уравнении (V, 47)  $n = 2$  и по-прежнему  $f = 2$ .

Таким образом, из правила фаз следует, что  $P_{\text{вн}}$  влияет на  $P$ . Чтобы выяснить, как будет изменяться давление пара, надо обра-

тяться к принципу смещения равновесия. Введение в систему газа, нерастворимого в жидкости, нарушает равновесие, и молекулы жидкости переходят в паровую фазу, при этом возрастает концентрация паров, уменьшенная в результате введения молекул инертного газа. Увеличение концентрации паров жидкости в сжатом газе может быть только следствием перехода молекул жидкости в паровую фазу. Таким образом 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  $dG^* = dG^r$  или же в соответствии с (V, 25)

$$\begin{aligned} V^* dP_{\text{вн}} &= V^r dP \\ (\partial P / \partial P_{\text{вн}})_T &= V^* / V^r \end{aligned} \quad (\text{VII, 36})$$

При температурах, достаточно далеких от критических,  $V^r \gg V^*$  [например, для воды  $(V^*/V^r)_{P=1, t=100} = 0,000624$ ], поэтому рост  $P$  с увеличением  $P_{\text{вн}}$  ничтожен. Иными словами, давление насыщенного пара в случае небольшого внешнего давления имеет практически то же значение, 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 в вакууме 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 для пара справедливо уравнение Менделеева — Клапейрона, то (VII, 36) примет вид

$$(\partial \ln P / \partial P_{\text{вн}})_T = V^* / RT \quad (\text{VII, 37})$$

Интегрируя (VII, 37) и предполагая, что  $V^* = \text{const}$ , получим

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{V^*}{RT} [(P_{\text{вн}})_2 - (P_{\text{вн}})_1] \quad \text{или} \quad \ln \frac{P'}{P} = \frac{V^*}{RT} (P'_{\text{вн}} - 1) \quad (\text{VII, 38})$$

где  $P$  — давление насыщенного пара в отсутствие инертного газа.

Это уравнение может быть непосредственно получено из уравнения (VI, 38) так же, как и (VII, 37) из уравнения (VI, 32).

Оценивая точность (VII, 38), следует иметь в виду, что отклонение от него становится значительным даже при не очень высоких давлениях. Это объясняется не столько неточностью уравнения Менделеева — Клапейрона, сколько наложением на рассматриваемый эффект другого эффекта, также количественно изменяющегося с давлением, — растворения жидкости в сжатом газе (см., гл. IX, § 3), когда на первый план выступает действие

межмолекулярных сил и, вместе с тем, специфичность инертного газа как растворителя. Поэтому вопреки (VII, 38) увеличение давления пара зависит от природы инертного газа. Значительность обоих эффектов видна из рис. 69, на котором изображены результаты ряда опытов; на оси ординат отложена пропорциональная давлению пара концентрация водяных паров в сжатом газе; пунктиром указана теоретическая линия, т. е. соответствующая уравнению (VII, 38).

Можно предположить, что одной из причин отравления катализатора при проведении синтеза (например, синтеза аммиака)

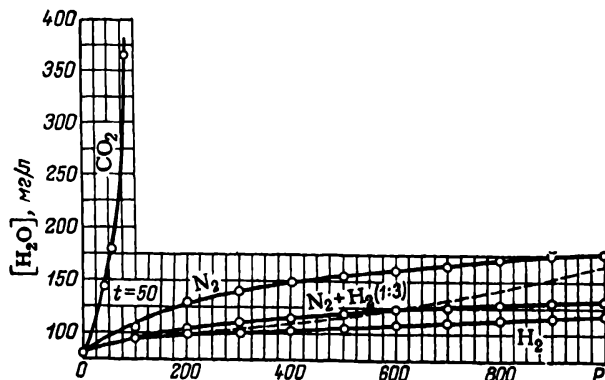


Рис. 69. Зависимость концентрации водяного пара в сжатых газах от внешнего давления.  
Проверка уравнения (VII, 38.)

под давлением являлось 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 довольно значительна: так, растворимость компрессорного масла в азоте при 150°С 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 недавнем прошлом имело существенное значение в связи с эксплуатацией котлов высокого давления. Одной из возможных причин уменьшения производительности паросиловых установок являлся унос (не механический!) из котла с паром ( $P > 100$ ,  $t > 400$ ) солей, и особенно двуокиси кремния. Увлеченные с паром соли, отлагаясь (при расширении пара) на лопатках турбин, уменьшают проходное сечение каналов, искажая их

\* В последнее время вводятся турбокомпрессоры, которые в отличие от поршневых компрессоров работают без смазки.

профиль, что приводит к снижению к. п. д. и потере мощности турбины\*.

**Пример 16.** 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. 69).

**Решение.** Из (VII, 38) следует, что

$$\ln \frac{P'}{P} = \frac{18(100 - 1)}{82,06 \cdot 323,2}$$

откуда  $P'/P = 1,07$ . Так как концентрация пара в сжатом газе пропорциональна увеличению его давления, искомая величина равна  $82,94 \cdot 1,07 = 88,7$  мг/л.

Сравнение с данными, приведенными на рис. 69 ( $\sim 90$  для  $H_2$  и 106 для  $N_2$ ), показывает, что наблюдается 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

Давление пара зависит и от кривизны поверхности.

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. Она проявляется в росте давления пара по мере уменьшения размеров капли жидкости, что объясняет укрупнение малых капель и конденсацию пара на частичках пыли.

Рассмотрим переход жидкости от капель к большой массе жидкости. Объем капли равен  $\frac{4}{3}\pi r^3$ . Изменению массы капли на  $dn$  молей отвечает изменение ее радиуса на  $dr = \frac{V dn}{4\pi r^2}$ , а поверхности  $\omega = 4\pi r^2$  на  $d\omega = 8\pi r dr$ .

Если обозначить через  $G$  и  $G'$  мольную энергию Гиббса соответственно в капле и в большой массе жидкости ( $G > G'$ ), то процесс переноса  $dn$  молей жидкости (пренебрегая изменением поверхности большой массы жидкости) будет связан с изменением энергии Гиббса  $(G - G')dn = \sigma d\omega$  (где  $\sigma$  — поверхностное натяжение).

Подставляя в это уравнение значения  $dn$  и  $d\omega$  и пересчитывая изменение энергии Гиббса на 1 моль, получаем уравнение Томсона (1871 г.)\*\*

$$\Delta G = RT \ln (P_{\text{мал. кап}}/P) = 2\sigma V/r \quad (\text{VII, 39})$$

(Если  $\sigma$  выражено в эрг/см<sup>2</sup> и  $R$  в кал/(моль·К), 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 (давление пара над вогнутой поверхностью меньше, чем над плоской). Меньшее давление пара вызывает конденсацию в капиллярах при более низких давлениях, чем на открытой поверхности (явление *капиллярной конденсации*). Этим же объясняется гигроскопичность веществ.

Если стремление вещества переходить в раствор уподобить испарению, то с помощью уравнений, подобных (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, § 4).

\* Теперь, когда стали использовать воду очень высокой чистоты, это затруднение отпадает.

\*\* 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 г.).

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 г.), рассматривающим пересыщенный пар как газ, для которого справедливо уравнение (VI, 19).

В связи с изучением явлений образования новой фазы С. В. Горбачев (1941 г.) вывел приближенные уравнения для расчета влияния радиуса капелек жидкости на температуру отвердевания и размеров кристаллов на температуру плавления. Уточняя эти соотношения, он разработал также способы расчета влияния давления и температуры на  $\Delta H$ ,  $\Delta V$  и  $\partial P/\partial T$ , сопровождающие фазовые превращения. Полученные уравнения позволяют осуществить расчет равновесия с помощью непосредственно измеренных физических свойств вещества в равновесных фазах  $[(dV/dP)_T, (\partial V/\partial T)_P, (\partial P/\partial T)_V]$ , а также обратную задачу — найти его механические и термомеханические свойства.

**Пример 17.** На сколько меньше давление водяного пара над плоской поверхностью, чем над поверхностью сферической, если радиус кривизны последней равен  $10^{-6}$ ,  $T = 300$  и  $\sigma_{H_2O} = 75$  эрг/см<sup>2</sup>?

**Решение.** Из уравнения (VII, 39) следует, что

$$\ln \frac{P_{\text{мал. кап}}}{P} = \frac{2\sigma V}{4,184 \cdot 10^7 RT} = \frac{2 \cdot 75 \cdot 18}{4,184 \cdot 10^7 \cdot 1,987 \cdot 300 \cdot 10^{-6}}$$

откуда  $P_{\text{мал. кап}}/P = 1,115$ , т. е. для конденсации капелек воды указанного размера потребовалось бы давление на 11,5% выше, чем необходимо для конденсации на плоскую поверхность.

Для очень маленьких частиц подобный расчет может дать неверные результаты, так как число молекул в капле становится столь незначительным, что может произойти изменение поверхностного натяжения  $\sigma$ ; кроме того, к таким частицам вообще не применимы термодинамические методы.

## § 7. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА

Уравнение (VII, 1) описывает фазовые переходы первого рода, характеризующиеся непрерывностью изменения энергии Гиббса и скачкообразным изменением его первых производных, т. е. объема и энтропии. Существуют *фазовые переходы второго рода*, отличающиеся от рассмотренных непрерывностью изменения  $G$ ,  $V$  [т. е.  $(\partial G/\partial P)_T$ ] и  $S$  (т. е.  $(\partial G/\partial T)_P$ ), но скачкообразным изменением  $(\partial^2 G/\partial P^2)_T = (\partial V/\partial P)_T = -\gamma V$ ,  $(\partial^2 G/\partial T^2)_P = -C_P/T$  и  $\partial^2 G/\partial P \partial T = -(\partial V/\partial T)_P = \alpha V$ , где  $\gamma$  — изохорный коэффициент давления;  $\alpha$  — изобарный коэффициент расширения. При фазовых переходах второго рода первые производные от термодинамического параметра непрерывны, но вторые производные по соответствующим параметрам претерпевают скачки. Такие превращения не сопровождаются тепловым эффектом и характеризуются изменением теплоемкости, коэффициентов расширения и сжимаемости, т. е. существующие фазы отличаются не объемом и запасом энергии, а значениями их производных. В отличие от фазового перехода первого рода для рассматриваемого превращения метастабильное состояние вблизи точек перехода невозможно. Фазовые превращения второго рода происходят в кристаллах при переходе от одного вида симметрии в другой, при превращении ферромагнитных веществ (например, железа) в парамагнитные, при переходе металла (например, свинца) в сверхпроводящее состояние, при превра-



щении гелия I в гелий II. Фазовый переход первого рода в критической точке также характеризуется признаками, типичными для фазового превращения второго рода.

Дифференцируя  $\Delta(\partial G/\partial T)_P = 0$  и  $\Delta(\partial G/\partial P)_T = 0$  по  $P$  и  $T$ , получаем

$$\Delta(\partial^2 G/\partial T^2)_P dT + \Delta(\partial^2 G/\partial T \partial P)_P dP = 0$$

и

$$\Delta(\partial^2 G/\partial P \partial T)_P dT + \Delta(\partial^2 G/\partial P^2)_T dP = 0$$

или в соответствии со значениями вторых производных

$$-(\Delta C_P/T) dT + \Delta(\partial V/\partial T)_P dP = 0$$

$$\Delta(\partial V/\partial T)_P dT + \Delta(\partial V/\partial P)_T dP = 0 \quad (\text{VII, 40})$$

откуда после исключения  $dP$  и  $dT$  находим

$$\Delta C_P \Delta(\partial V/\partial T)_P dP + T[\Delta(\partial V/\partial T)_P]^2 = 0 \quad (\text{VII, 41})$$

Уравнения (VII, 40) и (VII, 41) выведены Эренфестом (1933 г.), который установил существование фазовых переходов второго рода. Уравнение (VII, 41) является аналогом (VII, 1).

## РАСТВОРЫ

## § 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Раствор — это термодинамически устойчивая гомогенная система переменного состава — твердая, жидкая или газообразная, состоящая не менее чем из двух компонентов. Каждый из компонентов образован одинаковыми или различными (например, ассоциированными) частицами, составляющими общую ф.изу и находящимися друг с другом в незаторможенном равновесии\*. Примерами растворов могут служить морская вода, воздух, некоторые сплавы.

С термодинамической точки зрения все составляющие раствора равноценны. Деление их на растворитель и растворенные вещества принципиального значения не имеет и подчас условно. Обычно растворителем называют преобладающий по количеству компонент, часто тот из них, добавление которого не вызывает гетерогенизации раствора; если же один из компонентов при данных условиях находится в жидком агрегатном состоянии, а другие являются твердыми и газообразными веществами, то растворителем принято считать жидкость, даже когда остальные вещества присутствуют в большем количестве.

В дальнейшем в основном будем рассматривать двухкомпонентные системы, так как они являются, во-первых, наиболее простыми системами и, во-вторых, многие закономерности, полученные для них, могут быть перенесены на растворы, состоящие из большего числа компонентов. Условимся отмечать характеристики растворителя индексом 1, а характеристики растворенного (растворенных) веществ индексом 2 (3, 4 и т. д.).

Общепринятыми являются следующие способы выражения количественного состава раствора.

Мольные доли. В соответствии с уравнением (I, 9), которым выражается концентрация в мольных долях, для системы из  $K$  компонентов

$$\left. \begin{aligned} N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_K &= 1 \\ dN_K &= -dN_1 - dN_2 - dN_3 - \dots - dN_{K-1} \end{aligned} \right\} \quad (\text{VIII, 1})$$

\* На практике часто приходится иметь дело с твердыми растворами, находящимися в заторможенном равновесии (см., например, стр. 15).

В частном случае (например, для сплавов) мольные доли становятся атомными долями.

К способам выражения концентрации, основанным на постоянстве количества раствора, относятся также весовая доля (масса компонента в единице массы раствора), объемная доля (объем компонента в единице объема раствора) и мольность (число молей компонента в единице объема раствора)\*. Последний способ является выражением мольно-объемной концентрации. В том случае, когда единицей объема является 1 л, мольность называется *молярностью*. Мольность (молярность) отвечает выражению концентрации при постоянном объеме раствора (к ним же относятся нормальность и титр)\*.

Применяется и выражение концентрации, когда количество компонента раствора относят к определенному количеству растворителя. Это *мольно-весовое отношение* — число молей компонента, приходящегося на известное весовое количество другого компонента (обычно растворителя). Этот способ выражения состава особенно часто применяют для водных растворов. В качестве единицы массы принимают 1000 г (55,51 моль) воды; тогда *моляльность*

$$m = \frac{n^2}{1000 \text{ г } H_2O} \quad (\text{VIII, 2})$$

Реже используют *мольное отношение* — число молей компонента на 1 моль другого компонента (обычно растворителя), а также вес растворенного вещества на единицу веса растворителя.

Наиболее употребителен первый способ (особенно в теоретических исследованиях), так как многие свойства растворов проще всего выражаются в относительных числах молекул.

Использование объемной концентрации приводит к результатам, зависящим от температуры; это не совсем удобно в тех случаях, когда смешение сопровождается изменением объема, поэтому ее целесообразно применять в случае изохорно-изотермических процессов.

Сравнение растворимости (растворяющей способности) различных веществ можно осуществить, очевидно, лишь при одинаковых способах измерения состава. Необходимость этого иллюстрируется данными по растворимости серы в различных растворителях при 25°C:

	$N_2$	Вес. %	г/л
Бензол : . . . . .	0,641	2,07	18,5
Толуол . . . . .	0,735	2,02	17,8

В заключение введем следующие понятия:

1) объем 1 моль раствора — количество раствора, в котором

$$n_1 + n_2 + n_3 + \dots = 1$$

\* В случае необходимости указывается, является ли раствор, например, нормальным в отношении реакции нейтрализации, окисления или какой-либо другой.

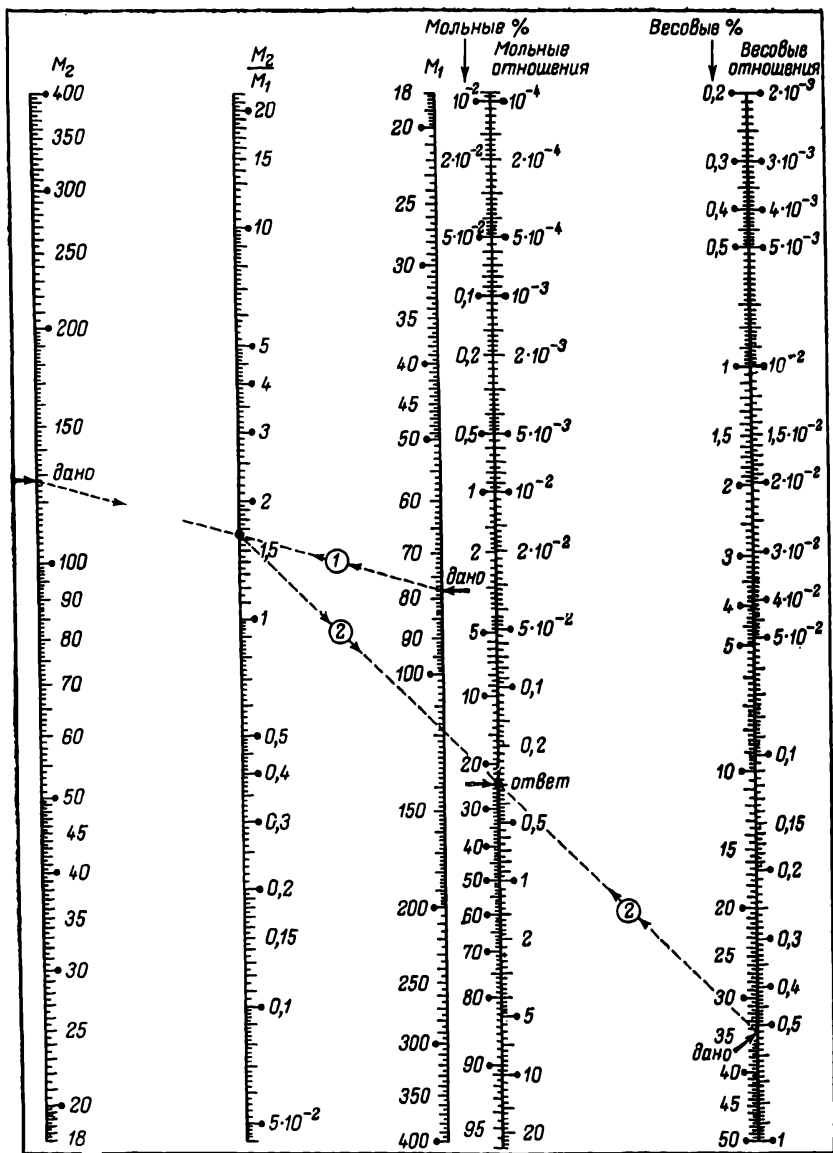


Рис. 70. Номограмма для пересчетов концентраций растворов [Г100].  
Цифры в кружках указывают последовательность операций при расчете. (См. пример 1.)

## 2) средний молекулярный вес раствора

$$M_{\text{ср}} = \sum N_i M_i \quad (\text{VIII, 3})$$

**Пример 1.** Растворимость нафталина в бензоле при  $t = 20$  равна 34,3 вес. %. Найти мольную долю нафталина.

**Решение.** В соответствии с (1, 9)

$$N_{\text{C}_{10}\text{H}_8} = \frac{34,3/128}{34,3/128 + 65,7/78} = 0,241$$

Тот же результат легко получить с помощью номограммы (рис. 70), соединив точку  $M_2 = M_{\text{C}_{10}\text{H}_8} = 128$  (первая шкала) с точкой  $M_1 = M_{\text{C}_6\text{H}_6} = 78$  (третья шкала), тогда на второй шкале получаем  $M_2/M_1 = 1,64$ . Соединив далее эту точку с точкой 34,3% (пятая шкала), на четвертой шкале находим ответ: 24 моль. %, т. е.  $N_2 = 0,24$ .

**Пример 2.** При  $t = 20$  плотность 10%-ного водного раствора метилового спирта равна 0,9815 г/см<sup>3</sup>. Выразить концентрацию раствора в различных единицах.

**Решение.** 100 мл раствора, весящих 98,15 г, содержат  $0,10 \cdot 98,15 = 9,82$  г, или  $9,82 : 32 = 0,31$  моль  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , и  $98,15 - 9,82 = 88,33$  г, или  $88,33 : 18 = 4,90$  моль  $\text{H}_2\text{O}$ . 1. Мольная доля спирта

$$N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 0,31 : (0,31 + 4,90) = 0,059, \quad N_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - 0,059 = 0,941$$

### 2. Моляльность раствора в соответствии с уравнением (VIII, 2)

$$m = 0,31 \cdot 1000 : 88,33 = 3,51$$

3. Объемная концентрация равна  $9,82 : 32 = 0,31$  моль спирта на 100 мл раствора.

4. Весовая концентрация равна  $9,82 : 88,33 = 0,111$  г  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  на 1 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Пример 3.** При  $t = 15$  плотность раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  содержащего 5 моль кислоты в 1 л раствора, равна 1,2894 г/мл. Найти мольную долю кислоты и моляльность раствора, а также средний молекулярный вес его.

**Решение.** 5 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  весят  $5 \cdot 98 = 490$  г. На 1 л раствора приходится  $1289,4 - 490 = 799,4$  г  $\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому

$$m = \frac{(490/98) \cdot 1000}{799,4} = 6,254 \quad \text{и} \quad N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{6,254}{6,254 + 55,51} = 0,101$$

Средний молекулярный вес раствора в соответствии с (VIII, 3) равен  $M_{\text{ср}} = 0,101 \cdot 98 + 0,899 \cdot 18 = 26,1$ .

## § 2. ПАРЦИАЛЬНЫЕ МОЛЬНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ

Всякое экстенсивное свойство раствора зависит от его состава. В процессе прибавления вещества к раствору состав последнего непрерывно изменяется, поэтому изменение какого-либо экстенсивного свойства раствора также зависит от состава, т. е. от количества прибавляемого вещества. Для того чтобы по наблюдаемому изменению экстенсивного свойства (например, объема) раствора можно было судить о значении этого свойства компонента в растворе данного состава, необходимо прибавить к раствору такое количество вещества, которое практически не изменит состав раствора. 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 прибиваемого вещества. Найденное таким образом изменение свойства (при условии постоянства  $P$  и  $T$ ) называется *парциальной мольной величиной*  $\bar{X}_i$  (Льюис 1907 г.). Следовательно

$$\bar{X}_i = (\partial X_{\text{общ}} / \partial n_i)_{P, T, n_j} \quad (\text{VIII, 4})$$

где  $X_{\text{общ}}$  — какое-либо экстенсивное свойство раствора ( $V, S, U, H, F, G, C_p, C_v$ );  $\bar{X}_i$  — 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 числового значения какого-либо парциального мольного свойства компонента раствора всегда необходимо указывать его состав.

В термодинамике растворов широко применяют уравнения, выражающие изменение свойств с изменением состава. Поэтому парциальные мольные величины в термодинамике 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

$$y = \partial X_{\text{общ}} / \partial x$$

то в соответствии с уравнением (VIII, 4) получим:

$$\bar{y}_i = \frac{\partial y}{\partial n_i} = \frac{\partial}{\partial n_i} \frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_i} = \frac{\partial \bar{X}_i}{\partial x}$$

Поэтому для компонента раствора справедливы те же уравнения, что и для чистого вещества, но только вместо мольных свойств в них фигурируют соответствующие парциальные мольные свойства.

Так, уравнения (V, 24), (V, 25), (VI, 32) и (VI, 39) принимают соответственно вид

$$(\partial \bar{G}_i / \partial T)_{P, N} = -\bar{S}_i \quad (\text{VIII, 5})$$

$$(\partial \bar{G}_i / \partial P)_{T, N} = -\bar{V}_i \quad (\text{VIII, 6})$$

$$(\partial \ln f_i / \partial P)_{T, N} = -\bar{V}_i / RT \quad (\text{VIII, 7})$$

$$(\partial \ln f_i / \partial T)_{P, N} = (\bar{H}_i^\circ - \bar{H}_i) / RT^2 \quad (\text{VIII, 8})$$

где  $\bar{H}_i^\circ$  — парциальная мольная энтальпия компонента в его стандартном состоянии в виде идеализированного газа (индекс  $N$  указывает на неизменность состава).

Если для расчета фугитивности чистого компонента использовали уравнение (VI, 32) (см. с. 141), то для расчета фугитивности

\* Д. И. Менделеев еще в 1885 г. указал на важность использования производных от свойств раствора по его составу при изучении свойств растворов; М. С. Вревский (1900 г.) использовал парциальные мольные величины в виде дифференциальных теплот (см. с. 236 сл., 288 сл.).

компонента газового раствора (смеси) следует исходить из уравнения (VIII, 7). Представив парциальный мольный объем уравнением  $V_i = V_{ид} - \alpha_i$ , т. е. поступив аналогично выводу уравнения для вычисления фугитивности чистого газа, и проинтегрировав уравнение (VIII, 7) в пределах от  $P^*$  до  $P$ , получим

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^*} = RT \ln \frac{P}{P^*} - \int_0^P \alpha_i dP$$

Принимая во внимание, что  $P_i^* = f_i^*$ , в соответствии с законом Дальтона (VI, 14) получим уравнение

$$RT \ln f_i = RT \ln P + RT \ln N_i + \int_0^P (\bar{V}_i - V_{ид}) dP \quad (\text{VIII, 9})$$

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  $H_i = H_i^0$ ).

Для расчетов в бинарных системах широко применяют так называемые *кажущиеся мольные величины* (что наиболее целесообразно для растворенного вещества)

$$\Phi_X = (X_{\text{общ}} - n_1 X_1) / n_2$$

или в случае водного раствора

$$\Phi_{X_2} = (X_{\text{общ}} - 55,51 X_1) / m \quad (\text{VIII, 10})$$

Тогда уравнение для бинарного раствора  $X_{\text{общ}} = n_1 X_1 + n_2 \Phi_X$  формально совпадает с соотношением, выражающим аддитивность свойства  $X$ .

Необходимо обратить внимание на следующие обстоятельства.

1. Парциальные мольные величины нельзя отождествлять с химическими потенциалами. Это очевидно, если сравнить уравнения (V, 39) с (VIII, 4). Лишь парциальная мольная энергия Гиббса является химическим потенциалом.

2. Парциальные мольные величины выражают изменения свойств, поэтому их нельзя уподобить соответствующим мольным величинам. Первые могут принимать такие значения, которые абсурдны для вторых (так, парциальные мольные объемы в отличие от мольных объемов могут быть отрицательными и могут увеличиваться с ростом давления).

## 1. Основные уравнения

Из выражения

$$\begin{aligned} (dX_{\text{общ}})_{P, T} = & (\partial X_{\text{общ}} / \partial n_1)_{P, T, n_j} dn_1 + (\partial X_{\text{общ}} / \partial n_2)_{P, T, n_j} dn_2 + \\ & + (\partial X_{\text{общ}} / \partial n_3)_{P, T, n_j} dn_3 + \dots + (\partial X_{\text{общ}} / \partial n_k)_{P, T, n_j} dn_k \end{aligned}$$

следует, что

$$(dX_{\text{общ}})_{P,T} = \bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2 + \bar{X}_3 dn_3 + \dots + \bar{X}_\kappa dn_\kappa \quad (\text{VIII, 11})$$

Парциальные мольные величины зависят от состава раствора, т. е. определяются соотношением  $n_1 : n_2 : n_3 : \dots : n_\kappa$ . Если при  $P, T = \text{const}$  состав не меняется, то и парциальные мольные величины остаются постоянными. Следовательно, интегрируя (VIII, 11) при условии  $\bar{X}_1, \bar{X}_2, \bar{X}_3, \dots = \text{const}$ , что означает прибавление всех компонентов в пропорции, соответствующей соотношению их в исходном растворе, получим уравнение

$$X_{\text{общ}} = n_1 \bar{X}_1 + n_2 \bar{X}_2 + n_3 \bar{X}_3 + \dots + n_\kappa \bar{X}_\kappa \quad (\text{VIII, 12})$$

константа интегрирования которого равна нулю, так как при  $n_1, n_2, n_3, \dots, n_\kappa = 0$  и  $X_{\text{общ}} = 0$ .

Уравнение (VIII, 12) можно получить и на основании следующих рассуждений: если  $X_{\text{общ}}$  — какое-либо экстенсивное свойство раствора, содержащего  $n_1, n_2, n_3$  и т. д. моль компонентов, то в результате прибавления к очень большому количеству раствора  $n_1$  моль первого компонента значение изучаемого свойства увеличится на  $n_1 \bar{X}_1$ ; последующее прибавление  $n_2$  моль второго компонента вызовет возрастание свойства на  $n_2 \bar{X}_2$  и т. д. Общее приращение свойства не зависит от порядка прибавления компонентов: оно равно  $X_{\text{общ}}$ , так как в конце всех операций должно образоваться такое количество раствора прежнего состава, которое содержит  $n_1$  моль первого компонента,  $n_2$  моль второго компонента и т. д.

В случае 1 моль раствора (VIII, 11) примет вид

$$dX_{P,T} = X_1 dN_1 + X_2 dN_2 + X_3 dN_3 + \dots + X_\kappa dN_\kappa \quad (\text{VIII, 13})$$

для бинарного водного раствора

$$X = 55,51 \bar{X}_1 + m \bar{X}_2 \quad (\text{VIII, 14})$$

Считая в (VIII, 12) переменными как  $n_1, n_2, n_3$  и т. д., так и  $\bar{X}_1, \bar{X}_2, \bar{X}_3$  и т. д., т. е. полагая, что раствор меняет свой состав, после дифференцирования найдем

$$(dX_{\text{общ}})_{P,T} = n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2 + \dots + n_\kappa d\bar{X}_\kappa + \bar{X}_1 dn_1 + \dots + \bar{X}_\kappa dn_\kappa \quad (\text{VIII, 15})$$

Решая совместно уравнения (VIII, 15) и (VIII, 11), получим

$$n_1 d\bar{X}_1 + n_2 d\bar{X}_2 + \dots + n_\kappa d\bar{X}_\kappa = 0 \quad (\text{VIII, 16})$$

Уравнения (VIII, 12) и (VIII, 16) называются *уравнениями Гиббса* (1876 г.) — *Дюгема* (1886 г.).

В случае 1 моль раствора (VIII, 16) переходит в уравнение

$$N_1 d\bar{X}_1 + N_2 d\bar{X}_2 + \dots + N_\kappa d\bar{X}_\kappa = 0 \quad (\text{VIII, 17})$$

интегрирование которого позволяет найти зависимость парциальной мольной величины одного из компонентов от концентрации, если она известна для другого (других) компонента(ов).



Так как число независимых концентраций на единицу меньше числа компонентов, то, принимая за независимую переменную  $N_2$ , можно записать (VIII, 17) в виде

$$N_1 \frac{\partial \bar{X}_1}{\partial N_2} dN_2 + N_2 \frac{\partial \bar{X}_2}{\partial N_2} dN_2 = 0$$

или после сокращения на  $dN_2$  и преобразования

$$\frac{\partial \bar{X}_1 / \partial N_2}{\partial \bar{X}_2 / \partial N_2} = - \frac{N_2}{N_1} \quad (\text{VIII, 18})$$

Из уравнения (VIII, 18) следует:

1) производные  $\partial \bar{X}_1 / \partial N_2$  и  $\partial \bar{X}_2 / \partial N_2$  всегда имеют обратные знаки;

2) при  $N_1 = N_2 = 0,5$   $\partial \bar{X}_1 / \partial N_2 = -\partial \bar{X}_2 / \partial N_2$ , т. е. наклоны кривых  $\bar{X}_1 = \varphi(N_2)$  и  $\bar{X}_2 = \varphi(N_2)$  отличаются только по знаку;

3) если на одной кривой имеется максимум, то на другой кривой при том же составе — минимум.

Эти выводы проиллюстрированы на рис. 71.

В заключение рассмотрим равновесную двухфазную двухкомпонентную систему, в которой температура, давление и состав претерпевают бесконечно малое изменение. Тогда равновесие не нарушится, т. е.

$$d\bar{G}'_1 = d\bar{G}''_1 \quad \text{и} \quad d\bar{G}'_2 = d\bar{G}''_2$$

Выражая состав сосуществующих фаз через мольную долю второго компонента, получим

$$\left. \begin{aligned} & (\partial \bar{G}'_1 / \partial T)_{P, N'_2} dT + (\partial \bar{G}'_1 / \partial P)_{T, N'_2} dP + (\partial \bar{G}'_1 / \partial N'_2)_{P, T} dN'_2 = \\ & - (\partial \bar{G}''_1 / \partial T)_{P, N''_2} dT + (\partial \bar{G}''_1 / \partial P)_{T, N''_2} dP + (\partial \bar{G}''_1 / \partial N''_2)_{P, T} dN''_2 \\ & \text{и} \\ & (\partial \bar{G}'_2 / \partial T)_{P, N'_2} dT + (\partial \bar{G}'_2 / \partial P)_{T, N'_2} dP + (\partial \bar{G}'_2 / \partial N'_2)_{P, T} dN'_2 = \\ & - (\partial \bar{G}''_2 / \partial T)_{P, N''_2} dT + (\partial \bar{G}''_2 / \partial P)_{T, N''_2} dP + (\partial \bar{G}''_2 / \partial N''_2)_{P, T} dN''_2 \end{aligned} \right\} \quad (\text{VIII, 19})$$

Для преобразования этих уравнений продифференцируем (VIII, 13), записанное для  $X = G$ , дважды по  $N_2$ , тогда получим

$$(\partial^2 G / \partial N_2^2) = - (\partial \bar{G}_1 / \partial N_2) + (\partial \bar{G}_2 / \partial N_2)$$

В соответствии с (VIII, 18)

$$(\partial \bar{G}_2 / \partial N_2)_{P, T} = - \frac{N_1}{N_2} (\partial \bar{G}_1 / \partial N_2)_{P, T}$$

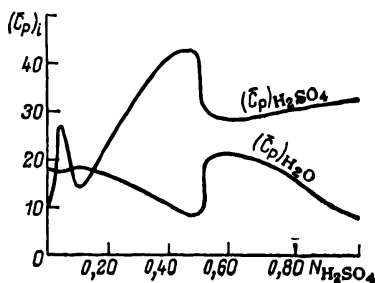


Рис. 71. Парциальные мольные теплоемкости  $H_2O$  и  $H_2SO_4$  в растворах серной кислоты ( $t = 15$ ).

Из этих уравнений следует, что

$$\left. \begin{aligned} (\partial \bar{G}_1 / \partial N_2)_{P, T} &= -N_2 (\partial^2 G / \partial N_2^2)_{P, T} \\ (\partial \bar{G}_2 / \partial N_2)_{P, T} &= N_1 (\partial G / \partial N_2^2)_{P, T} \end{aligned} \right\} \quad (\text{VIII, 20})$$

Подставляя в уравнение (VIII, 19) значения соответствующих производных, найденные с помощью уравнений (VIII, 6, 5, 20), получим

$$\left. \begin{aligned} (\bar{S}'_1 - \bar{S}''_1) dT + (\bar{V}'_1 - \bar{V}''_1) dP - N_2'' (\partial^2 G'' / \partial N_2''^2) dN_2'' + \\ + N_2' (\partial^2 G' / \partial N_2'^2) dN_2' = 0 \\ \text{и} \\ (\bar{S}'_2 - \bar{S}''_2) dT + (\bar{V}'_2 - \bar{V}''_2) dP + N_1'' (\partial^2 G'' / \partial N_2''^2) dN_2'' - \\ - N_1' (\partial^2 G' / \partial N_2'^2) dN_2' = 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{VIII, 21})$$

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 объединены в монографии [Б73].

**Пример 4.** Плотность водно-спиртового раствора, содержащего 60 вес. %  $\text{CH}_3\text{OH}$ , равна  $0,8946 \text{ г/см}^3$ , а парциальный мольный объем воды в нем равен  $16,8 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Найти парциальный мольный объем спирта в этом растворе.

*Решение.* Общий объем 1 моль раствора равен

$$\frac{0,5424 \cdot 18 + 0,4576 \cdot 32}{0,8946} = 27,3$$

Поэтому  $27,3 = 16,8 \cdot 0,5425 + \bar{V}_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot 0,4576$ , откуда  $\bar{V}_{\text{CH}_3\text{OH}} = 39,8$ .

## 2. Методы расчета

Если известна зависимость  $X_{\text{общ}} = \varphi(n_i)$ , то  $X_i$  определяют дифференцированием  $X_{\text{общ}}$  по  $n_i$  и, подставляя в полученное уравнение соответствующее значение  $n_i$ , находят  $X_i$  для раствора данного состава. Этот метод трудоемок; 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  $X_{\text{общ}} = \varphi(n_2)$ , получим кривую, наклон которой в любой точке, т. е. для раствора любого состава, дает  $X_2$ . К недостаткам метода следует отнести сравнительно небольшую точность, трудоемкость пересчета весовых концентраций в мольные и невозможность непосредственно найти парциальные мольные величины обоих компонентов,

Метод пересечений позволяет одновременно найти  $\bar{X}_1$  и  $\bar{X}_2$ : изучаемое свойство раствора наносится на график как функция состава (рис. 72 \*). 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  $ab = ac - co \cdot \operatorname{tg} \angle cob$ , для доказательства равенства  $ab = \bar{X}_1(V_1)$  надо показать, что

$$\bar{X}_1 = X - N_2 \left( \frac{\partial X}{\partial N_2} \right) \quad (\text{VIII, 22})$$

Поскольку состав раствора есть свойство интенсивное, можно изменять его несколькими способами. Для данного случая наиболее удобно изменять состав, оставляя  $n_2$  постоянным, так что  $N_2$  будет зависеть только от  $n_1$ . В силу того, что  $X = X_{\text{общ}} / (n_1 + n_2)$

$$dX = dX_{\text{общ}} / (n_1 + n_2) - X_{\text{общ}} dn_1 / (n_1 + n_2)^2 \\ \text{и } dn_2 = -n_2 dn_1 / (n_1 + n_2)^2$$

отсюда

$$\bar{X}_1 = X + N_2 \left[ \frac{dX_{\text{общ}}(n_1 + n_2) / n_2 dn_1 - X_{\text{общ}} / n_2}{X_{\text{общ}} / (n_1 + n_2)} \right] = X + \frac{\partial X_{\text{общ}}}{\partial n_1} - X$$

что и требовалось доказать.

Таким же образом можно доказать, что  $a'b' = \bar{X}_2(V_2)$ .

Из прямолинейности линии  $bob'$  непосредственно следует уравнение (VIII, 12) (для бинарного раствора). Из рис. 72 видно, что если одна из парциальных мольных величин растет с увеличением концентрации, то другая уменьшается, и что

$$\lim_{N_1 \rightarrow 0} \bar{X}_1 = X_1^{\circ}$$

в то время как

$$\lim_{N_1 \rightarrow 0} \bar{X}_2 = \text{const}_1 (\neq X_2^{\circ})$$

и наоборот

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \bar{X}_2 = X_2^{\circ}$$

в то время как

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} \bar{X}_1 = \text{const}_2 (\neq X_1^{\circ})$$

С помощью рис. 72 можно обосновать уравнение (VIII, 17) для бинарного раствора. Переместим мысленно точку  $o$  в ту или иную сторону на бесконечно

\* Если бы наблюдалась ограниченная растворимость (например, в случае, когда один из компонентов является твердым веществом), то кривая  $X = \Phi(N_2)$ , очевидно, обрывалась бы в точке, соответствующей концентрации насыщенного раствора.

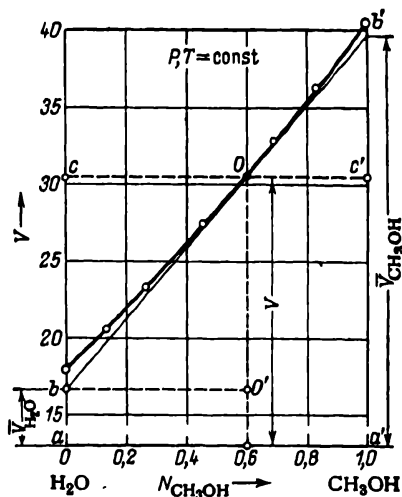


Рис. 72. Определение парциальных мольных величин методом пересечений.

(См. пример 6.)

малое расстояние; это будет соответствовать бесконечно малому изменению состава раствора. Тогда парциальные молярные величины получат обратные по знаку приращения  $dX_1$  и  $dX_2$ . Так как точки расположены очень близко друг от друга, отрезки касательных от точек касания до соответствующих ординат можно принять за радиусы  $r_1$  и  $r_2$ , а отрезки  $dX_1$  и  $dX_2$  — за соответствующие этим радиусам дуги. Но дуги пропорциональны радиусам, т. е.  $r_1/r_2 = -dX_1/dX_2$ , а из подобия треугольников следует, что  $r_1/r_2 = N_2/N_1$ ; комбинируя два последних уравнения, получим  $N_1 dX_1 + N_2 dX_2 = 0$ .

**Пример 5.** Для системы  $H_2O-NaCl$

$$V_{\text{общ}} = 55,51V_{H_2O} + 16,4n_{NaCl} + 2,5n_{NaCl}^2 - 1,2n_{NaCl}^3$$

Найти парциальный и кажущийся молярные объемы хлористого натрия в его поумольном водном растворе.

**Решение.** В соответствии с уравнением (VIII, 4)

$$\bar{V}_{NaCl} = 16,4 + 5n_{NaCl} - 3,6n_{NaCl}^2$$

Для  $m = 0,5$  значение  $\bar{V}_{NaCl} = 18,0$ .

Так как при  $m = 0,5$   $V_{\text{общ}} = 1008,675$ , по уравнению (VIII, 10)

$$\Phi_{V_1} = (1008,675 - 1000): 0,5 = 17,35$$

**Пример 6.** Ниже приведены плотности водных растворов метилового спирта при  $t = 20$ :

$[CH_3OH]$ , вес. % . . . . .	0	20	40	60	80	90	100
$\rho$ , г/см <sup>3</sup> . . . . .	0,9982	0,9666	0,9345	0,8946	0,8469	0,8202	0,7917

Вычислить с помощью метода пересечений  $\bar{V}_{H_2O}$  и  $\bar{V}_{CH_3OH}$  для указанных концентраций.

**Решение.** Пересчитывая плотности в удельные объемы, а затем в соответствии с уравнением (VIII, 3) в молярные объемы, строим график  $V = \Phi(N_{CH_3OH})$  (рис. 72). Далее, проводя касательные к кривой в точках, отвечающих указанным концентрациям, находим  $\bar{V}_{H_2O}$  и  $\bar{V}_{CH_3OH}$  (на рис. 72 показано определение  $\bar{V}_{H_2O}$  и  $\bar{V}_{CH_3OH}$  для  $N_{CH_3OH} = 0,60$ ). Промежуточные и окончательные результаты сведены ниже:

$[CH_3OH]$ , вес. %	$V$ , см/г	$M_{\text{ср}}$	$V$ см <sup>3</sup> /моль	$\bar{V}_{H_2O}$	$\bar{V}_{CH_3OH}$
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	35,3	15,0	40,5

Результаты расчета показывают, что процесс смешения спирта с водой сопровождается уменьшением объема. Это видно и из рис. 72: кривая  $V = \Phi(N_2)$  выпуклая к оси абсцисс.

## § 8. ТЕПЛОЕМКОСТИ И ЭНТАЛЬПИИ РАСТВОРОВ

### 1. Парциальные молярные теплоемкости

Величина  $(\bar{C}_P)_i$  в соответствии с (VIII, 4) определяется уравнением

$$(\bar{C}_P)_i = [(\partial C_P)_{\text{общ}} / \partial n_i]_P, T, n_j \quad (\text{VIII, 23})$$

Опыт показывает, что парциальные молярные теплоемкости могут быть как положительными, так и отрицательными. В последнем случае кривая  $X = \Phi(N_i)$  так

сильно отклоняется от прямой, что касательная пересекает ось  $N_2 = 1$  ниже оси абсцисс. Значения  $(\bar{C}_P)_2 < 0$  наблюдаются в некоторых водных растворах электролитов и, вероятно, связаны со значительной гидратацией ионов (по той же причине могут быть отрицательными и значения  $V_2$ ).

Для водных растворов на основании уравнения (VIII, 10) получаем

$$(\bar{C}_P)_2 = (\partial C_P)_{\text{общ}} / \partial m = m \partial \Phi_C / \partial m + \Phi_C$$

или

$$(\bar{C}_P)_2 = (\sqrt{m}/2) (d\Phi_C / d\sqrt{m}) + \Phi_C \quad (\text{VIII, 24})$$

Это уравнение позволяет найти  $(\bar{C}_P)_2$  из графика  $\Phi_C = \varphi(\sqrt{m})$ . Сочетая (VIII, 24) с (VIII, 10) и (VIII, 14), записанными для теплоемкости, получаем

$$(\bar{C}_P)_1 - (\bar{C}_P^\circ)_1 = -\frac{m}{55,51} \left( \frac{\sqrt{m}}{2} \frac{d\Phi_C}{d\sqrt{m}} \right) \quad (\text{VIII, 25})$$

Таким образом, на основании измерения общей теплоемкости раствора  $C_P$  (1000 г  $\text{H}_2\text{O} + m$  моль растворенного вещества) можно вычислить  $\Phi_C$ ,  $(\bar{C}_P)_2$  и  $(\bar{C}_P)_1 - (\bar{C}_P^\circ)_1$ .

Для растворов электролитов можно считать (Россини)

$$\Phi_C = \Phi_C^* + A\sqrt{m} \quad (\text{VIII, 26})$$

где

$$\Phi_C^* = \Phi_C^\circ = (\bar{C}_P^\circ)_2$$

Комбинируя (VIII, 26) с уравнениями (VIII, 24) и (VIII, 25), имеем

$$(\bar{C}_P)_2 = (\bar{C}_P^\circ)_2 + 3/2 A \sqrt{m} \quad (\text{VIII, 27})$$

и

$$(\bar{C}_P)_1 - (\bar{C}_P^\circ)_1 = -\frac{A}{2 \cdot 55,51} m^{1/2} \quad (\text{VIII, 28})$$

Последние два уравнения позволяют по двум значениям  $C_P = \varphi(m)$  найти константы  $(\bar{C}_P^\circ)_1$  и  $A$  и тем самым решить задачу расчета теплоемкостей компонентов раствора.

**Пример 7.** На основании приведенных ниже экспериментальных данных о теплоемкости водных растворов  $\text{HCl}$  ( $t = 25$ ) вычислить кажущиеся и парциальные молярные теплоемкости  $\text{HCl}$  и относительные парциальные молярные теплоемкости  $\text{H}_2\text{O}$  в растворах указанных концентраций:

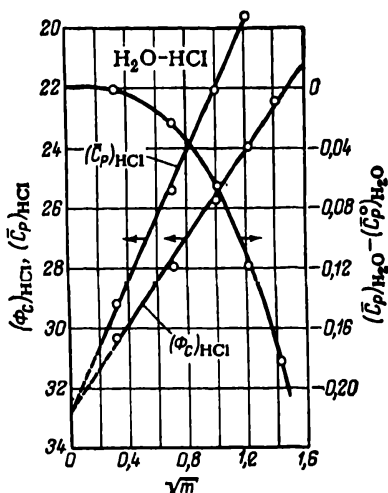


Рис. 73. Кажущиеся и парциальные молярные теплоемкости  $\text{HCl}$  в водных растворах ( $t = 25$ ).

(См. пример 7.)

$m$ . . . . .	0,1	0,5	1	1,5	2
$C_P$ , кал на (55,51 + $m$ ) моль раствора . . . . .	996,965	986,02	974,31	964,045	954,98

**Решение.** По уравнению (VIII, 10) вычисляем  $\Phi_C$  ( $\bar{C}_P^\circ = 18$ ), затем рассчитываем значения  $\sqrt{m}$  и строим график в координатах  $\Phi_C - \varphi(\sqrt{m})$  (рис. 73). Из графика в соответствии с уравнением (VIII, 26) находим теплоемкость  $\text{HCl}$  в бесконечно разбавленном растворе  $\Phi_C^* = C_{P,2}^* = -32,7$  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. 73. Наконец, по уравнению (VIII, 25) или (VIII, 28) определяем  $(\bar{C}_P)_1 - (\bar{C}_P)_1$ . Расчетные уравнения имеют вид:

$$(\Phi_C)_{\text{HCl}} = -32,7 + 7,25 \sqrt{m}$$

$$(\bar{C}_P)_{\text{HCl}} = -32,7 + 10,7 \sqrt{m}$$

$$(\bar{C}_P)_{\text{H}_2\text{O}} - (\bar{C}_P)_{\text{H}_2\text{O}} = -0,0652m^{3/4}$$

## 2. Парциальные мольные энтальпии

В соответствии с (VIII, 4)

$$\bar{H}_i = (\partial H_{\text{общ}} / \partial n_i)_{P, T, n_j}$$

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 (VIII, 23) окончательно получаем

$$(\partial \bar{H}_i / \partial T)_{P, N} = (\bar{C}_P)_i \quad (\text{VIII, 29})$$

### Дифференциальная и интегральная теплоты растворения

Если растворить 1 моль вещества в бесконечно большом количестве раствора или, что то же, к раствору данной концентрации прибавить бесконечно малое количество растворенного вещества и сделать пересчет на 1 моль его, то тепловой эффект называют *дифференциальной* или *парциальной теплотой растворения*. Если же растворить 1 моль вещества в таком количестве чистого растворителя, чтобы получить раствор заданного состава, то наблюдаемый тепловой эффект называют *интегральной теплотой* растворения. При этом, так же, как и раньше (см. 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). Из табл. 14 видно, что порядок теплот растворения многих веществ и теплот химических реакций (теплот образования) совпадают.

На рис. 74 сопоставлены значения интегральных теплот растворения для различных сходных систем (соответственно два ряда солей — аналогов в одном растворителе, один ряд аналогов в родственных растворителях, два сходных вещества в одном растворителе). Подобного рода приближенные закономерности, являю-

щися примерами методов сравнительного расчета [Б31], можно рекомендовать для оценки значений теплот растворения.

Значения интегральной и дифференциальной теплот растворения могут существенно отличаться. Особенно велики расхождения между ними в концентрированных растворах, где они могут не совпадать не только по величине, но и по знаку. По мере уменьшения концентрации разность между обеими величинами уменьшается и при бесконечном разбавлении они становятся равными. 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.

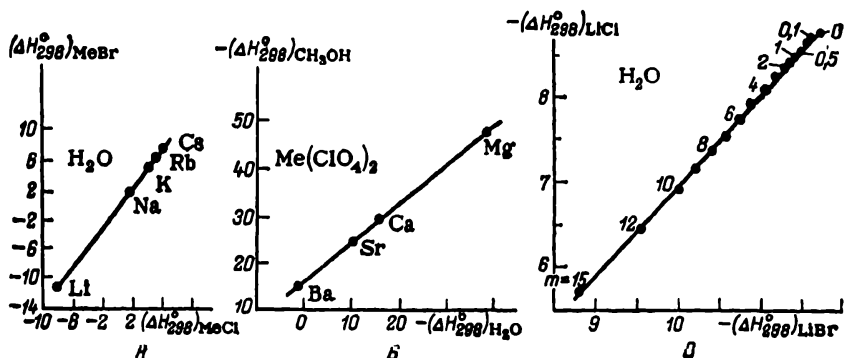


Рис. 74. Взаимосвязь между стандартными теплотами растворения:

A—хлоридов и бромидов щелочных металлов в воде; B—перхлоратов элементов подгруппы бериллия в воде и метаноле; B—бромидов и хлорида лития в воде при равных концентрациях.

В термодинамических вычислениях большей частью оперируют с дифференциальной теплотой растворения.

Допустим, к раствору, состоящему из  $n_1$  моль растворителя и  $n_2$  моль растворенного вещества, при  $P, T = \text{const}$  прибавлено  $dn_2$  моль растворенного вещества. Тепловой эффект этого процесса равен

$$[H_{\text{общ}} + (\partial H_{\text{общ}}/\partial n_2)_{P, T, n_1} dn_2] - [H_{\text{общ}} + (H_2^{\circ})^k dn_2]$$

где  $H_{\text{общ}}$  — энтальпия раствора до смешения;  $(H_2^{\circ})^k$  — мольная энтальпия чистого растворяемого вещества.

Подобным образом можно получить уравнение, определяющее теплоту разбавления. Относя полученные величины к 1 моль прибавляемого вещества, т. е. разделив их соответственно на  $dn_2$  (или  $dn_1$ ), найдем значение дифференциальной теплоты растворения (разбавления).

$$\delta Q/\partial n_i = \bar{H}_i - H_i^{\circ} \quad (\text{VIII, 30})$$

Таблица 14. Интегральные теплоты растворения  $\Delta H_{298}^\circ$   
(ккал/моль) некоторых веществ в воде

Растворяемое вещество	$n^\circ$	$\Delta H_{298}^\circ$	Растворяемое вещество	$n^\circ$	$\Delta H_{298}^\circ$
Кристаллические вещества			H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$\infty$	-0,84
AgNO <sub>3</sub>	$\infty$	5,42	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	5 000	1,6
AlCl <sub>3</sub>	$\infty$	-78,12	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\infty$	-23,1
Cd(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$\infty$	-27,00	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	400	-1,54
CuCl <sub>2</sub>	$\infty$	-12,36	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$\infty$	-3,7
FeCl <sub>3</sub>	1 000	-31,64	SnCl <sub>4</sub>	$\infty$	-33,94
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	$\infty$	5,21	Газы		
NH <sub>4</sub> Cl	$\infty$	3,53	CH <sub>4</sub>	40 000	-3,14
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	$\infty$	9,85	CO	60 000	-2,62
NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>	$\infty$	-4,26	CO <sub>2</sub>	1 600	-4,72
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	$\infty$	6,14	Cl <sub>2</sub>	1 000	6,4
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\infty$	1,10	HBr	$\infty$	-20,35
NiCl <sub>2</sub>	$\infty$	-19,88	HCl	$\infty$	-17,88
ZnCl <sub>2</sub>	$\infty$	-17,40	HF	$\infty$	-14,5
ZnSO <sub>4</sub>	$\infty$	-19,90	HI	$\infty$	-19,57
Жидкости			H <sub>2</sub> S	1 500	-4,6
CH <sub>3</sub> COOH	$\infty$	-0,37	NH <sub>3</sub>	100 000	-8,02
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	$\infty$	-2,39	SO <sub>2</sub>	7 000	-9,73
HNO <sub>3</sub>	$\infty$	-7,95	SO <sub>3</sub>	1	-31,7

\* Количество молей H<sub>2</sub>O на 1 моль вещества.

Часто пользуются относительной энтальпией вещества  $L_1$  — разностью между  $H_1$  и мольной энтальпией данного компонента в стандартном состоянии, за которое принят бесконечно разбавленный раствор \*. Тогда уравнение (VIII, 30) примет вид

$$\delta Q/\delta n_2 = \bar{L}_2 - L_2 \text{ и } \delta Q/\delta n_1 = \bar{L}_1 \quad (\text{VIII, 31})$$

\* Выбор этого стандартного состояния (вместо состояния чистых компонентов) особенно удобен для растворенного вещества, так как если известны значения теплоты разбавления, но нет данных о теплоте растворения, то при расчетах нет способа для перехода от состояния чистого растворенного вещества к состоянию раствора. Этот выбор имеет преимущество перед допущением, что энтальпия в исходном состоянии равна нулю, поскольку последнее возможно лишь при определенной температуре.



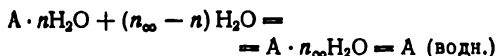
Уравнения (VIII, 30) и (VIII, 31) иллюстрирует рис. 75, на котором показан графический метод нахождения  $L_1$  и  $L_2$  (для  $N_{\text{SO}_2} = 0,25$ ).

Взаимосвязь между  $L_1$  и  $L_2$  выражается уравнением (VIII, 18); его интегрирование для данного случая позволяет вычислить  $L_2$  по  $L_1$  или, наоборот,  $L_1$  по  $L_2$  (интегрирование проводится графически).

Обширные исследования теплот растворения и гидратации проведены К. П. Мищенко и его сотр.

Если имеются данные о теплоте разбавления растворов (вещества А) двух концентраций до бесконечного разбавления, то теплота перехода от одной концентрации к другой на основании закона Гесса определяется разностью первых двух величин.

Для процесса



тепловой эффект

$$\Delta H = \bar{H}_2^\circ + n_\infty \bar{H}_1^\circ - (n_\infty \bar{H}_1^\circ - n_1 \bar{H}_1^\circ + \bar{H}_2 + n_1 \bar{H}_1) = \bar{H}_2^\circ - \bar{H}_2 + n_1 (\bar{H}_1^\circ - \bar{H}_1) \quad (\text{VIII, 32})$$

что в соответствии с (VIII, 10) дает  $-\Delta H = -\Phi_H - \Phi_H^\circ$  или

$$m (\Phi_H - \Phi_H^\circ) = m (\bar{H}_2 - \bar{H}_2^\circ) + 55,51 (\bar{H}_1 - \bar{H}_1^\circ) \quad (\text{VIII, 33})$$

Дифференцируя (VIII, 33) по  $m$  и принимая во внимание (VIII, 17), получаем

$$\bar{H}_2 - \bar{H}_2^\circ = \Phi_H - \Phi_H^\circ + m d(\Phi_H - \Phi_H^\circ) / dm$$

или после подстановки

$$\bar{H}_2 - \bar{H}_2^\circ = \bar{L}_2 = \Phi_H - \Phi_H^\circ + (\sqrt{m}/2) [d(\Phi_H - \Phi_H^\circ) / d\sqrt{m}] \quad (\text{VIII, 34})$$

Комбинируя уравнения (VIII, 34) с (VIII, 33), находим

$$\bar{H}_1 - \bar{H}_1^\circ = \bar{L}_1 = -\frac{m}{55,51} \frac{\sqrt{m}}{2} \frac{d(\Phi_H - \Phi_H^\circ)}{d\sqrt{m}} \quad (\text{VIII, 35})$$

Расчеты производят на основании значений  $\Phi_H - \Phi_H^\circ$ , полученных экстраполяцией теплоты разбавления на бесконечное разбавление;  $L_2$ , а затем и  $L_1$  вычисляют с помощью графика  $\Phi_H - \Phi_H^\circ = \varphi(\sqrt{m})$  (рис. 76).

Изменения дифференциальной теплоты растворения и разбавления с изменением температуры в связи с (VIII, 23) и (III, 10) соответственно равны

$$\partial(\bar{H}_2 - H_2^\circ) / \partial T = (\bar{C}_p)_2 - (C_p)_2^\circ \quad \text{и} \quad \partial(\bar{H}_1 - \bar{H}_1^\circ) / \partial T = (\bar{C}_p)_1 - (\bar{C}_p)^\circ$$

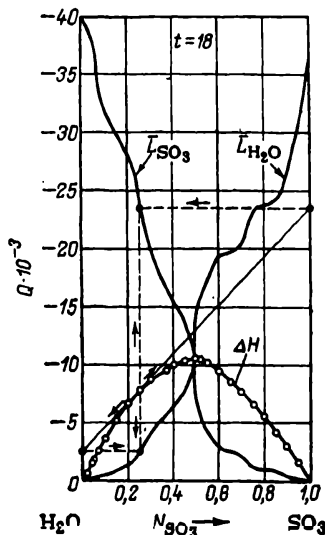


Рис. 75. Интегральные и дифференциальные теплоты растворения и разбавления в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3$ . (См. пример 8.)

**Пример 8.** Пользуясь значениями интегральной теплоты образования  $H_2SO_4$  из  $H_2O$  и  $SO_3$ , приведенными на рис. 75, найти количество теплоты: 1) выделяющейся при добавлении 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 добавления к 100 кг 40,5%-ного раствора  $H_2SO_4$  29%-ного олеума до содержания 96,1%  $H_2SO_4$ .

**Решение.** 1. Мольная доля  $SO_3$  в олеуме равна

$$\left(\frac{29}{80} + \frac{71}{98}\right) : \left(\frac{29}{80} + \frac{71}{98} + \frac{71}{98}\right) = \frac{1,088}{1,813} = 0,60$$

а в получаемом растворе

$$\frac{64,4}{98} : \left(\frac{64,4}{80} + \frac{35,6}{18} + \frac{64,4}{98}\right) = 0,20$$

Общее число молей олеума равно 1,813, а получаемого 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 ними (см. рис. 75) при смешении будет выделяться  $3 \cdot 6600 - 1,813 \cdot 9400 = 2760$  ккал.

2. Число молей исходного раствора равно

$$\frac{40,5}{98} + \frac{40,5}{98} + \frac{59,5}{18} = 4,133$$

Растворы . . . . .	1	2	3
$[H_2SO_4]$ , вес. % . . . . .	40,5	олеум	96,1
Мольная доля $SO_3$ . . . . .	0,10	0,60	0,40
Интегральная теплота растворения (см. рис. 75) . . . . .	-3600	-9400	-10 000

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-моль).

В соответствии с законом Гесса искомым тепловым эффектом

$$\Delta H = \Delta H_3 - (\Delta H_1 - \Delta H_2)$$

или

$$\Delta H = 10000(4,133 + 6,2) - (3600 \cdot 4,133 + 9400 \cdot 6,2) = 30170 \text{ ккал}$$

**Пример 9.** Теплота растворения  $HCl$  в  $H_2O$  при  $t = 25$  может быть представлена следующими значениями относительных кажущихся энтальпий  $HCl$  в растворах:

Состав раствора, моль $H_2O$ /моль $HCl$ . . . . .	3	5	10	20	50	200	1600
$\Phi_H - \Phi_H^\circ$ , кал/моль $HCl$ . . . . .	4470	2760	1460	850	482	249	90

Определить: 1) относительные мольные энтальпии компонентов в указанных растворах; 2) значение теплоты разбавления раствора, содержащего 1 моль  $HCl$  в 15 моль  $H_2O$ , до бесконечного разбавления.

**Решение.** 1. После пересчета состава в молярности наносим приведенные данные на график в координатах  $\Phi_H - \Phi_H^\circ = \varphi(\sqrt{m})$  (см. рис. 76). Далее про-

водим касательные к кривой (при различных значениях  $\sqrt{m}$ ) и в соответствии с уравнениями (VIII, 34) и (VIII, 35) вычисляем  $L_2$  и  $L_1$ . Результаты расчета приведены на рис. 76.

2. Раствору  $\text{HCl} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  соответствует  $m = 3,701$  и  $\sqrt{m} = 1,924$ . По рис. 76 находим  $\Phi_H - \Phi_H^0 = 1050$ ; следовательно, процесс разбавления связан с выделением 1050 кал.

#### § 4. ИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

Взаимодействие между разноименными и одноименными молекулами компонентов идеального раствора одинаково (все молекулы обладают одинаковыми силовыми полями). Поэтому при замене части какого-либо компонента другим способность каждого из них к переходу в газообразную фазу не изменится. Но так как это стремление, выражаемое фугитивностью компонента, тем значительнее, чем больше относительное содержание его молекул в жидкости, фугитивность компонента над идеальным раствором должна быть пропорциональна его мольной доле в растворе, т. е.  $f_i^r = \text{const } N_i^*$ . Константа пропорциональности определяется из начального условия  $N_i^* = 1$ ;  $\text{const} = f_i^0$ , т. е. постоянная равна фугитивности чистого компонента. Равенство фугитивностей компонента раствора в двух сосуществующих фазах позволяет прийти к окончательной формулировке закона, который служит одним из критериев идеальности раствора: *фугитивность компонента идеального раствора равна фугитивности 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 фугитивности чистого компонента при давлении, равном общему давлению над раствором. Если стандартное состояние компонента 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

$$a_i = N_i \text{ или } \gamma_i = a_i / N_i = 1 \quad (\text{VIII, 37})$$

Несовпадение коэффициента активности  $\gamma_i$  (о нем см. гл. XII) с единицей служит мерой отклонения раствора от идеального, подобно тому, как отклонение  $f/P$  от единицы служит мерой отклонения свойств чистого газа от свойств идеального газа (см. гл. VI).

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 (VIII, 36) с уравнениями (VI, 32) и (VIII, 7) следует, что

$$\bar{V}_i = V_i^0 \quad (\text{VIII, 38})$$

Из уравнений (VIII, 8, 36) и (VI, 39) получаем

$$\bar{H}_i = H_i^\circ \quad (\text{VIII, 39})$$

Следовательно, и

$$(\bar{C}_P)_i = (C_P^\circ)_i \quad (\text{VIII, 40})$$

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 ( $\Delta V = 0$ ) и не наблюдается теплового эффекта ( $\Delta H = 0$ )*. 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 и раствора.

Если бы не было аддитивности указанных величин, то фугитивности 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 уравнений (VIII, 36, 38, 39) данный раствор можно считать идеальным.

2. Уравнения (VIII, 38, 39) легче экспериментально проверить, чем (VIII, 40). Справедливость любого из них 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 (см. рис. 72), будет 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  $\bar{X} = X_i^\circ$  (где  $X = V$ ,  $H$  или  $C_P$ ).

Для жидких растворов при низких давлениях и при температурах, далеких от критических, величину  $f_i^\circ$  в уравнении (VIII, 36) можно считать равной  $(f_i^\circ)_{P_i}$  — фугитивности чистого компонента

при давлении его насыщенного пара. В противном случае это упрощение неприменимо и необходим пересчет по уравнению

$$\ln \frac{(f_i)_P}{(f_i)_{P_i}^\circ} = \frac{1}{RT} \int_{P_i}^P V_i^\circ dP \quad (\text{VIII, 41})$$

получаемому в результате интегрирования (VIII, 7) (с учетом того, что  $\bar{V}_i = V_i^\circ$ ) в пределах от  $P_i^\circ$  до общего давления  $P$  над раствором.

Уравнение (VIII, 36) применимо и к газовым растворам. Действительно, если для компонента газовой смеси справедливо (VIII, 38), т. е.  $\bar{V}_i = V_i^*$  (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 этого уравнения в соответствии с уравнением (VI, 42) равны  $RT \ln f_i^*$ , т. е. (VIII, 9) превращается в уравнение (VIII, 36).

Возможность использования (VIII, 36) для газовых смесей имеет большое практическое значение, так как вследствие весьма малого количества данных о зависимости  $V_i = \varphi(P, T, N)$  уравнение (VIII, 9) почти не находит применения.

Анализ экспериментальных данных показывает, что при сравнительно небольших давлениях (порядка десятков атмосфер) уравнение (VIII, 36) является точным для газовых смесей любого состава. Для многих смесей оно достаточно удовлетворительно 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.

Следует обратить внимание на то, что в уравнении (VIII, 36), когда оно применяется к газовой фазе, фугитивность чистого компонента всегда берется при общем давлении смеси. Поэтому закон Рауля применительно к газовой смеси называют иначе *правилом фугитивности*.

Это правило учитывает не только отклонение свойств смеси от законов идеального газа, но и влияние давления на свойства чистых компонентов. В условиях, когда смесь следует законам идеальных газов, уравнение (VIII, 36) переходит в уравнение (VI, 14), так как фугитивность компонента можно заменить его парциальным давлением, а фугитивность чистого компонента  $f_i^*$  при давлении, равном общему давлению в смеси, просто общим давлением.

На основании изложенного очевидно, что понятия «смесь идеальных газов» и «идеальная газовая смесь» не адекватны. Для первой одновременно справедливы уравнения (VI, 14) и (VI, 16), для второй — уравнение (VIII, 36), а поэтому и правило фугитивности. 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 (VIII, 36) будет соответствовать растворимости жидкого (твердого) вещества в сжатом газе. Однако для растворов, молекулы компонентов которых обладают резко различными силовыми полями, например рядом с неполярными содержат полярные вещества, аддитивность

объемов не соблюдается, т. е. подобные растворы не являются идеальными. Поэтому расчет растворимости по (VIII, 36) приводит к расхождению с опытом: вопреки этому уравнению растворимость, выраженная в мольной доле, зависит от природы растворителя. Следовательно, отмеченная в гл. VII (с. 220) зависимость концентрации водяного пара от природы сжатого газа является следствием того, что образующиеся растворы не идеальны (см. также с. 280 сл.).

При переходе вещества в идеальный раствор, где его мольная доля составляет  $N_i$ , изменение энергии Гиббса в соответствии с (VIII, 36) равно

$$\bar{G}_i - G_i^\circ = RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ} = RT \ln a_i = RT \ln \frac{f_i N_i^{\text{ж}}}{f_i^\circ} = RT \ln N_i^{\text{ж}}$$

или

$$\mu_i = \mu_i^\circ(P, T) + RT \ln N_i^{\text{ж}} \quad (\text{VIII, 42})$$

Так как  $N_i^{\text{ж}} < 1$ , то  $\bar{G}_i \neq G_i^\circ$ , т. е. в идеальном растворе энергии Гиббса (а поэтому и энтропии) не аддитивны. В соответствии с (VIII, 42) энергия Гиббса раствора меньше суммарной энергии Гиббса компонентов (иначе процесс растворения не был бы произвольным).

При бесконечно малом изменении состава парциальная мольная энергия Гиббса компонента раствора в соответствии с (VIII, 42) изменится на величину

$$d\bar{G}_i = RT d \ln f_i = RT d \ln N_i \quad (\text{VIII, 43})$$

т. е.

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial N_i}\right)_{P, T, n_j} = RT/N_i \quad (\text{VIII, 44})$$

Из (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 случае смеси идеальных газов выражается в том, что «каждый газ ведет себя в смеси так, как будто бы он был один».

Применение (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 (VIII, 42) может быть положено в основу термодинамики идеальных растворов независимо от их агрегатного состояния, необходимо доказать, что изменение энергии Гиббса для идеального раствора не зависит от изменения  $P$  и  $T$ . В то же время в идеальном растворе при всех значениях  $P$  и  $T$  изменение  $V$  и  $H$  в соответствии с (VIII, 38 и 39) равно нулю, что в связи с уравнениями  $(\partial \Delta G / \partial T)_P = -\Delta S$  и  $(\partial \Delta G / \partial P)_T = \Delta V$ , вытекающими из (V, 24 и 25), приводит, во-первых, к независимости изменения энергии Гиббса от давления при прибавлении чистого компонента, а во-вторых, к независимости изменения энергии Гиббса, отнесенной к температуре, от температуры,

Если пар над жидким раствором можно рассматривать как смесь идеальных газов, то (VIII, 36) принимает следующий вид:

$$P_1 = P_1^{\circ} N_1^x \quad (\text{VIII, 45})$$

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 Рауля в том виде, который он предложил (1886 г.). Это уравнение для раствора нелетучего вещества в летучем растворителе обычно записывается следующим образом:

$$\frac{P_1^{\circ} - P_1}{P_1^{\circ}} = \frac{n_2}{n_2 + n_1} \quad (\text{VIII, 46})$$

Уменьшение давления пара над раствором нелетучего вещества по сравнению с чистым растворителем (при той же температуре) ясно из принципа Ле-Шателье: при введении нелетучего вещества, например соли, в равновесную систему вода — пар часть пара переходит в жидкость, что вызывает уменьшение давления пара.

Идеальные растворы образуются веществами, сходными по химическому составу и по физическим свойствам. Отклонения от идеальности являются следствием как химических эффектов (ассоциации, диссоциации, сольватации и т. д.), так и физических (влияния различия мольных объемов и сил взаимодействия молекул). Первые, как правило, уменьшаются с ростом температуры, а отклонения, вызванные неодинаковыми молекулярными размерами, возрастают.

Для выяснения вопроса, следует ли компонент газовой смеси законам идеального раствора, важно знать, насколько велико давление, под которым он 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, 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 следуют идеальные растворы, а также сложность и подчас невозможность вычисления свойств реальных растворов, часто приходится допускать заведомую неточность и считать раствор идеальным. Следовательно, теория идеальных растворов даёт 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.

**Пример 10.** При  $t = 100$  взято 100 кг смеси 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. 55) давления паров чистых компонентов при  $t = 100$  (соответственно 1340 и 560 мм рт. ст.), вычисляем по (VIII, 45)

$$N_{C_6H_6} = 656 : 1340 = 0,49 \quad \text{и} \quad N_{C_6H_5CH_3} = 286 : 560 = 0,51$$

Комбинируя уравнения

$$\frac{g_{C_6H_6}/78,1}{g_{C_6H_6}/78,1 + g_{C_6H_5CH_3}/92,1} = 0,49 \quad \text{и} \quad g_{C_6H_6} + g_{C_6H_5CH_3} = 100 \text{ кг}$$

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, безупречные по точности термодинамические соотношения, справедливые для любых растворов, практически оказываются неприменимыми, так как требуют данных, которыми мы в настоящее время не располагаем. К этим соотношениям, в частности, относится уравнение (VIII, 21), охватывающее всю термодинамику двухкомпонентных систем. Для идеальных растворов эти соотношения имеют простую форму и легко могут быть использованы, 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 бесконечно разбавленных растворов представляет чисто теоретический интерес. Однако это не так. Свойства, принципиально присущие только им, в большой мере сохраняются и при конечных (достаточно низких) концентрациях. Так, водные растворы газов  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$  и др. ведут себя как бесконечно разбавленные; даже при очень высоких давлениях их растворимость ничтожно мала ( $N_2 \approx 0,042 - 0,037$ ).

\* На основании общих соотношений можно получить числовые результаты и для так называемых *правильных* (регулярных) растворов; свойства последних рассмотрены в [Б16, 104].



До каких именно концентраций и с какой степенью точности поведение раствора отвечает 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  $N_2 \approx 0,01$  и достигает в некоторых случаях даже  $N_2 = 1$ . Для растворов электролитов он снижается до  $N_2 = 10^{-6}$ .

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 весьма малым. На важность исследования бесконечно разбавленных растворов указывал Д. И. Менделеев.

### 1. Парциальные мольные величины

Уравнение (VIII, 18) в применении к бесконечно разбавленным растворам переходит в

$$\frac{\partial \bar{X}_1 / \partial N_2}{\partial \bar{X}_2 / \partial N_2} = 0 \quad (\text{VIII, 47})$$

Существуют два его решения [A27]; они иллюстрируются рис. 77А, Б. К парциальным мольным величинам (см. рис. 77А), для которых

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} (\partial \bar{X}_1 / \partial N_2) = 0 \quad \text{и} \quad \lim_{N_2 \rightarrow 0} (\partial \bar{X}_2 / \partial N_2) \neq 0$$

относятся парциальные мольные объемы, энтальпии и теплоемкости (*парциальные мольные величины первого типа*). Они для растворителя постоянны и равны мольным величинам, т. е.  $\lim_{N_2 \rightarrow 0} \bar{V}_1 = V_1^\circ$ ,

$\lim_{N_1 \rightarrow 0} \bar{H}_1 = H_1^\circ$  и  $\lim_{N_1 \rightarrow 0} (\bar{C}_P)_1 = (C_P^\circ)_1$  [см., например, на рис. 71 (с. 231) 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 то, что правило фугитивности (см. с. 243) даже при давлениях в несколько сот атмосфер является вполне удовлетворительным для компонентов, находящихся в большом избытке; оно вполне точно для того вещества, мольная доля которого близка к единице.

Рис. 77Б иллюстрирует влияние концентрации на парциальные мольные энтропии и энергии Гиббса (*парциальные мольные величины второго типа*); для них

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} (\partial \bar{X}_1 / \partial N_2) \neq 0 \quad \text{и} \quad \lim_{N_2 \rightarrow 0} (\partial \bar{X}_2 / \partial N_2) = \infty$$

т. е. величины  $S_i$  и  $G_i$  при  $N_2 \rightarrow 0$  изменяются с изменением концентрации.

Известны случаи, когда и в области конечных концентраций  $V_1 = \text{const}$ , поэтому из уравнения (VIII, 17) следует, что в этих случаях и  $V_2 = \text{const}$ . Этот вывод, однако, не соответствует рис. 77 А. Математический анализ показывает,

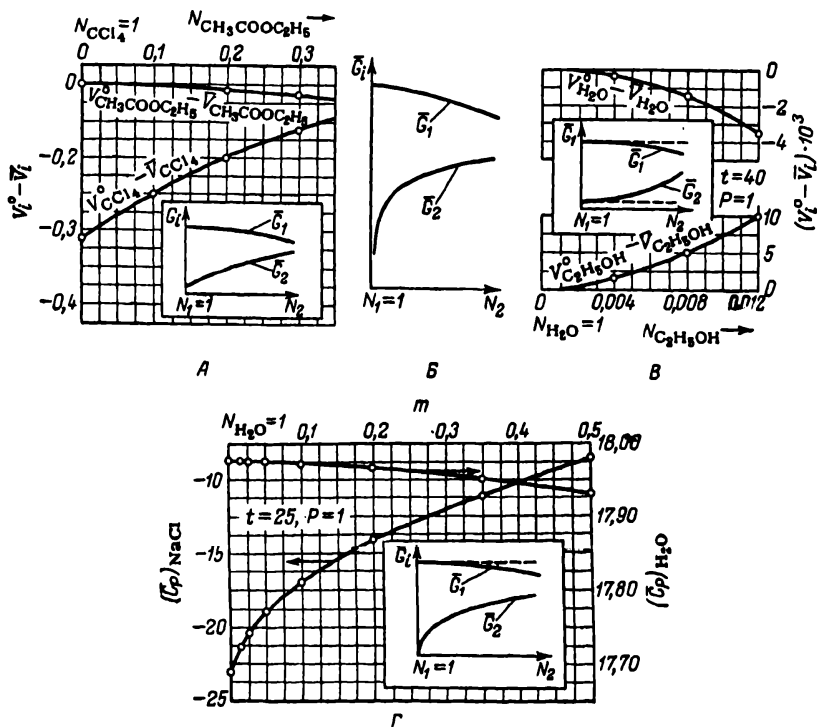


Рис. 77. Зависимость парциальных мольных величин от концентрации в бесконечно разбавленном растворе:

- А —  $\lim_{N_2 \rightarrow 0} (\partial \bar{X}_1 / \partial N_2)_P, T=0, \lim_{N_2 \rightarrow 0} (\partial \bar{X}_1 / \partial N_2)_P, T \neq 0;$   
 Б —  $\lim_{N_2 \rightarrow 0} (\partial \bar{X}_1 / \partial N_2)_P, T \neq 0, \lim_{N_2 \rightarrow 0} (\partial \bar{X}_2 / \partial N_2)_P, T = \infty;$   
 В —  $\lim_{N_2 \rightarrow 0} (\partial \bar{X}_1 / \partial N_2)_P, T=0, \lim_{N_2 \rightarrow 0} (\partial \bar{X}_2 / \partial N_2)_P, T=0;$   
 Г —  $\lim_{N_2 \rightarrow 0} (\partial \bar{X}_1 / \partial N_2)_P, T=0, \lim_{N_2 \rightarrow 0} (\partial \bar{X}_2 / \partial N_2)_P, T = \infty.$

что получающееся несоответствие является минимум. Оказалось, что возможны еще три случая, удовлетворяющих уравнению (VIII, 47), что и было установлено И. Р. Кричевским и Я. С. Казарновским [Б44].

Действительно, уравнение (VIII, 47) справедливо и тогда, когда при  $\partial X_2 / \partial N_2 = 0$  величина  $\partial X_1 / \partial N_2$  при  $N_2 \rightarrow 0$  стремится к нулю, как более высокая (чем первая степень  $N_2$ ). Такой случай показан на рис. 77В. Он также отвечает парциальным мольным энтальпиям и теплоемкостям. При повышении температуры, когда аномалии в свойствах растворов уменьшаются и растворы при-

ближаются к идеальным, не исключена возможность перехода от случая, изображенного на рис. 77В, к постоянству парциальных мольных величин первого типа и при конечных концентрациях. Тогда в соответствии с расширением области концентраций, в которой раствор будет идеальным, линии  $X_1 = \varphi(N_2)$  и  $X_2 = \varphi(N_2)$  будут параллельны оси абсцисс и при конечных значениях  $N_2$ .

Еще один случай, удовлетворяющий (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. 77Г). Этот случай подтверждается экспериментальными данными в системе вода — сильный электролит.

Что касается случая, когда

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} (\partial \bar{X}_1 / \partial N_2) = \infty \quad \text{и} \quad \lim_{N_2 \rightarrow 0} (\partial \bar{X}_2 / \partial N_2) = \infty$$

то он, по-видимому, практического значения не имеет.

## 2. Закон Генри

Фугитивность растворителя в бесконечно разбавленном растворе согласно сказанному выше не зависит от природы растворенного вещества и вычисляется по закону Рауля, т. е.

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} (f_1/N_1) = f_1^\circ = \varphi(P, T) \quad (\text{VIII, 48})$$

Поскольку фугитивность жидкости или твердого раствора равна фугитивности насыщенного пара, в случае, когда растворитель в паробразном состоянии ведет себя как идеальный газ, уравнение (VIII, 48) переходит в

$$\lim_{N_2 \rightarrow 0} (P_1/N_1) = P_1^\circ = \varphi(T) \quad (\text{VIII, 49})$$

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

$$N_1 dRT \ln (f_1^\circ N_1) + N_2 dRT \ln f_2 = 0$$

или

$$d \ln f_2 = -dN_1/N_2 = dN_2/N_2$$

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  $P, T = \text{const}$

$$f_2 = KN_2 \quad \text{или} \quad \lim_{N_2 \rightarrow 0} (f_2/N_2) = K = \varphi(P, T) \quad (\text{VIII, 50})$$

Если в (VIII, 50) рассматривать  $f_2$  как фугитивность растворенного вещества в газовой фазе, сосуществующей с жидкой (твердой), то оно является точной термодинамической формой закона Генри. Его обычная формулировка — *растворимость газа*

пропорциональна давлению (1802 г.) — отвечает уравнению

$$\lim_{N_1 \rightarrow 0} (P_2/N_2^{\text{ж}}) = K \text{ или } N_2^{\text{ж}} = (1/K) P_2 \quad (\text{VIII, 51})$$

где  $P_2$  — парциальное давление растворенного газа.

Это уравнение справедливо в некотором интервале концентраций для любого раствора неэлектролита, если при  $N_2^{\text{ж}} \rightarrow 0$  фугитивность растворенного вещества совпадает с его парциальным давлением. Это происходит в случае малого (точнее, бесконечно малого)

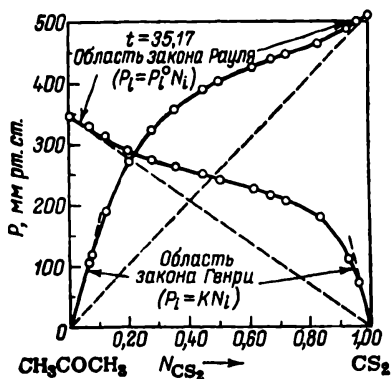


Рис. 78. Изотермы давления пара в системе ацетон — сероуглерод. Проверка уравнения (VIII, 49) и (VIII, 51).

давления насыщенного пара и если газовая фаза представляет собой смесь идеальных газов\*.

Таким образом, для бесконечно разбавленного раствора фугитивность растворителя вычисляются по закону Рауля, а фугитивность растворенного вещества — по закону Генри. Оба закона справедливы для любого агрегатного состояния раствора.

Хотя эти законы устанавливают пропорциональность между фугитивностью компонента бесконечно разбавленного раствора и его концентрацией, в первом из них константа пропорционально-

сти является фугитивностью чистого растворителя, во втором же она не имеет физического смысла фугитивности чистого растворенного вещества, так как закон Генри, строго говоря, справедлив для бесконечно разбавленного раствора; его экстраполяция на конечные концентрации недопустима. Это иллюстрируется рис. 78 (на котором  $f_i$  вследствие небольшой величины давления принята равной  $P_i$ ): в то время как в области  $N_1 \rightarrow 1$  зависимость  $P_1 = \varphi(N_1)$  выражается прямой, совпадающей с прямой  $P_1 = P_1^0 N_1$ , зависимость  $P_2 = \varphi(N_2)$  также прямолинейна, но отклоняется от прямой  $P_2 = P_2^0 N_2$ . В области  $N_1 \rightarrow 0$  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. гл. X).

С расширением интервала концентраций идеального состояния раствора прямолинейные отрезки кривых увеличиваются. Если же раствор будет идеальным при всех концентрациях, то уравнения

\* Для растворителей с большим давлением насыщенного пара даже при  $N_2^{\text{ж}} \rightarrow 0$  замена фугитивности парциальным давлением не всегда допустима (см. ниже).

(VIII, 48 и 50), а при низких давлениях соответственно (VIII, 49, 51) становятся тождественными, т. е. константа Генри приобретает смысл фугитивности (давления) чистого растворенного вещества при давлении, равном общему давлению над раствором. В этом случае кривые на рисунках, подобных рис. 77, становятся на всем своем протяжении прямыми линиями (см. рис. 95, с. 283).

**Пример 11.** Какова зависимость между объемом растворенного в жидкости газа и давлением при  $T = \text{const}$ ?

**Решение.** Если для растворения справедливо уравнение (VIII, 51), то весовое количество растворенного газа увеличивается пропорционально давлению, но объем единицы массы его согласно уравнению (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. 79). Так как в растворе  $N_1 < 1$ , то летучесть чистого растворителя больше летучести его в растворе, т. е.  $G_1 > G_1$ . 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  $G_1$  до  $G_1$  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 фугитивность растворителя будет с обеих сторон перегородки одинаковой, равновесие, нарушенное растворением, восстановится.

В соответствии с (VIII, 7) получим

$$G_1^0 - \bar{G}_1 = \int_{P^0}^P \bar{V}_1 dP$$

а) Для идеального раствора это уравнение в согласии с уравнениями (VIII, 38) и (VIII, 42) примет вид

$$-RT \ln N_1 = V_1^0 (P - P^0) = V_1^0 \pi$$

(зависимостью  $V_1^0$  от  $P$  пренебрегаем).

б) Разложив  $\ln N_1 = \ln(1 - N_2)$  в ряд\* и отбросив высшие члены разложения (так как в бесконечно разбавленном растворе  $N_2 \rightarrow 0$ ), получим уравнение

$$\pi = N_2 RT / V_1^0 = cRT$$

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 г.). Конечно, формальная применимость уравнения состояния идеального газа не означает сходства между газообразным и растворенным состояниями.

\*  $\ln(1 - x) = -x - \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} - \dots$

$T = \text{const}$

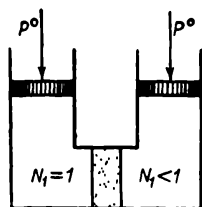


Рис. 79. Полупроницаемая перегородка и осмотическое давление.

К примеру 12.

## РАВНОВЕСИЕ БИНАРНЫЙ РАСТВОР — ЧИСТЫЙ КОМПОНЕНТ

Среди систем «бинарный раствор — чистый компонент» могут встретиться системы, различающиеся агрегатным состоянием как раствора, так и чистого компонента, но все эти системы обладают сходными свойствами и могут быть описаны общими уравнениями. В настоящей главе рассмотрены только некоторые из этих систем. 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 в главе обращено на взаимосвязь между температурой и концентрацией и между давлением и концентрацией раствора. В каждом из указанных случаев один из параметров фиксирован (в первом случае — давление, во втором — температура), и поэтому правило фаз применяется, если это особо не оговорено, в виде уравнения (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 только 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 системы изменится таким образом, чтобы восстановить его, т. е. препятствовать растворению.

В соответствии с (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. Если изобарно изменить температуру на  $dT$ , то за счет изменения кон-

центрации раствора на  $dN_i$  вновь установится равновесие. Это означает, что  $dG_i = d\bar{G}_i$ , т. е.

$$(\partial G_i / \partial T)_P dT = (\partial \bar{G}_i / \partial T)_{P, N_i} dT + (\partial \bar{G}_i / \partial N_i)_{P, T} dN_i$$

или в связи с уравнениями (V, 24) и (VIII, 5)

$$-S_i dT = -\bar{S}_i dT + (\partial \bar{G}_i / \partial N_i)_{P, T} dN_i$$

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 (IV, 8), которое в данном случае примет вид

$$\bar{S}_i - S_i = (\bar{H}_i - H_i) / T$$

окончательно получаем

$$\left( \frac{\partial N_i}{\partial T} \right)_{P, \text{равн}} = \frac{\bar{H}_i - H_i}{T (\partial \bar{G}_i / \partial N_i)_{P, T}} \quad (\text{IX, 1})$$

где  $H_i - H_i$  — дифференциальная теплота растворения в растворе, насыщенном  $i$ -тым компонентом (определяется экстраполяцией).

Величина  $H_i - H_i$  может отличаться от дифференциальной теплоты в ненасыщенных растворах не только по величине, 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 ростом температуры. Противоречие принципу смещения равновесия здесь лишь кажущееся: его применение ограничено насыщенными растворами (равновесная система!), а для насыщенного раствора значения теплоты растворения для этих систем положительны.

Уравнение (IX, 1), отвечающее кривой равновесия раствор — чистый компонент (в координатах температура — состав при  $P = \text{const}$ ), является абсолютно точным, но непосредственно почти не используется, так как в общем случае зависимость  $\bar{G}_i$  от  $N_i$  неизвестна.

Уравнение (IX, 1) может быть найдено из (VIII, 21). Действительно, в данном случае ( $P = \text{const}$ ,  $N_i' = 1$ ) (VIII, 21) примет вид

$$(\bar{S}_1 - S_1) dT + N_2 (\partial^2 G / \partial N_2^2) dN_2 = 0$$

$$(\bar{S}_2 - S_2) dT - N_1 (\partial^2 G / \partial N_2^2) dN_2 = 0$$

откуда, учитывая (VIII, 20) и обратимость процесса, получаем уравнение (IX, 1).

\* Величина  $\partial \bar{G}_i / \partial N_i$  положительная (см., например, [A8]).

## 1. Равновесие раствор — кристаллический компонент

Так как  $\partial \bar{G}_i / \partial N_i > 0$ , знак  $\partial N_i / \partial T$  определяется знаком  $\bar{H}_i - H_i$ . Условно расчленив ее на теплоту плавления чистого компонента и дифференциальную теплоту разбавления

$$\bar{H}_i - H_i = [(H_i^*) - (H_i^k)] + [\bar{H}_i - (H_i^*)]$$

приходим к выводу, что дифференциальная теплота растворения может быть как положительной, так и отрицательной: первое слагаемое, характеризующее переход кристаллического компонента в то агрегатное состояние, в котором он находится в растворе, имеет положительное значение; второе же слагаемое, характеризующее взаимодействие в растворе, отрицательно. Поэтому, если последнее велико (например, в случае растворения многих веществ, образующих кристаллосольваты), теплота растворения отрицательна и в соответствии с (IX, 1) растворимость с повышением температуры будет уменьшаться, другими словами, с увеличением концентрации температура кристаллизации будет падать.

### Идеальный раствор

Для идеального раствора уравнение (IX, 1) в связи с (VIII, 44) переходит в уравнение Шредера (1890 г.)

$$(\partial \ln N_i / \partial T)_{p, \text{равн}} = (H_i - H_i^k) / RT^2 \quad (\text{IX, 2})$$

Хотя в идеальном растворе  $\bar{H}_i = H_i^k$  (VIII, 39), это не означает независимости растворимости от температуры (температуры отвердевания от концентрации), так как чистый компонент и раствор находятся в разных агрегатных состояниях. Числитель правой части (IX, 2) равен теплоте 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 компонента. Так как  $\Delta H_{\text{пл}} > 0$ , растворимость всегда увеличивается с ростом температуры.

Интегрируя уравнение (IX, 2) — левую часть в пределах от 1 до  $N_i$ , а правую — от  $(T_{\text{пл}})_i$  до  $T$  — и делая допущение, что  $\Delta H_{\text{пл}}$  в интервале  $(T_{\text{пл}})_i - T$  постоянна, получим

$$\lg (N_i)_T = \frac{(\Delta H_{\text{пл}})_i}{4,576} \left[ \frac{1}{(T_{\text{пл}})_i} - \frac{1}{T} \right] = - \frac{(\Delta H_{\text{пл}})_i}{4,576} \frac{(T_{\text{пл}})_i - T}{(T_{\text{пл}})_i T} \quad (\text{IX, 3})$$

Справедливость этого уравнения легко проверить графически (рис. 80): если раствор идеальный, то зависимость  $\lg N_i = \varphi(T^{-1})$  прямолинейна, причем прямая при продолжении в область высоких



температур оказывается в точке с координатами  $\lg N_1 = 0$ ,  $T^{-1} = (T_{пл})_1^{-1}$  и имеет наклон, отвечающий значению  $(\Delta H_{пл})_1$ . В этих случаях уравнение (IX, 3) или соответствующий ему график удобны для определения путем экстраполяции растворимости (или температуры отвердевания).

Так как  $\Delta H_{пл}$  с  $T$  изменяется незначительно и возможный перепад температур невелик, то, приняв  $\Delta H_{пл} = \text{const}$ , получим достаточно удовлетворительные результаты. Для уточнения следует учесть влияние  $T$  на  $(\Delta H_{пл})$  (см. гл. VII, § 4), причем разность теплостей веществ в кристаллическом и жидком состояниях в первом приближении можно принять постоянной.

Из уравнения (IX, 3) следует, что растворимость (или изменение 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. 80). Из этого же уравнения очевидно, что вещество с высокой температурой плавления менее растворимо, чем вещество легкоплавкое; последнее заключение тем более справедливо, чем ближе теплоты плавления сравниваемых веществ.

Если рассматривать раствор в интервале от  $N_1 = 1$  до  $N_2 = 1$ , необходимо иметь в виду, что при одних концентрациях он оказывается насыщенным первым компонентом, а при других — вторым. Для того чтобы построить кривые равновесия раствор — чистый компонент для обоих веществ (диаграмму плавкости) (рис. 81), следует воспользоваться уравнением (IX, 3) для каждого вещества:

$$\left. \begin{aligned} \lg(N_1)_T &= \frac{(\Delta H_{пл})_1}{4,576} \left[ \frac{1}{(T_{пл})_1} - \frac{1}{T} \right] \\ \lg(N_2)_T &= \frac{(\Delta H_{пл})_2}{4,576} \left[ \frac{1}{(T_{пл})_2} - \frac{1}{T} \right] \end{aligned} \right\} \quad (\text{IX, 4})$$

Кривые кристаллизации пересекаются в *эвтектической точке*, она соответствует одновременному насыщению раствора обоими компонентами. Ее координаты определяются совместным решением уравнений (IX, 4) или графической экстраполяцией,

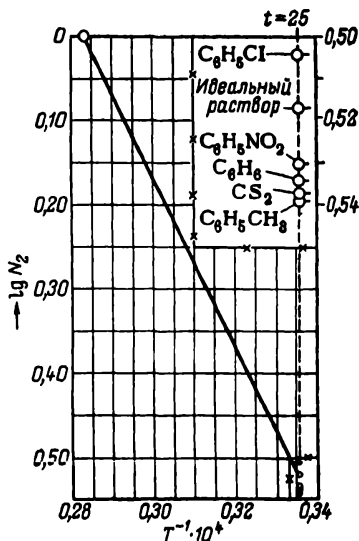


Рис. 80. Температурная зависимость растворимости нафталина в некоторых растворителях. Проверка уравнения (IX, 3). (См. пример 1.)

Из рис. 81 можно видеть условность противопоставления растворителя растворенному веществу по признакам, указанным на стр. 224.

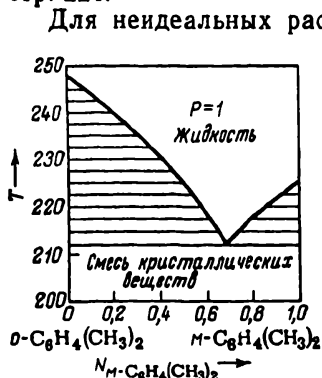


Рис. 81. Диаграмма плавления (состояния) для неизоморфных систем с простой эвтектикой.

Система *o*-ксилол — *m*-ксилол. Кривые кристаллизации построены по уравнению (IX, 4).

растворения нафталина, если его растворимость при  $t = 25$  равна  $N_{C_{10}H_8} = 0,295$ . Считать, что раствор нафталина в нитробензоле является идеальным.

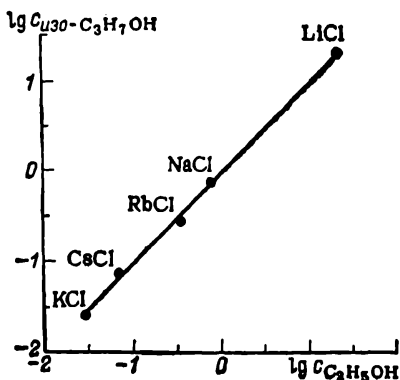


Рис. 82. Взаимосвязь между растворимостью хлоридов щелочных металлов в этаноле и изопропаноле при 25 °С.

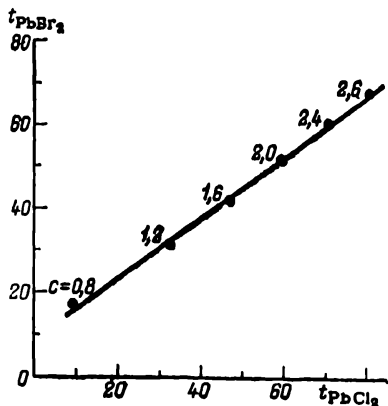


Рис. 83. Взаимосвязь между температурами насыщенных растворов  $RbCl_2$  и  $RbBr_2$  при равных концентрациях.

**Решение.** Построив по двум точкам  $[N_{C_{10}H_8} = 1, T = (T_{пл})_{C_{10}H_8} = 353,2$  и  $N_{C_{10}H_8} = 0,295, T = 298,2]$  график в координатах  $\lg N_{C_{10}H_8} = \varphi(T^{-1})$  (рис. 80), интерполяцией находим  $N_{C_{10}H_8} = 0,54$ . Теплота растворения нафталина в со-

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  $(\partial^2 T / \partial N_i^2)_P, равн < 0$ , кривые кристаллизации выпуклы к оси абсцисс.

Для растворов сходных веществ отклонение от уравнения (IX, 2) будет примерно одинаковым, поэтому для них в первом приближении будет справедлива зависимость, представленная на одном примере рис. 82. Она подобна уравнению (VII, 8) и представляет собою частный случай первого метода сравнительного расчета [БЗ1]. На рис. 83 приведен пример четвертого метода.

**Пример 1.** Найти растворимость нафталина ( $t_{пл} = 80$ ) в нитробензоле при  $t = 50$  и теплоту растворения нафталина, если его растворимость при  $t = 25$  равна  $N_{C_{10}H_8} =$

ответствии с уравнением (IX,3) определяется по углу наклона прямой; она равна 4650 кал/моль, что отличается от теплоты плавления нафталина (4560; [Г5], 7, 325) на 2%. Этой величиной и определяется степень отклонения данного раствора от идеального, что можно видеть также из рис. 80, в правом верхнем углу которого в увеличенном масштабе указана растворимость нафталина в различных растворителях, в том числе и в нитробензоле, при  $t = 25$ .

### Бесконечно разбавленные растворы

Взаимосвязь между температурой и концентрацией малорастворимого (точнее бесконечно мало растворимого) вещества выражается уравнением (IX, 2), так как в отношении растворителя бесконечно разбавленный раствор является идеальным (см. с. 247).

Запишем уравнение (IX, 2) для растворителя, заменив  $\ln N_1$  на  $\ln(1 - N_2)$ . Разложив последнее выражение в ряд, отбросив высшие члены разложения и считая, что при  $N_2 \rightarrow 0$   $T(T_{пл})_1 \approx (T_{пл})_1^2$ , получим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N_2}\right)_{P, \text{равн}} = -R(T_{пл})_1^2 / (\Delta H_{пл})_1 \quad (\text{IX, 5})$$

Чтобы применить (IX, 5) для растворов, в которых концентрация первого компонента бесконечно мала, достаточно поменять в нем местами индексы 1 и 2.

Из (IX, 5) следует, что в бесконечно разбавленном растворе между концентрацией и температурой существует прямолинейная зависимость. Это означает, что на диаграмме плавкости любой системы (в которой не образуются твердые растворы) 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 (IX, 5) мольную долю моляльностью и величину  $dT$  величиной  $d[(T_{пл})_{H_2O} - T] = d\theta$  (где  $\theta$  — понижение температуры отвердевания), найдем криоскопическую постоянную воды

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial m}\right)_{P, \text{равн}} = \frac{R(T_{пл})_{H_2O}^2}{55,51(\Delta H_{пл})_{H_2O}} = \frac{1,987 \cdot 273,2^2}{55,51 \cdot 1438} = 1,858$$

Необходимо иметь в виду следующее:

- 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,

\* От греч. kryos — холод, лед и skopeo — смотрю.

равной единице, а являются экстраполяционными и постоянными, т. е. равны понижению температуры отвердевания бесконечно разбавленного раствора, пересчитанному на концентрацию, равную единице (см. рис. 84);

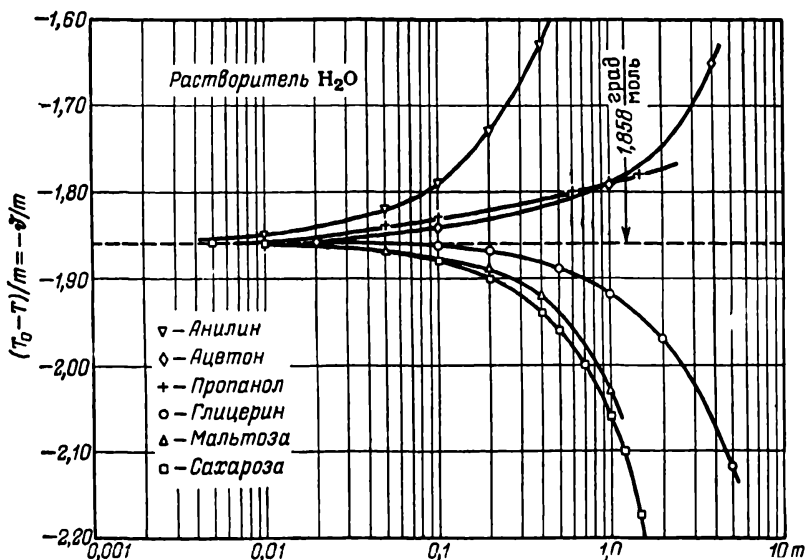


Рис. 84. Зависимость температуры кристаллизации от концентрации раствора.

Проверка уравнения (IX, 5).

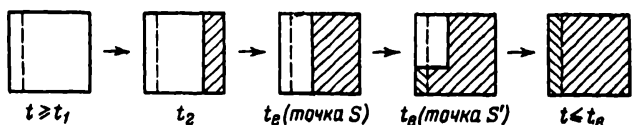
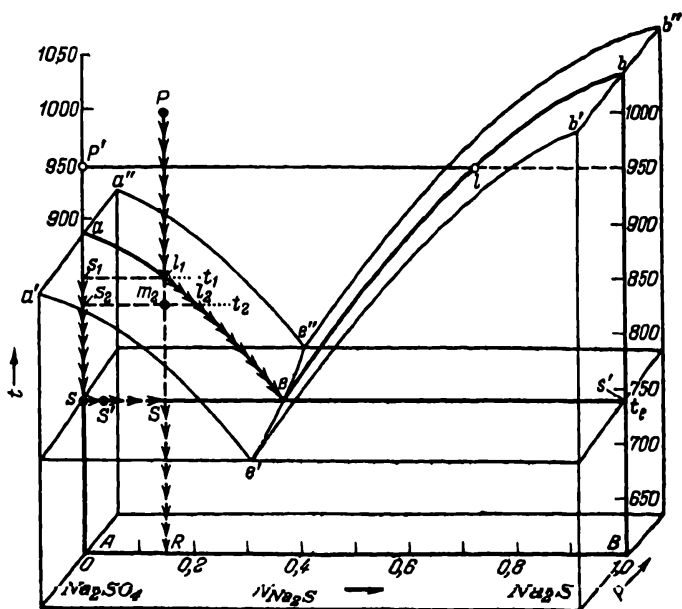
3) если в кристаллической фазе находятся оба компонента, т. е. образуется твердый раствор, то его температура отвердевания может быть не только меньше температуры отвердевания растворителя, но равна ей и даже больше нее.

## 2. Анализ диаграмм растворимости

**Неизоморфные смеси, не образующие химических соединений**

Переменными могут быть в общем случае концентрация раствора, температура и давление. Поэтому необходимо пространственное изображение. Подобная диаграмма представлена на рис. 85. Поверхности  $a'aa''e''ee'$  и  $e'ee''b''bb'$  — поля кристаллизации первого и второго веществ. Так как  $\Delta H_{пл}$  и  $T_{пл}$  заметно изменяются только при очень большом изменении давления, зависимость растворимости от температуры при различных давлениях примерно одинакова (влияние давления на рис. 85 показано условно). Поэтому кривые  $a'aa''$  и  $b''bb'$  близки к горизонталям. Если бы в ка-

честве одного из веществ была взята вода или висмут, то кривая кристаллизации имела бы отрицательный наклон (так как для них  $\Delta V_{пл} < 0$ ; см. с. 186).



----- Условная граница, показывающая соотношение между веществами  
 ————— Граница фаз  
 ————— Жидкая фаза  
 // // // // Кристаллическая фаза

Рис. 85. Зависимость  $N-t-P$  для двухкомпонентных неэвонормных смесей.  
 Система  $Na_2SO_4-Na_2S$  (См. пример 2.)

Рассмотрим изобарный разрез диаграммы, т. е. плоскость  $AaeB$  (см. также рис. 81). В любой точке над кривыми кристаллизации  $ae$  и  $be$  между вертикалями чистых компонентов система однофазная (жидкость), и поэтому условно ( $P = const$ ) \*

\* В дальнейшем слово «условно» опущено.

двухвариантна. Это означает, что в определенных пределах  $x$ , не нарушая природы системы, можно менять независимо друг от друга температуру и состав. На кривых  $ae$  и  $be$  (исключая точку  $e$ ) система также двухвариантна (ограничен лишь интервал изменения  $t$  и  $N_i$ ). Выше и ниже точек  $a$  и  $b$  кристаллизации (плавления) чистых веществ она одновариантна. Для точек  $a$  и  $b$  мыслимы два случая: в момент «попадания» в них или «выхода» из них система также одновариантна; в промежуточные моменты сосуществуют жидкая и кристаллическая фазы и система становится безвариантной. Аналогичное положение и в эвтектической \* точке  $e$ : в момент «попадания» в нее (по вертикали) система однофазна (жидкость), в момент «выхода» из нее она двухфазна (сосуществуют кристаллы  $A$  и  $B$ ); и только в промежуточные моменты сосуществуют все три фазы, т. е. система становится безвариантной.

Применение правила фаз в других областях диаграммы будет рассмотрено в связи с анализом процесса охлаждения ненасыщенного раствора состава  $P$ . При охлаждении до  $t_1$  система будет жидкой. В точке  $l$  раствор окажется насыщенным веществом  $A$ . Отвод  $\delta Q$  тепла вызовет появление бесконечно малого количества этого вещества (теоретически при  $t_1 - dt$ ; точка на вертикали  $P'A$ , расположенная чуть ниже точки  $s_1$ ). По мере кристаллизации  $A$  раствор обогащается компонентом  $B$  и температура кристаллизации падает, т. е. фигуративная точка скользит вниз по кривой  $ae$ . При этом фигуративная точка кристаллической фазы перемещается вдоль прямой  $as$ . При достижении  $t_e$  раствор станет насыщенным и веществом  $B$ . Поэтому, начиная с этого момента, оставшаяся жидкость будет кристаллизоваться полностью без изменения состава. Кристаллизация обоих веществ (*эвтектической смеси*, а в случае раствора соли в воде — *криогидрата*) приведет к изменению состава отвердевшей части системы, так как в ней увеличится содержание вещества  $B$  (и уменьшится содержание  $A$ ). Указанное изменение передается прямой  $sS$ .

Если зафиксировать состав системы в момент, отвечающий точке системы  $S'$ , то можно было бы обнаружить, что закристаллизовалось примерно 35% жидкого расплава состава  $e$  (или около 80% общей массы). После того как последняя капля жидкости исчезнет, состав отвердевшей массы будет отвечать точке  $S$ , лежащей на одной вертикали с точкой  $P$ ; температура вновь начнет понижаться (линия  $SR$ ) до тех пор, пока не прекратится отвод тепла.

Если взять раствор любого другого состава, то отвердевание внеэвтектических расплавов (внекриогидратных расолов) 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 раз-

\* Эвтектика — от греч. «хорошо плавящийся».

ных 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.

В интервале  $t_1 - t_e$  система одновариантна, т. е. произвольным изменениям можно подвергнуть либо температуру, либо концентрацию. Если, например, при заданном давлении фиксирована температура, то тем самым определена и концентрация насыщенного раствора (которую, в частности, для идеального раствора можно найти по уравнению Шредера). Этот вывод справедлив по отношению к любым системам, фигуративные точки которых лежат под кривыми  $ae$  и  $be$ . Надо при этом иметь в виду, что любая точка, отвечающая гетерогенным системам (например, точка  $m_2$ ), 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.

Если бы эвтектика (криогидрат) представляла химическое соединение, то тогда в точке  $e$  было бы четыре фазы (жидкость, твердые чистые вещества и химическое соединение) и  $f = 2 - 4 + 1 = -1$ . Эвтектическая смесь не является соединением, что может быть подтверждено и следующим соображением: под влиянием давления изменяется не только ее температура плавления, но и состав. 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  $(\partial T_{пл}/\partial P)_2$ : она обогащается тем компонентом, для которого эта производная меньше. Однако так как  $\Delta V_{пл}$  очень мало, изменение состава с изменением давления 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.

Ниже  $t_e$  (линия  $SR$ ) система вновь становится одновариантной, так как исчезает жидкая фаза. Одновариантными являются все системы, характеризуемые точками, находящимися в области  $A_{ss}'B$  диаграммы. Эти системы состоят из чистых кристаллических веществ.

Применение к рассматриваемому процессу на рассмотренных стадиях охлаждения правила рычага показано в нижней части рис. 85.

На практике 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  $t$  ниже начала равновесной 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  $l_1$ . Чем сильнее будет переохлаждение, тем больше изменится состав жидкой фазы и тем значительнее сместится фигуративная точка. При кристаллизации из смеси, более богатой вторым веществом, чем эвтектическая смесь, точка в рассматриваемом процессе окажется левее

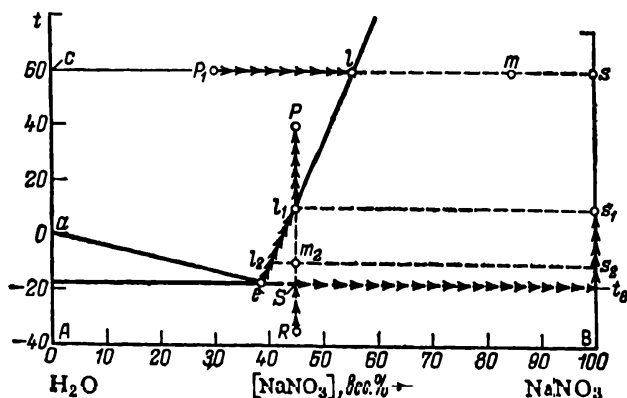


Рис. 86. Диаграмма состояния с простой эвтектикой.  
Система  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaNO}_3$ .

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. Так, нагревая смесь льда и соли состава  $R$  (рис. 86) при  $t_e$  (точка  $S$ ), получим первую капельку жидкой фазы состава  $e$ . Система станет безвариантной, повышение температуры прекратится, т. е. подводимая теплота будет расходоваться на плавление\*. Точка  $e$  лежит левее  $S$ , 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. Состав жидкой фазы

\* Эвтектическая смесь является наиболее легкоплавкой; поэтому состав первой капли не зависит от состава исходной смеси.



(насыщенного раствора) соответствует кривой  $e_1$ . Если процесс нагревания приостановить при температуре, отвечающей точке  $m_2$ , то доля твердой соли окажется равной  $l_2 m_2 / l_2 s_2$ . При температуре, отвечающей линии  $l_1 s_1$ , исчезает последний кристаллик соли (точка  $s_1$ ) и вся система становится однородной, превращаясь в насыщенный раствор состава  $l_1$  (плечо твердой фазы стало равным нулю). С исчезновением кристаллической фазы система превращается в двухвариантную.

Для солевых растворов практический интерес представляет также процесс *изотермического испарения*. Будем испарять рассол, характеризующийся точкой  $P_1$ . При концентрации, отвечающей точке  $l$ , он станет насыщенным и после отвода  $\delta Q$  тепла появится кристаллик соли (точка  $s$ ). Так как концентрация насыщенного раствора при данном давлении согласно правилу фаз определяется только температурой, дальнейшее испарение не вызовет изменения состава раствора, т. е. положения точки  $l$ . На пути  $P_1 - l$  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 определяются по правилу рычага. Так, в системе, суммарный состав которой выражается точкой  $m$ , твердой фазы будет примерно вдвое больше, чем жидкой, а количество испарившейся воды определится из соотношения

$$\frac{\text{количество испарившейся воды}}{\text{количество раствора и твердой соли}} = \frac{P_1 m}{c P_1}$$

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. 85, с. 259), найти расход угля при восстановлении 100 кг сульфата натрия по реакции  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} = \text{Na}_2\text{S} + 2\text{CO}_2$ , если она проводится при  $t = 950$  до начала отвердевания расплава.

**Решение.** Условием, при которых реакция начнется, отвечает точка  $P'$ , а условиям, при которых она закончится, — точка  $l$ ; в последней система будет состоять из 28%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 72%  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Количество прореагировавшего сульфата  $m$  находим из соотношения

$$\frac{78}{142} m : (100 - m) = \frac{72}{28}, \quad \text{откуда } m \approx 82,5 \text{ кг}$$

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 образуют устойчивое химическое соединение, то диаграмма имеет вид, представленный в левом верхнем углу рис. 87. Такой характер диаграмма будет иметь, в частности, и тогда, когда А —  $\text{H}_2\text{O}$ , В — безводная соль, т. е. D — кристаллогидрат. В этом случае эвтектическая точка будет криогидратной,

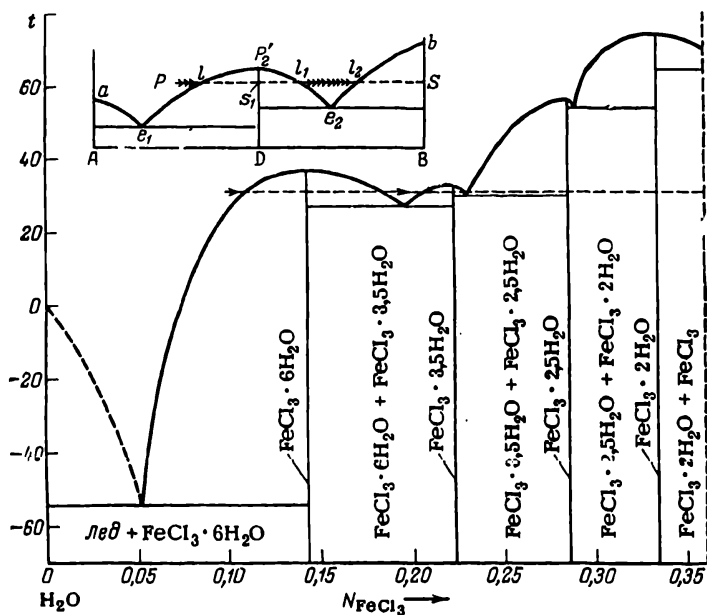


Рис. 87. Диаграмма состояния для неизоморфных систем, образующих устойчивое химическое соединение.

Система  $\text{H}_2\text{O}-\text{FeCl}_3$ .

точка D отвечает кристаллогидрату, а точка  $P'_2$  — его температуре плавления. Если соединение устойчиво, то максимум в  $P'_2$  будет острым, если же оно частично диссоциирует, то он будет плоским, так как в последнем случае температура кристаллизации D оказывается пониженной вследствие наличия в системе продуктов диссоциации (А и В).

Если на оси абсцисс отложена мольная доля (мольный процент), то по положению точки D можно непосредственно судить о составе соединения.

Диаграмму с одним устойчивым соединением можно рассматривать как состоящую из двух диаграмм простейшего типа (см. рис. 81 и 85). Вдоль кривых  $ae_1$  и  $be_2$  кристаллизуются соответствующие вещества; вдоль  $P'_2e_1$  и  $P'_2e_2$  — соединение. Если А и В

образуют несколько соединений, то диаграмма усложнится — появится несколько максимумов, число которых будет равно числу соединений; такой вид, например, имеет диаграмма системы  $H_2O-FeCl_3$  (рис. 87).

Допустим, что компонентом А является вода, а компонентом В — соль, и рассмотрим процесс изотермического испарения воды из рассола, состав которого характеризуется точкой  $P$  (см. рис. 87). В точке  $l$  начнется осаждение кристаллогидрата (состав и температура твердой фазы определяются 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 совпадает с составом соединения (точка  $s_1$ ), исчезнет последняя капелька 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 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. 87 показан пунктирной прямой. После излодения легко проследить обратный процесс изотермического оводнения соли (переход от точки  $S$  к точке  $P$  на рис. 87).

Химическое соединение может быть в равновесии с двумя различными расплавами (а кристаллогидрат — с двумя различными рассолами). Если же температура ниже  $t_{e2}$ , 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 лат. congruentis — совпадающий).

#### Неизоморфные смеси, образующие неустойчивое химическое соединение

Если компоненты образуют соединение (например, кристаллогидрат), которое разлагается ниже точки плавления, то кривые растворимости имеют скрытый максимум (см. схематическое изображение в правом верхнем углу рис. 88). Этот тип диаграммы

можно рассматривать как промежуточный между двумя рассмотренными. Неустойчивое выше температуры  $t$  соединение разлагается до достижения точки плавления (ей отвечает максимум  $c'$  на пунктирной кривой). Поэтому на подобных диаграммах кривая  $ab$  кристаллизации компонента В как бы надвинута на кривую  $ec'$  кристаллизации соединения.

Остановимся на некоторых особенностях этой диаграммы. На ней имеются две безвариантные точки: эвтектическая  $e$  и перитектическая (переходная)  $d$ , отвечающие сосуществованию трех фаз (расплав и две твердые фазы — соответственно А и D и D и В).

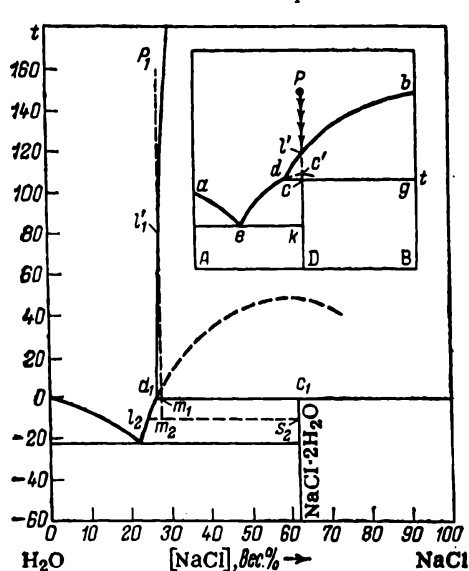
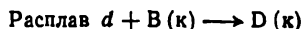


Рис. 88. Диаграмма состояний для неизоморфных систем, образующих неустойчивое химическое соединение.

Система  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ . (См. пример 3.)

кой. Новая фаза (точка  $c$ ) формируется из фаз, которым отвечают точки  $d$  и  $g$ , и процесс отвода теплоты компенсируется тепловой процессом



Поскольку соотношение между количествами фаз, характеризуемых точками  $d$  и  $g$ , отвечает составу соединения (точке  $c$ ), их исчезновение происходит одновременно: Это приводит к тому, что в (V, 49)  $f \neq 0$ , т. е. соединение начинает охлаждаться.

Если взять ненасыщенный раствор, состав которого лежит между точками  $d$  и  $c$ , то его охлаждение будет отличаться от рассмотренного тем, что в момент достижения  $t$  соотношение между количеством раствора  $d$  и количеством твердого В будет больше предыдущего. Поэтому при образовании соединения D израсхо-

тической (переходная)  $d$ , отвечающие сосуществованию трех фаз (расплав 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  $d$ . Охлаждение смеси  $P$  происходит следующим образом: При температуре, отвечающей точке  $l'$ , раствор станет насыщенным веществом В; при достижении  $t$  (точка  $c$ ) соотношение между твердой ( $g$ ) и жидкой ( $d$ ) фазами будет равно  $cd/cg$ . В этот момент отвод  $\delta Q$  тепла приводит к появлению первого кристаллика новой фазы — соединения, так как оно при этой температуре устойчиво. Система становится безвариантной, что характеризуется температурной останов-

дуются все ранее выпавшее количество  $B$  и останется избыток раствора  $d$ . При дальнейшем охлаждении состав фаз будет меняться по линиям  $de$  и  $ck$  и т. д. Этот процесс показан на рис. 88 для системы  $H_2O - NaCl$  (см. пример 3).

Наоборот, если смесь богаче веществом  $B$ , чем соединение, то после кристаллизации последнего  $B(k)$  останется в избытке. Поэтому при дальнейшем охлаждении будут сосуществовать кристаллические  $D$  (линия  $ckD$ ) и  $B$  (линия  $gB$ ); соотношение между ними определится по правилу рычага в соответствии с положением исходной точки.

Во всех рассмотренных случаях процесс формирования 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, называются *инконгруэнтными*.

При наличии нескольких соединений диаграмма соответственно усложняется.

Переход рассмотренной системы в систему с устойчивым соединением схематически показан на рис. 89 (этот переход в данном случае связан с изменением давления).

На рис. 90 изображена диаграмма растворимости в системе  $LiClO_3 - H_2O$ , образующих как конгруэнтное, так и инконгруэнтное соединения.

**Пример 3.** 1 кг 28%-ного раствора  $NaCl$  охлаждается от  $160$  до  $-10^\circ C$ . Найти количество выпавших солей ( $NaCl$  и  $NaCl \cdot 2H_2O$ ) и количество и состав конечного раствора. Для расчета воспользоваться данными, приведенными на рис. 88 (в точке  $d_1$ , 26,5%  $NaCl$ , в точке  $l_2$  — 24,8%  $NaCl$ ).

**Решение.** Процесс охлаждения отвечает прямой  $P_1 m_2$ . 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

$$NaCl/H_2O = 26,5 : 73,5 = x/720$$

откуда  $x = 260$  г, т. е. выпадает  $280 - 260 = 20$  г  $NaCl$ .

При дальнейшем отводе теплоты начнется образование  $NaCl \cdot 2H_2O$  (точка  $c_1$ ) и постепенно весь выпавший  $NaCl$  превращается в кристаллогидрат. Распределение компонентов раствора между жидкой и твердой фазами в момент полного превращения  $NaCl$  в  $NaCl \cdot 2H_2O$  будет следующим:

$$280 \text{ г } NaCl = k \cdot 26,5 \text{ г } NaCl + y \text{ г } NaCl$$

$$720 \text{ г } H_2O = k \cdot 73,5 \text{ г } H_2O + z \text{ г } H_2O$$

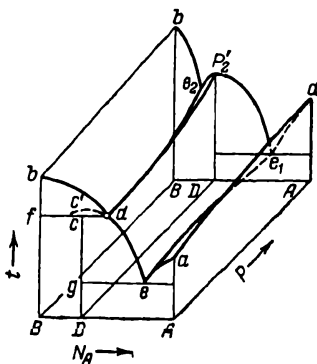


Рис. 89. Схема перехода от системы со скрытым максимумом (см. рис. 88) к системе с явным максимумом (см. рис. 87).

соотношение же между компонентами в соединении выразится уравнением

$$\text{NaCl}/2\text{H}_2\text{O} = y/z = 58,5 : 36,0$$

Из этих уравнений находим

$$280 = 26,5k + y \quad \text{и} \quad 720 = 73,5k + 0,615y$$

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  $\text{H}_2\text{O}$ .

Твердая фаза (точка  $c_1$ ) будет весить  $y + z = 26 + 16 = 42$  г.

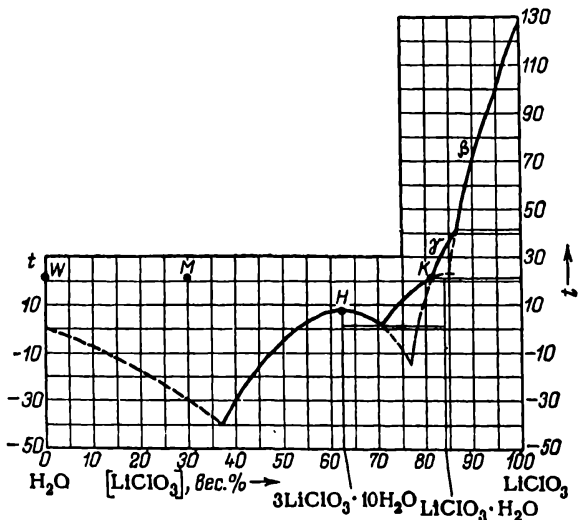


Рис. 90. Диаграмма растворимости в системе  $\text{LiClO}_3-\text{H}_2\text{O}$ .  
(См. пример 4.)

[Если бы рис. 88 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  $(1000 - u)/u = m_{c1}/m_{d1}$ ]

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

$$280 \text{ г NaCl} = k' \cdot 24,5 \text{ г NaCl} + y' \text{ г NaCl}$$

$$720 \text{ г H}_2\text{O} = k' \cdot 75,5 \text{ г H}_2\text{O} + z' \text{ г H}_2\text{O}$$

а соотношение между компонентами в химическом соединении уравнением

$$\text{NaCl}/2\text{H}_2\text{O} = y'/z' = 58,5 : 36,0$$

Из этих уравнений находим  $k' = 9,07$ ,  $y' = 58$  г и  $z' = 35,7$  г. Следовательно, при  $t = -10$  останется 907 г рассола (222 г NaCl и 685 г  $\text{H}_2\text{O}$ ), а количество выпавшего кристаллогидрата составит 93 г.

Очевидно, что  $907/93 = s_2 m_2 / m_{2s}$ .

**Пример 4.** Какое количество воды надо прибавить к смеси, состоящей из 100 г насыщенного при  $t = 21$  раствора и 500 г  $\text{LiClO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , для того чтобы получить 30%-ный раствор?

**Решение.** В твердой фазе находится

$$500 \cdot \frac{M_{\text{LiClO}_3}}{M_{\text{LiClO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}} = 500 \cdot \frac{90,4}{108,4} = 417 \text{ г LiClO}_3$$

■  $500 - 417 = 83$  г  $\text{H}_2\text{O}$ .

Жидкая фаза состоит (см. рис. 90, точка  $K$ ) из 81 г  $\text{LiClO}_3$  и 19 г  $\text{H}_2\text{O}$ . Следовательно, смесь содержит

$$417 + 81 = 498 \text{ г LiClO}_3 (83\%) \quad \text{и} \quad 83 + 19 = 102 \text{ г H}_2\text{O} (17\%)$$

По правилу рычага

$$(100 + 500)/x = 30/(83 - 30)$$

откуда  $x = 53 \cdot 600 : 30 = 1060 \text{ г} = 1,06 \text{ кг H}_2\text{O}$ .

### 3. Равновесие раствор — газ

Если растворенное вещество нелетуче, т. е. в равновесии с раствором находятся пары чистого растворителя, то в (IX, 1) индекс  $i$  относится к первому компоненту, а числитель правой части уравнения будет равен теплоте конденсации пара в раствор. Расчленивая 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  $(H_1 - H_i) < 0$ , т. е.  $(\partial N_i / \partial T) < 0$ , а поэтому  $(\partial T / \partial N_2) > 0$ . Следовательно, температура кипения раствора нелетучего вещества выше температуры кипения чистого растворителя. Этот вывод непосредственно следует и 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) и  $i = 2$ , числитель правой части уравнения (IX, 1) будет равен теплоте конденсации газа. Последняя величина отрицательна, что показывает на уменьшение растворимости газа с ростом температуры. 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 возрастанием температуры, 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 (IX, 2). Для  $i = 1$  числитель правой части уравнения равен теплоте конденсации растворителя, для  $i = 2$  — теплоте конденсации растворенного вещества.

Для бесконечно разбавленного раствора справедливо уравнение

$$(\partial T / \partial N_2)_P = -R (T_{\text{кнп}})_i^2 / (\Delta H_{\text{конд}})_i \quad (\text{IX, 6})$$

аналогичное (IX, 5). Различие заключается в том, что правая часть уравнения (XI, 6) положительна ( $\Delta H_{\text{конд}} < 0$ ), т. е. температура кипения раствора нелетучего вещества больше температуры кипения растворителя. Константа пропорциональности называется *эбуллиоскопической \* постоянной*. Для нее действительны соображения, аналогичные приведенным на с. 257, 258 для криоскопической 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

$$(\partial G_i / \partial P)_T dP = (d\bar{G}_i / \partial P)_{T, N_i} dP + (\partial \bar{G}_i / \partial N_i)_{P, T} dN_i$$

или в соответствии с уравнениями (V, 25) и (VIII, 6)

$$V_i dP = \bar{V}_i dP + (\partial \bar{G}_i / \partial N_i)_{P, T} dN_i$$

После преобразования получим

$$(\partial N_i / \partial P)_{T, \text{равн}} = (V_i - \bar{V}_i) / (\partial \bar{G}_i / \partial N_i)_{P, T} \quad (\text{IX, 7})$$

Уравнение (IX, 7) можно непосредственно найти из уравнения (VIII, 21), которое в данном случае ( $T = \text{const}$ ,  $N'_i = 1$ ) примет вид

$$\left. \begin{aligned} (V_1 - \bar{V}_1) dP + N_2 (\partial^2 G / \partial N_2^2) dN_2 &= 0 \\ (V_2 - \bar{V}_2) dP - N_1 (\partial^2 G / \partial N_2^2) dN_2 &= 0 \end{aligned} \right\}$$

\* От лат. *ebullire* — выкипать и греч. *σκορῆ* — смотрю.



откуда в соответствии с (VIII, 20) вытекает уравнение (IX, 7). Последнее, как и (IX, 1), не находит практического применения, так как в общем случае зависимость  $G_i$  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.

### 1. Равновесие раствор — кристаллический компонент

Если представить величину  $\Delta V_i = V_i^k - \bar{V}_i$  в виде

$$(V_i^{(ж)} - \bar{V}_i) - (V_i^{(ж)} - V_i^k)$$

(где  $V_i^{(ж)}$  — объем переохлажденного чистого компонента), то становится очевидным, что знак  $\partial N_i / \partial P$  определяется знаком  $V_i^{(ж)} - V_i^k$ , так как величина  $V_i^{(ж)} - \bar{V}_i$ , как правило, незначительна.

Вообще растворимость твердых тел в жидкостях мало зависит от давления; числитель правой части (IX, 7) для них невелик. Для того чтобы добиться значительного изменения растворимости, надо растворение производить под очень сильным давлением. Это непосредственно видно из рис. 91. Для  $K_2SO_4$ ,  $NaCl$ ,  $NH_4NO_3$  и  $CdI_2$  числитель правой части (IX, 7) представит собой разность между мольным объемом кристаллической соли и ее парциальным мольным объемом в насыщенном растворе; для остальных солей он равен величине  $(V_{\text{соль} \cdot n H_2O}^k - \bar{V}_{\text{соль}} - nV_{H_2O})$ , так как эти соли образуют кристаллогидраты (соответственно  $CdSO_4 \cdot 8/3 H_2O$ ,  $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ ,  $CdCl_2 \cdot 2 1/2 H_2O$  и  $CdBr_2 \cdot 4 H_2O$ ). Для трех из последних на кривых имеются изломы, обусловленные фазовыми превращениями в кристаллогидратах, в результате которых происходит скачкообразное изменение их мольных объемов.

Для идеального раствора общее уравнение (IX, 7) в соответствии с уравнением (VIII, 44) переходит в

$$(\partial \ln N_i / \partial P)_T = (V_i^k - V_i^{(ж)}) / RT \quad (IX, 8)$$

Хотя в идеальном растворе  $\bar{V}_i = V_i$  (VIII, 38), это не означает, что растворимость в нем не зависит от давления, так как

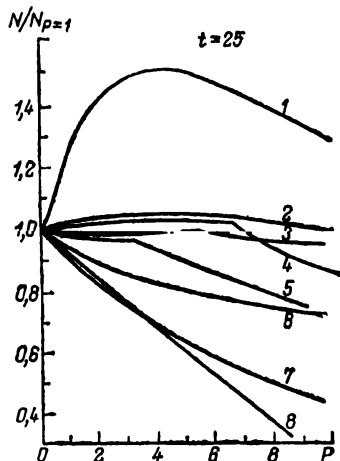


Рис. 91. Изменение относительной растворимости некоторых солей в воде в зависимости от давления (кбары):

1 —  $K_2SO_4$ ; 2 —  $NaCl$ ; 3 —  $CdSO_4$ ;  
4 —  $ZnSO_4$ ; 5 —  $CdCl_2$ ; 6 —  $CdBr_2$ ;  
7 —  $NH_4NO_3$ ; 8 —  $CdI_2$ .

парциальный мольный объем растворенного вещества равен его мольному объему не в твердом, а в переохлажденном жидком состоянии.

Для расчетов по (IX, 8) в сравнительно широком интервале давлений можно считать  $\Delta V \approx \text{const}$ ; в качестве нижнего предела интегрирования целесообразно принять растворимость при  $P = 1$ .

## 2. 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 (IX, 7) определяется знаком  $V_2^{(ж)} - V_2^r$ . При обычных давлениях эта разность отрицательна и по абсолютной величине очень велика, поэтому повышение давления сопровождается значительным увеличением растворимости газа. С ростом давления величина  $\Delta V$  будет уменьшаться и относительное увеличение растворимости будет понижаться. При высоких давлениях, когда объемы  $V_2^r$  и  $\bar{V}_2$  становятся соизмеримыми, на изотерме  $N_2 = \varphi(P)$  появится 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  $V_2$ ).

### Растворимость газов в жидкостях под давлением

Если раствор идеален при всех концентрациях и если температура, при которой происходит растворение газа, выше его критической температуры, то величина давления насыщенного пара  $P_i^0$  в уравнении (VIII, 45) утрачивает 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, приводит к надежным результатам. На это указывает совпадение рассчитанных данных с экспериментально найденными в растворителях с более высокими критическими параметрами.

Уравнение (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 (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 fugитивностью еще недостаточно. Более того, при высоких давлениях уравнение (VIII, 51) дает лучшие результаты, чем уравнение (VIII, 50). Этот факт иллюстрируется рис. 92.

Растворимость малорастворимого газа в жидкости под высоким давлением впервые была количественно рассмотрена в рабо-

тах И. Р. Кричевского с сотр. [Б44]. 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  $P$ . Долгое время считалось, что коэффициент Генри зависит только от температуры, поэтому и возникало естественное расхождение между опытными данными и величинами, найденными из уравнения  $P_2^r = \varphi(T) N_2^{\text{ж}}$  или  $f_2^r = \varphi(T) N_2^{\text{ж}}$ . Таким образом, второй ошибкой является предположение о независимости коэффициента Генри от давления: при высоких давлениях оно несостоятельно.

Уравнение (VIII, 50) точно только при изобарном изменении концентрации. Если же давление изменяется 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  $(t_{\text{кр}})_{\text{CH}_4}$  (см. табл. 10, с. 202), для вычисления экстраполируем экспериментальные данные по температурной зависимости давления насыщенного пара до  $1/T = 1: (273,2 + 25) = 0,00335$ ; тогда получим фиктивное значение  $P \approx 370$ . Отсюда растворимость  $\text{CH}_4$  в любом растворителе, когда парциальное давление метана над раствором равно 1 атм, будет согласно уравнению (VIII, 51)  $N_{\text{CH}_4}^{\text{ж}} = 1/370 = 0,00276$ , что соответствует экспериментальным данным (в ксилоле, например,  $N_{\text{CH}_4}^{\text{ж}} = 0,0026$ , в гексане  $N_{\text{CH}_4}^{\text{ж}} = 0,0031$  и т. д.).

#### Растворимость чистого газа

Приняв при выводе (IX, 7)  $\bar{V}_2 dP = RT d \ln f_2$  и воспользовавшись уравнением (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 молярным 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  $P^\circ$  до общего давления  $P$  (и соответственно от 0 до  $N_2$ ). Тогда, приняв во внимание (VIII, 50), получаем уравнение Кричевского — Казарновского (1935 г.)

$$\ln (f_2^r / N_2^{\text{ж}}) = \ln K' + \bar{V}_2 (P - P^\circ) / RT \quad (\text{IX, 9})$$

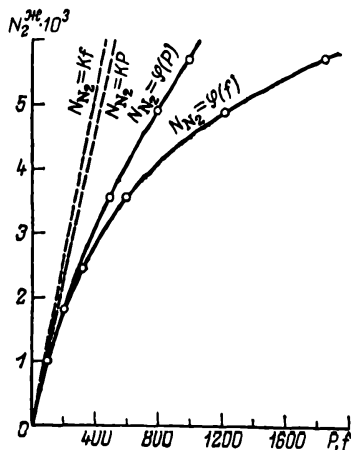


Рис. 92. Растворимость азота в воде под давлением ( $t = 25$ ). Проверка уравнений (VIII, 50) и (VIII, 51).

где  $f_2^r$  и  $N_2^{\text{ж}}$  взяты при условии равновесия, т. е. при давлении  $P$  и температуре  $T$ ;  $K'$  — константа Генри при  $P_1^\circ$ .

**Растворитель обладает незначительным давлением пара.** В этом случае  $f_2^r$  можно отождествить с fugitivностью чистого газа при давлении  $P$  и пренебречь величиной  $P_1^\circ$ . Тогда уравнение (IX, 9) принимает вид

$$\ln \left[ \frac{(f_2^r)^r}{N_2^{\text{ж}}} \right] = \ln K' + \bar{V}_2 P / RT \quad (\text{IX, 10})$$

Из (IX, 9) и (IX, 10) следует, что по значениям кажущегося парциального объема газа в растворе, коэффициента Генри и

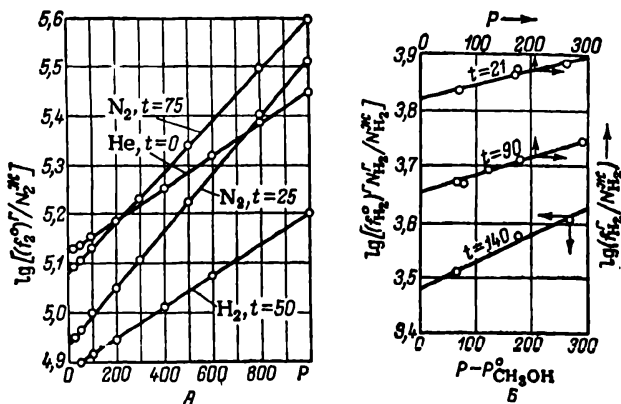


Рис. 93. Растворимость газов в воде под давлением:

А — проверка уравнения (IX, 10) (см. пример 7); Б — проверка уравнений (IX, 10) и (IX, 11). (См. пример 8.)

фугитивности газа при данном давлении можно вычислить его растворимость. Наоборот, если известна зависимость  $N_2^{\text{ж}} = \varphi(P)$ ; то величины  $K'$  и  $\bar{V}_2$  могут быть найдены из графика  $\ln \left[ \frac{(f_2^r)^r}{N_2^{\text{ж}}} \right] = \varphi(P)$  (рис. 93А).

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, по равновесию  $G_{X_1} = 2\bar{G}_X$ . Тогда в соответствии с уравнением (IX, 10)

$$\ln \frac{\sqrt{f_{X_1}^r}}{N_{X_1}^r} = \ln K' + \frac{\bar{V}_{X_1}^r P}{RT}$$

При сравнительно небольших давлениях и высоких температурах  $f_{X_1}^r \approx P_{X_1}$ , кроме того,  $\bar{V}_{X_1}^r \approx 0$ , поэтому  $N_{X_1}^r = K'' \sqrt{P}$ , т. е. растворимость газа в металле пропорциональна  $\sqrt{P}$ .

Учитывая при выводе (IX, 9) зависимость  $\bar{G}_2$  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  $\bar{G}_2$  только через концентрацию газа. Пренебрежение непосредственным действием  $P$  на  $\bar{G}_2$  приводит к (VIII, 50); оно противоречит опыту и справедливо лишь тогда, когда изменение концентрации происходит при  $P = \text{const}$ .

При низких давлениях, когда  $f_2^r$  очень мало и  $PV_2/RT \approx 0$ , введенные уравнения переходят непосредственно в (VIII, 51). Поэтому  $K'$  в (IX, 10) совпадает с  $K$  в (VIII, 51). Однако утверждать на основании этого, что закон Генри в форме уравнения (VIII, 51) действителен до такого-то давления, не совсем правильно, ибо этим не вскрывается его сущность как закона, справедливого только для бесконечно разбавленных растворов. Исследование пределов применимости закона Генри должно состоять в определении соответствующей предельной концентрации и раствора; установление же соответствующего этому пределу давления является уже задачей второстепенной, преследующей цели практического удобства.

Поскольку растворение газа в жидкости при небольших давлениях пара является наиболее распространенным в практике случаем, преимущественно следует пользоваться уравнением (IX, 10). Расчет растворимости по нему дает хорошее совпадение с опытом, несмотря на то что при выводе (IX, 10) из-за отсутствия достаточных экспериментальных данных не была учтена зависимость  $V_2$  от  $P$ .

Если давление очень велико, то зависимость  $V_2$  от  $P$  пренебречь нельзя. Предсказать ее характер невозможно, однако самое ее существование обуславливает возможность появления максимума на кривой  $N_2 - P$ , что не следует из (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 объемом жидкости недопустимо.

Так, если растворить 1 моль азота при  $P = 1$  ( $t = 25$ ) в очень большом количестве воды, ее объем увеличится на  $V_2 = 40$ , а объем газовой фазы уменьшится на  $V_2 \approx 24\,400$ ; при  $P = 1000$  имеем  $V_2 \approx 40$  и  $V_2 = 48,8$ ; если же  $P = 6000$ , то  $V_2 \approx 40$  и  $V_2 = 28,8$ . Таким образом, при  $P = 1$  и  $P = 1000$  растворимость увеличивается с ростом давления, 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  $P = 500 \div 550$ ). Чем больше  $V_2$ , тем при более низком давлении он наблюдается.

**Пример 6.** Как объяснить, что при высоких давлениях уравнение (VIII, 51) дает лучшее совпадение с опытом, чем (VIII, 50), если в изученных случаях  $\bar{V}_2^* > 0$  и  $f > P$ .

**Решение.** При  $\bar{V}_2^* > 0$  в связи с (IX, 10) растворимость газа оказывается меньшей, чем следовало бы ожидать, исходя из уравнения (VIII, 50). В то же время, поскольку фугитивность больше давления, растворимость газа с повышением давления должна возрастать быстрее, чем следует из (VIII, 51).

**Пример 7.** Проверить справедливость уравнения (IX, 10) на основании следующих экспериментальных данных по растворимости азота в воде при  $25^\circ\text{C}$ :

$P$ . . . . .	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.** Фугитивность азота при указанных давлениях определяем по рис. 40. Затем строим график  $\lg(f_{N_2}^r / N_{N_2}^*) = \varphi(P)$  (рис. 93, А), по которому в соответствии с (IX, 10) находим кажущийся парциальный мольный объем  $\bar{V}_2^* = 2,303RT \lg \alpha = 32,8$  (парциальный мольный объем по экспериментальным данным оказался равным 40 мл). Коэффициент уравнения (IX, 10)  $K' = 8,576 \cdot 10^4$  вместо  $8,467 \cdot 10^4$  и  $8,773 \cdot 10^4$ , найденных по опытным данным при низких давлениях [Г5, 5, 413]. Следовательно, для данного случая  $\lg(f_{N_2}^r / N_{N_2}^*) = 4,933 + 0,035813P$ .

Если же обработать приведенные данные с помощью уравнения (VIII, 50), то получается график, изображенный на рис. 92. На этот же чертеж нанесены данные, соответствующие уравнению (VIII, 51), которые дают относительно лучшее совпадение; при высоких давлениях оба уравнения 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., во 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 фугитивностью чистого газа при данном давлении, т. е. нужно пользоваться значением фугитивности компонента газовой смеси. Все же, прежде чем переходить от уравнений 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.

Полагая, что газовая смесь является бесконечно разбавленным раствором (допущение, оправдывающееся при преобладающем со-

держании газа в смеси), можно для вычисления фугитивности газа в паровой фазе  $f_2$  воспользоваться правилом фугитивности (см. с. 243). Тогда (IX, 9) примет вид

$$\ln \frac{f_2^\circ N_2^r}{N_2^{жк}} = \ln K' + \frac{\bar{V}_2^{жк} (P - P_1^\circ)}{RT} \quad (\text{IX, 11})$$

где  $f_2^\circ$  — фугитивность 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 рис. 93Б (изотерма  $t = 140$ ).

Оба уравнения, как (IX, 9), так и (IX, 11), переходят в (VIII, 50) и тогда, когда  $\bar{V}_2^{жк} = 0$ , а не только при  $P = P_1^\circ$ , однако второй член правой части надо учитывать даже в случаях, если разность давлений  $P - P_1^\circ$  относительно невелика (порядка десятка атмосфер).

Уравнение (IX, 11) в отличие от (IX, 9) перестает быть справедливым, когда общее давление приближается к давлению насыщенного пара растворителя: если нет значительного преобладания газа над паром растворителя, уравнение (VIII, 50) приводит к большим ошибкам. Для этого случая И. Р. Кричевским было предложено уравнение (вывод его опускаем)

$$\frac{K^{жк}}{K^r} = \frac{(V_1^r)^\circ - (V_1^{жк})^\circ}{RT} \left( \frac{\partial P}{\partial N_2^{жк}} \right)_{\text{равн. T}} + 1 \quad (\text{IX, 12})$$

где  $K^{жк}$  и  $K^r$  — коэффициенты Генри для газа в жидкой и газовой фазах;  $(V_1^r)^\circ$  и  $(V_1^{жк})^\circ$  — мольные объемы растворителя в газообразном и жидком состояниях при давлении его насыщенного пара;  $(\partial P / \partial N_2^{жк})_{\text{равн. T}}$  — производная от давления по мольной доле растворенного в жидкости газа при  $N_2^r = 0$ .

В заключение необходимо указать, что между опытными значениями  $\bar{V}_2^{жк}$  и значениями, вычисленными по (IX, 9), обнаружилось большое расхождение: во всех исследованных случаях, кроме одного (раствор  $\text{CH}_4$  в  $\text{H}_2\text{O}$ ), истинные парциальные мольные объемы оказались больше вычисленных. Поэтому пришлось учесть зависимость  $\bar{V}_2^{жк}$  от  $N_2^r$ , которой при выводе уравнения (IX, 9) пренебрегали. Хотя найденное таким образом уравнение [И. Р. Кричевский и А. А. Ильинская (1945 г.)] оказалось точным во всех отношениях, при определении растворимости газа при высоком давлении вполне можно удовлетвориться уравнением (IX, 9) или (IX, 10), так как расчет растворимости по этим уравнениям дает хорошее совпадение с экспериментальными данными (см. рис. 93А).

**Пример 8.** При исследовании растворимости водорода в метаноле были получены следующие результаты:

$t=21$	$P$ . . . . .	76	178	179	272	
	$\frac{\text{см}^3 \text{H}_2}{\text{г CH}_3\text{OH}}$	8,11	19,5	19,7	29,7	
$t=90$	$P$ . . . . .	71	74	134	186	300
	$\frac{\text{см}^3 \text{H}_2}{\text{г CH}_3\text{OH}}$	11,1	11,7	20,6	29,2	46,5
$t=140$	$P$ . . . . .			78	196	281
	$\frac{\text{см}^3 \text{H}_2}{\text{г CH}_3\text{OH}}$			16,0	36,9	57,7

Ошибка измерений оценивается в 1—3%. Вычислить на основании этих данных значения коэффициентов Генри и кажущиеся парциальные мольные объемы водорода в метанольном растворе.

**Решение.** Давления насыщенного пара  $\text{CH}_3\text{OH}$  при указанных температурах соответственно равны 0,157; 2,494 и 10,63 атм ([Г5], 5, 370, 395). Есл. при 21 и 90 °С применение (IX, 10) вносит погрешность, не превышающую ошибок опыта, то при 140 °С давление насыщенного пара метанола велико, и пренебречь наличием его в газовой фазе было бы ошибочным. Поэтому для 140 °С при расчете следует пользоваться уравнением (IX, 11):

Вычислив при указанных условиях  $f_{\text{H}_2}^r$  и нанося на график против  $P$  значения  $\lg (f_{\text{H}_2}^r / N_{\text{H}_2}^{\text{ж}})$  для 21 и 90 °С и против  $P - P^\circ$  значения  $\lg [(f_{\text{H}_2}^\circ)^r \cdot N_{\text{H}_2}^r / N_{\text{H}_2}^{\text{ж}}]$  для 140 °С, получим прямые линии (см. рис. 93Б), из положения которых определяем величины  $K$  и  $\bar{V}_{\text{H}_2}^{\text{ж}}$ :

$t$ . . . . .	21	90	140
$K$ . . . . .	6760	4410	2970
$\bar{V}_{\text{H}_2}^{\text{ж}}$ . . . . .	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:  $G_i = G_i$ .

Если допустить, что газы в растворе не взаимодействуют друг с другом, то парциальная мольная энергия Гиббса каждого компонента будет зависеть только от его концентрации и от общего давления над раствором. Поэтому останутся 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  $\bar{V}_i^{\text{ж}} \neq \phi(P)$ , получим полуэмпирическое уравнение, аналогичное (IX, 10)

$$\ln \frac{f_i^r}{N_i^{\text{ж}}} = \ln K_i + \frac{\bar{V}_i^{\text{ж}} P}{RT} \quad (\text{IX, 13})$$

где  $f_i^r$  — фугитивность компонента в газовой фазе;  $N_i^{\text{ж}}$  — мольная доля его в растворе;  $P$  — общее давление.

Хотя можно принять, что  $\bar{V}_i^{\text{ж}}$  и  $K_i$  имеют те же значения, как и для чистого газа, в общем случае (И. Р. Кричевский, А. А. Ильинская) кажущийся парциальный мольный объем при одновременной растворимости газов не совпадает с этой величиной для чистого газа.



Из (IX, 13) следует, что растворимость компонента газовой смеси (при  $\bar{V}_i^* > 0$ ) меньше его растворимости в чистом виде, так как при одних и тех же фугитивностях чистого газа и газа в смеси давление последнего больше давления чистого газа.

Если фугитивность газа в смеси может быть вычислена по правилу фугитивности, то в соответствии с уравнением (IX, 9) растворимость газа из смеси равна

$$N_i = (N_i^*)^\circ N_i^r \quad (\text{IX, 14})$$

где  $(N_i^*)^\circ$  — 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 (IX, 10) и (IX, 13)

$$(N_i^*)^\circ / N_i^* = (f_i)^\circ / f_i^r \quad (\text{IX, 15})$$

где  $(N_i^*)^\circ$  и  $N_i^*$  — растворимость чистого газа и газа из смеси;  $(f_i)^\circ$  и  $f_i^r$  — соответствующие им фугитивности.

Если газовая смесь растворяется в жидкости с большим давлением насыщенного пара, то расчет следует вести по уравнению, аналогичному (IX, 11).

При растворении смеси газов также наблюдается максимум растворимости (при давлении, когда парциальный мольный объем компонента в газовой фазе становится равным его парциальному мольному объему в жидкой фазе).

Если растворенные вещества взаимодействуют друг с другом, то

$$d\bar{G}_i = (\partial\bar{G}_i / \partial P)_{T, N} dP + \sum (\partial\bar{G}_i / \partial N_i^*)_{P, T} dN_i$$

т. е. парциальная мольная энергия Гиббса 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 полуэмпирическое уравнение, аналогичное (IX, 10):

$$\ln \frac{f_i^r}{N_i^*} = \ln K_i + \frac{\bar{V}_i^* P}{RT} + \frac{1}{RT} \left[ \int_0^{N_2^*} \frac{\partial\bar{G}_i}{\partial N_2^*} dN_2^* + \int_0^{N_3^*} \frac{\partial\bar{G}_i}{\partial N_3^*} dN_3^* + \dots \right] \quad (\text{IX, 16})$$

При отсутствии взаимодействия между газами в растворе оно переходит в (IX, 13).

Таким образом, различие между растворимостью компонента газа смеси и его растворимостью в чистом виде в общем случае обусловлено тремя факторами: 1) влиянием давления; 2) взаимным влиянием компонентов смеси и 3) взаимным влиянием растворенных компонентов. Два первых эффекта учитываются уравнением (IX, 13), последний — (IX, 16); пренебрежение им может привести к ошибочным результатам. Еще большие ошибки может вызвать расчет при допущении, что растворимость газа из смеси равна растворимости чистого газа при его парциальном давлении. Это приближение дает неудовлетворительные результаты и может быть применено лишь для низких давлений и в тех случаях, когда мольная доля 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.** Смесь, состоящую из 80%  $N_2$  и 20%  $CO_2$ , очищают от  $CO_2$  с помощью воды при  $t = 25$  и  $P = 100$ . Найти расход воды на 1000 м<sup>3</sup> водорода, если растворимость  $CO_2$  и  $H_2$  в  $H_2O$  из смеси при указанных условиях соответственно равна 10,8 и 1,20 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>  $H_2O$ . Принять, что вода насыщается углекислотой на 80%. Для сравнения сделать расчет, пользуясь законом Дальтона.

Экспериментальные данные по растворимости  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  в  $\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  могут быть выражены с помощью уравнений:

$$V_{\text{CO}_2}^{\text{ж}} = 0,755P - 0,0042P^2, \text{ нм}^3/\text{м}^3 \text{H}_2\text{O}$$

$$V_{\text{H}_2}^{\text{ж}} = 0,0244 + 0,01712P - 0,05196P^2, \text{ нм}^3/\text{м}^3 \text{H}_2\text{O}$$

*Решение.* На  $1000 \text{ м}^3$  необходимо поглотить  $1000 \cdot 20/80 = 250 \text{ м}^3 \text{CO}_2$ , что соответствует расходу воды  $250/10,8 \cdot 0,8 = 28,9 \text{ м}^3$ . С этим количеством воды тратается водорода максимум  $28,9 \cdot 1,20 = 34,7 \text{ м}^3$  или  $34,7 \cdot 100/1000 = 3,47\%$ .

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  $P_{\text{CO}_2} = 0,20 \times 100 = 20$  объем растворенной двуокиси углерода равен  $13,42 \text{ м}^3/\text{м}^3 \text{H}_2\text{O}$ , что соответствует расходу воды  $250/13,42 \cdot 0,8 = 23,3 \text{ м}^3$ . Аналогично для водорода находим растворимость, равную  $1,38 \text{ м}^3/\text{м}^3 \text{H}_2\text{O}$ , что отвечает потере  $\text{H}_2$  в  $23,3 \cdot 1,38 = 32,2 \text{ м}^3$ , или  $32,2 \cdot 100/1000 = 3,22\%$ . 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.

Из результатов вычислений вытекает, 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 преувеличенный результат (см. рис. 92).

### § 3. РАВНОВЕСИЕ ГАЗОВАЯ СМЕСЬ — ЧИСТЫЙ КОМПОНЕНТ

При рассмотрении влияния внешнего давления на давление насыщенного пара (см. с. 218) упоминалось, что на практике приходится считаться с дополнительным эффектом — растворением паров конденсированной фазы в сжатом газе.

В связи с этим рассмотрим закономерности, которым следует равновесие между чистым веществом и парогазовой смесью. Для упрощения примем, что конденсированная фаза — чистый компонент, а газовая фаза — бесконечно разбавленный раствор. 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. Тогда в соответствии с (IX, 7) зависимость растворимости вещества в газе от давления выразится уравнением

$$\left(\partial \ln N_1^{\text{г}}/\partial P\right)_T = (V_1 - \bar{V}_1^{\text{г}})/RT \quad (\text{IX}, 17)$$

Анализ этого уравнения приводит к следующим результатам. Изотерма  $N_1^{\text{г}} = \varphi(P)$  начинается при  $P = P_1^{\circ}$ , когда  $N_1^{\text{г}} = 1$ . Далее она падает, и резко, так как при небольших давлениях  $\bar{V}_1^{\text{г}} \gg V_1$ . Последующее увеличение давления вызывает замедление темпа падения растворимости, так как при практической неизменности  $V_1$  величина  $\bar{V}_1^{\text{г}}$  будет быстро уменьшаться. При том давлении, когда  $\bar{V}_1^{\text{г}}$  совпадает с  $V_1$ , кривая пройдет через минимум. Ему будет отвечать тем большее давление, чем меньше будет  $V_1$ . 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  $\text{CCl}_4(\text{ж})$  в  $\text{N}_2(\text{г})$  при  $P \approx 100$ ]. 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. 94 на примере раствора паров бензола в сжатом азоте.

Интересные работы, посвященные теории растворимости веществ в сжатых газах, принадлежат И. Р. Кричевскому и его сотр. [Б44]. 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 изотеры растворимости подтверждено в работе И. Р. Кричевского и Д. Ю. Гамбургга.

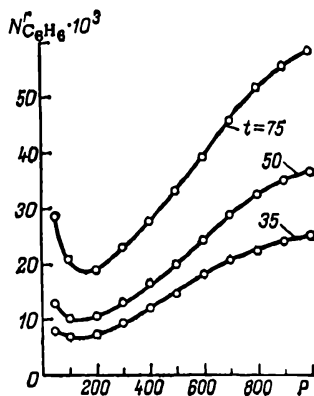


Рис. 94. Растворимость паров бензола в сжатом азоте.

#### § 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 кристаллической фазы перейти в раствор, то можно воспользоваться уравнением (VII, 39), заменив в нем давления мольными долями. Тогда получим уравнение

$$\ln \left( \frac{N'_2}{N_2} \right) = 2\sigma / RTd \quad (IX, 18)$$

где  $N'_2$  — растворимость мелких кристаллов;  $N_2$  — растворимость крупных кристаллов;  $\sigma$  — 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  $\sigma$  от  $r$ ; кроме того, значения  $\sigma$  для твердых веществ недостаточно надежны,

## РАВНОВЕСИЕ РАСТВОР — РАСТВОР В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ

## § 1. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ГАЗ ДЛЯ ПОЛНОСТЬЮ СМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

## 1. Идеальный раствор — смесь идеальных газов

Газовую фазу можно считать смесью идеальных газов, если раствор находится под небольшим давлением и в соответствии с законом Дальтона

$$P = P_1 + P_2 \quad \text{или} \quad P_i = PN_i^g \quad (X, 1)$$

где  $P$  — общее давление смеси;  $P_i$  — парциальное давление соответствующего вещества.

Согласно (VIII, 45) парциальное давление компонента идеального раствора пропорционально его концентрации. Поэтому для каждой температуры зависимость парциального и общего давлений от состава раствора выражается прямыми [см. рис. 95 (линии парциального давления нанесены только при  $t = 36,1$ )].

Сочетая (VIII, 45) и (X, 1), получим уравнение

$$P_i = P_i^{\circ} N_i^{*} = PN_i^g \quad (X, 2)$$

с помощью которого, задавшись составом жидкой фазы, легко найти состав паровой фазы, если известны  $P_1^{\circ}$  и  $P_2^{\circ}$  (это показано на рис. 96, где воспроизведена одна из изотерм рис. 95\*).

Отношение

$$K_i = N_i^g / N_i^{*} = P_i^{\circ} / P \quad (X, 3)$$

характеризующее распределение данного вещества между фазами, называется *константой фазового равновесия* (константой распределения или равновесным отношением).

Выразив различие в составе сосуществующих фаз при данных  $P$  и  $T$  с помощью уравнения

$$N_1^g / N_2^g = (N_1^{*} / N_2^{*}) P_1^{\circ} / P_2^{\circ} \quad (X, 4)$$

убеждаемся в том, что если  $P_1^{\circ} > P_2^{\circ}$ , то  $N_1^g > N_2^g$ . 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 жид-

\* Здесь и далее кривые, выражающие состав пара, изображены пунктиром.

костей, то можно построить диаграмму, выражающую при данном давлении зависимость температуры кипения от состава раствора. Такая диаграмма изображена на рис. 97. Она построена на основании данных рис. 95.

Кривая  $a_1 a'_1 a'_2 \dots a_0$  является *кривой кипения*; под ней расположена область некипящей жидкости. Кривая  $a_1 a'_1 a'_2 \dots a_0$  является *кривой конденсации*; над ней находится область перегретого пара, Между обеими кривыми расположена область сосуществования жидкости и пара (влажный пар). Состав равновесных фаз определяется пересечением данной изотермы с кривыми кипения и конденсации, а соотношение между этими фазами в гетерогенной области — по правилу рычага. Так, при нагревании жидкости  $l$  или при охлаждении пара  $v$  до температуры  $t$  первоначально гомогенная система превратится в гетерогенную (точка системы  $m$ ) и распадется на жидкость (фазовая точка  $a$ ) и пар (фазовая точка  $b$ ) с соотношением \*

$$\frac{\text{количество жидкости}}{\text{количество пара}} = \frac{mb}{at}$$

\* Доказательство правила рычага: пусть 1 кг жидкости состава  $N_2$  при нагревании распадается на  $g^m$  кг жидкости состава  $N_2^m$  (точка  $a$ ) и  $g^r$  кг пара состава  $N_2^r$  (точка  $b$ ). Тогда, очевидно

$$1 \cdot N_2 = g^m N_2^m + g^r N_2^r = g^m N_2^m + (1 - g^m) N_2^r$$

откуда

$$g^m = (N_2 - N_2^r) / (N_2^m - N_2^r) \quad \text{и} \quad 1 - g^m = g^r = (N_2^m - N_2) / (N_2^m - N_2^r)$$

или

$$g^m / g^r = (N_2 - N_2^r) / (N_2^m - N_2)$$

Если представить прямую  $N_2^m - N_2^r (ab)$  в виде рычага первого рода с точкой опоры  $m$ , то равновесие будет существовать при условии, что массы  $g^m$  и  $g^r$ , укрепленные на концах рычага, удовлетворяют этому соотношению.

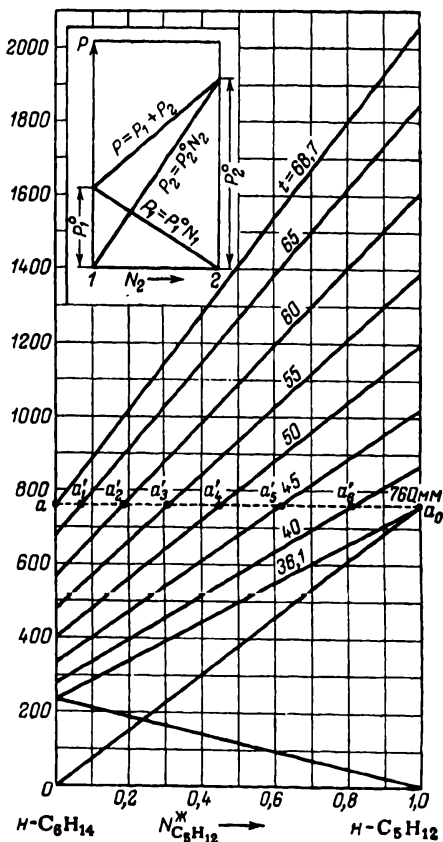


Рис. 95. Зависимость парциальных и общего давлений пара от состава идеального раствора.

Система гексан—пентан.

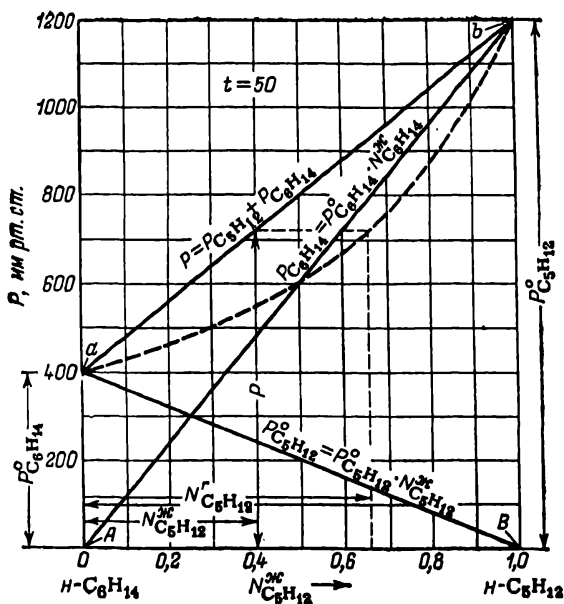


Рис. 96. Диаграмма давление — состав для идеального раствора и смеси идеальных газов. Изотерма в системе гексан — пентан.

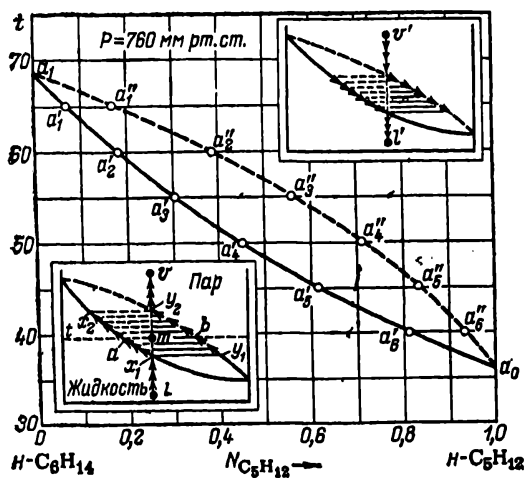


Рис. 97. Диаграмма температура — состав. Изобара равновесия жидкость — пар в системе гексан — пентан.

Результаты расчета представляют также в виде диаграммы состав жидкости — состав пара, 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).

## 2. Неидеальный раствор — смесь идеальных газов

Системы, в которых зависимости парциального и общего давлений от состава выражаются прямыми линиями, представляют тот предел, к которому в той или иной степени приближаются

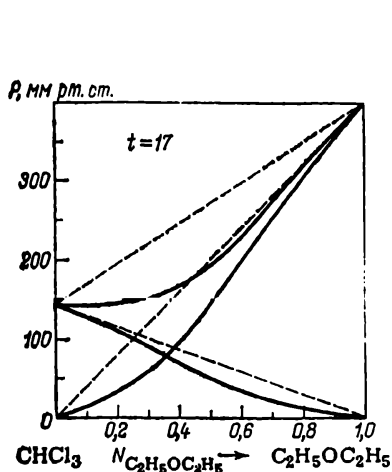


Рис. 98. Зависимость парциальных и общего давлений пара от состава. Неидеальный раствор (отрицательные отклонения от закона Рауля).

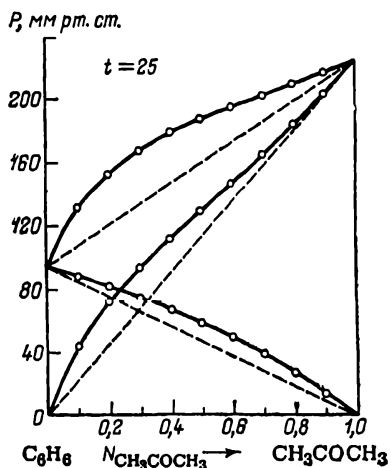


Рис. 99. Зависимость парциальных и общего давлений пара от состава. Неидеальный раствор (положительные отклонения от закона Рауля).

реальные растворы. Поэтому реальные растворы и соответствующие им графики удобно классифицировать по характеру отклонений от прямолинейной зависимости.

Если отклонения наблюдаются в сторону меньших значений, то говорят об *отрицательном* отклонении от закона Рауля (рис. 98); если же экспериментальные данные оказываются выше вычисленных по уравнению (VIII, 45), то говорят о *положительном* отклонении давления пара (рис. 99).

\* Исключение составляют системы с азеотропными смесями, дающие на графике пересечение с диагональю.

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 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.

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 идеальности может появиться минимум при отрицательных отклонениях (рис. 100 А) или максимум при положительных отклонениях (рис. 100 Б). 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 экстремума. В этих случаях давление пара целого ряда смесей различных составов выходит за пределы интервала  $P_1^0 - P_2^0$ . Минимум характерен для веществ, способных к диссоциации, максимум — для веществ, способных к ассоциации.

Очевидно, минимуму на диаграмме давление — состав будет отвечать максимуму на диаграмме температура — состав и, наоборот, максимуму на диаграмме давление — состав будет отвечать минимуму на диаграмме температура — состав.

*В точках экстремума давления пара (температур кипения) составы жидкости и пара совпадают (второй закон Д. П. Коновалова, 1881 г.).*

Его справедливость можно доказать рассуждениями от обратного или же следующим путем.

Исключим из (VIII, 21) члены, содержащие  $dN_2''$ ; для этого первое уравнение умножим на  $N_1''$ , а второе на  $N_2''$ . Сложив их 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

$$[(\bar{S}_1' - \bar{S}_1'')N_1'' + (\bar{S}_2' - \bar{S}_2'')N_2'']dT + [(\bar{V}_1'' - \bar{V}_1')N_1'' + (\bar{V}_2'' - \bar{V}_2')N_2'']dP + (N_2'' - N_1')(\partial^2 G' / \partial N_1'^2) dN_2'' = 0 \quad (X, 5)$$

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  $\partial^2 Q' / \partial N_2^2 = 0$ , 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  $N_1'' = N_1'$  и  $N_2'' = N_2'$ .

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.

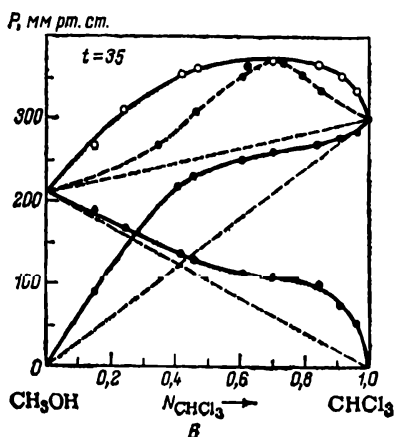
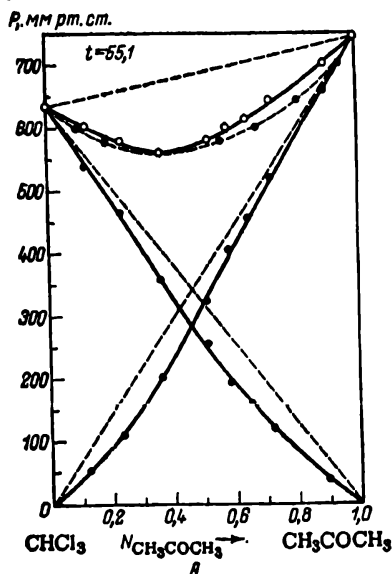


Рис. 100. Зависимость парциальных и общего давлений пара от состава (неидеальный раствор):

А — отрицательные отклонения от закона Рауля с минимумом давления пара; Б — положительные отклонения от закона Рауля с максимумом давления пара.

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 смеси. В точках экстремума по уравнению (V, 47)  $f = 2 - 1 - 2 + 2 = 1$ , а при  $P = \text{const}$  (или  $T = \text{const}$ )  $f_{\text{усл}} = 0$  (см. с. 295).

Азеотропные смеси являются смесями с предельным отклонением от идеальности, еще обладающими полной взаимной

\* От греч. —  $\xi\beta\alpha\iota\nu$  — кипеть,  $\tau\rho\omicron\lambda\eta$  — перемена, изменение.

растворимостью; небольшое дополнительное отклонение от идеальности приводит к появлению области взаимной нерастворимости (см. § 3).

На рис. 101 схематически изображены диаграммы всех рассмотренных типов растворов в координатах давление — состав, температура — состав и состав жидкости — состав пара. Он в графической форме обобщает изложенный материал. Следует обратить внимание на то, что вторые и третьи диаграммы для первых трех типов растворов одинаковы.

В случае неидеальных растворов по-прежнему соблюдается первый закон Д. П. Коновалова, хотя при наличии азеотропов прибавление более летучего компонента не для всех составов увеличивает давление пара над раствором.

Появление экстремума возможно не только в системах, компоненты которых значительно отличаются по свойствам, но и в системах с веществами, имеющими почти одинаковое давление пара (точки 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 сторону 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

$$1/N_2^{\text{ж}} = \sqrt{(\ln P_2^0 - \ln P_2) / (\ln P_1^0 - \ln P_2)} - 1 \quad (\text{X}, 6)$$

которое, как правило, дает тем лучшее совпадение с опытом, чем симметричнее отклонение от линейности зависимости  $P = \varphi(N_2^{\text{ж}})$  и чем менее плоский экстремум.

Обобщив уравнения (VIII, 21), А. В. Сторонкин вывел совокупность законов, известных под названием *законов М. С. Вревского*.

Первый закон Вревского гласит: *при повышении температуры раствора заданного состава его пар обогащается тем компонентом, для которого больше дифференциальная теплота парообразования\*\**. Второй закон Вревского определяет влияние изменения температуры и давления на состав систем, имеющих экстремум давления и температуры: *если давление (температура) системы рас-*

\* 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 горизонтальной.

\*\* За отсутствием соответствующих данных обычно пользуются не парциальными мольными теплотами парообразования, а теплотами парообразования чистых компонентов. Обусловленные этим ошибки тем меньше, чем сильнее отличаются теплоты парообразования компонентов и чем менее теплоты их смешения.

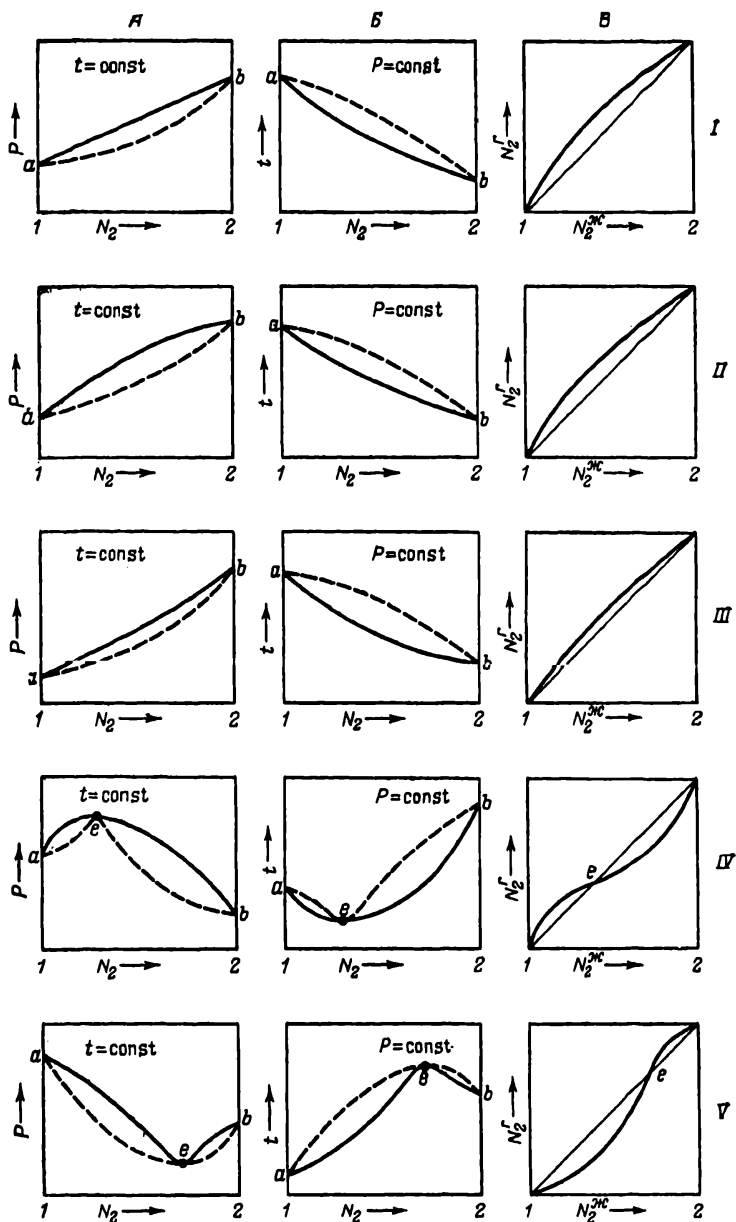


Рис. 101. Схематическое изображение разных типов диаграмм равновесия жидкость — газ.

твор — пар имеет максимум, то при повышении температуры в азеотропной смеси возрастает концентрация того компонента, для которого больше дифференциальная теплота парообразования; если же давление (температура) системы раствор — пар имеет минимум, то при повышении температуры в азеотропной смеси возрастает концентрация того компонента, для которого дифференциальная теплота парообразования меньше. Этот закон справедлив для состояний двойных систем, далеких от критических. Третий закон Вревского устанавливает связь между смещениями состава системы, имеющей экстремум давления и температуры, и свойством фазы, устойчивой выше температуры сосуществования, при изменении  $P$  и  $T$ : при изменении температуры (давления) раствора, у которого кривая давления насыщенного пара имеет максимум, состав пара раствора и состав азеотропной смеси изменяются в одном и том же направлении; при наличии минимума на кривой давления насыщенного пара эти составы изменяются в противоположных направлениях.

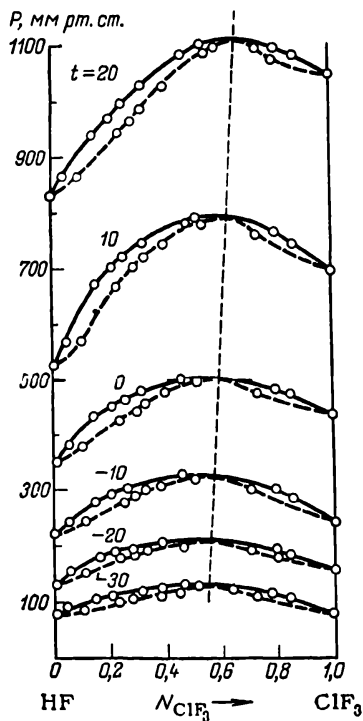


Рис. 102. Влияние температуры на состав азеотропной смеси.

Из изложенного следует, что если законы Коновалова описывают изменения состояния систем в условиях  $P = \text{const}$  или  $T = \text{const}$ , устанавливая связь между изменениями  $P$  или  $T$  сосуществования фаз и изменениями состава одной из фаз при указанных условиях, то законы Вревского описывают изменения состояния систем, когда на изменения их составов наложены ограничения либо в виде условия постоянства состава одной из сосуществующих фаз, либо в виде условия равенства составов обеих сосуществующих фаз. Таким образом, последние устанавливают связь между изменением  $P$  или  $T$  и изменениями состава при указанных ограничениях для последнего.

Рис. 102 иллюстрирует второй закон Вревского. Изображенные на нем экспериментальные данные отвечают следующим величинам: при  $T_{\text{и. т. к}}$   $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{HF}} = 1,79$ , а  $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{CCl}_4} = 6,58$  ккал/моль, т. е.  $(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{CCl}_4} > (\Delta H_{\text{пар}})_{\text{HF}}$ .

О степени влияния давления или температуры на состав азеотропной смеси можно судить по форме экстремума. Чем более он

острый, 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; в этом случае стремление к расщеплению становится значительным.

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  $C_2H_5OH$  и другие, имеющие большое промышленное значение.

### Давление пара

Для расчета давления пара над неидеальным раствором следует обратиться к уравнению (VIII, 17). Записав его для  $X = G$  и приняв во внимание, что при малых давлениях  $f_i = P_i$ , после сокращения на  $RT$  получим для бинарного раствора

$$N_1^{\ast} d \ln P_1 + N_2^{\ast} d \ln P_2 = 0 \quad \text{или} \quad \left( \frac{\partial \ln P_2}{\partial \ln P_1} \right)_T = - \frac{N_1^{\ast}}{N_2^{\ast}} = - \frac{\partial \ln N_2^{\ast}}{\partial \ln N_1^{\ast}} \quad (X, 7)$$

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 (X, 7) могут привести к неправильным выводам либо вследствие неточности отдельных данных (например, отсутствия соответствия между  $P_1$  и  $P_2$ ), либо вследствие отклонения системы от закона Дальтона (например, при ассоциации в парах); это отклонение легко учитывается путем замены парциальных давлений компонентов их фугитивностями.

При  $N_1^{\ast} \rightarrow 1$  давление пара компонентов определяется по уравнениям  $P_1 = P_1^{\circ} N_1^{\ast}$  (VIII, 45) и  $P_2 = K_2 N_2^{\ast}$  (VIII, 51); при  $N_2^{\ast} \rightarrow 1$  по уравнениям  $P_2 = P_2^{\circ} N_2^{\ast}$  (VIII, 45) и  $P_1 = K_1 N_1^{\ast}$  (VIII, 51).

Для расчетов во всем интервале концентраций обычно пользуются следующими эмпирически найденным решением уравнения (X, 7)

$$P_1 = P_1^{\circ} N_1^{\ast} \exp \left[ \frac{\alpha_2}{2} (1 - N_1^{\ast})^2 + \frac{\alpha_3}{3} (1 - N_1^{\ast})^3 \right] \quad (X, 8)$$

и

$$P_2 = P_2^{\circ} N_2^{\ast} \exp \left[ \frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2} (1 - N_2^{\ast})^2 - \frac{\alpha_3}{3} (1 - N_2^{\ast})^3 \right]$$

которое можно считать достаточно точным.

Если известны значения  $P_1^{\circ}$  и  $P_2^{\circ}$ , то постоянные  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  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

$$\alpha_2/2 + \alpha_3/3 = \ln [(\partial P/\partial N_1^*)_{N_1=0} + P_2^\circ] - \ln P_1^\circ \quad (X, 9)$$

и

$$\alpha_2/2 + \alpha_3/6 = \ln [P_1^\circ - (\partial P/\partial N_1^*)_{N_1=1}] - \ln P_2^\circ$$

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; для первого необходимо определение давления насыщенного пара, которое сложно по аппаратурному оформлению и по выполнению анализа паровой фазы, а для второго требуется графическое дифференцирование, которое не всегда достаточно надежно в точке обрыва кривой.

Н. Д. Литвинов предложил следующий способ. Расчет производится на основании двух значений  $P$  (при  $N_1^* = 0,95$  и  $N_1^* = 0,05$ ), причем если смеси не очень сильно отклоняются от идеальных растворов, то константы (X, 8) можно приближенно найти по уравнениям

$$\frac{\alpha_3}{3} = - \frac{4,606}{4(N_1^*)^3 - 3(N_2^*)^2} \lg \frac{(P_{N_1^*} - N_1^* P_1^\circ) P_1^\circ}{(P_{N_1^*} - N_1^* P_2^\circ) P_2^\circ} \quad (X, 10)$$

и

$$\frac{\alpha_2}{2} = \frac{2,303}{(N_1^*)^2} \lg \frac{P_{N_1^*} - N_1^* P_2^\circ}{N_1^* P_1^\circ} N_1 \frac{\alpha_3}{3}$$

в которых рекомендуется принять  $N_1^* = 0,95$  и  $N_1^* = 0,05$  (для более точных результатов соответственно 0,99 и 0,01). Если же смесь значительно отличается от идеальной, то для расчета служит уравнение

$$P = \frac{0,9P_1^\circ - 0,9P_2^\circ - P_{N_1^*=0,95} - P_{N_1^*=0,05}}{0,04275} (N_1^*)^3 + \frac{1,8P_2^\circ - 0,9P_1^\circ + 1,05P_{N_1^*=0,05} - 1,95P_{N_1^*=0,95}}{0,04275} (N_1^*)^2 + \frac{0,04275P_1^\circ - 0,04275P_2^\circ - 0,05P_{N_1^*=0,95} + 0,95P_{N_1^*=0,05}}{0,04275} N_1^* + P_2^\circ \quad (X, 11)$$

из которого определяют производные  $(\partial P/\partial N_1^*)_{N_1^*=0}$  и  $(\partial P/\partial N_1^*)_{N_1^*=1}$ , а затем по уравнению (X, 9) вычисляют константы  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$ .

\* Если на кривой давления пара имеется экстремум, лежащий за пределами  $N_1^* = 0,05-0,95$ , то приводимые ниже уравнения (X, 10) и (X, 11) должны быть заменены другими.

Определив  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$ , 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

$$N_1^r / N_2^r = \alpha (N_1^ж / N_2^ж) \quad (X, 12)$$

где  $\alpha$  — эмпирическая константа.

Для идеальных растворов  $\alpha$  в соответствии с уравнением (X, 3) равно 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  $\alpha \approx \varphi(P)$ .

### 3. Разделение компонентов раствора

#### Однократное испарение

Процесс однократного испарения (однократной конденсации) осуществляется при постоянном общем составе. Если жидкую смесь (точка  $l$  на рис. 97, с. 284) подвергнуть изобарному нагреванию, то при достижении температуры кипения (точка  $x_1$ ) и последующем подводе  $\delta Q$  теплоты появится первый пузырек пара (состава  $y_1$ ), более богатый легколетучим компонентом, чем первоначально взятая жидкость. В результате жидкость обогатится высококипящим компонентом, что вызовет увеличение его содержания в последующих порциях пара и повышение температуры кипения (исходная точка переместится вверх по кривой кипения). Так как процесс происходит без отвода пара, то отношение количества пара к количеству жидкости непрерывно увеличивается. Если бы подвод тепла продолжался до полного испарения жидкости, то пар, образовавшийся из последней капельки жидкости, имел бы состав (точка  $y_2$ ), совпадающий с составом первоначально взятой жидкости, а микроскопический остаток жидкости, переходящий в паровую фазу, имел бы состав  $x_2$ . [Процесс однократной конденсации схематически показан также на рис. 97 ( $v' - l'$ ).] Плечи рычагов, соответствующие жидким фазам, изображены сплошными линиями, а отвечающие паровым фазам — пунктирными. Из схем видно, каким образом изменяются с изменением температуры состав фаз и соотношение между ними (правило рычага). Разделение компонентов раствора путем *однократного испарения* или *перегонки в равновесии* отличается простотой и особенно удобно в тех случаях, когда температуры кипения чистых веществ резко различны или же когда требуется лишь обогащение смеси одним из компонентов. На практике обычно ограничиваются испарением части жидкости;

так, если по достижении температуры  $t$  (рис. 97) 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, при которой образующийся пар отводится и конденсируется.

Соотношение между весом и составом дистиллята и остатка при однократном и при постепенном испарении будет различным.

### Ректификация

Дифференциальная перегонка и тем более однократное испарение не могут дать полного разделения смеси. Правда, в первом случае можно получить почти чистый компонент, однако количество его будет ничтожно м. Тонкое разделение осуществляется

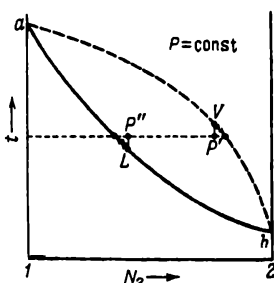
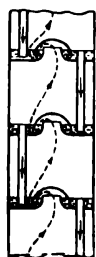


Рис. 103. Схема ректификационной колонны и диаграмма, отражающая принцип ее действия.

путем *ректификации*, представляющей сочетание последовательных испарений и конденсаций (рис. 103). Этот процесс проводится в ректификационных колоннах, схема действия которых показана на том же чертеже. Принцип процесса ректификации сводится к следующему. Если жидкость состава  $L$  и пар состава  $V$ , поступающие на данную тарелку, не находятся в равновесии, то между ними происходит тепло- и массообмен. Результа-

том этих процессов будет: 1) смещение состава пара и состава жидкости в направлениях, указанных 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 к низу и к верху колонны (точки  $a$  и  $b$ ) различие в свойствах фаз 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 (азеотропная) смесь. Прекращение процесса ректификации (или простой перегонки) в точках экстремума объясняется совпадением состава жидкости с составом пара, 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. 101, IV и V как бы состоящим из двух диаграмм, подобных рис. 101, I—III: «компонент 1 — азеотропная смесь» и «азеотропная смесь — компонент 2».

Для разделения азеотропных смесей кроме изменения давления и температуры применяют введение третьего вещества. Здесь существенное значение приобретает химическая природа компонентов, так как добавление третьего вещества приводит к различному изменению давления пара компонентов смеси.

Высокая теоретическая эффективность процесса ректификации (полное разделение, большие выходы, благоприятный тепловой баланс) на практике ниже из-за многочисленных необратимых явлений. 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  $k$ , п. д. ректификационных колонн могут быть верными лишь приблизительно.

## § 2. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ГАЗ ДЛЯ ПОЛНОСТЬЮ СМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

При высоком давлении компоненты раствора не следуют уравнению (VIII, 45); в то же время паровую фазу нельзя рассматривать как смесь идеальных газов, т. е. нельзя пользоваться уравнением (VI, 14). Поэтому расчет равновесия по уравнению (X, 2) приводит к большим ошибкам.

Вместо (X, 2) пользуются уравнением

$$f_i = (f_i^*)_P^{\circ} N_i^{*K} = (f_i^r)_P^{\circ} N_i^r \quad \text{или} \quad \frac{N_i^r}{N_i^{*K}} = \frac{(f_i^*)_P^{\circ}}{(f_i^r)_P^{\circ}} = K_i = \varphi(P, T) \quad (X, 13)$$

откуда

$$N_1^* = (1 - K_2)/(K_1 - K_2) \quad \text{и} \quad N_2^* = (1 - K_1)/(K_2 - K_1) \quad (\text{X}, 14)$$

В (X, 13) фугитивности чистого компонента в жидкой и газовой фазах взяты при температуре и давлении раствора (рис. 104). При не очень большом давлении фугитивность чистого жидкого компонента под общим давлением можно заменить его фугитивностью при давлении насыщенного пара (при данной температуре). При значительной разности между  $P$  и  $P_i^0$  необходим пересчет по уравнению (VIII, 41):

$$\ln \frac{(f_i^0)_P}{(f_i^0)_{P_i^0}} = \frac{1}{RT} \int_{P_i^0}^P V_i^0 dP$$

Естественно, что уравнение (X, 13), так же как и (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, причем для

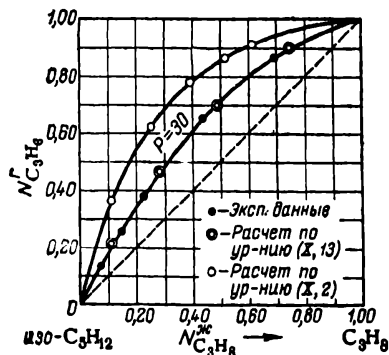


Рис. 104. Равновесные составы жидкости и пара при высоких давлениях в системе пропан — изопентан. Проверка уравнений (X, 2) и (X, 13). (См. пример 4.)

любого компонента  $K = 1$  в критической точке смеси (см. ниже) и при давлении пара чистого компонента (при данной температуре).

Расчет равновесия жидкость — газ 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. 105 (вкл. в конце книги) объединяет данные для ряда углеводородов.

Для определения состава одной из фаз (например, пара) по известному составу другой фазы вычисляют  $\pi$  и  $\tau$  и определяют фугитивность чистых веществ в жидком состоянии при давлении, равном давлению насыщенного пара при температуре системы. Если давление в системе значительно отличается от последнего, то расчет уточняют по уравнению (VIII, 41). Затем вычисляют фугитивности чистых компонентов в газовой 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 газовой фазе должна равняться единице. Если же  $\sum N_i^r \neq 1$ , 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 фугитивность можно найти лишь с помощью экспериментальных данных о распределении компонентов в жидкой и газовой фазах. Подобный график изображен на

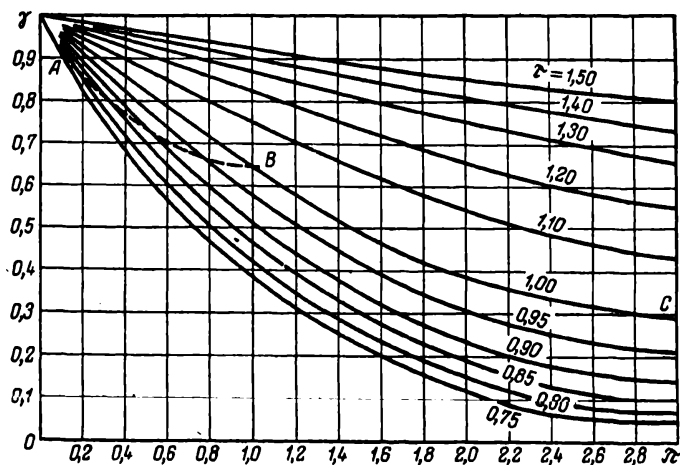


Рис. 106. Зависимость коэффициентов активности газобразных углеводородов от приведенных температуры и давления.

рис. 106. Линии  $\tau = \text{const}$  в указанной области отделены от зоны устойчивости газообразной фазы кривой ABC. Ниже нее график построен по экспериментальным значениям констант распределения, причем отношение  $(f_i^g)_{P, T}^* / (f_i^g)_{P, T}^r$  заменено отношением  $(f_i^g)_{P_i^0}^* / (f_i^g)_{\text{усл}}^r$ , где  $(f_i^g)_{\text{усл}}^r$  подбирается таким образом, чтобы при замене фугитивности жидкости под общим давлением ее фугитивностью при давлении насыщенного пара соотношение  $(X, 13)$  не изменилось. Следовательно, рис. 106 особенно удобен, когда нужно определить фугитивность жидкости при столь значительных давлениях, при которых уже надо учитывать изменение  $(f_i^g)^*$  с изменением давления, так как необходимость пользоваться уравнением (VIII, 41) отпадает.

На рис. 107 представлен график для непосредственного определения фугитивности жидких углеводородов при условии равновесия их с паром. Этот график еще более упрощает вычисления,

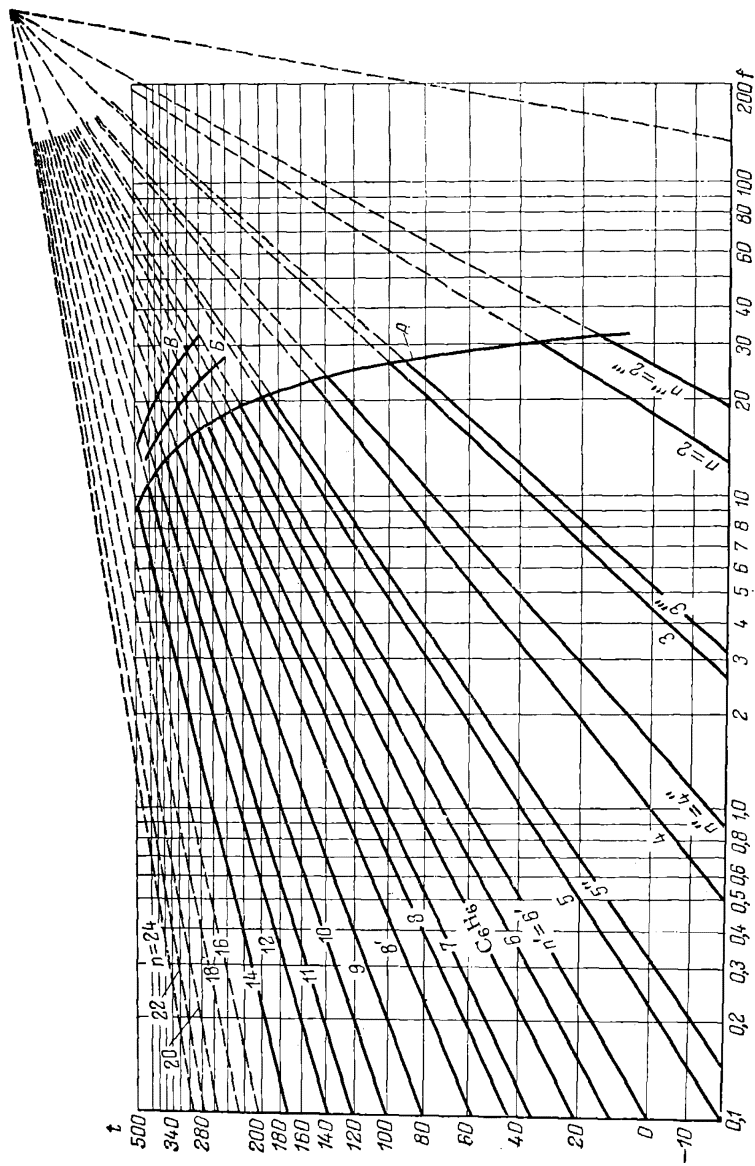


Рис. 107. Фугитивности жидких углеводородов:

$n$  — парафины;  $n'$  — дизопарафины;  $n''$  — изопарафины;  $n'''$  — олефины.  
 Цифры на прямых — число атомов углерода в молекуле.

Кривые А, Б и В объединяют критические точки — соответственно алканов, нафthenов и ароматических соединений.

поскольку отпадает необходимость в определении значения давления пара и его экстраполяции выше критической температуры (если  $T > T_{кр}$ ).

**Пример 1.** Найти коэффициент распределения пропана при  $t = 75$  и общем давлении  $P = 10$ .

**Решение.** С помощью данных, приведенных в табл. 10 (с. 202), вычисляем  $\gamma = 0,94$  и  $\pi = 0,24$ . Далее по рис. 40 (с. 169) находим  $\gamma = 0,9$ , откуда фугитивность чистого газообразного пропана при  $t = 75$  и  $P = 10$  равна  $(f_{C_3H_8}^g)^* = 9$ . Давление насыщенного пара пропана при  $t = 75$   $P_{C_3H_8}^o = 29$  (см. рис. 56), что отвечает  $\pi = 0,67$  ( $\tau = 0,94$ ). Из рис. 40  $\gamma = 0,71$ , что соответствует фугитивности чистого пара и тем самым равновесного с ним жидкого пропана  $(f_{C_3H_8}^l)^* = 28 \cdot 0,71 = 19,9$  (при  $P_{C_3H_8}^o$ ). Считая  $V^* = \text{const}$  производим пересчет последней величины на фугитивность  $C_3H_8(\text{ж})$  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  $V_{C_3H_8}^* = 112,5$  ( $\rho = 0,391$  г/см<sup>3</sup>) определен по рис. 61 (см. с. 201). Расчет дает  $f_{P_{\text{общ}}} = 18,6$ . Несмотря на почти трехкратную разницу между давлением пара пропана и общим давлением над раствором,  $(f_{C_3H_8}^o)^*$  при  $P_{C_3H_8}^o$  отличается от  $(f_{C_3H_8}^l)^*$  всего на 7%.

В соответствии с уравнением (X, 13) получаем  $K = 18,6/9 \approx 2,1$ . Этот результат означает, что для любого идеального раствора концентрация пропана в газовой фазе будет в 2,1 раза больше, чем в жидкости. Для раствора  $C_3H_8$  —  $\text{изо-C}_5\text{H}_{12}$  опыт дает  $K \approx 2,3$  (см. рис. 105 и 113).

**Пример 2.** На основании данных, приведенных на рис. 106, вычислить фугитивность пропана при  $t = 30$  и  $P = 20$ .

**Решение.** По значениям  $\tau = 0,82$  и  $\pi = 0,48$  находим из рис. 106, что  $\gamma = 0,68$  и  $f = 13,6$ .

Давление пара пропана по рис. 56 при  $t = 30$  равно 11 атм, т. е.  $\pi = 0,26$ , а по рис. 40  $\gamma = 0,84$  и  $(f_{C_3H_8}^g)^* = 0,85 \cdot 11 = 9,3$  (при  $P_{C_3H_8}^o$ ). Следовательно,  $0,68 = 9,3/f$ , т. е.  $f = 13,7$ .

**Пример 3.** С помощью данных, приведенных на рис. 106 и 107, вычислить константы распределения пропана и изопентана и состав равновесных фаз при  $P = 30$  и  $t = 125$ .

**Решение.** По значениям критических параметров (см. табл. 10, с. 202) вычисляем  $\pi_{C_3H_8} = 0,71$ ;  $\tau_{C_3H_8} = 1,08$ ;  $\pi_{\text{изо-C}_5\text{H}_{12}} = 0,91$  и  $\tau_{\text{изо-C}_5\text{H}_{12}} = 0,86$ . По рис. 106  $(f^g/P)_{C_3H_8} = 0,81$  и  $f_{C_3H_8}^g = 24,3$ ;  $(f^g/P)_{\text{изо-C}_5\text{H}_{12}} = 0,51$  и  $f_{\text{изо-C}_5\text{H}_{12}}^g = 15,3$ . По рис. 107  $f_{C_3H_8}^l = 36,5$  и  $f_{\text{изо-C}_5\text{H}_{12}}^l = 9,2$ ; таким образом

$$K_{C_3H_8} = \frac{36,5}{24,3} = 1,5 \quad \text{и} \quad K_{\text{изо-C}_5\text{H}_{12}} = \frac{9,3}{15,3} = 0,6$$

По уравнению (X, 14) вычисляем

$$N_{C_3H_8}^* = \frac{1 - 0,6}{1,5 - 0,6} = 0,445 \quad \text{и} \quad N_{C_3H_8}^g = 1,5 \cdot 0,445 = 0,667$$

Следовательно, жидкость состоит из 44,5%  $C_3H_8$  и 55,5%  $\text{изо-C}_5\text{H}_{12}$ , а пар — из 66,7%  $C_3H_8$  и 33,3%  $\text{изо-C}_5\text{H}_{12}$ . Результаты расчета находятся в хорошем согласии с опытными данными, приведенными на рис. 104, 108, 112 и 113.

**Пример 4.** На основании приведенных на рис. 108 данных для  $P = 30$ :  
1) построить диаграмму  $N_{C_3H_8}^g = \varphi(N_{C_3H_8}^l)$  и 2) произвести расчет фазового

равновесия по (X, 13) и (X, 2) при  $t = 100, 120, 140$  и  $160$ ; результаты расчета сравнить с экспериментальными данными.

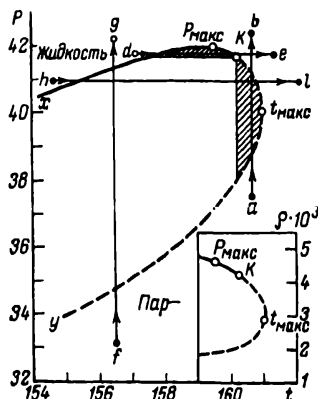
**Решение.** После построения графика  $N_{C_3H_8}^r = \varphi(N_{C_3H_8}^ж)$  (см. рис. 104, с. 296) последовательно вычисляем константы распределения и по уравнению (X, 13) — состав (см. пример 1). Затем находим  $P_{C_3H_8}^o$  (экстраполяцией) и  $P_{изо-C_5H_{12}}^o$  и производим расчет по уравнению (X, 2). Результаты расчета сведены в таблицу:

t	Эксперимент		$K_{C_3H_8}$	$K_{изо-C_5H_{12}}$	По (X, 13)		$P_{C_3H_8}^o$	$P_{изо-C_5H_{12}}^o$	По (X, 2)	
	$N_{C_3H_8}^ж$	$N_{C_3H_8}^r$			$N_{C_3H_8}^ж$	$N_{C_3H_8}^r$			$N_{C_3H_8}^ж$	$N_{C_3H_8}^r$
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. 104) 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 неудовлетворительным результатам.

**Пример 5.** Смесь, состоящую из 47%  $C_3H_8$ , 8%  $изо-C_4H_{10}$ , 32%  $n-C_4H_{10}$ , 4%  $изо-C_5H_{12}$  и 9%  $n-C_5H_{12}$ , сжижают. Вычислить состав жидкой фазы и необходимое для конденсации давление, если  $t = 93$

**Решение.** Задавая общим давлением, по номограмме (см. рис. 105) вычисляем  $K_i$ , а затем по уравнению (X, 13) — состав жидкой



**Рис. 108.** Фрагмент фазовой диаграммы давление — температура при постоянном составе в критической области.

Система пропан — изопентан ( $N_{C_3H_8} = 0,393$ ).

фазы. Расчет повторяем до тех пор, пока принятое значение  $P_{общ}$  не будет удовлетворять условию  $\sum N_i^ж = 1$ . Результаты расчета сведены в таблицу. Они указывают на то, что конденсация начнется при давлении, несколько большем 17 атм.

Компоненты	$N_i^r$	$P_{общ} = 15$		$P_{общ} = 17,5$		$P_{общ} = 17$	
		$K_i$	$N_i^ж$	$K_i$	$N_i^ж$	$K_i$	$N_i^ж$
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

## 1. Критические явления

Для чистых веществ в критической точке равновесие существует при  $P_{\text{макс}}$  и  $t_{\text{макс}}$  и свойства фаз при этом тождественны (см. с. 198). Для бинарных систем, как видно из рис. 108, это не наблюдается (сравните также рис. 61 на с. 201 с чертежом в правом нижнем углу рис. 108). 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 ростом температуры (участок  $P_{\text{макс}}-K$ ). В критической области первый закон Д. П. Коновалова и законы М. С. Вревского неприменимы.

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*. Возможно и *обратное (ретроградное) испарение*: при изобарном нагревании жидкость 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.

Сказанное можно проиллюстрировать графически. Кривая  $xKu$  на рис. 108, отвечающая смеси из 60,7% изопентана и 39,3% пропана, включает в себе область, содержащую две фазы; справа — вниз от ветви  $yK$  — пар, слева — вверх от ветви  $xK$  — жидкость. Кривая конденсации  $yK$  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 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  $Ky$ , либо  $Kx$  (процессы  $ab$  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 (испарение).

Для каждого состава имеется своя ортобарная петля вида  $xKu$ , но ширина ее и положение меняются при переходе от одного состава к другому. Меняется также и положение критической точки: для смесей, богатых одним из компонентов, она 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  $P-T$ , сужается в соответствии с уменьшением различия в составе жидкой и парообразной фаз. 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  $K$ ) сливаются в одну; петля превращается в кривую  $P = \varphi(T)$  для чистого вещества. Рис. 109, построенный на основании данных о фазовых равновесиях в системе  $C_3H_8 - \text{изо-}C_5H_{12}$ , иллюстрирует сказанное.

Критическая кривая  $K_{C_3H_8} - K' - K'' - \dots - K_{\text{изо-}C_5H_{12}}$  (кривая точек складки) объединяет критические точки для смесей всех составов, начиная от пропана (точка  $K_{C_3H_8}$ ) и кончая изопентаном ( $K_{\text{изо-}C_5H_{12}}$ ). Петли отвечают пяти различным составам смесей (приведенная на рис. 108 кривая  $xKu$  является увеличенным изображением верхней части кривой равновесия для  $N_{\text{изо-}C_5H_{12}}^{\text{ж}} = 0,607$ ).

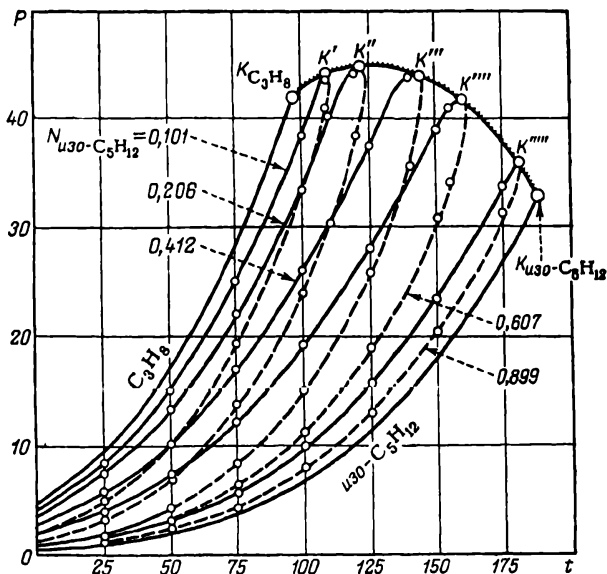


Рис. 109. Равновесие жидкость — пар в системе пропан — изопентан для смесей различного состава.

Построим на основании данных рис. 109 пространственную диаграмму температура — давление — состав. Она (рис. 110) дает общую картину фазового равновесия. На оси абсцисс отложена температура (кипения), на оси ординат давление (пара) и в направлении, перпендикулярном к плоскости  $P - T$ , — мольная доля  $\text{изо-}C_5H_{12}$  ( $N_2$ ). На передней плоскости координатного параллелепипеда (плоскость чистого пропана) изображена кривая  $P_{C_3H_8} = \varphi(t)$ , обрывающаяся в критической точке  $C_3H_8$  (точка  $K_1$ ), а на задней (плоскость  $\text{изо-}C_5H_{12}$ ) — кривая зависимости давления насыщенного пара  $\text{изо-}C_5H_{12}$  от температуры, оканчивающаяся в его критической точке (точка  $K_2$ ). Обе критические точки связаны кривой точек складки, идущей от передней плоскости к задней. Эта кри-



ная объединяет критические точки для бинарных систем всех составов, в том числе и тех, для которых изучалось равновесие в данной системе (см. рис. 109). Им отвечает пять сечений, отмеченных на рис. 110 горизонтальной штриховкой. Проекция кривой  $P_{C_3H_8} = \varphi(t)$  и пяти сечений плоскостями, постоянного состава на плоскость чистого  $изо-C_5H_{12}$  показаны на рис. 109.

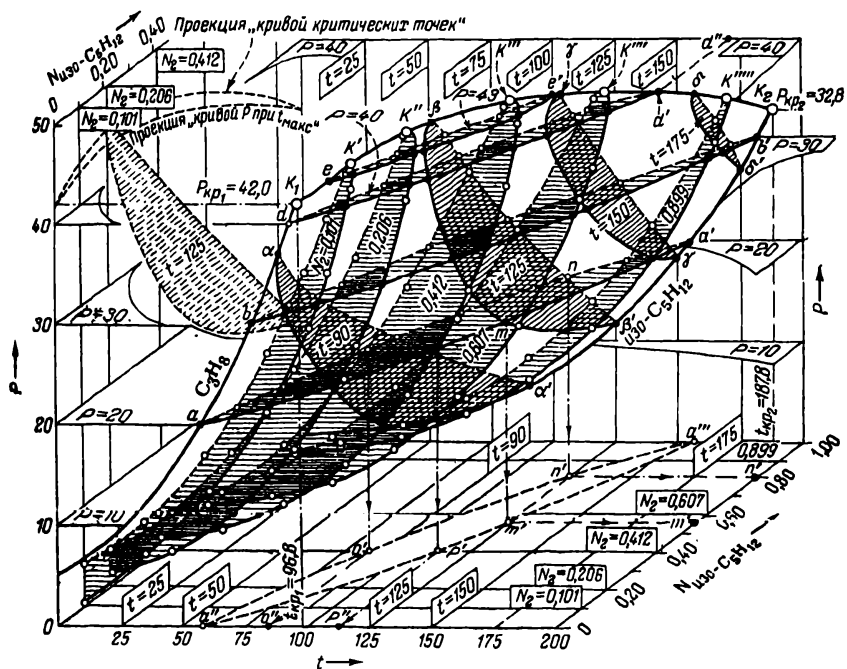


Рис. 110. Пространственная диаграмма равновесия жидкость — пар в системе пропан — изопентан (индекс «1» относится к  $C_3H_8$ ; индекс «2» к  $изо-C_5H_{12}$ ). Указаны разрезы  $N = \text{const}$  (см. рис. 109),  $P = \text{const}$  (см. рис. 111) и  $t = \text{const}$  (см. рис. 112).

На рис. 110 приведены также изобарные разрезы ( $P = 20, 30, 40$  и  $43$ ), причем одна из изобар ( $P = 20$ ; плоскость  $aa'$ ) спроецирована на основание фигуры, т. е. на плоскость температура — состав.

Проекция изобар на горизонтальную плоскость, приведена на рис. 111, на котором показана также проекция кривой точек складки на плоскость  $P = \text{const}$ . При  $P < (P_{кр}^o)_{C_3H_8}$ , сечения дают контуры, подобные контуру  $ama'n'a$  на рис. 111 ( $P = 20$ ); кривые контуров упираются в плоскости чистых  $C_3H_8$  и  $изо-C_5H_{12}$ , ограничивающие параллелепипед рис. 110. При давлениях между  $(P_{кр}^o)_{C_3H_8}$  и  $(P_{кр}^o)_{изо-C_5H_{12}}$  сечения не доходят до поверхности  $изо-C_5H_{12}$  на определенное расстояние (для  $P = 40$ , например, на расстояние  $d'd''$ ; см. рис. 110 и 111). Это расстояние с ростом давления

возрастает. Наконец, при  $P > (P_{кр}^{\circ})_{изо-C_3H_8}$  изобарные плоскости не доходят до обеих ограничивающих плоскостей ( $P = 43$ ).

Изотермические разрезы ( $t = 90, 125, 150$  и  $175$ ; на рис. 110 они отмечены наклонной штриховкой) образуют сечения, перпендикулярные изобарам. Разрез  $t = \text{const}$  при  $t < (t_{кр}^{\circ})_{C_3H_8}$  ( $90^{\circ}\text{C}$ ) дает кривые, упирающиеся в обе плоскости (сечение  $\alpha\alpha'$ ). Сечение  $t = 125$  уже не доходит до плоскости  $N_{C_3H_8} = 1$ , ибо эта температура выше  $(t_{кр}^{\circ})_{C_3H_8}$ . Наконец, при  $t = 175$  интервал составов, отвечающий сосуществованию двух фаз, становится еще менее значи-

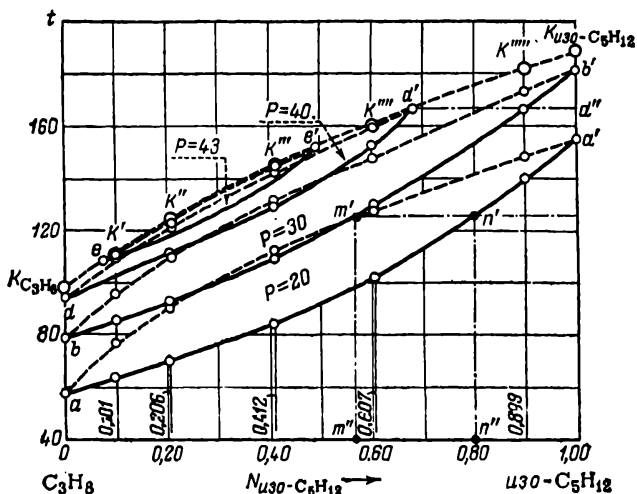


Рис. 111. Равновесие жидкость — пар в системе пропан — изопентан.  
(Изобары температура — состав.)

тельным. Проекция изотерм на плоскость  $P-N$  представлена на рис. 112, на котором показана также проекция кривой точек  $P_{\text{маю}}$  на плоскость  $t = \text{const}$ .

Любая вертикаль, отвечающая заданному составу системы, 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 доля жидкости будет максимальной.

Если бы мы изобразили изотермы для рассматриваемой системы в координатах  $N_{C_3H_8}^L = \varphi(N_{C_3H_8}^V)$ , 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. 110, не доходили бы до угла  $N_{C_3H_8} = 1$ .

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. Она (рис. 110)

включает гетерогенную область, ограниченную двумя криволинейными плоскостями, одна из которых (ближайшая к нам и более округлая) характеризует изменение состава паробразной фазы с изменением температуры и давления, 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  $t_{\text{кр}}$  (см., например, рис. 108), 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

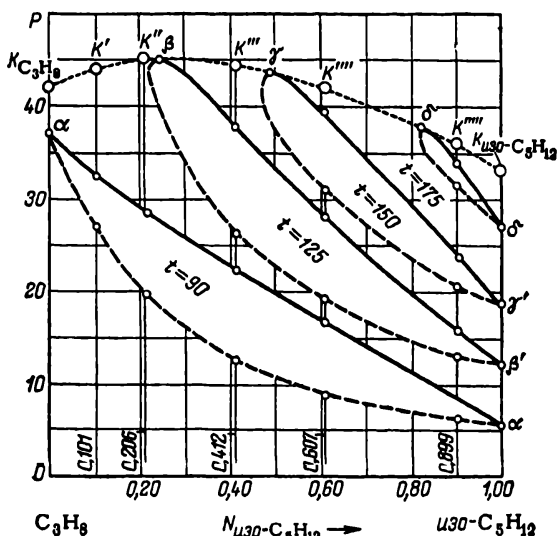


Рис. 112. Равновесие жидкость — пар в системе пропан — изопентан.  
(Изотермы давление — состав).

температуры на ней лишь немногим больше температур на кривой точек максимального давления (не более  $3^{\circ}\text{C}$ ), 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 сужается вверх; ребрами служат кривые  $P = \varphi(t)$  для компонентов смеси.

На рис. 113 показана зависимость константы распределения  $\text{C}_3\text{H}_8$  и  $\text{изо-C}_5\text{H}_{12}$  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 увеличением  $P$  объясняется обратной конденсацией.

Рассмотренный случай не является единственным. Так, если максимальное давление смеси совпадает с критическим давлением одного из компонентов (например, смесь  $\text{N}_2 - \text{O}_2$ ), 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.

Из изложенного следует ряд практически важных выводов, в частности, невозможность разделения при высоких  $P$  и  $T$  смесей любого состава. Для осуществления перегонки необходимо либо понизить  $P(t)$ , либо изменить состав. Когда в системе осуществимо равновесие газ — газ (см. § 3), разделение смеси становится возможным, так как при достижении очень высоких давлений (выше  $P_{кр}$ ) не исключено попадание в область петли, подобной изображенному на рис. 118 (с. 311).

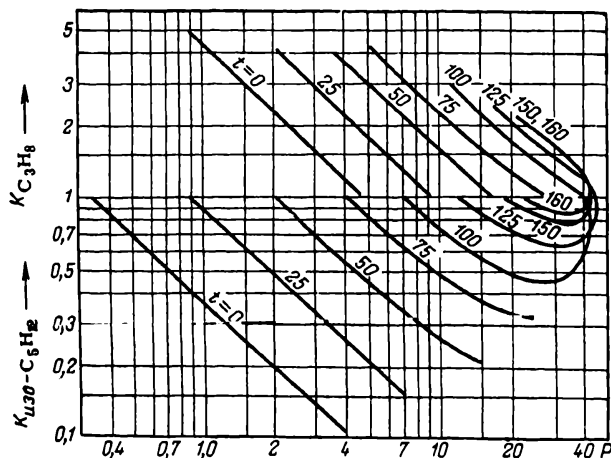


Рис. 118. Зависимость константы распределения от температуры и давления.  
Система пропан — изопентан.

**Пример 6.** С помощью рис. 110 найти коэффициенты распределения пропана и изопентана при  $t = 125$  и  $P = 20$ .

**Решение.** Проецируя линию пересечения изотермической плоскости ( $t = 125$ ) изобарной плоскостью  $P = 20$  (линия  $mn$ ) на плоскость  $t-N$  (см. также рис. 111, линия  $m'n'$ ), получаем  $N_{\text{изо-C}_5\text{H}_{12}}^{\text{ж}} = 0,80$  и  $N_{\text{изо-C}_5\text{H}_{12}}^{\text{г}} = 0,56$ , откуда

$$K_{\text{изо-C}_5\text{H}_{12}} = 0,56/0,8 = 0,7 \text{ и } K_{\text{C}_3\text{H}_8} = 0,44/0,2 = 2,2.$$

### Критические температуры и давления

Критические температуры смеси различных углеводородов могут быть подсчитаны по правилу аддитивности Страуса (1880 г.) — Павлевского (1882 г.):

$$T_{кр} = \frac{g_1(T_{кр})_1 + g_2(T_{кр})_2}{100} \quad (\text{X}, 15)$$

где  $g_1$  и  $g_2$  — весовые проценты компонентов смеси. Определение состава в процентах дает лучшее совпадение с опытом, чем в молярных долях, хотя результаты, как правило, несколько превышают экспериментальные\*.

Для априорного определения  $P_{кр}$  любых веществ еще не найдено удовлетворительного метода.

Очевидно

$$P_{кр} = (P_{кр})_2 + \frac{g_1}{100} [(P_{кр})_1 - (P_2)_{кр}] + P_{\Delta} \quad (X, 16)$$

или

$$P_{кр} = (P_{кр})_2 + \frac{(T_{кр})_2 - T_{кр}}{(T_{кр})_2 - (T_{кр})_1} [(P_{кр})_1 - (P_{кр})_2] + P_{\Delta} \quad (X, 17)$$

где  $P_{\Delta}$  — отклонение в значении критического давления смеси от правила аддитивности; индекс 1 относится к более летучему компоненту (первое из этих уравнений следует из рис. 112, второе — из рис. 109).

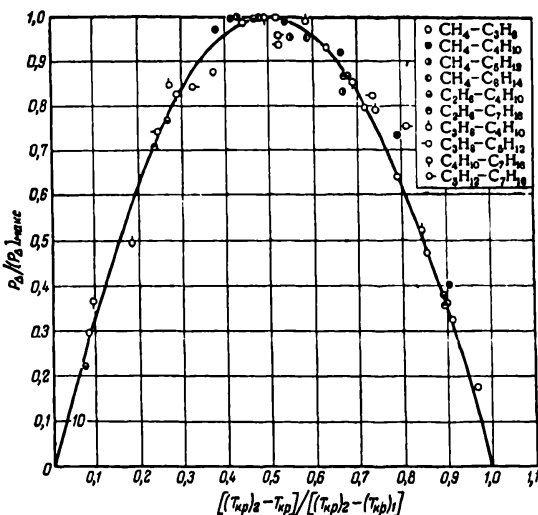


Рис. 114. Критические температуры и давления в бинарных смесях углеводородов.

Проверка экспериментальных данных показывает, что величина  $P_{\Delta}$  достигает максимального значения для состава, близкого к 50% по весу, причем для смесей углеводородов ряда метана получается общая кривая (рис. 114).

### § 3. РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМАХ С ОГРАНИЧЕННО РАСТВОРИМЫМИ ЖИДКОСТЯМИ

#### 1. Равновесие жидкость — газ

Для жидкостей, смешивающихся лишь в определенном соотношении, получают различные типы диаграмм равновесия

\* Критическую температуру смеси двух жидкостей впервые определил О. Э. Страус. С помощью уравнения (X, 15) он рассчитал критическую температуру воды по критическим температурам спирта и смеси спирта с водой.

жидкость — газ. Два из них схематически изображены на рис. 115 и 116.

Рис. 115 относится к системам, в которых давление пара над

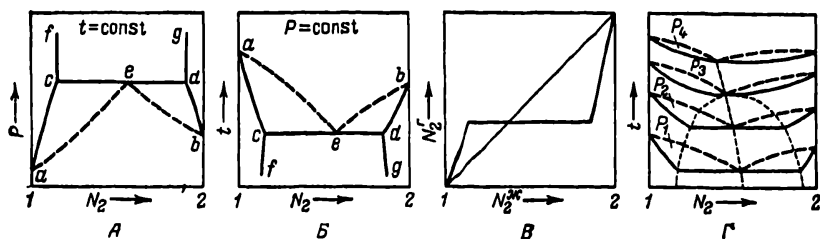


Рис. 115. Схема фазовых равновесий для систем, состоящих из ограниченно растворимых жидкостей (случай I).

любыми смесями больше давления пара чистых жидкостей. Кривые  $ac$  и  $db$  (рис. 115 А) выражают зависимость  $P$  от состава системы над ненасыщенными растворами, а кривые  $ae$  и  $be$  соответствуют составу насыщенного пара над ними. Горизонталь  $cd$ , соединяющая фигуративные точки насыщенных растворов  $c$  и  $d$ , охватывает интервал расслоения; точка  $e$  характеризует состав пара, находящегося в равновесии с сосуществующими насыщенными растворами  $c$  и  $d$ . 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 очень мало.

Та же диаграмма и с теми же обозначениями в координатах  $t - N$  изображена на рис. 115 Б. На рис. 115 В показана взаимосвязь между составом кипящей жидкости и сухого насыщенного пара. Рассматриваемые системы являются как бы логическим продолжением систем с минимумом температуры кипения, что наглядно показано на рис. 115 Г, на котором точечный пунктир охватывает область расслоения (см. с. 309, 310).

На рис. 116 представлена диаграмма для систем, в которых давление пара над смесями лежит между  $P_1^*$  и  $P_2^*$ . Известны системы, для которых на участке  $db$  изотермы кипящей жидкости имеется максимум; в этой точке кривая  $N_2^* = \varphi(N_2^*)$  пересекает диагональ. Примером может служить смесь фенола с водой. Если на рис. 115 Г точка состава пара находится между точками состава растворов, то на рис. 116 В — за его пределами.

Во всех случаях точки  $c$ ,  $d$  и  $e$  лежат на одной горизонтали, так как давления пара (общее и парциальные) над сопряженными растворами (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.

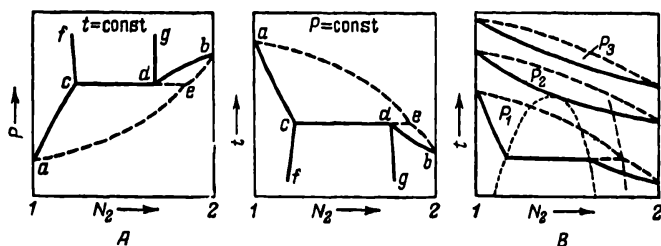


Рис. 116. Схема фазовых равновесий для систем, состоящих из ограниченно растворимых жидкостей (случай II).

В согласии с правилом Коновалова для раствора, богатого первым (I) и вторым (II) компонентами

$$P_1 = K_1 (N_1^*)_{II} = P_1^{\circ} (N_1^*)_I \quad \text{и} \quad P_2 = K_2 (N_2^*)_I = P_2^{\circ} (N_2^*)_{II} \quad (\text{X}, 18)$$

Очевидно также, что

$$P = P_1 + P_2 = P_1^{\circ} (N_1^*)_I + K_2 (N_2^*)_I$$

и

$$P = P_1 + P_2 = P_2^{\circ} (N_2^*)_{II} + K_1 (N_1^*)_{II}$$

Сочетая эти уравнения с законом Дальтона, получим

$$N_1^r = \frac{P - K_2}{P_1^{\circ} - K_2} \quad \text{и} \quad N_2^r = \frac{K_1}{P} \frac{P - P_2^{\circ}}{K_1 - P_2^{\circ}} \quad (\text{X}, 19)$$

Вычислив с помощью (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 A; кривую же сухого насыщенного пара ( $aeb$ ) строят с помощью уравнения (X, 19).

## 2. Равновесие жидкость — жидкость

Взаимная растворимость жидкостей при  $P = \text{const}$  зависит только от температуры ( $f_{\text{усл}} = 2 - 2 + 1 = 1$ ). Рассмотрим случай возрастания растворимости с ростом температуры (рис. 117), что обусловлено положительными значениями дифференциальных теплот 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 ней  $f = 2 - 1 - 2 + 2 = 1$ , 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 ней, отвечает расслоению, область над ней — гомогенным системам.

Изменения состава фаз и соотношения между их количеством показаны на примере смеси состава  $c$ . При ее нагревании содержимое фазы, представляющей раствор второй жидкости в первой, будет уменьшаться и при температуре, отвечающей точке  $t$ , станет равным нулю, т. е. система превратится в гомогенную.

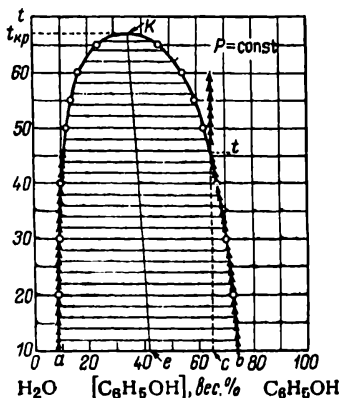


Рис. 117. Диаграмма температура — состав для ограниченно смешивающихся жидкостей с верхней критической точкой.

Согласно правилу В. Ф. Алексеева (1886 г.) при разделении соединительных линий фазовой диаграммы пополам точки деления ложатся на общую прямую, которая заканчивается в критической точке растворения (прямая  $eK$ ). Это правило позволяет дополнить экспериментальные данные о взаимной растворимости жидкостей, а также найти состав в критической точке по известным значениям  $t_{\text{кр}}$ . Правило Алексеева приближенно, наиболее точно оно 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. с. 222).

### 3. Равновесие газ — газ

На возможность гетерогенного равновесия газ — газ указывал еще Ван-дер-Ваальс. Однако экспериментальное подтверждение эти предположения получили сравнительно недавно в работах И. Р. Кричевского, П. Е. Большакова и Д. С. Циклиса [Б87]. Ограниченная взаимная растворимость газов наблюдается при очень высоких давлениях, когда действие межмолекулярных сил становится столь значительным, что уже нельзя говорить об энергетической независимости

\* Взаимную растворимость двух жидкостей и ее зависимость от температуры впервые изучил Д. Н. Абашев (1857 г.); он же предсказал существование критической точки и впоследствии исследовал зависимость теплоты растворения от природы жидкостей В Ф Алексеевым описаны рассмотренные системы, разработана экспериментальная методика их изучения и открыто существование критических точек растворения (1875—1886 г.).



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 изотермами на рис. 118. Из рисунка видно, что при данной температуре существует давление, ниже которого газы смешиваются безгранично (критические точки растворения  $K$ ). При более высоких давлениях наступает расслоение гомогенной 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, содержащую 57 мол. %  $\text{NH}_3$ , то до  $P = 2600$  (точка  $K$ ) она будет гомогенной; при дальнейшем повышении давления наступит расслоение и, например, при  $P = 5000$  смесь будет состоять из двух фаз, содержащих соответственно 18 (точка  $a$ ) и 84,5 (точка  $b$ ) %  $\text{NH}_3$ . Если состав подвергаемой изотермическому 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 меняется мало.

Все эти выводы указывают на аналогию между поведением газовых смесей при высоких давлениях и жидкого раствора с ограниченной взаимной растворимостью при низких температурах, т. е. раствора, обладающего верхней критической точкой. Каждую изотерму рис. 118 можно рассматривать как «опрокинутую» изобару рис. 117. Это сходство не является чисто формальным вследствие очевидной аналогии в действии повышения давления и понижения температуры. Подобие 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. Для решения вопроса, существует ли давление, выше которого наступает расслоение, необходимо выяснить, может ли у смеси при высоких давлениях на кривой фугитивность — мольная доля появиться точка перегиба, имеющая горизонтальную касательную\*\*.

Дифференцируя (VIII, 9) по мольной доле компонента при  $P, T = \text{const}$  и приравнявая производную нулю, получаем

$$RT \left( \frac{\partial \ln f_i}{\partial N_i} \right)_{P, T} = \frac{RT}{N_i} + \int_0^P \left( \frac{\partial \bar{V}_i}{\partial N_i} \right)_{P, T} dP = 0 \quad (\text{X}, 20)$$

\* Косвенным подтверждением этого могут служить большие плотности сильно сжатых газов. Так, при  $t = 65$  и  $P = 15000$  плотность газообразного водорода почти вдвое превышает нормальную плотность жидкого водорода:

\*\* Опуская 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. 60 (с. 199) и уравнения (VII, 10) и (VII, 11)].

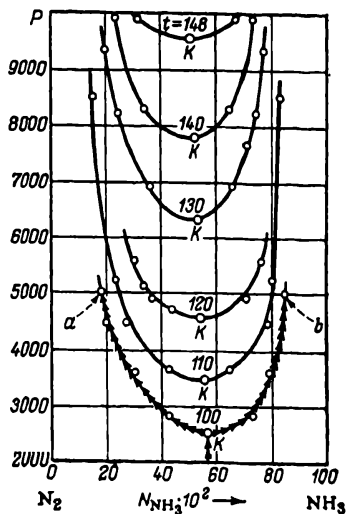


Рис. 118. Ограниченная взаимная растворимость газов.

Изотермы равновесия газ — газ в системе азот — аммиак.

Из этого уравнения следует, что  $(\partial \ln f_i / \partial N_i)_{P, T} = 0$ , лишь когда

$$(\partial \bar{V}_i / \partial N_i)_{P, T} < 0 \quad (X, 21)$$

Уравнение (X, 21) — необходимое и достаточное условие расслоения 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 (X, 20) следует, что расслоение не может наступить ни при  $N_i \rightarrow 0$ , ни при  $N_i \rightarrow 1$ , так как в первом случае  $RT/N_i$  стремится к бесконечности, в то время как производная  $(\partial \bar{V}_i / \partial N_i)_{P, T}$  сохраняет постоянное значение (см. рис. 77А, с. 248); во втором случае, хотя  $RT/N_i$  минимально,  $(\partial \bar{V}_i / \partial N_i)_{P, T}$  тоже стремится к нулю. Поэтому расслоение вероятнее всего в «средних» областях концентраций.

К сожалению, произвести расчет по (X, 20) для определения давления, при котором наступит расслоение, затруднительно из-за отсутствия числовых данных о 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 об. %  $\text{NH}_3$  и имеющая температуру  $130^\circ\text{C}$ , начнет распадаться на две фазы. Принять, что во всем интервале давлений от  $P = 0$  до  $P_{\text{кр}}$  значение  $(\partial \bar{V}_2 / \partial N_2)_{P, T} = -10$ . Проверить правдоподобность этого допущения на основании экспериментальных данных, приведенных на рис. 118.

*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. 118  $P = 6300$ .

#### § 4. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ГАЗ ДЛЯ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ

Рассматриваемая система является одновариантной. При наличии обеих жидкостей состав и давление пара определяются только температурой и не зависят от соотношения между компонентами, причем

$$P = P_1^\circ + P_2^\circ \quad (X, 22)$$

(изотерма  $a'b'$  на рис. 119).

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. 119, и, во-вторых, не должна доходить до осей чистых компонентов (см. рис. 115А). 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

$$N_1^r = P_1^\circ / (P_1^\circ + P_2^\circ) \quad \text{и} \quad N_2^r = P_2^\circ / (P_1^\circ + P_2^\circ) \quad (X, 23)$$

Так, для системы  $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_6$  при  $t = 100$

$$N_{\text{C}_6\text{H}_6}^r = 1350 : (760 + 1350) = 0,64$$

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  $t = 100$  снизить давление, то при достижении  $P = 760 + 1350 = = 2110$  мм рт. ст. начнется кипение.

Если исходная смесь имеет тот же состав, что и образующийся пар (например, точка  $L$ ), то после изобарного испарения всей смеси ( $f_{усл} = 2 - 3 + 1 = 0$ ) давление начнет понижаться ( $f_{усл} = = 2 - 1 + 1 = 2$ ), т. е. пар будет перегреваться. При изотермическом сжатии пара рассмотренные явления будут происходить в обратной последовательности. Если состав исходной смеси отличается от состава пара, процессы испарения (и конденсации) будут протекать иначе: после испарения обоих компонентов (в рассматриваемом примере в отношении 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 ( $f_{усл} = 2 - 2 + 1 = 1$ ). 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  $N_{C_6H_6} = 0,2$  и  $0,4$  избыточным компонентом будет вода, поэтому давление в системе будет равно соответственно  $760:0,8 = = 950$  мм рт. ст. (точка  $l_1$ ) и  $760/0,6 = 1265$  мм рт. ст. (точка  $l_2$ ); при  $N_{C_6H_6} = 0,7$  и  $0,85$  давление в системе будет равно соответственно  $1350:0,7 = 1930$  мм рт. ст. (точка  $l_3$ ) и  $1350:0,85 = = 1590$  мм рт. ст. (точка  $l_4$ ). Следовательно, кривые  $al$  и  $bl$  являются геометрическим местом точек росы, а линия  $a'l'b'$  — линией начала конденсации.

Таким образом, выше  $a'b'$  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.

Следует указать, что если сжатая смесь, содержащая 40%  $C_6H_6$ , окажется под давлением 2110 мм рт. ст., то после испарения из нее всего бензола (вместе с водой в отношении 0,64:0,36)

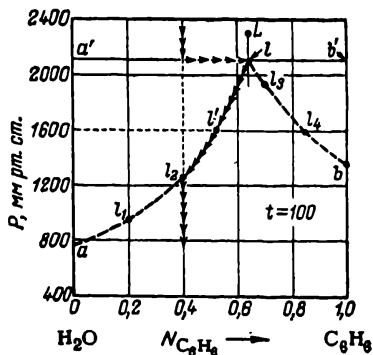


Рис. 119. Диаграмма давление — состав для двух несмешивающихся жидкостей.

начнет испаряться вода. Разбавление паровой фазы водяными парами приведет к изменению ее состава (вдоль кривой  $la$ ). При давлении 1265 мм рт. ст. жидкая фаза исчезнет; поэтому при  $P < 1265$  мм рт. ст. точки системы совпадают с фазовыми точками. Если бы давление было снижено, например, только до  $P = 1600$  мм рт. ст., 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 рт. ст. началась бы конденсация бензола, т. е. паровая фаза обогащалась бы  $H_2O$  (перемещение вдоль кривой  $bl$ ); при достижении точки  $l$  оставшиеся пары конденсируются при неизменном составе жидкости.

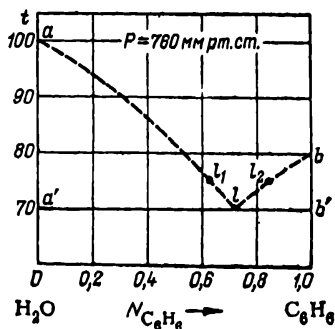


Рис. 120. Диаграмма температура — состав для двух не-смешивающихся жидкостей.

С повышением температуры фигура  $albb'a'$  сдвинется вверх, причем смещение точки  $l$ , характеризующей состав нераздельно кипящей смеси, может быть найдено по первому закону М. С. Вревского (с. 288). 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. 120) нанесем температуры кипения чистых жидкостей  $t_1^o$  и  $t_2^o$  при заданном общем давлении  $P$  (точки  $a$  и  $b$ ); после этого подберем температуру, при которой  $P_1^o + P_2^o = P$ . Температура кипения смеси будет меньше  $t_1^o$  и  $t_2^o$ , так как общее давление больше давления пара над каждой из чистых жидкостей. Так, при  $P = 760$  мм рт. ст.  $t \approx 70$ , т. е. линией кипения является прямая  $a'b'$ . Содержание бензола в паре при  $t = 70$  будет равно  $550 : 760 = 0,725$  (точка  $l$ ). Кривую  $al$  строят следующим путем. Выбирают ряд температур между  $t_1^o$  и  $t_2^o$  и находят  $P_1^o$  и  $P_2^o = P - P_1^o$ ; после этого вычисляют  $N_2^o = P_2^o / P$ . Подобным путем строят и кривую  $bl$  точек росы второго компонента. Так, при  $t = 75$   $P_{H_2O}^o = 289$  мм рт. ст. и  $P_{C_6H_6}^o = 760 - 289 = 471$  мм рт. ст., т. е.  $N_{C_6H_6}^o = 471 : 760 = 0,62$  (точка  $l_1$ ); аналогично  $P_{C_6H_6}^o = 648$  и  $P_{H_2O}^o = 760 - 648 = 112$  мм рт. ст., т. е.  $N_{C_6H_6}^o = 648 : 760 = 0,85$  (точка  $l_2$ ). Полученная диаграмма является как бы перевернутым изображением рис. 119.

Следует обратить внимание на очевидное сходство рассмотренной диаграммы с диаграммой плавкости бинарных неизоморфных систем (см. рис. 81, с. 256).

## РАВНОВЕСИЕ В ТРЕХ- И ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

## § 1. ИЗОБРАЖЕНИЕ СОСТАВА

## 1. Трехкомпонентные системы

## Треугольник состава

Состав изображается с помощью точек, расположенных на плоскости равностороннего треугольника; его вершины отвечают индивидуальным веществам, точки, находящиеся на сторонах, — соответствующим двухкомпонентным системам, а точки внутри треугольника — тройным смесям (рис. 121). Так как состав обычно выражается в долях или процентах (весовых или мольных), то стороны треугольника делятся на 100 (или на 10) частей и через точки деления проводятся прямые, 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 из 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  $P$ , выразится соответственно отрезками  $Pa$ ,  $Pb$  и  $Pc$ , по второму методу — отрезками  $Pa_1 = Pa_2 = Bc_2$ ,  $Pb_1 = Pb_2 = Ac_1$  и  $Pc_1 = Pc_2 = c_1c_2$ . Следовательно, система  $P$  содержит 50% А, 20% В и 30% С.

Оба метода приводят, разумеется, к одинаковому результату, так как стороны и высоты равностороннего треугольника пропорциональны друг другу.

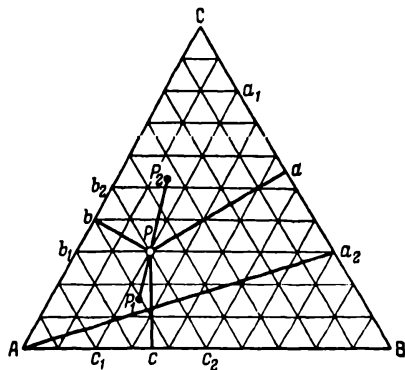


Рис. 121. Изображение состава трехкомпонентных систем (треугольник состава).

Очевидно, что:

1) с уменьшением концентрации данного компонента точка, характеризующая состав смеси, перемещается в сторону, противоположную отвечающей ему вершине (так, сдвиг вдоль  $Aa_1$  по направлению к  $a_2$  означает уменьшение содержания А);

2) прямая, параллельная стороне, противоположной данной вершине, является линией постоянного содержания компонента, которому эта вершина отвечает (например, любая точка на линии  $b_2Pc_2$  отвечает 50% А);

3) прямая, проходящая через вершину треугольника, отвечающую данному компоненту, является линией, соответствующей постоянному соотношению между двумя остальными компонентами\* (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 так, что соотношение между количествами двух составляющих систем определяется правилом рычага; например, если система Р может быть разложена на системы  $P_1$  и  $P_2$  или же получена из них, то точка Р должна лежать на прямой  $P_1P_2$ , причем

$$\frac{\text{количество } P_1}{\text{количество } P_2} = \frac{PP_2}{PP_1}$$

5) 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 В и С будет прямой, проходящей через начало координат.

Этот способ изображения (*метод Шрейнемакерса*) особенно удобен для изображения систем, представляющих разбавленные растворы. Он широко применяется при изучении водных растворов солей с общим ионом (А —  $H_2O$ ; 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, соот-

---

\* Это положение следует из пропорциональности перпендикуляров, опущенных из любой точки прямой на соответственные стороны.

ветствующие чистым В и С, лежат (по горизонтали и вертикали) в бесконечности. Поэтому приводимые ниже пропорции, иллюстрирующие применение правила рычага, относятся только к тем чертежам, на которых изображен треугольник состава.

## 2. Четырехкомпонентные системы

Для выражения состава систем, состоящих из трех одноионных солей (например, одноанионных солей  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{MgCl}_2$ ) и воды, применяют правильный тетраэдр (рис. 122), длина ребра которого принята за 100%, а вершины отвечают чистым веществам ( $A - \text{H}_2\text{O}$ ). Его ребра изображают соответствующие двойные системы, грани — тройные. Плоскости, параллельные граням, соответствуют системам, содержащим постоянный процент того вещества, которое противостоит этой грани. Так, плоскость  $bcd$  отвечает примерно 40% А,  $b'c'd'$  — 30% В. Линии пересечений двух подобных плоскостей отвечают системам с постоянным содержанием двух веществ. Так, линия  $kl$  соответствует 40% А и 30% В. Для отыскания точки, отвечающей системе заданного состава, достаточно по ребру  $AB$  по направлению от А к В отложить содержание В (в %), затем из полученной точки вниз в плоскости  $ABD$  параллельно  $AD$  отложить отрезок, равный содержанию С, а из конца последнего отрезка внутрь тетраэдра по направлению к точке С и параллельно  $BDC$  — отрезок, равный содержанию D (порядок откладывания отрезков может быть любым).

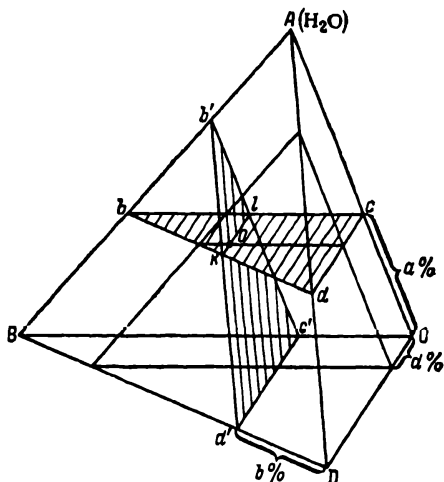


Рис. 122. Изображение состава четырехкомпонентных систем (три одноионные соли и вода).

Если в воде растворены разноионные соли ( $\text{BM} + \text{CN} \rightleftharpoons \text{BN} + \text{CM}$  — взаимные пары), то для выражения состава строят четырехгранную пирамиду, основанием которой является квадрат, а гранями — равносторонние треугольники (рис. 123). 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. В силу взаимодействия [в (V, 48)  $q = 1$ ] состав солевой массы в таких системах может быть выражен

тремя солями. Количества солей выражают в эквивалентах, относя их к постоянному количеству воды (например, к 1000 моль). Для отыскания точки, отвечающей системе заданного состава, поступают так же, как и в случае одноионных солей. На рис. 123 отрезки  $a$ ,  $b$  и  $c$  выражают соответственно число грамм-эквивалентов солей  $CM$ ,  $BM$  и  $BN$  в постоянном количестве воды. Они проведены параллельно соответствующим ребрам пирамиды, причем отрезок  $c$  направлен внутрь ее.

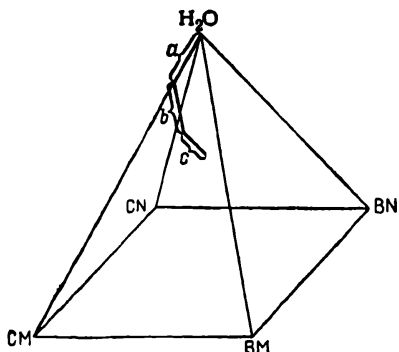


Рис. 123. Изображение состава четырехкомпонентных систем (взаимные пары солей).

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

### 1. Системы из веществ, не образующих соединений

Диаграмма плавкости (*политерма растворимости*) изображается в виде прямой трехгранной призмы, основанием которой служит треугольник состава, а по высоте отложена температура (рис. 124). Точки  $a$ ,  $b$  и  $c$  представляют температуры плавления чистых веществ — соответственно  $A$ ,  $B$  и  $C^*$ . На боковых гранях призмы нанесены кривые  $aE_1b$ ,  $cE_2b$  и  $cE_3a$  кристаллизации двойных систем. Так как прибавление третьего компонента понижает температуру плавления смеси двух других, то, например, введение в эвтектическую смесь  $A + B$  (точка  $E_1$ ) вещества  $C$  вызовет понижение температуры кристаллизации — получится идущая книзу и внутрь призмы кривая  $E_1E$  равновесия «тройной раствор — твердые  $A + B$ ». Аналогично образуются кривые  $E_2E$  и  $E_3E$  (их иначе называют пограничными). 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 (*поверхность ликвидуса*) на поля кристаллизации  $A$ ,  $B$  и  $C$  (соответственно  $aE_1EE_3$ ,  $bE_1EE_2$  и  $cE_2EE_3$ ), над которыми нахо-

\* По-прежнему 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.



дится 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

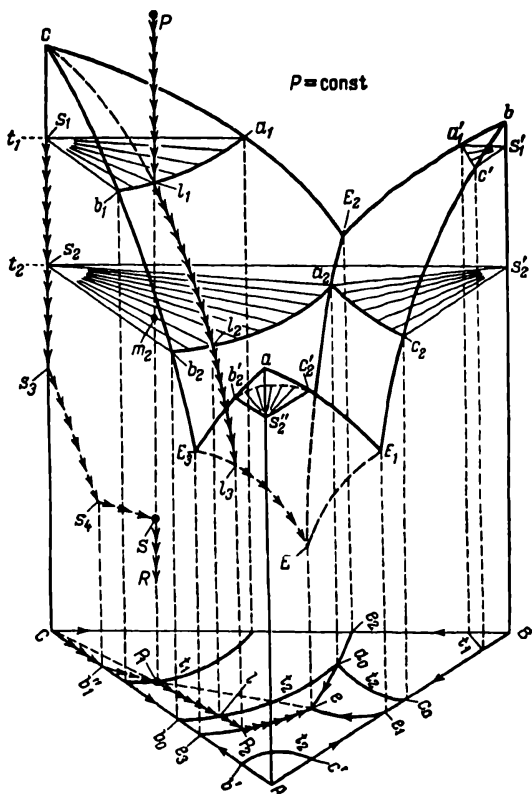


Рис. 124. Политерма растворимости смеси трех веществ, не образующих соединений (схема).

точки  $E$  система при любом соотношении между  $A$ ,  $B$  и  $C$  будет твердой.

Поля кристаллизации спроецированы на основание призмы. Стрелками указан путь охлаждения. Чтобы фиксировать и изменение температуры, на основание проецируют проведенные на различных высотах линии пересечения изотермических плоскостей с полями кристаллизации. Во избежание загромождения чертежа изотермические разрезы нанесены только при двух температурах:

$$t_1 [(t_{пл})_A < t_1 < t_{E_1}] \text{ и } t_2 [(t_{пл})_A > t_2 < t_{E_1}]$$

В сечении  $t_2$  вся область треугольника состоит из пяти полей: поля  $s_2a_2l_2b_2$  равновесия кристаллов С (точка  $s_2$ ) с растворами, насыщенными С (кривая  $b_2l_2a_2$  и ее проекция  $b_0l_0a_0$ ); поля  $a_2s_2c_2$  равновесия кристаллов В (точка  $s_2'$ ) с растворами, насыщенными В (кривая  $a_2c_2$  и ее проекция  $a_0c_0$ ); поля  $b_2c_2s_2'$  равновесия кристаллов А (точка  $s_2''$ ) с растворами, насыщенными А (кривая  $b_2c_2'$  и ее проекция  $b_0c_0'$ ); поля  $s_2s_2'a_2$  равновесия смеси кристаллов С и В (линия  $s_2s_2'$ ) с насыщенными В и С растворами состава  $a_2$  (в проекции  $a_0$ ) и поля насыщенных растворов (между линиями  $b_2c_2'$  и  $b_2a_2c_2$ , а в проекции — в контуре  $b'b_0a_0c_0c'$ ).

Рассмотрим процесс охлаждения какого-либо ненасыщенного раствора, например  $P$ . Система трехвариантна ( $f_{\text{усл}} = 3 - 1 + 1 = 3$ ), в соответствии с чем фигуративная точка лежит в объеме (можно менять температуру и концентрацию двух веществ \*). В условиях, которым отвечает точка  $l_1(P_1)$  \*\*, начнется кристаллизация С и система станет двухвариантной. В связи с выпадением С концентрация А и В в жидкой фазе будет увеличиваться, а температура кристаллизации понижаться; следовательно, фигуративная точка начнет перемещаться от  $l_1$  по плоскости  $CE_2EE_3$  вниз. Траектория ее перемещения в соответствии с неизменным отношением А к В в жидкой фазе будет лежать на продолжении прямой  $cl_1(CP_1)$ , т. е. кристаллизация С будет происходить в условиях, которым отвечает путь кристаллизации  $l_1l_2l_3$  ( $P_1lP_2$ ). В процессе кристаллизации изменение состояния твердой фазы будет характеризоваться точками, расположенными на вертикали  $s_1s_2s_3$ . Соотношение между фазами определяется по правилу рычага. Так, при  $t_2$  (точка системы  $m_2$ )

$$\frac{\text{количество закристаллизовавшегося С}}{\text{количество оставшегося раствора } l_2} = \frac{m_2l_2}{m_2s_2} = \frac{P_1l}{CP_1}$$

В условиях, которым отвечает точка  $l_3(P_2)$  \*\*\*, раствор станет насыщенным и в отношении А, т. е. при продолжающейся кристаллизации С начнется осаждение А. В процессе совместной кристаллизации С и А изменение состава кристаллической массы отвечает линии  $s_3s_4(cb_1')$ , а состав жидкой фазы — линии  $l_3E(P_2e)$ . На этой стадии охлаждения система одновариантна: каждой температуре отвечает единственный состав жидкой фазы, в соответствии с чем фигуративная точка и окажется на кривой. Когда составу жидкой фазы будет отвечать точка  $E$ , раствор окажется насыщенным всеми компонентами и оставшаяся жидкая масса отвердеет без изменения состава; система становится безвариантной, т. е. характеризуется единственными значениями температуры и concentra-

\* Концентрация третьего вещества не является независимой переменной.

\*\* Здесь и в дальнейшем в скобках указаны соответствующие обозначения в проекции на основание призмы (или пирамиды).

\*\*\* Очевидно, что  $CS_3 = P_2l_3$ .

ции компонентов. На последней стадии отвердевания фигуративная точка кристаллической массы будет перемещаться из точки  $s_4$ , лежащей на грани призмы, в точку  $S(P_1)$ , расположенную внутри нее\*. В точке  $S$  система окажется полностью отвердевшей, т. е. одновариантной. Ее фигуративная точка ( $S$ ) окажется вновь на вертикали, отвечающей исходному составу. Поэтому дальнейший отвод тепла не может вызвать изменения фазового состава; он приведет лишь к понижению температуры (линия  $SR$ ).

Температуры отвердевания последовательно кристаллизующихся компонентов и соотношения между количествами фаз определяются составом первоначально взятой смеси. Если бы состав 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 без изменения состава, и т. д.

Рассматриваемые диаграммы строят по экспериментальным данным. Для идеальных растворов (например, для смесей углеводов) они могут быть построены на основании значений температур и теплоты плавления компонентов с помощью уравнения (IX, 3)

$$\left. \begin{aligned} \lg(N_1)_T &= \frac{(\Delta H_{пл})_1}{4,576} \left[ \frac{1}{(T_{пл})_1} - \frac{1}{T} \right] \\ \lg(N_2)_T &= \frac{(\Delta H_{пл})_2}{4,576} \left[ \frac{1}{(T_{пл})_2} - \frac{1}{T} \right] \\ \lg(N_3)_T &= \frac{(\Delta H_{пл})_3}{4,576} \left[ \frac{1}{(T_{пл})_3} - \frac{1}{T} \right] \end{aligned} \right\} \quad (XI, 1)$$

Величину  $T$  (в частности,  $T_{ввт}$ ) можно определить методом последовательных приближений: задавшись температурой, меньшей, чем температура плавления наиболее легкоплавкого вещества, и подставляя ее в эти уравнения, определяют молярные 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 политерм, а изотермические сечения (см. с. 322 сл.).

## 2. Системы из веществ, образующих соединения

Если вещества образуют соединения (в случае водных растворов — гидраты, двойные соли и т. д.), то на диаграмме и на ее горизонтальной проекции появятся новые поля кристаллизации, число которых будет равно числу новых твердых фаз.

\* Очевидно, что  $b'_1 s_4 = P_1 S = eE$ , т. е. прямая параллельна основанию призмы (изотерма).

Так, если два из трех компонентов образуют одно соединение (например, когда соли В и С образуют в воде — компоненте А — двойную соль D), то диаграмма будет иметь вид, изображенный на рис. 125 А (двойная соль устойчива в широком интервале температур — от криогидратной до температур совместного плавления с безводными солями), 125 Б (двойная соль устойчива до некоторой температуры  $t$ ) или 125 В (двойная соль устойчива 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 ее составу, при

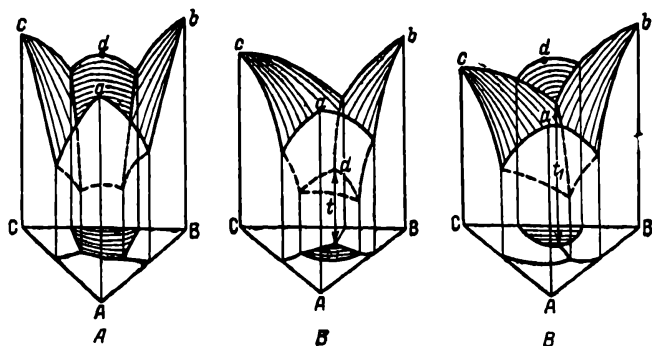


Рис. 125. Варианты политермы растворимости смеси трех компонентов, образующих двойную соль.

всех условиях попадает в поле кристаллизации двойной соли, во втором и третьем случаях это происходит соответственно при низких и высоких температурах; выше  $t$  во втором случае и ниже  $t_1$  в третьем изотермическое испарение вызовет кристаллизацию чистого компонента (см. ниже).

### 3. Изотермы водных растворов двух одноионных солей

Вещества не взаимодействуют

На рис. 126 А и Б на примере системы  $H_2O - NaCl - KCl$  изображены изотермические диаграммы растворимости солей (с общим ионом), не вступающих в соединение ни друг с другом, ни с водой. Этот график совпадает с чертежом, полученным при проведении через призму рис. 124 изотермического сечения при условии, что С и В — соли, А — вода и изотерма лежит ниже температуры эвтектики соль — соль, но выше температуры замерзания 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. 124 при  $t_2$ .

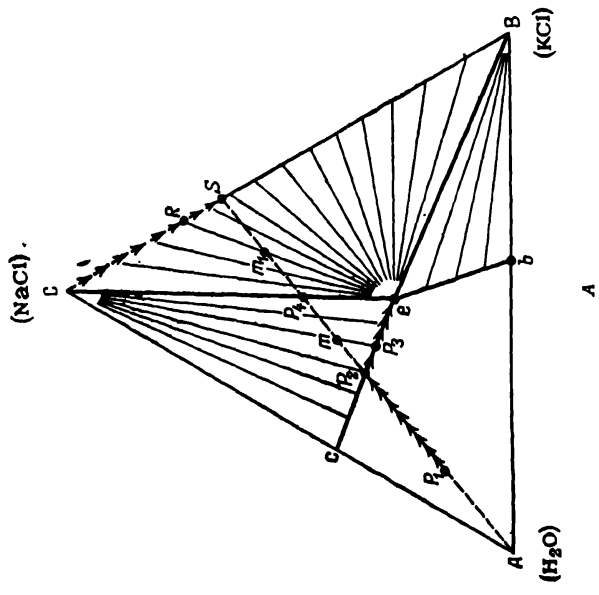
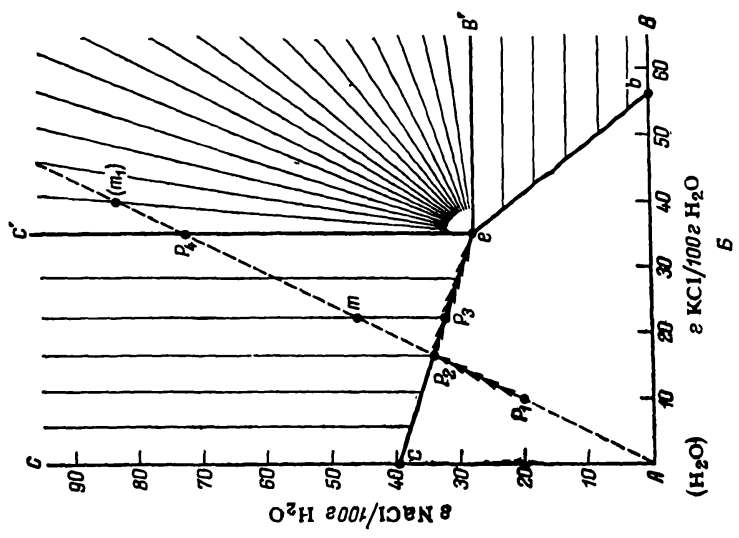


Рис. 126. Изотерма растворимости в воде двух одноионных не взаимодействующих солей в координатах трехугольника (А) и в прямоугольных координатах (Б). Система  $H_2O-NaCl-KCl$ ,  $t=100$ . (См. пример 1.)

Точки  $b$  и  $c$  выражают растворимость солей в воде. Кривые растворимости  $be$  и  $ce$  показывают изменения концентрации растворов, насыщенных соответственно 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. Если бы соли взаимно не влияли на растворимость, то линии  $ce$  и  $be$  были бы параллельны соответствующим сторонам концентрационного треугольника. Случай увеличения растворимости встречается сравнительно редко; он может быть обусловлен, например, образованием комплексного иона. Точка  $e$  [ $a_2(a_0)$  на рис. 124] характеризует состав раствора, насыщенного при данной температуре обеими солями. По предложению Н. С. Курнакова и С. Ф. Жемужнова (1919 г.) она названа *эвтонической*\* точкой. Происхождение этого термина объясняется тем, что в этой точке давление пара над системой минимально, так как суммарная концентрация растворенных веществ в ней наибольшая.

Независимо от исходного состава конечным пунктом кристаллизации будет точка  $e$ . Ее сходство с эвтектической точкой заключается и в том, что в ней  $f = 3 - 4 + 2 = 1$  и при  $t = \text{const}$   $f_{\text{усл}} = 0$ . Любая точка в контуре  $AceB$  отвечает ненасыщенным растворам; поля  $beB$  и  $cCe$  на рис. 126 А и соответственно поля, расположенные правее кривой  $eb$  и выше кривой  $ce$  и ограниченные соответствующими параллельными прямыми  $bB$  и  $eB'$ ,  $cC$  и  $eC'$  на рис. 126 Б, — смеси соответствующей соли и насыщенного ею раствора; наконец, область  $CeB$  (рис. 126 А) и соответственно  $C'eB'$  (рис. 126 Б) отвечает смеси растворов, насыщенных обеими солями с различным избытком их в твердой фазе.

Тонкими прямыми на этих и последующих чертежах изображены соединительные линии. Они 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. 126 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.

Рассмотрим изотермическое испарение ненасыщенного раствора (например, смеси  $P_1$ ).

Так как до насыщения раствора кристаллизация не наступает, то соотношение между солями не изменяется. Поэтому первая стадия процесса изобразится прямой, являющейся продолжением линии  $AP_1$ . Когда раствор будет иметь состав  $P_2$ , он станет насыщенным и из него начнет выпадать С. В этот момент соотношение

\* От греч. *eutonik* — легко напряженный.

между количествами испарившейся воды и оставшегося раствора будет равно  $P_1P_2/AP_1$ .

При дальнейшем выпаривании состав системы будет характеризоваться точками, лежащими на продолжении луча испарения  $AP_2$ . Они уже будут отвечать гетерогенным системам — смесям твердой  $C$  и насыщенного ею раствора. В соответствии с тем, что кристаллизация  $C$  вызовет обогащение раствора солью  $B$ , фазовая точка раствора будет перемещаться из  $P_2$  в  $e$ , а точки системы — из  $P_2$  в  $P_4$ . 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 точка системы достигнет  $P_4$ , а фазовая точка — эвтонической точки  $e$ , раствор станет насыщенным и солью  $B$ . После этого начнется одновременное осаждение обеих солей. Они будут кристаллизоваться в том же соотношении, в котором находятся в оставшемся растворе. (В этот момент количество раствора по отношению к количеству выпавшего  $C$  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 в тот момент, когда состав солевой смеси будет характеризоваться точкой  $R$ , т. е. соотношение между количеством выпавших солей станет равным  $RB/CR$ , то точка системы окажется в  $m_1$ , а доля твердой фазы выразится дробью  $m_1e/Re$ .

Соотношение между количеством трех фаз в точке  $m_1$  можно найти с помощью правила центра тяжести.

В точке  $S$  смесь будет полностью обезвожена; это видно по двум совпадающим признакам:

- 1) на стороне  $BC$  отсутствует компонент  $A$  ( $H_2O$ ) и
- 2) плечо жидкой фазы на соединительной линии при достижении пункта  $S$  обращается в нуль.

Легко проследить также испарение раствора, богатого  $B$ .

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.

**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  $NaCl + 35,16$  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. 126).

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) Чтобы найти количество испарившейся воды (до начала кристаллизации), соединим точку  $P_1$  с  $A$  и продолжим эту линию до пересечения с линией  $ce$ . По рис. 126 находим, что раствор в точке  $P_2$  будет иметь состав: 34% NaCl, 17% KCl и 49%  $\text{H}_2\text{O}$ . Так как в процессе испарения соли не выпадали, то

$$\frac{[\text{NaCl}], \% \text{ в } P_2}{[\text{H}_2\text{O}], \% \text{ в } P_2} = \frac{34}{49} = \frac{20}{x} \quad \text{или}$$

$$\frac{[\text{KCl}], \% \text{ в } P_2}{[\text{H}_2\text{O}], \% \text{ в } P_2} = \frac{17}{49} = \frac{10}{x}$$

откуда в растворе будет  $x = 28,8$  кг  $\text{H}_2\text{O}$ , т. е. насыщенный раствор будет содержать 10 кг KCl, 20 кг NaCl и 28,8 кг  $\text{H}_2\text{O}$ , а испарится (до начала кристаллизации)  $100 - 28,8 = 71,2$  кг  $\text{H}_2\text{O}$ .

б) По рис. 126 находим, что раствор в эвтонической точке будет состоять из 27% NaCl, 35% KCl и 38%  $\text{H}_2\text{O}$ . Так как при испарении до состава, отвечающего эвтонической точке, хлористый калий не выпадает, то

$$\frac{[\text{KCl}], \% \text{ в } e}{[\text{H}_2\text{O}], \% \text{ в } e} = \frac{35}{38} = \frac{10}{x}$$

откуда количество воды в эвтонической точке  $x = 10,8$ , т. е. в процессе кристаллизации NaCl испарится  $28,8 - 10,8 = 18,0$  кг  $\text{H}_2\text{O}$ .

Количество невыпавшего NaCl определится из пропорции

$$\frac{[\text{KCl}], \% \text{ в } e}{[\text{NaCl}], \% \text{ в } e} = \frac{35}{27} = \frac{10}{x}$$

т. е.  $x = 7,7$  кг NaCl; в осадок перейдет  $20 - 7,7 = 12,3$  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  $\text{H}_2\text{O}$ , 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

$$\frac{[\text{NaCl}], \% \text{ в } e}{[\text{H}_2\text{O}], \% \text{ в } e} = \frac{27}{38} = \frac{x}{5}$$

т. е. в жидкой фазе останется  $x = 3,5$  кг NaCl и выпадет при испарении эвтонического раствора  $7,7 - 3,5 = 4,2$  кг NaCl.

Аналогично

$$\frac{[\text{KCl}], \% \text{ в } e}{[\text{H}_2\text{O}], \% \text{ в } e} = \frac{35}{38} = \frac{x}{5}$$

т. е. в растворе останется  $x = 4,6$  кг KCl и выпадет при испарении эвтонического раствора  $10 - 4,6 = 5,4$  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  $\text{H}_2\text{O}$ , 3,5 кг NaCl и 4,6 кг KCl (проверка: 38%  $\text{H}_2\text{O}$ ,



27% NaCl, 35% KCl), а соотношение между ними в соответствии с правилом рычага будет равно

$$\frac{\kappa}{\text{ж}} = \frac{16,5 + 5,4}{5 + 3,5 + 4,6} = \frac{1,67}{1} = \frac{en_1}{m_1R}$$

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, 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

$$\frac{[NaCl], \%}{[KCl], \%} = \frac{13,5}{19} = \frac{20}{x}$$

количество KCl в конечном растворе ( $x$ ) будет равно 28 кг, т. е. надо прибавить к исходному раствору  $28 - 10 = 18$  кг KCl.

### Одна из солей образует кристаллогидрат

1. Если кристаллогидрат (обозначим его  $H$ ) устойчив, то изотерма растворимости примет вид, изображенный на рис. 127.

Эту диаграмму можно рассматривать как диаграмму простейшего типа (рис. 126  $A$ ), в которой треугольник  $ACB$  заменен треугольником  $AHB$  и дополнен полем  $HCB$  равновесия твердых безводных солей и кристаллогидрата. Диаграмма в прямоугольных координатах (рис. 127  $B$ ) отличается от рис. 126  $B$  тем, что точка  $H$  будет находиться не в бесконечности, а в точке, отвечающей концентрации  $C$  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  $H$  ( $H'HeB'$ ).

Испарение раствора  $P_1$  вплоть до точки  $S$  будет протекать аналогично испарению раствора солей, не вступающих во взаимодействие с водой (см. рис. 126), с той лишь разницей, что будет выпадать не  $C$ , а  $H$ , 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  $H$ , и, например, в момент достижения точки  $m_2$  (рис. 127  $A$ ) твердая масса будет состоять из  $B$  и  $C$  (в соотношении  $cR_1/R_1B$ ), и  $H$ , причем доля последнего в общей массе составит  $m_2R_1/HR_1$ . В момент полного обезвоживания состав изобразится точкой  $S_1$  и сухой остаток будет состоять из  $B$  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, обезвоживая его, то диаграмма примет вид, изображенный на рис. 128. Здесь  $d$  — точка перехода, отвечающая равновесию раствора  $C$  и  $H$ , а область  $HCd$  — смеси кристаллов  $H$  и  $C$  с раствором  $d$ , насыщенным ими.

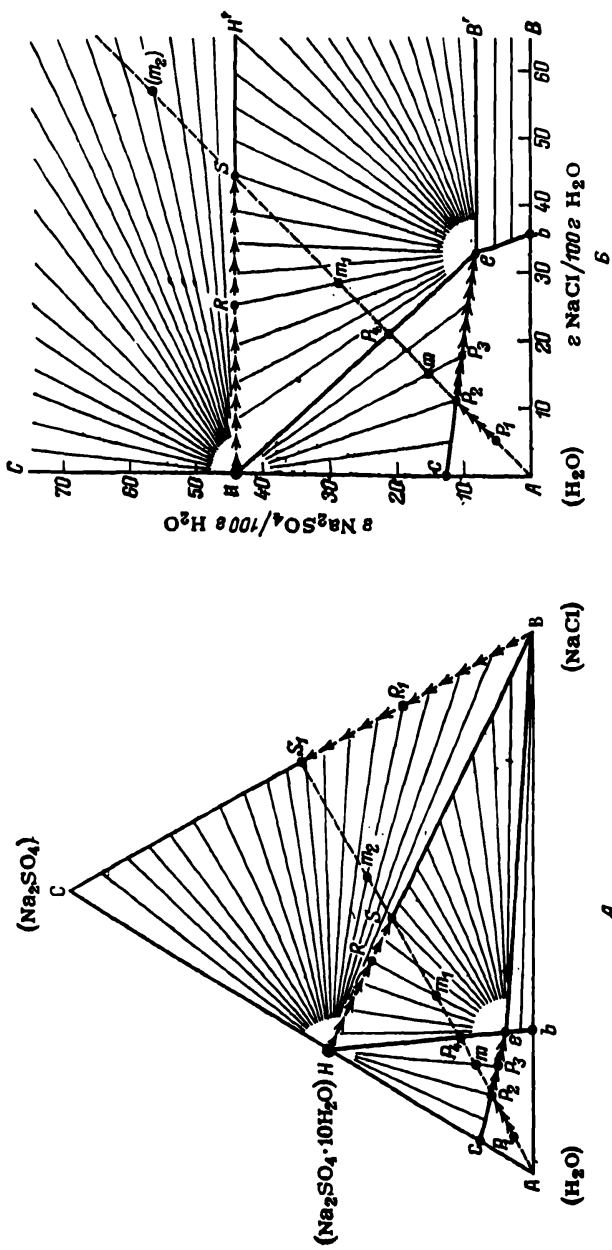


Рис. 127. Изогерма растворимости в воде двух одноионных солей, одна из которых образует устойчивый кристаллогидрат.

Система  $H_2O-Na_2SO_4-NaCl$ ,  $t = 15$ . (См. пример 2.)

При выпаривании раствора, для которого прямая испарения лежит в секторе  $Ad - Ab$ , процесс будет совпадать с рассмотренным на рис. 126. Если же состав исходного раствора выражается точкой, лежащей в секторе  $Ac - Ad$  (например,  $P_1$ ), то, когда раствор станет насыщенным (в  $P_2$ ), начнется кристаллизация  $H$ . Она закончится в  $P_3$ , когда соотношение между количеством выпавшего гидрата и оставшимся раствором будет равно  $P_3d/HP_3$ . Далее начнется кристаллизация  $C$  и обезвоживание ранее выпавшего  $H$ . В момент прохождения прямой испарения через точку системы

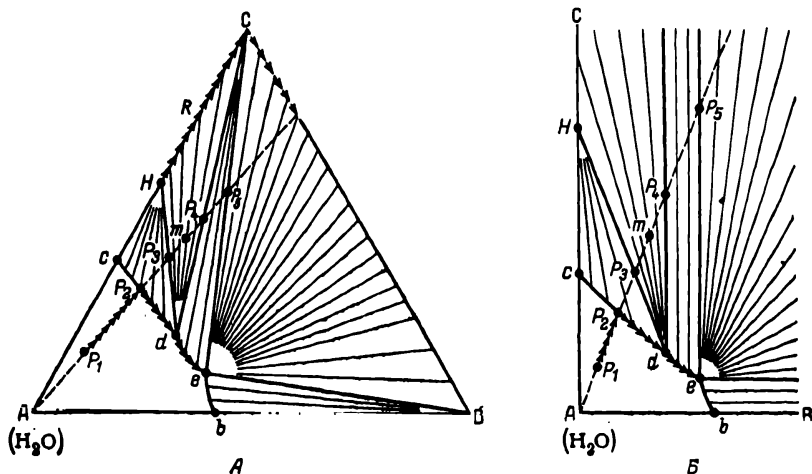


Рис. 128. Изотерма растворимости в воде двух одноионных солей, одна из которых образует неустойчивый кристаллогидрат (схема).

$t$  состав солевой массы изобразится точкой  $R$  (в ней будет примерно одинаковое количество  $H$  и  $C$ ). После полного обезвоживания гидрата (в  $P_4$ ) система из безвариантной превратится в одновариантную. Это означает, что пока в равновесии будут находиться все три фазы (раствор, соль  $C$  и кристаллогидрат), состав раствора меняться не будет. Но после того, как весь  $H$  перейдет в  $C$ , из раствора начнет осаждаться  $C$ . При непрерывающемся осаждении  $C$  (на пути  $P_4 - P_5$ ) изменение состава раствора будет описываться кривой  $de$ .

Дальнейшее течение процесса не будет отличаться от рассмотренного ранее (см., например, с. 325); из оставшегося раствора, составу которого отвечает точка  $e$ , будут выделяться одновременно  $C$  и  $B$ .

**Пример 2.** Растворимость  $NaCl$  и  $Na_2SO_4$  в  $H_2O$  при  $t = 15$  выражается данными, представленными на рис. 127.

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%  $\text{NaCl}$ , 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и 90%  $\text{H}_2\text{O}$ . В конечном растворе (эвтоническая точка  $e$ ) будет 6%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 23%  $\text{NaCl}$  и 71%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Обозначив через  $x$  количество  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , оставшегося в растворе, получим  $23 : 6 = 5 : x$ , откуда  $x = 1,3$  кг, т. е. на участке  $P_2 - e$  выпадает  $5 - 1,3 = 3,7$  кг  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , или 74% от первоначального количества.

Обозначив через  $y$  количество оставшейся в растворе воды, получим  $23 : 71 = 5 : y$ , откуда  $y = 15,5$  кг, т. е. на участке  $P_1 - P_2 - e$  будет удалено  $90 - 15,5 = 74,5$  кг  $\text{H}_2\text{O}$ ; часть воды испарится, а часть будет выведена в составе глауберовой соли. Обозначив эту часть через  $z$ , получим  $M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} / 10M_{\text{H}_2\text{O}} = 142 : 180 = 3,7 : z$ , откуда  $z = 4,7$  кг, т. е. испарится  $74,5 - 4,7 = 69,8$  кг  $\text{H}_2\text{O}$ .

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  $\text{H}_2\text{O}$ , 5 кг  $\text{NaCl}$  и 1,3 кг  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Очевидно, что  $8,4 : (15,5 + 5 + 1,3) = eP_4/HP_4$ .

### Двойные соли

Если В и С образуют двойную соль D, то вид диаграммы будет зависеть 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 случая 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 (см. рис. 126, с. 323) наличием дополнительного поля кристаллизации D.

Если D конгруентно растворима (рис. 129), т. е. растворяется в воде без разложения, то линия, соединяющая точку с вершиной A ( $\text{H}_2\text{O}$ ), пересекает кривую  $e_1e_2$  кристаллизации D. При испарении раствора, приготовленного из D или соответствующих количеств ее составных частей, будет кристаллизоваться D (в точке  $P'_2$ ).

Если же D является инконгруентно растворимой (рис. 130), т. е. при растворении будет разлагаться с выделением соответствующей простой соли, то линия, соединяющая точки D и A, пересекает лишь продолжение линии  $de$  кристаллизации D, т. е. кривую кристаллизации одной из простых солей. В этом случае при испарении раствора отвечающего составу D, из него будет осаждаться не D, а соответствующая простая соль (в точке  $P_2$ );

Из рис. 129 и 130 видно, что о характере растворимости D можно судить по следующим признакам: если точка соприкосновения поля кристаллизации D с полем кристаллизации простой соли лежит в треугольнике составов, отвечающих D, то она будет устойчивой, точка — эвтонической, а растворимость — конгруентной (точка  $e_1$  в треугольнике  $ACD$  на рис. 129 A). Если же указанная точка не попадает в этот треугольник, то D будет неустойчивой, точка  $d$  — точкой перехода, а растворимость — инконгруентной (точка  $d$  вне треугольника  $ACD$  на рис. 130 A). 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. 129), аналогично тому, как рис. 87 (с. 264) является как бы сочетанием диаграмм, представленных на рис. 81 (с. 256). Поэтому испарение раствора совпадает с процессом, рассмотренным на с. 324, 325, с той только разницей, что при испарении исходного раствора  $P'_1$  или  $P_1$  вместо простой соли (в данном случае  $C$ ) в осадок будет выпадать  $D$ . Если же растворить  $D$  в воде, — чему отвечает перемещение вдоль линии  $DP'_2$  — и образовавшийся насыщенный раствор (точка  $F'_2$ ) разбавить (фигуративная точка при этом будет перемещаться в том же направлении, т. е. к вершине  $A$ ),

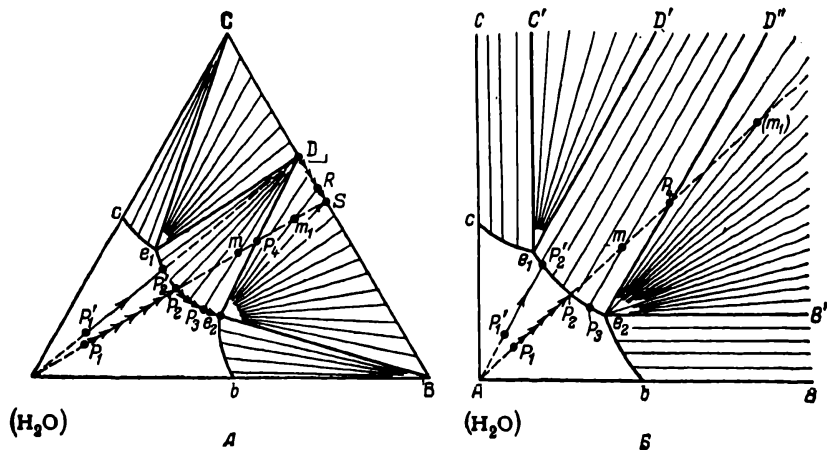


Рис. 129. Изотерма растворимости в воде двух одноионных солей, образующих устойчивую двойную соль (схема).

а затем подвергнуть его изотермическому испарению, то кристаллизация  $D$  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  $D$ , будет приготовляться из простых солей. Таким образом, в рассматриваемом случае составы твердой (точка  $D$ ) и жидкой фаз соответствуют друг другу.

Во втором случае (рис. 130) испарение исходного раствора  $P_1$  приводит после частичной кристаллизации  $C$  (вдоль кривой  $P_2d$ ) к осаждению в точке перехода  $d$  двойной соли. Но так как ее состав не соответствует составу жидкой фазы  $D$  (богаче  $C$ , чем раствор  $d$ ), на ее формирование пойдет не только раствор, но и ранее выпавшая  $C$  (см. также с. 265 сл. и рис. 88). Последняя будет растворяться так, что в каждый момент суммарный состав жидкой фазы, т. е. раствора  $d$  и частично растворившейся  $C$ , совпадает с составом  $D$ . Тожество составов отвечает правилу фаз, так как система будет безвариантной. Как только запас ранее выпавшей  $C$



бить ее на треугольники  $ADB$  и  $ACD$ , можно рассматривать как сочетание диаграмм, изображенных на рис. 126 (с. 323) и 127 (с. 328).

Легко изобразить и диаграмму инконгруентной растворимости, отвечающей данному случаю.

Когда образуются водные двойные соли, т. е. точка  $D$  оказывается внутри треугольника, то в прямоугольных координатах поле их кристаллизации также

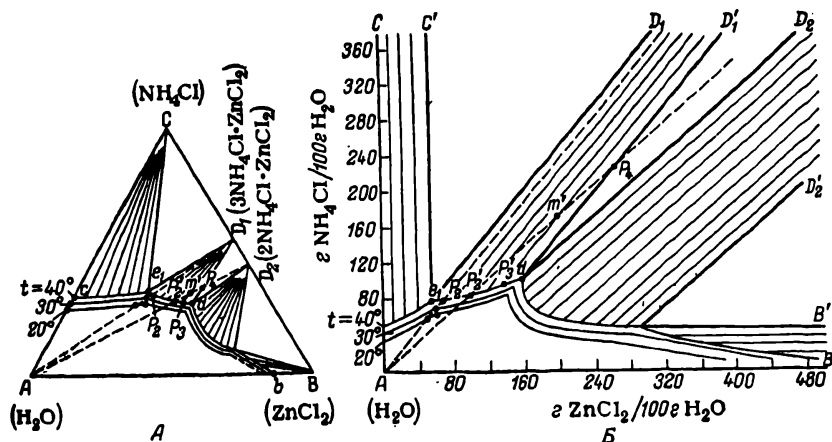


Рис. 131. Изотерма растворимости в воде двух одноионных солей, образующих две двойные соли. Инконгруэнтная ( $t=20$ ) и смешанная ( $t=30; 40$ ) растворимости.

Система  $H_2O-NH_4Cl-ZnCl_2$ .

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.

### 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. 133 и 134) выражают растворимость простых солей, а кривая  $fdg$  — растворимость двойной соли  $D$  (нижними индексами будем обозначать температуру). Наклон прямой  $AD_1$  выражает пропорцию (весовую или мольную) с которой простые соли входят в  $D$ .

При  $t_1$  кривая растворимости  $f_1D_1g_1$  двойной соли лежит в области пересыщенных растворов чистых солей. Это означает, что раствор  $D$  будет неустойчив по отношению к простым солям; при соприкосновении  $D$  с последними произойдет их кристаллизация и образуется устойчивый раствор состава  $e'_1$ . Поэтому, если проводить процесс выпаривания ненасыщенного раствора, будут выпадать только простые соли.

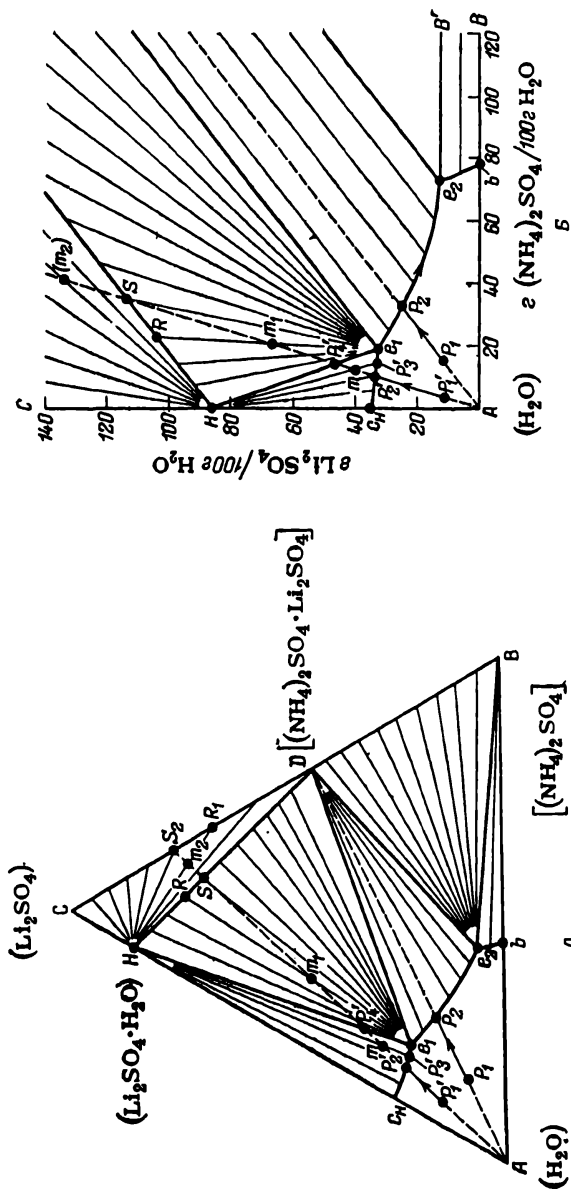


Рис. 132. Изотерма растворимости в воде двух однокислотных солей, образующих двойную соль и кристаллогидрат.

Система  $\text{H}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{SO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, t=30$ .



С изменением температуры все три кривые начнут перемещаться. Пусть  $t_2$  — температура, при которой кривая растворимости D придет в соприкосновение с кривыми растворимости простых солей. Этой температуре отвечает точка превращения  $e'_2$ , в которой растворимость D в смеси простых солей будет одинаковой, т. е. раствор будет насыщен одновременно тремя солями, и поэтому процесс образования D из простых солей будет обратимым. Так как при  $t_2$  раствор, насыщенный относительно D, будет

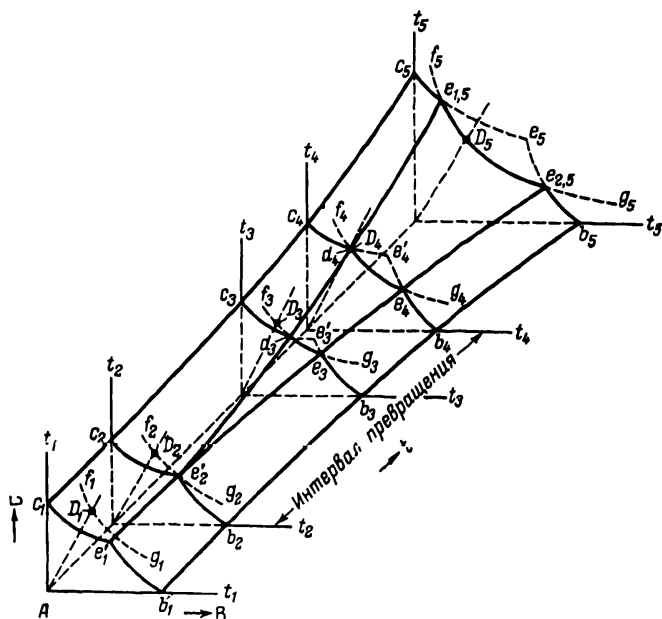


Рис. 133. Схема влияния температуры на характер растворимости двойной соли. (См. рис. 134).

пересыщен С (точка  $D_2$  лежит над кривой  $c_2e'_2$ , вследствие чего точки  $D_2$  и  $e'_2$  не совпадают), при соприкосновении D с водой избыток С будет осаждаться, а раствор — обогащаться В (перемещение из  $D_2$  в  $e'_2$ ). В момент, когда раствор достигнет состава  $e'_2$ , осаждение С закончится 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, чем точка  $e'_3$ ). Поэтому в указанном интервале составов она устойчива, однако растворяется инконгруентно (ср. с рис. 130, с. 332 и изотермой  $t = 20$  для соли  $D_1$  на рис. 131, с. 333).

При  $t_4$  двойная соль начнет растворяться конгруэнтно (ср. с изотермой  $t = 30$  на рис. 131 для соли  $D_1$ ), а  $D$  будет выделяться из раствора  $e'_4$ , приведенного в соприкосновение с нею.

При  $t_5$  двойная соль  $D$  может существовать в твердом виде в соприкосновении с растворами, содержащими больше  $B$  и  $C$ , чем их содержится в ней самой (ср. с изотермой  $t = 40$  на рис. 131 для соли  $D_1$ ).

Температурный интервал конгруэнтной растворимости  $D$  (в данном случае  $t_2 - t_4$ ) называется *интервалом превращения*. Только вне его  $D$  растворяется без разложения. Следовательно, он является интервалом между той температурой, при которой  $D$  может 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 растворов, т. е. решать задачи, возникающие в связи с получе-

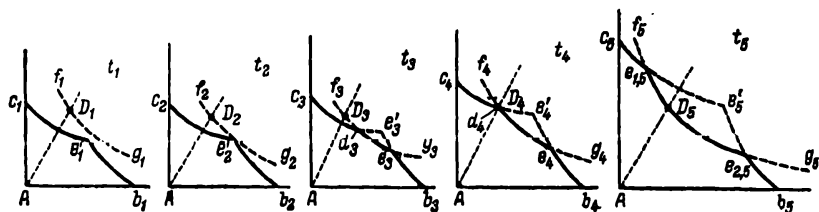


Рис. 134. Характер растворимости двойной соли при разных температурах.

Проекция изотерм политермы, изображенной на рис. 133, на плоскость состава.

нием, очисткой и переработкой солей. Пользоваться пространственными графиками [см., например, рис. 124 (с. 319 и 133)] неудобно, поэтому изотермические разрезы проецируются на плоскость состава, причем обычно пользуются прямоугольными координатами (см. рис. 134).

На рис. 135 приведен пример такой диаграммы, причем в верхней его части изображен в увеличенном масштабе и более детально фрагмент диаграммы, охватывающий область двояконасыщенных растворов.

Из этого графика видно следующее.

1) Поскольку растворимость  $KCl$  изменяется с изменением  $t$  значительно, чем растворимость  $NaCl$ , эвтоническая линия  $e_0 - e_{100}$  (нижними индексами отмечены значения  $t$  в  $^{\circ}C$ ) наклонена к оси  $KCl$ , таким образом, 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  $t$  увеличивается. Это положение справедливо, разумеется, только в отсутствие твердого NaCl; в противном случае увеличение насыщенности раствора будет компенсироваться растворимостью NaCl и результат будет зависеть от количества избыточного (твердого) NaCl.

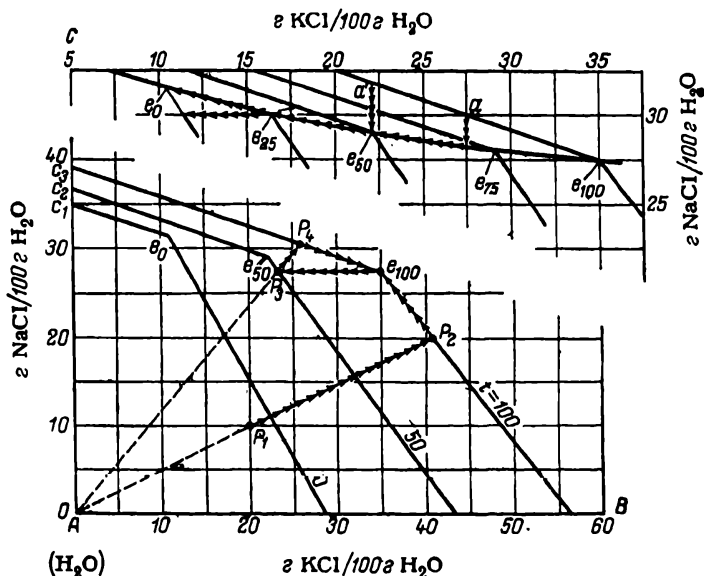


Рис. 135. Изотермы растворимости в системе  $H_2O-NaCl-KCl$ .  
(См. пример 3.)

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 вертикально. Дальнейшее течение процесса будет зависеть от того, меньше или больше растворимость NaCl при начальной температуре, чем его растворимость в двояконасыщенном растворе, имеющем конечную температуру. Покажем это для охлаждения от 100 до 0°C.

а) Первый случай рассмотрим на примере рассола *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  $t$  не достигнет того значения, при котором растворимость NaCl в двоя-

конасыщенном 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  $\text{NaCl}$  окажутся растворенными и раствор в отношении  $\text{NaCl}$  станет ненасыщенным.

Дальнейшее изменение состава раствора будет происходить по горизонтали  $e_{25} - b$  при продолжающемся выпадении  $\text{KCl}$ . 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  $\text{NaCl}$ . Дальнейшее же изменение состава раствора будет происходить по эвтонической кривой вплоть до  $e_0$ , так как содержание  $\text{NaCl}$  в  $e_0$  меньше, чем в  $a'$ , и поэтому выпавшего на пути  $a' - e_{50}$  хлористого натрия окажется больше, чем может раствориться при перемещении вдоль эвтонической кривой. Следовательно, в точке  $e_0$  в равновесии с раствором будет находиться не только  $\text{KCl}$ , но и избыток  $\text{NaCl}$ .

Анализ охлаждения раствора, насыщенного  $\text{KCl}$ , представляется 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  $\text{KCl}$ . Продолжим изотермический подвод теплоты до начала выпадения  $\text{NaCl}$  (точка  $e_{100}$ ). Затем охладим раствор до  $50^\circ\text{C}$  (точка  $P_3$ ), после чего отделим выпавший  $\text{KCl}$ , а раствор вновь нагреем до  $100^\circ\text{C}^*$ . В точке  $P_4$  начнется кристаллизация  $\text{NaCl}$ , которая будет продолжаться до точки  $e_{100}$ . Оставшийся рассол можно присоединить к исходному рассолу и цикл  $P_3 - P_4 - e_{100}$  повторить.

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  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$  в воде при  $0-100^\circ\text{C}$  выражается данными, представленными на рис. 135. 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  $(10 \cdot 10) : (100 + 10 + 20) = 0,77$  кг  $\text{NaCl}$ ;  $(10 \cdot 20) : 130 = 1,54$  кг  $\text{KCl}$  и 7,69 кг  $\text{H}_2\text{O}$ . В точке  $P_2$  на 41 г  $\text{KCl}$  (20,5 г  $\text{NaCl}$ ) приходится 100 г воды. Следовательно, на 0,77 кг  $\text{NaCl}$  (1,54 кг  $\text{KCl}$ ) будет приходиться  $(100 \cdot 0,77) : 20,5 = (100 \cdot 1,54) : 41 = 8,76$  кг  $\text{H}_2\text{O}$ , т. е. на пути  $P_1 - P_2$  выпарится  $7,69 - 3,76 = 3,93$  кг воды. Система в  $P_2$  будет состоять из 0,77 кг  $\text{NaCl}$ , 1,54 кг  $\text{KCl}$ , 3,76 кг  $\text{H}_2\text{O}$  (общий вес 6,07 кг).

В точке  $e_{100}$  на 27,5 г  $\text{NaCl}$  приходится 100 г  $\text{H}_2\text{O}$  и 35 г  $\text{KCl}$ , а на 0,77 кг  $\text{NaCl} - (100 \cdot 0,77) : 27,5 = 2,80$  кг  $\text{H}_2\text{O}$  и  $(2,8 \cdot 35) : 100 = 0,98$  кг  $\text{KCl}$ , т. е. на пути  $P_2 - e_{100}$  выпарится  $3,76 - 2,80 = 0,96$  кг  $\text{H}_2\text{O}$  и осядет  $1,54 - 0,98 = 0,56$  кг  $\text{KCl}$ , а на пути  $P_1 - P_2 - e_{100}$  испарится  $3,93 + 0,96 = 4,89$  кг  $\text{H}_2\text{O}$  и выпадет 0,56 кг  $\text{KCl}$ ; эвтонического раствора останется  $0,77 + 0,98 + 2,80 = 4,55$  кг.

При охлаждении до  $t = 50$  (процесс  $e_{100} - P_3$ ) выделяется  $\text{KCl}$ . Координаты конечной точки таковы:  $\text{NaCl} - 27,5$  г;  $\text{KCl} - 23,5$  г и  $\text{H}_2\text{O} - 100$  г. Поэтому на

\* Если не отделить  $\text{KCl}$ , то он при нагревании начнет растворяться.

2,80 кг H<sub>2</sub>O (количество воды остается прежним) приходится  $(2,80 \cdot 23,5) : 100 = 0,66$  кг KCl, т. е. выпадает  $0,98 - 0,66 = 0,32$  кг KCl и останется  $2,80 + 0,77 + 0,66 = 4,23$  кг раствора P<sub>3</sub>.

После этого отделяем весь выпавший KCl, а оставшуюся жидкость нагреваем до  $t = 100$  (точка P<sub>4</sub>; 30,5 г NaCl 26 г KCl и 100 г H<sub>2</sub>O). В точке P<sub>4</sub> будет  $(0,77 \cdot 100) : 30,5 = 2,53$  кг H<sub>2</sub>O, т. е. на пути P<sub>3</sub>—P<sub>4</sub> испарится  $2,80 - 2,53 = 0,27$  кг H<sub>2</sub>O и останется  $2,53 + 0,77 + 0,66 = 3,96$  кг раствора P<sub>4</sub>.

Так как в точке e<sub>100</sub> на 27,5 г NaCl приходится 35 г KCl и 100 г H<sub>2</sub>O, то останется  $(0,66 \cdot 100) : 36 = 1,83$  кг H<sub>2</sub>O и  $(0,66 \cdot 27,5) : 35 = 0,52$  кг NaCl, т. е. испарится  $2,53 - 1,83 = 0,70$  кг H<sub>2</sub>O и выделится  $0,77 - 0,52 = 0,25$  кг NaCl.

Следовательно, в результате процесса P<sub>1</sub>—P<sub>2</sub>—e<sub>100</sub>—P<sub>3</sub>—P<sub>4</sub>—e<sub>100</sub> останется 3,01 кг рассола (0,52 кг NaCl + 0,66 кг KCl + 1,83 кг H<sub>2</sub>O) и 0,88 кг KCl и 0,25 кг NaCl, т. е. степень извлечения солей будет равна  $(0,88 : 1,54) \cdot 100 \approx 57\%$  KCl и  $(0,25 : 0,77) \cdot 100 = 32,5\%$  NaCl.

### § 3. ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ТРЕХ ЖИДКОСТЕЙ

Рассмотрим систему (рис. 136), состоящую из трех жидкостей, в которой одна пара жидкостей ограниченно растворима (точки *a* и *b* отвечают насыщенным растворам В в А и А в В), а две дру-

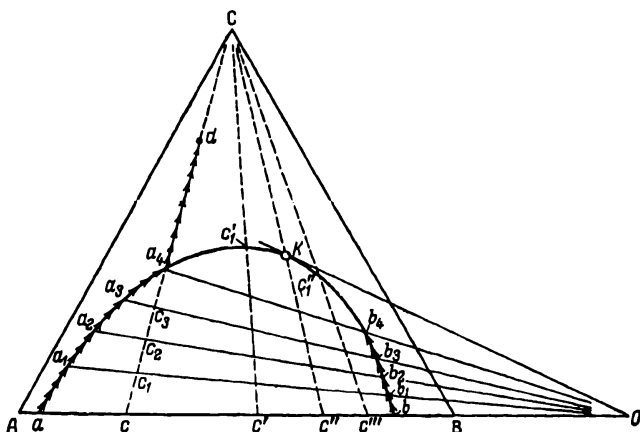


Рис. 136. Изотерма растворимости трех жидкостей. Одна пара жидкостей растворима ограниченно. (Схема.)

гие — неограниченно растворимы друг в друге. В этом случае прибавление к первой паре жидкостей, образующих гетерогенную систему, третьей жидкости приводит к увеличению взаимной растворимости первых двух. При определенном содержании прибавляемой жидкости (зависящем от соотношения количеств ограниченно смешивающихся жидкостей) система становится гомогенной. Таким образом, диаграмма растворимости оказывается разделенной бинадальной кривой *aKb* на гетерогенную область, лежащую под этой кривой, и гомогенную область, расположенную над ней.

Рассмотрим процесс перехода от гомогенной системы к гетерогенной. Смешаем, например, 300 г А с 100 г В; на рис. 136 этому

случаю отвечает точка системы  $c$ . Система будет состоять из растворов  $a$  и  $b$ ; соотношение между их количествами равно  $cb/ac$ . Следовательно, раствора, богатого веществом А, будет 298 г и раствора, богатого веществом В, будет 102 г. Добавление к полученной смеси С вызовет перемещение точек системы вдоль линии  $cC$ , а фазовых точек — вдоль левой и правой ветвей бинодальной кривой. Составы тройных насыщенных растворов, богатых А, будут определяться точками  $a_i$ , а сопряженных с ними растворов, богатых В, точками  $b_i$ . Допустим, что прибавлено 50 г С; тогда точка системы окажется в  $c_1$ ; в ней будет  $(50 : 450) \cdot 100 = 11\%$  прибавленной жидкости. При этом соотношении между компонентами система по-прежнему будет двухфазной. Так как С по-разному растворяется в двух сопряженных растворах, фигуративные точки тройных насыщенных растворов окажутся не на горизонтали, а на наклонной прямой. 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 пропорцией

$$\frac{\text{количество раствора } a_1}{\text{количество раствора } b_1} = \frac{c_1 b_1}{a_1 c_1}$$

Следовательно, раствора  $a_1$  будет примерно в 3,5 раза больше, чем  $b_1$ , 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, точка системы окажется в  $c_2$ , а фазовые точки соответственно в  $a_2$  и  $b_2$ . На рис. 136 отмечены также точки, отвечающие составам системы и сопряженных растворов в тот момент, когда количество С в системе станет 150 г.

Когда содержание С в системе окажется равным 38% (точка  $a_4$ ), т. е. этой жидкости будет прибавлено 245 г, система станет гомогенной; в этот момент на диаграмме 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 первоначально система имела состав  $c'$ , то она 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  $c''_1$ .

Точка  $K$  является *критической точкой растворения*; в ней ветви кривых сопряженных растворов смыкаются. Следовательно, в  $K$

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 составов. По этой причине, если во всех точках на бинодальной кривой система условно одновариантна ( $t = \text{const}$ ), то в точке  $K$  она будет условно безвариантной: в соответствии с (V, 49)  $f_{\text{усл}} = 3 - 1 - 3 + 1 = 0$  (в отсутствие пара  $f_{\text{усл}}$  при  $P, T = \text{const}$  также равняется нулю).

Если фигуративная точка исходной смеси расположена правее  $c''$  (например,  $c'''$ ), то в отличие от рассмотренного случая по мере прибавления  $C$  уменьшается доля раствора, богатого  $A$ , 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  $b$ .

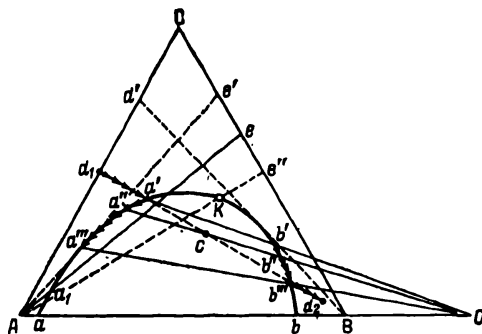


Рис. 137. Изотерма растворимости трех жидкостей. Одна пара жидкостей растворима ограниченно. (Схема.)

Согласно правилу Д. Н. Тарасенкова продолжения соединительных прямых пересекаются в одной точке, лежащей на продолжении той стороны диаграммы, на которой отложена концентрация ограниченно растворимых жидкостей (точка  $o$  на рис. 135).

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 соразстворимой жидкости в двух фазах;  $c_1$  и  $c_2$  — концентрации одной из частично смешивающихся жидкостей;  $o$  — абсцисса точки пересечения продолженных коннод.

С помощью (XI, 2) легко найти составы сопряженных растворов и положение критической точки растворения (линия  $OK$  является касательной к бинодальной кривой). Следует подчеркнуть, что рассмотренное правило является приближенным и во многих случаях не соблюдается.

Рассмотрим обратный процесс.

Допустим, что к смеси  $A$  и  $C$ , содержащей 50%  $A$  (рис. 137, точка  $d_1$ ), прибавлено  $B$ . При прохождении через точку  $a'$  система станет гетерогенной — появится первая капля сопряженного раствора  $b'$ . Дальнейшее прибавление  $B$  приведет к появлению, а вслед за этим к увеличению количества второй фазы и уменьшению количества первой фазы при непрерывном изменении их состава. Так, когда точка системы окажется в  $c'$ , в равновесии будут растворы  $a''$  и  $b''$  в соотношении  $c'b''/a''c'$ , т. е. примерно в равном количестве. При дальнейшем





смотренный на рис. 136). Линия  $K_1K'K$  — геометрическое место критических точек. По линии критических точек смыкаются поверхности сопряженных растворов  $aa_1K_1K'K$  и  $bb_1K_1K'K$ , образующие в совокупности поверхность расслоения. 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. 139. На чертеже 139 Д поле  $acb$

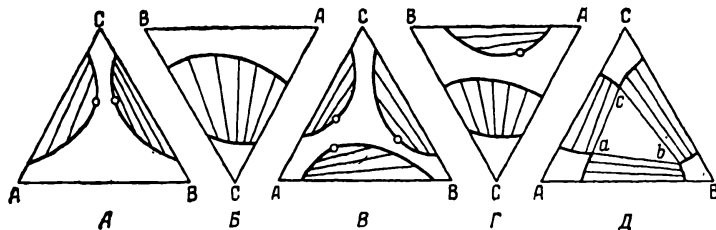


Рис. 139. Схемы некоторых случаев растворимости трех жидкостей.

соответствует трехфазным системам: смесь, отвечающая точке, расположенной в этом поле, распадается на слой  $a$ ,  $c$  и  $b$ , количество которых определяется правилом центра тяжести.

#### § 4. РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ГАЗ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ

##### 1. Изотерма

В простейшем случае жидкость является идеальным раствором, а паровая фаза — смесью идеальных газов. Изотермическая диаграмма равновесия жидкость — газ имеет вид, изображенный на рис. 140, где линии  $Aa$ ,  $Bb$  и  $Cc$  представляют давления паров чистых компонентов. На гранях призмы построены кривые равновесия жидкость — пар соответствующих бинарных систем. Плоскость кипящей жидкости  $acDbE$  выражает зависимость давления пара от состава раствора, поверхность пара  $afcGbH$  характеризует состав сухого насыщенного пара. Проведя изобарное сечение  $DGgb'HE$ , 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, что на изобаре жидкости  $DE$  дана фигуративная точка  $L$ ; спроектировав эту точку на основание призмы (точка  $I$ ), 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  $K(\kappa)$ . Ее положение можно найти и графическим путем (см. схему на том же рисунке): соединяем точки  $l$  и  $B$ ; проводим прямую  $gr$ , параллельную  $de$ ; из точки  $p$  их пересечения проводим линию, параллельную  $AB$ , и получаем искомую точку  $k$ . 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.

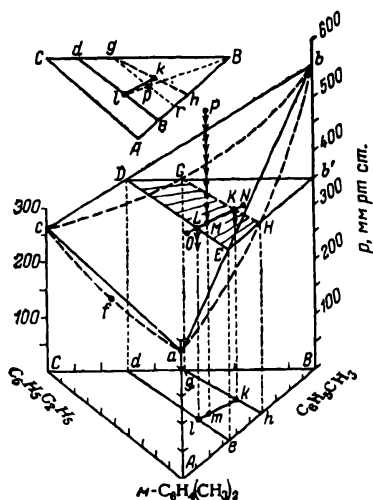


Рис. 140. Диаграмма давление — состав для идеального раствора и смеси идеальных газов.

Изотерма давления пара в системе  $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  —  $\text{C}_6\text{H}_6$  —  $\text{C}_2\text{H}_6$ .  $t = 100$ .

Таким образом, прямая  $lk$  является соединительной линией для данной системы. По мере приближения состава 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  $\sim 550$  мм рт. ст.) представляет жидкую смесь; при изотермическом снижении давления над ней до 350 мм рт. ст. (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 они характеризуют соответственно некипящую жидкость и перегретый пар.

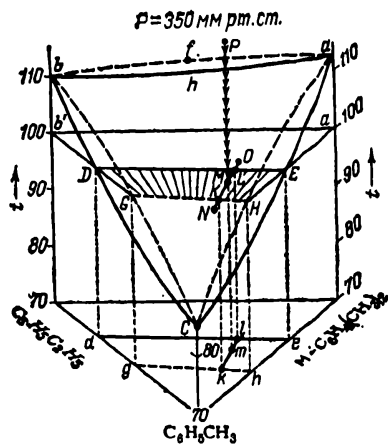
В случае неидеального раствора плоскость  $acDbE$  превратится в криволинейную поверхность, а изобары жидкости и пара — в кривые. Если одна из двойных систем образует азеотропную смесь, то экстремум будет наблюдаться и для тройных смесей (подробнее см., например, [B1]).

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, [B1]).

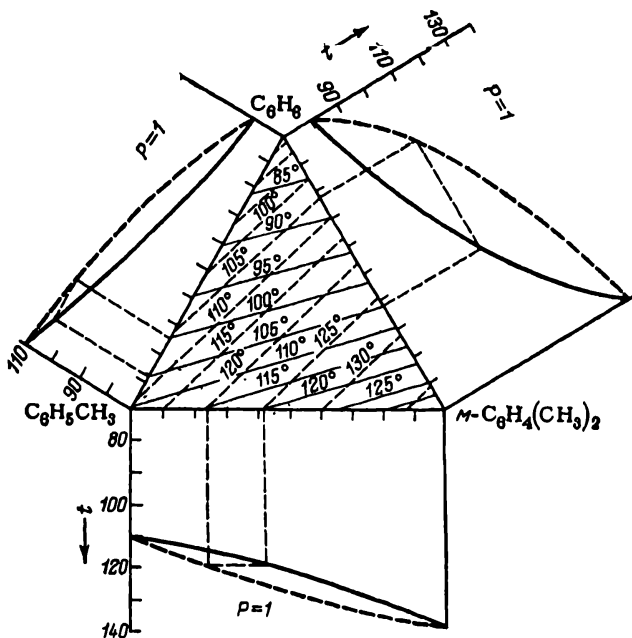
В случае неидеального раствора плоскость  $acDbE$  превратится в криволинейную поверхность, а изобары жидкости и пара — в кривые. Если одна из двойных систем образует азеотропную смесь, то экстремум будет наблюдаться и для тройных смесей (подробнее см., например, [B1]).

## 2. Изобара

Диаграмма равновесия жидкость — пар для той же системы в координатах температура — состав при  $P = \text{const}$  изображена на рис. 141 (концентрации в бинарной смеси  $AB$  отложены в направлении, противоположном направлению на рис. 140). Поверхности  $CGbfaH$  и  $CDbhaE$  характеризуют соответственно сухой насыщенный пар и кипящую жидкость.



**Рис. 141.** Диаграмма температура — состав.  
 Изобара равновесия жидкость — пар в системе  
 $m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ .



**Рис. 142.** Развертка диаграммы температура — состав.  
 Изобара равновесия в системе  $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 - m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ .

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.

Допустим, что на изотерме жидкости дана фигуративная точка  $L(l)$ ; ей будет отвечать состав насыщенного пара  $K(k)$  (положение точки  $K$  определяется с помощью построения, указанного на рис. 140). В первом приближении соединительные линии, подобные линии  $KL(kl)$ , можно считать прямыми.

Точка  $M$ , расположенная на прямой  $KL$ , соответствует влажному пару, в котором содержится примерно 30% жидкости; точки  $O$  и  $N$ , лежащие на ее продолжении, характеризуют соответственно перегретый пар и некипящую жидкость.

На рис. 142 изображена развертка призмы, на основании которой спроектированы изотермы жидкости и пара (на сторонах призмы показана только одна изотерма). Изотермы кипения отмечены сплошными линиями, изотермы конденсации — пунктирными.

#### § 5. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА МЕЖДУ ДВУМЯ НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ ЖИДКОСТЯМИ

Предельным случаем систем, рассмотренных в разд. 4, являются системы, состоящие из трех веществ, из которых одно растворено в двух несмешивающихся жидкостях. Условием равновесия в такой системе является равенство парциальных мольных энергий Гиббса 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 изменении концентрации растворенного вещества на  $dN_2'$  устанавливается новое равновесие. Отсюда

$$(\partial \bar{G}_2' / \partial N_2')_{P, T} dN_2' = (\partial G_2'' / \partial N_2'')_{P, T} dN_2''$$

Для идеального раствора в соответствии с уравнением (VIII, 44) это уравнение принимает вид:

$$(N_2' / N_2'')_{P, T} = \text{const} \quad \text{или} \quad (c_2' / c_2'')_{P, T} = K \quad (\text{XI, 3})$$

где  $c_2'$  и  $c_2''$  — концентрации вещества, распределенного между двумя фазами;  $K$  — константа распределения.

Следовательно, отношение равновесных концентраций вещества, распределенного между двумя фазами, не зависит от общего количества его.

Поскольку в идеальных растворах не может быть ни диссоциации, ни ассоциации растворенных молекул, постоянная уравнения (XI, 3) для них не зависит от концентрации. Если же в одном из растворителей растворенное вещество находится в ассоциирован-

ном или диссоциированном состоянии, то это осложняющее обстоятельство учитывают, либо заменяя концентрации активностями (см. гл. XII, с. 359 сл.), либо вводя в (XI, 3) коэффициент, который определяют на основании экспериментальных данных из графика  $\lg c'_2 = \varphi(\lg c''_2)$  (рис. 143). В последнем случае расчетное уравнение примет следующий вид:

$$(c'_2)^n / c''_2 = K \quad (\text{XI, 4})$$

Уравнения (XI, 3) и (XI, 4) являются количественным выражением закона распределения Нернста — Шилова.

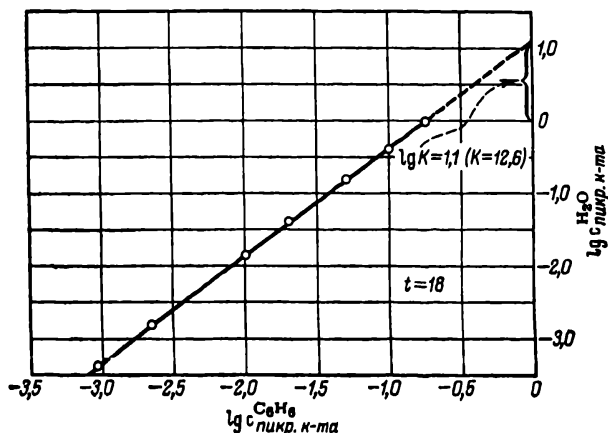


Рис. 143. Распределение вещества между двумя несмешивающимися растворителями (концентрация выражена в моль/л).  
Проверка уравнения (XI, 4). (См. пример 4.)

**Пример 4.** Распределение пикриновой кислоты между бензолом и водой при  $t = 18$  характеризуется следующими данными (моль/л):

$c_{\text{пикр. к-та}}^{C_6H_6}$ . . . . .	0,0,932	0,00225	0,01	0,02	0,05	0,10	0,18
$c_{\text{пикр. к-та}}^{H_2O}$ . . . . .	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 найти 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  $\lg c_{\text{пикр. к-та}}^{H_2O} = \varphi(\lg c_{\text{пикр. к-та}}^{C_6H_6})$  (рис. 143) 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

$$\frac{c_{\text{пикр. к-та}}^{\text{H}_2\text{O}}}{(c_{\text{пикр. к-та}}^{\text{C}_6\text{H}_6})^{1,46}} = 12,6 \quad \text{или}$$

$$\frac{(c_{\text{пикр. к-та}}^{\text{C}_6\text{H}_6})^{1,46}}{c_{\text{пикр. к-та}}^{\text{H}_2\text{O}}} = 0,0794$$

2. Для решения второго вопроса удобнее записать последнее уравнение в виде

$$\frac{c_{\text{пикр. к-та}}^{\text{C}_6\text{H}_6}}{(c_{\text{пикр. к-та}}^{\text{H}_2\text{O}})^{0,688}} = 0,176$$

Отсюда следует, что пикриновая кислота в воде частично диссоциирует.

3. По найденному уравнению (или по рис. 143) вычислим равновесную концентрацию кислоты в водном растворе при  $c_{\text{пикр. к-та}}^{\text{C}_6\text{H}_6} = 5 : 229,1 = 0,0218$  моль/л. Она равна  $0,0474$ . Следовательно, в бензольный раствор должно перейти  $(50 : 229,1) - 0,0474 = 0,1708$  моль кислоты, на что потребуется  $0,1708 : 0,218 = 7,84$  л бензола. Степень экстракции равна  $0,1708 \cdot 100 : 0,2182 = 78,3\%$ .

**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 1г),  $a = 100$  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), учитывая приведенные в условии обозначения, примет вид:

$$\frac{x_1/V_0}{(a - x_1)/V_e} = K \quad \frac{x_2/V_0}{(x_1 - x_2)/V_e} = K \quad \text{и т. д.}$$

или

$$x_1 = a \frac{KV_0}{KV_0 + V_e}, \quad x_2 = \frac{x_1 KV_0}{KV_0 + V_e} = a \left( \frac{KV_0}{KV_0 + V_e} \right)^2 \quad \text{и т. д.}$$

или после  $n$  экстракций

$$x_n = a \left( \frac{KV_0}{KV_0 + V_e} \right)^n$$

2. При экстракции двумя равными порциями в исходном растворе осталось бы

$$x_2 = 100 \left( \frac{0,2 \cdot 1}{0,2 \cdot 1 + 0,5} \right)^2 = 8,16 \text{ г}$$

а после экстракции 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 степеням извлечения соответственно 91,84 и 96,10%. Если же на обработку пустить сразу 1 л экстрагента, то степень извлечения составит всего 83,4%.

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 способствует тому, что на практике достаточно ограничиться двумя-тремя операциями.

## § 6. ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

### 1. Раствор трех солей с общим ионом

#### Вещества не взаимодействуют

На каждой грани тетраэдра строится диаграмма, подобная изображенной на рис. 126А. Если прибавить к эвтоническому раствору  $E_1$  солей В и С соль D, то совместная растворимость В и С в воде уменьшится и ее изменение изобразится кривой  $E_1E$ . В четверной эвтонической точке  $E$  раствор будет насыщен всеми солями. Аналогичные кривые  $E_3E$  и  $E_2E$  характеризуют растворимость соответствующих пар солей в присутствии третьей соли. Следовательно, поверхности  $bE_3EE_1$ ,  $E_3dE_2E$  и  $E_2EE_1c$  являются полями кристаллизации В, D и С.

Для практического применения удобнее всего пользоваться не ортогональной проекцией, применяемой в тройных системах, а клинографической. Она получается с помощью прямых, проводимых через вершину  $A$  ( $H_2O$ ) и через проектируемые точки (рис. 144)\*. Ее удобство по сравнению с ортогональной проекцией в том, что пути кристаллизации изображаются на ней прямыми линиями, поэтому, например, испарение растворителя из ненасыщенного раствора изображается неподвижной точкой. (В обоих случаях приводится состав только солевой массы).

Рассмотрим процесс изотермического испарения ненасыщенного раствора  $P$  (см. рис. 144). До насыщения раствора проекция точки  $P$  остается неподвижной (точка  $P_1$ ). Точка  $l_1$  отвечает началу кристаллизации В из раствора, что приводит к изменению солевого состава раствора и соответственно к смещению проекции точки. Так как С и D остаются в растворе, т. е. соотношение между ними не изменяется, путь кристаллизации на схеме лежит на продолжении прямой  $bl_1(BP_1)$ . Осаждению В отвечает кривая  $l_1l_2(P_1P_2)$ . Точка  $l_2$  соответствует началу совместной кристаллизации В и D. В этот момент отношение количества выпавшей соли к количеству оставшихся солей будет равно  $P_1P_2/P_1B$ , а выход В (по отношению к сумме солей раствора) выразится отрезком  $DF$ , так как из условия параллельности прямых  $P_1F$  и  $P_2D$  следует, что  $P_1P_2/BP_2 = DF/BD = DF/100\%$ . Обе соли будут выпадать совместно до точки  $E$ . К этому моменту твердая фаза обогатится D до состава S, так как в соответствии с правилом соединительной линии проекции точек, характеризующих состав жидкой фазы ( $e$ ), твердой массы (S) и смеси в целом ( $P_1$ ), должны лежать на одной прямой.

\* На последующих рисунках эти прямые проведены не полностью.

Таким образом, в процессе кристаллизации D состав твердой массы будет изменяться вдоль  $BP$ . Точка  $E(e)$  будет отвечать осаждению всех трех солей, т. е. на схеме фигуративная точка твердой смеси переместится от  $S$  к  $P_1$ . Точка  $P_1$  будет характеризовать полностью обезвоженную систему.

Таким образом, рассмотренная диаграмма подобна изображенной на рис. 124 (с. 319), и процесс изотермического испарения

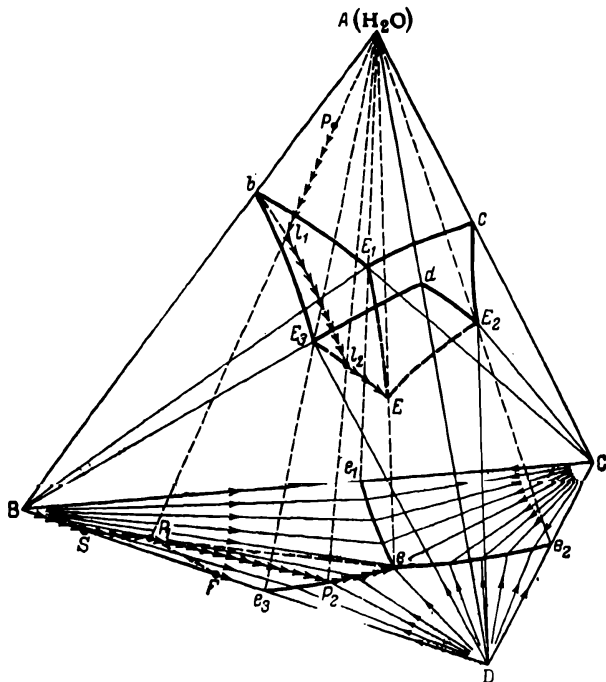


Рис. 144. Изотерма растворимости в воде трех взаимодействующих одноионных солей. (Схема.)

в данной системе аналогичен процессу охлаждения в трехкомпонентной системе.

#### Одна из солей образует кристаллогидрат

Диаграмма примет вид, схематически изображенный на рис. 145 (H — кристаллогидрат; грань ABC совпадает с рис. 128 A, с. 329). Плоскость  $Ve_3d''d_1$  — клинографическая проекция поля кристаллизации H, плоскость  $d''e_1d_1$  — проекция поля кристаллизации безводной соли B, плоскости  $e_1Ce_2e$  и  $e_3d''e_2D$  — проекции полей кристаллизации C и D.



Так как проекции точек состава Н и В совпадают, путь кристаллизации в поле В является продолжением пути кристаллизации в поле Н.

При испарении раствора  $P$  точка  $l_1(P_1)$  будет отвечать началу осаждения Н; точка  $l_2(P_2)$  — началу выпадения D вместе с Н. Обе соли кристаллизуются совместно до точки  $d$ . ( $d''$ ), которая соответствует началу обезвоживания ранее выпавшего Н. С этого момента

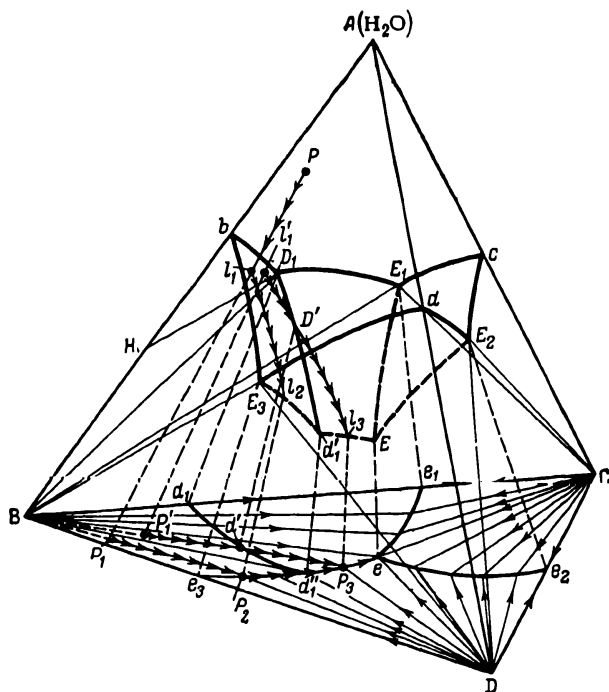


Рис. 145. Изотерма растворимости в воде трех одноионных солей, одна из которых образует кристаллогидрат (схема).

система безвариантна ( $f = 4 - 1 - 5 + 2 = 0$ ). После растворения (обезвоживания) всего Н система станет одновариантной и совместное осаждение В и D будет происходить из раствора. Фигуративная точка начнет перемещаться из  $d'_1$  ( $d''_1$ ) в  $E$  ( $e$ ). Точка  $E$  ( $e$ ) будет характеризоваться совместной кристаллизацией В, D и С. Рассматриваемый процесс заканчивается не в точке  $d''_1$ , а в точке  $e$  вследствие того, что  $d''_1$ , в отличие от  $e$ , инконгруентна. Воспользуемся правилом треугольника (см. с. 330): точка  $d''_1$  соответствует равновесию В, Н и D, так как для первых двух солей точки совпадают, то треугольник, образованный фигуративными точками трех

твердых фаз, превращается в прямую ( $BD$ ). Точка  $d''$  лежит вне ее, поэтому она является точкой перехода и в ней не происходит осаждения  $D$ . Наоборот, точка  $e$  соответствует равновесию твердых  $B$ ,  $C$  и  $D$ , следовательно, она является эвтонической.

Рассмотрим случай, когда фигуративная точка исходного раствора лежит в той же области, но на прямой, расположенной между линиями  $Bd''$  и  $BC$ . При изотермическом испарении будет происходить следующее: точка  $l'_1(P'_1)$  отвечает началу кристаллизации  $H$ , точка  $D'(d')$  — началу обезвоживания. После того как весь ранее выпавший  $H$  будет обезвожен, начнется осаждение безводной соли (чему будет соответствовать перемещение точки в прежнем направлении). Точка  $l_3(P_3)$  соответствует началу выпадения  $D$  вместе с  $B$  (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 с кривой  $d_1d''_1$  закончится в точке встречи с кривой  $e_1e$  (эта точка отвечает началу совместного выпадения  $B$  и  $C$ ) и фигуративная точка свернет в сторону эвтонической точки  $e$ .

#### Двойные соли

В случае конгруентной растворимости диаграмма имеет вид, схематически представленный на рис. 146 (эвтонические точки  $e$  и  $e'$  конгруентны). в случае инконгруентной растворимости — вид, представленный на рис. 147 (эвтоническая точка  $e'$  конгруэнтна, точка перехода  $d'$  инконгруэнтна) (ср. рис. 147 с рис. 130, с. 332). На этих диаграммах плоскость  $aE_1EE_4(Ae_1ee_4)$  и соответственно  $adEE_3(Ad_1d'e_3)$  — поля кристаллизации  $A$  (или при наличии кристаллогидрата — поля кристаллизации гидрата); плоскость  $E_1E_2E'E(e_1e_2e'e)$  и соответственно  $dE_1E'E(d_1e_1e'e')$  являются полями осаждения двойной соли; остальные два участка проекции представляют поля кристаллизации чистых веществ.

Рассмотрим рис. 146. 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 пересечения  $DC$  и  $ee'$ , хотя последняя точка и не является безвариантной (сдвиг прямой испарения вдоль линии  $e - e'$  означал бы изменение соотношения  $A$  и  $B$  в растворе, что невозможно).

Теперь рассмотрим рис. 147. Особенность этой системы обусловлена тем, что точка  $d'$  лежит вне треугольника  $ADC$ . В зависимости от расположения начальной точки здесь возможно пять случаев.

1) Точка в треугольнике  $CFA$ . После кристаллизации  $A$  (или  $C$ ) происходит совместная кристаллизация  $A$  и  $C$ ; по достижении точки  $d'$  начнется осаждение  $D$  с одновременным растворением  $A$ .

Последнее объясняется, тем, что D относительно богаче A, чем раствор  $d'$ . Состав жидкой фазы вплоть до ее высыхания неизменен, причём в конце процесса останется часть ранее выпавшей A.

2) Точка в треугольнике  $Cd'F$ . Этот случай отличается от предыдущего следующим: так как рассол беднее A, чем D, указанный в пункте 1 процесс закончится раньше обезвоживания раствора. Поэтому после полного превращения осевшей соли A в D будет

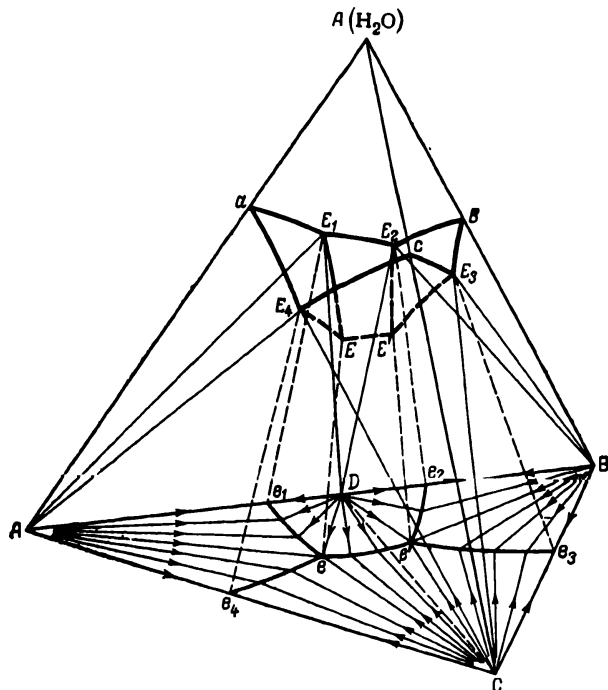


Рис. 146. Изотерма растворимости в воде трех одно-ионных солей, образующих конгруэнтно растворимую двойную соль (схема).

продолжаться кристаллизация D и C, что соответствует перемещению точки  $d'$  в  $e'$ . Когда будет достигнут состав  $e'$ , эти соли будут выпадать совместно с B, после чего раствор обезвоживается без изменения состава.

3) Точка в треугольнике  $AFD$ . После кристаллизации (процесс  $d_1d'$ ) A вновь растворяется и выпадает D. При составе  $d'$  и продолжающемся растворении A вместе с D начнет оседать и C. При содержании солей, отвечающем точке  $d'$ , раствор полностью обезвоживается (прежде, чем вся A растворится).

4) Точка в треугольнике  $Ad'F$ . Этот случай отличается от предыдущего тем, что при составе  $d'$  раствор не обезвоживается до

полного растворения А, поэтому кристаллизация продолжится по кривой  $d'e'$  и закончится в  $e'$  (см. пункт 2).

5) Точка в треугольнике  $d_1Dd'$ . Вначале процесс совпадает с рассмотренными в пунктах 3 и 4. Когда положение точки на кривой  $d_1d'$  совпадает с точкой пересечения прямой охлаждения, проведенной через исходную точку в точку  $D$ , протеканию процесса будет отвечать перемещение фигуративной точки по продолжению

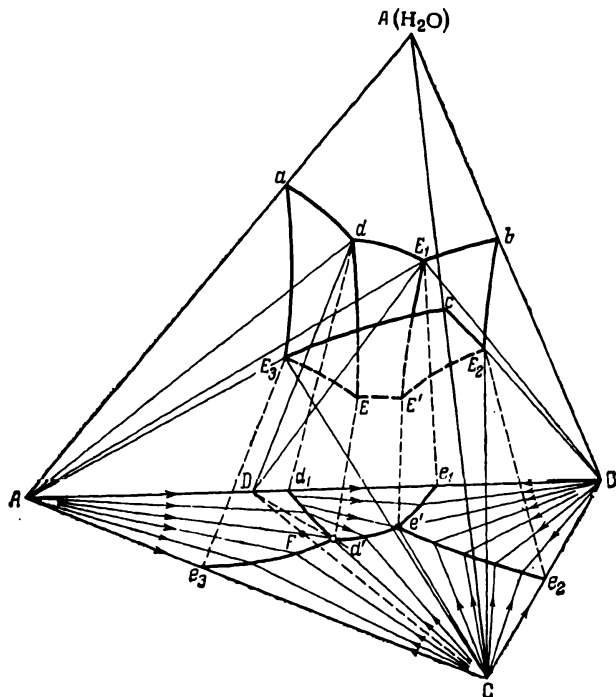


Рис. 147. Изотерма растворимости в воде трех одноионных солей, образующих инконгруентно растворимую двойную соль (схема).

этой прямой. Это означает, что растворение А закончится и будет продолжаться только кристаллизация D. Затем (попадание на кривую  $d'e'$ ) начнется совместная кристаллизация D и C, после чего (точка  $e'$ ) будут выпадать D, C и B.

### 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 моль 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 диаграмма (рис. 148), поверхность которой состоит из полей кристаллизации соответствующих веществ. Таким образом, водная диаграмма является видоизменением диаграммы, представленной на рис. 144 (с. 350). Процессы изотермического испарения (или разбавления) в обеих диаграммах тождественны; отличаются лишь тем, что в первой они изображены наклонными прямыми, а во второй — вертикальными. 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  $A$ ,  $B$  и  $C$  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 рис. 124 (с. 319); она, в частности, выражается в том, что проекция на основание плоскостей равного содержания воды (их называют *изогидрами*) сходна с изотермическими проекциями на рис. 124 (на рис. 148 показано одно такое сечение — изогидра  $h_1$ ).

При охлаждении ненасыщенного раствора состав системы не изменяется, и поэтому точка системы остается неподвижной. С уменьшением растворимости содержание воды в насыщенном растворе увеличивается, чему будет отвечать перемещение поля кристаллизации к точке системы. Как только раствор станет пересыщенным, начнется образование твердой фазы. В этот момент на водной диаграмме точка системы окажется под поверхностью кристаллизации (число и характер выпадающих солей будут зависеть от «объема кристаллизации», в котором окажется исходная точка).

Допустим, система имеет состав  $m$ ; проведем через эту точку и ребро призмы, соответствующее выпадающей соли, поверхность  $fbBf_1$ , перпендикулярную основанию призмы (для наглядности часть этой поверхности заштрихована). Если из смеси  $m$  будет кристаллизоваться  $B$ , то состояние насыщенного раствора в соответствии с правилом соединительных прямых изобразится точкой  $l_B$  ( $l'_B$ ). Если же из рассола выпадает  $H$ , то его состав изобразится точкой  $l_H$  ( $l'_H$ ). Обе эти точки, характеризующие состав жидкой фазы после охлаждения, естественно, будут лежать на прямой кристаллизации  $B$  и  $H$ , т. е. на продолжении линии  $bn$ .

По мере уменьшения содержания воды в начальном растворе, чему отвечает понижение точки  $m$ , опускаются и точки  $l_B$  и  $l_H$ . Когда содержание воды уменьшится настолько, что эти точки окажутся ниже  $f$ , совместно с  $B$  (или  $H$ ) начнет кристаллизоваться  $A$  и состав насыщенного раствора изобразится точкой, лежащей в «водоразделе»  $E_1E$  ниже точки  $f$ . Поэтому точка твердой смеси начнет смещаться от  $B$  к  $A$  или — в случае осаждения кристаллогидрата — от  $H$  к  $A$ . 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 смени-

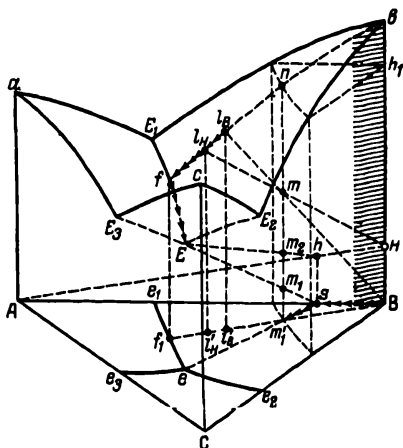


Рис. 148. Водная диаграмма для растворов трех одноионных солей (схема).

лось 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).

## 2. Раствор разноионных солей (взаимные пары)

Изотерма растворимости в воде четырех солей, образующих взаимные пары (см. с. 317), изображена на рис. 149. Поверхности  $aE_2E'E_1$ ,  $E_2bE_3E''E'$ ,  $E_3cE_4E''$  и  $dE_4E''E'E_1$  являются соответственно

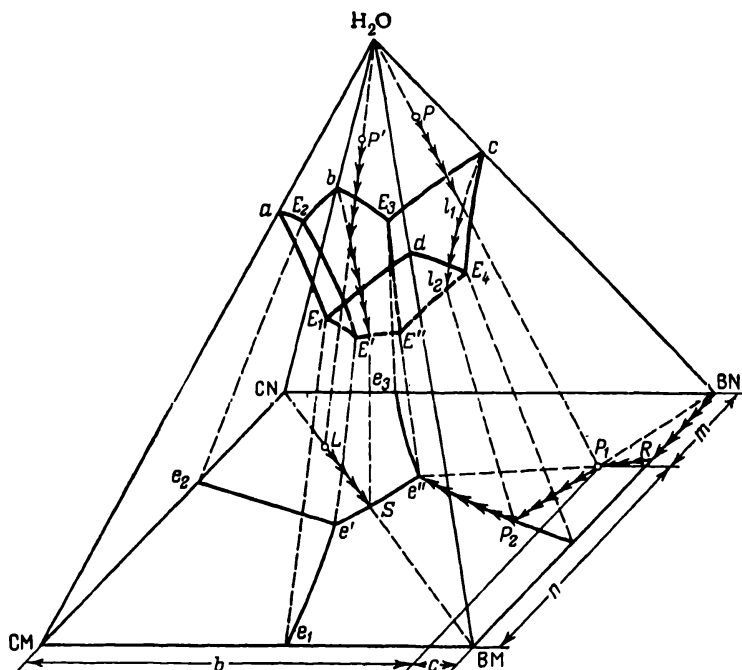


Рис. 149. Изотерма растворимости в воде четырех солей, образующих взаимные пары (схема).

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% ка-

тиона В. Поэтому, если задан состав солевой массы  $mM + nN + bB + cC$ , 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. заменяют пирамиду призмой. Проводя на различной высоте изогидры и проецируя сечения их по лем кристаллизации на основание призмы, получают график, изображенный на рис. 150.

Процесс изотермического испарения раствора  $P'$  после рассмотрения аналогичного процесса для раствора трех солей с общим ионом (рис. 144 и 145) 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. 149). Действительно, в соответствии с правилом фаз  $f = 4 - 5 + 2 = 1$  при  $t = \text{const}$  получим  $f_{\text{усл}} = 0$ , 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 при  $t = \text{const}$  безвариантна) обуславливается растворением одной из солей (в данном случае  $BM$ ), т. е. течением процесса  $BM$  (из осадка) +  $CN$  (из раствора) =  $BN(k) + CM(k)$ . Следовательно, эвтоническая точка  $e_1$  (см. рис. 150) будет инконгруентной. Здесь может быть три случая.

а) Исходная точка расположена дальше от вершины  $BM$ , чем диагональ  $CM - BN$  (точка  $P_1$ , рис. 150). Солевой состав рассола по мере испарения воды изменяется 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  $e_1$ . В момент достижения точки  $o$

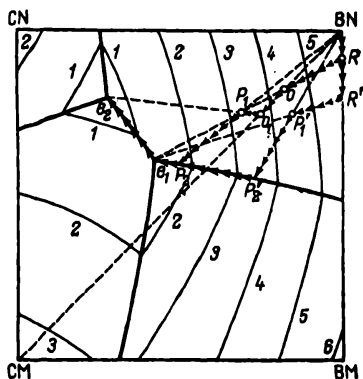


Рис. 150. Проекция изотермы растворимости в воде четырех солей, образующих взаимные пары (схема).

ранее выпавшая  $BM$  окажется полностью израсходованной, и так как из оставшегося раствора будут продолжать выпадать  $CM$  и  $BN$ , то состав жидкости начнет изменяться 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  $CM$ ), 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  $P'_1$ ). Состав раствора 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

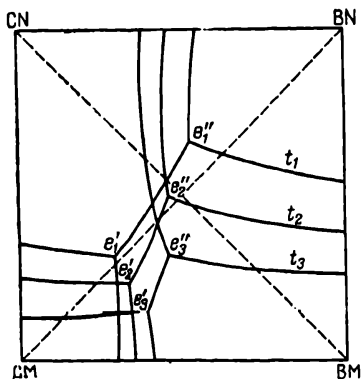


Рис. 151. Проекция изотерм растворимости в воде четырех солей, образующих взаимные пары (схема).

рого лежит исходная точка, происходит осаждение «соседней» соли. Так как обе соли кристаллизуются в том же соотношении, в каком находятся в растворе, процесс в этой точке заканчивается (точка  $S$ ). Таким образом, в  $S$  раствор полностью обезвоживается, хотя система и не является безвариантной ( $f = 4 - 4 + 2 = 2$  и при  $t = \text{const}$   $f_{\text{усл}} = 1$ ).

4: При изменении температуры концентрация насыщенного раствора изменяется, поэтому изменяется и положение кривых на горизонтальной проекции (рис. 151) и размер полей кристаллизации. В связи с этим насыщенный раствор может оказаться в поле, насыщенном другой солью, и тройная эвтоника может из конгруэнтной стать incongruentной и наоборот. Все это позволяет указать конкретный путь изменения температуры для осаждения соответствующей соли.

диagonали  $CM - BN$ , 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) Исходная точка лежит на диагонали  $CM - BN$  (например, в точке  $o_1$ ); процесс закончится в точке  $e_1$  при одновременном исчезновении  $BM$  и  $CN$ , т. е. солевая масса — это смесь  $CM$  и  $BN$ .

3. Линия тройных эвтоник пересекает диагонали квадрата, таким образом обе эвтоники конгруэнтны. При охлаждении любого раствора с фигуративной точкой, лежащей на этой диагонали, например  $P'(L)$  на рис. 149, вслед за кристаллизацией того компонента, в поле которого



## ●

# АКТИВНОСТИ

## ●

### § 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В неидеальных растворах концентрация перестает быть величиной, однозначно характеризующей раствор. Различные поправки, вводимые с целью количественного учета факторов, отличающих реальный раствор от идеального, далеко не всегда приводят к удовлетворительным результатам, а если и приводят, то лишь ценой значительных усложнений. Это создает большие практические неудобства.

Как уже указывалось, в случае реальных систем давление следует заменить фугитивностью, а концентрацию — активностью. Активность, а не стехиометрическая концентрация, является мерой реального действия вещества 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 фугитивностью, только в уравнениях, характеризующих равновесие. При такой замене, например, закон распределения для любых систем примет вид:

$$a'_2 / a''_2 = \text{const}$$

так как надобность в показателях степеней, учитывающих неидеальность растворов [уравнение (XI, 4)], отпадает.

По аналогии с фугитивностью 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 возникает, естественно, при меньших концентрациях, чем для неэлектролитов. Известно также, что все выражения, в которые согласно теории электролитической диссоциации входит концентрация, для сильных электролитов не справедливы (аномалии в осмотическом давлении, электропроводности, э. д. с.). При

замене концентраций активностями эти аномалии можно в расчет не принимать.

Отношение активности компонента раствора к его концентрации носит название *коэффициента активности*. В соответствии с различными выражениями концентрации раствора коэффициенты активности записывают так:

$$\gamma_i = a_i/m_i, \quad \gamma'_i = a_i/c_i, \quad \gamma''_i = a_i/N_i \quad (\text{XII, 1})$$

Связь между этими коэффициентами можно найти из соотношения между  $m_i$ ,  $c_i$  и  $N_i$ . Для разбавленных растворов эти коэффициенты равны или почти равны друг другу. Так, для одновалентного электролита различие между  $\gamma'_i$  и  $\gamma''_i$  до  $c_i = 0,1 \text{ M}$  не превышает 0,3%, до  $c_i = 1 \text{ M}$  составляет 1,7%. Поэтому в дальнейшем везде употребляется величина  $\gamma_i$ , хотя, строго говоря, в уравнение (XII, 25) входит  $\gamma'_i$ , а в уравнения (XII, 27—32) —  $\gamma''_i$ .

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 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  $\nu$  ионов ( $\nu_+$  положительных и  $\nu_-$  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  $a_+ \neq a_-$ , непосредственное определение активностей отдельных ионов невозможно. Поэтому целесообразно ввести понятие о среднегеометрической активности ионов

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/\nu} = \sqrt[\nu]{a} \quad (\text{XII, 3})$$

где  $\nu = \nu_+ + \nu_-$ .

Коэффициент активности электролита определяется величиной

$$\gamma_{\pm} = a_{\pm}/m_{\pm} \quad (\text{XII, 4})$$

которая в предельном случае для бесконечно разбавленного раствора совпадает с кажущейся степенью диссоциации  $\alpha$  (рис. 152).

Комбинируя уравнение (XII, 3) с (XII, 4), получаем

$$a = (m_{\pm} \gamma_{\pm})^{\nu} \quad (\text{XII, 5})$$

Точно так же, как и  $(f/P)_{P \rightarrow 0} \rightarrow 1$ , отношение активности к концентрации при уменьшении последней стремится к единице; в бес-

конечно разбавленном растворе активности совпадают с концентрациями.

В соответствии с определением активности

$$\mu_i = RT \ln a_i + \mu_i^\circ(P, T)$$

или

$$\bar{G}_i = RT \ln a_i + \text{const} = RT \ln \gamma_i + RT \ln m_i + \text{const} \quad (\text{XII, 6})$$

Коэффициент активности, выражение для которого в случае идеального раствора уже упоминалось (с. 244), в соответствии с (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 реальный раствор той же концентрации. Чем больше разбавление раствора, тем меньше эта работа; в случае идеального раствора она в соответствии с уравнением (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 значительной, что коэффициент активности превышает единицу (см. рис. 152), и активность (эффективная концентрация) становится больше фактической концентрации.

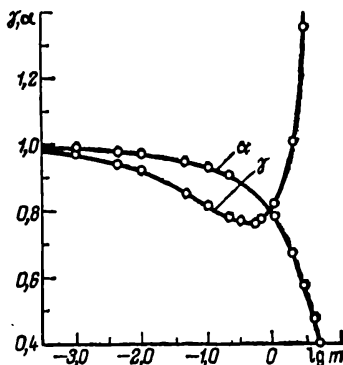


Рис. 152. Зависимость кажущейся степени диссоциации и коэффициента активности HCl при  $t = 25$  от концентрации соляной кислоты.

Согласно (XII, 6) активность является относительной величиной. Ее значение может быть вычислено с точностью до независимой от концентрации постоянной, которая равна парциальной мольной энергии Гиббса компонента раствора в стандартном состоянии.

Следовательно, разность между парциальной мольной энергией Гиббса в состоянии, которому отвечает активность  $a_i$ , и ею в стандартном состоянии, когда  $a_i = 1$ , выражается уравнением

$$\bar{G}_i - G_i^\circ = RT \ln a_i \quad (\text{XII, 7})$$

Если для отыскания свойств реальных газов следует обратиться к вычислению фугитивности, то в случае неидеальных растворов надо вычислять активности. Нахождение связи между активностью, с одной стороны, и температурой, давлением и концентрацией, с другой, делает возможным применение термодинамических закономерностей к реальным растворам.

Очевидно, что активность данного компонента в каждом случае должна относиться к одному и тому же стандартному состоянию, выбор которого определяется соображениями удобства.

Для растворителя в качестве стандартного состояния обычно принимают состояние чистого растворителя, т. е. полагают, что

$$a_1^\circ = N_1^\circ = 1$$

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

$$a_2^\circ = a_2^* = m_2^*$$

(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 равны концентрациям.

Если известна активность одного из компонентов раствора, вернее, зависимость активности от концентрации, то активность второго компонента (в случае бинарного раствора) определяется из уравнения (VIII, 47), которое в соответствии с (XII, 7) примет вид:

$$N_1 d \ln a_1 + N_2 d \ln a_2 = 0$$

или

$$d \ln a_2 = (-N_1/N_2) d \ln a_1 = (-55,51/m) d \ln a_1 \quad (\text{XII, 8})$$

или же в соответствии с (XII, I)

$$N_1 d \ln \gamma_1 + N_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (\text{XII, 9})$$

Зависимость активности компонента раствора от давления выражается уравнением

$$(\partial \ln a_i / \partial P)_{T, N} = \bar{V}_i / RT \quad (\text{XII, 10})$$

совпадающим с (VIII, 7).

Зависимость активности от температуры определяется уравнением

$$(\partial \ln a_i / \partial T)_{P, N} = (H_i^\circ - \bar{H}_i) / RT^2 \quad (\text{XII, 11})$$

совпадающим с (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  $\Delta G = RT \ln \gamma$ , отвечающей работе переноса одного моля растворенного вещества из идеального в неидеальный раствор при постоянной концентрации. Для теоретического вычисления  $\Delta G$  требуется ввести предположение о природе и действии сил, вызывающих отклонение раствора от идеального состояния. Этот расчет удалось осуществить лишь для весьма разбавленных растворов электролитов (его краткое описание будет дано ниже).

## 1. Неэлектролиты

### Расчет по закону распределения

Для равновесного распределения какого-либо вещества между двумя несмешивающимися 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.

Константу распределения  $K$  определяют из предельных условий: так как при бесконечном разбавлении  $a_2^* = N_2^*$ , то

$$K = (a_2')^* / (a_2'')^* = (N_2')^* / (N_2'')^*$$

**Пример 1.** Распределение  $\text{HgCl}_2$  между водой и бензолом при  $25^\circ\text{C}$  характеризуется следующими данными:

$c_{\text{HgCl}_2}^{\text{C}_6\text{H}_6}$ . . . . .	0,03155	0,03310	0,03618	0,00524	0,01222	0,0210
$m_{\text{HgCl}_2}^{\text{H}_2\text{O}}$ . . . . .	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 ее с концентрацией раствора.

**Решение.** Считая для разбавленных растворов  $a_{\text{HgCl}_2}^{\text{H}_2\text{O}} = m$ , находим константу распределения делением  $m$  на  $c$ :

$$m/c = 0,001845 / 0,03155 = 11,90$$

Поскольку константа распределения характеризует равновесие, заменяем при больших концентрациях отношение  $m/c$  через  $a_{\text{HgCl}_2}^{\text{H}_2\text{O}} / a_{\text{HgCl}_2}^{\text{C}_6\text{H}_6}$ . Считая, что  $a_{\text{HgCl}_2}^{\text{H}_2\text{O}} = K a_{\text{HgCl}_2}^{\text{C}_6\text{H}_6}$  (где  $K = 11,90$ ), получаем  $a_{m=0,2866}^{\text{H}_2\text{O}} = 11,90 \cdot 0,0210 = 0,250$ , что отличается от значения концентрации на 12,8%.

### Расчет по давлению пара

Если одной из фаз является газ, т. е. изучается равновесие в системе жидкость — пар, то уравнение  $a_2' = K a_2''$  примет вид  $a_2 = K a_2^g$  (где  $a_2$  — активность растворенного вещества в растворе).

В разбавленном растворе  $a_2^* = (N_2^*)^*$  и  $a_2^g = P_2$ , поэтому зависимость  $a_2' = K a_2''$  в соответствии с (VIII, 51) примет вид  $N_2^* = K' P_2^*$ , где значение константы экстраполировано на бесконечное разбавле-

ние. Построив по опытным данным график в координатах  $N_2^*/P_2 = \varphi(N_2^*)$  и продолжив прямую до  $N_2^* = 0$  (рис. 153), получим в точке ее пересечения с осью ординат величину  $K$ , так как при бесконечном разбавлении активность равна концентрации и  $K = K'$ . Умножая далее  $K$  в согласии с уравнением  $a_2^* = Ka_2^{\dagger}$  на парциаль-

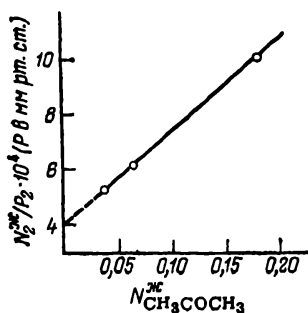


Рис. 153. Определение активности по зависимости давления пара от состава раствора (индекс «2» относится к  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ). (См. пример 2.)

ное давление пара растворенного вещества при различных концентрациях его в растворе, определяем, что  $a_2^{\dagger} = \varphi(N_2^*)$ .

Активность растворителя в соответствии с предположением, что его поведение в газовой фазе следует уравнению (VIII, 45), определяют из отношения парциального давления к давлению насыщенного пара чистого растворителя, т. е. с помощью уравнения  $a_1 = P_1/P_1^{\circ}$ . Этот метод определения  $a_1$  особенно удобен в тех случаях, когда растворитель обладает измеримым давлением пара.

**Пример 2.** На основании данных, приведенных в ([Г5], 5, 449), вычислить активности компонентов раствора ацетона в сероуглероде при различных концентрациях.

**Решение.** Принимая за растворенное вещество ацетон и считая его парм идеальным газом, заменяем  $a_2$  величиной  $N_2$ . Вычислив отношение  $N_2^*/P_2 = K'$  при различных значениях  $N_2^*$ , строим график в координатах  $K' = \varphi(N_2^*)$  (рис. 153); экстраполируя затем  $K'$  на бесконечное разбавление, находим  $(K')^* = K = 0,0004$ . Далее из уравнения  $a_2^*/a_2^{\dagger} = a_2^*/P_2 = K = 0,0004$  вычисляем активность ацетона при различных концентрациях.

Активность сероуглерода принимаем равной отношению его парциального давления (при данной концентрации) к давлению пара чистого растворителя.

Ниже приведены результаты расчета:

$N_1 = N_{\text{CS}_2}$	0,06	0,07	0,12	0,20	0,275	0,35	0,448
$a_2 = a_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}$	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	0,782
$N_1 = N_{\text{CS}_2}$	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 летучесть  $\text{CS}_2$  при всех концентрациях больше, чем  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ . Для обоих компонентов она 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. 78, с. 250).

### 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 графическим интегрированием по зависимости  $a_2 = \varphi(N_2)$  (рис. 154).

Уравнение для расчета  $a_2$  по  $a_1$  совпадает с (XII, 12), отличаясь от него лишь индексами, однако вычисления приводят к неточным результатам: если в расчете  $a_1$  по  $a_2$  кривая  $\lg \gamma_2 = \varphi(\lg \gamma_1)$  экстраполируется в начало координат (рис. 154), то в случае вычисления  $a_2$  (по  $a_1$ ) кривая асимптотически приближается к вертикальной оси (так как по мере разбавления, т. е. увеличения отношения  $N_1/N_2$  до  $\infty$ , 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 27].

В случае летучего растворителя расчет производят с помощью соответствующего графика, построенного на основании уравнения

$$\int_{a_2'}^{a_2''} d \ln a_2 = - \int_{P_2}^{P_1'} \frac{N_1}{N_2} d \ln \frac{P_1}{P_1'} \quad (\text{XII, 13})$$

**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  $N_2/N_1 = \varphi(\lg a_2/N_2)$  (см. рис. 154).

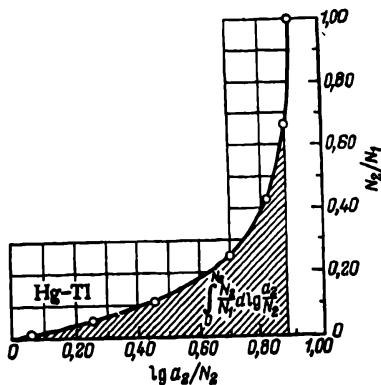


Рис. 154. Определение активности растворителя по зависимости активности растворенного вещества от концентрации.

Амальгама Тl.  $t = 25$ . (См. пример 3.)

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

$$\frac{d \ln a_2}{dT} = -\frac{N_1}{N_2} \frac{d \ln a_1}{dT} = -\frac{N_1}{N_2} \frac{\Delta H_{пл}}{RT^2}$$

а для водных растворов

$$\frac{d \ln a_2}{dT} = -\frac{55,51}{m} \frac{\Delta H_{пл}}{RT^2}$$

Последнее соотношение в соответствии с тем, что для разбавленных водных растворов  $RT^2$ :  $55,51 \Delta H_{пл} = 1,858$  (с. 257), примет вид

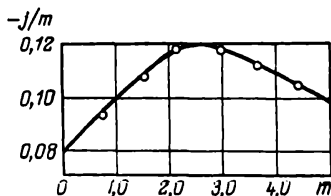


Рис. 155. Определение активности растворенного вещества по понижению температуры отвердевания раствора.

Водный раствор тростникового сахара. (См. пример 4.)

$$d \ln a_2 = \frac{d(T^\circ - T)}{1,858m} = \frac{d\phi}{1,858m} \quad (\text{XII, 14})$$

В уравнении (XII, 14)  $d\phi = d(T^\circ - T)$ , где  $T^\circ$  и  $T$  равны соответственно температурам отвердевания чистого растворителя и раствора. Для удобства интегрирования вводят [А 27] величину

$$j = 1 - \phi/1,858m \quad (\text{XII, 15})$$

Дифференцируем уравнение (XII, 15). Полученное соотношение в сочетании с (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  $j/m = \phi(m)$  (рис. 155).

\* Действительно, переписав (XII, 15) в виде

$$-j = \phi/1,858m - 1$$

найдем, что

$$-dj = d\phi/1,858m - \phi dm/1,858m^2$$

или

$$d\phi/1,858m = (\phi/1,858m) d \ln m - dj = (1 - j) d \ln m - dj$$

или

$$d \ln a_2 = d \ln m - j d \ln m - dj$$



Для очень разбавленных растворов отношение  $j/m$  можно считать примерно постоянным; при этом уравнение (XII, 16) превращается в

$$\ln(a_2/m) = -2j \quad (\text{XII, 17})$$

Вычисление активности по повышению температуры кипения можно осуществить аналогичным приемом, однако с меньшей точностью.

**Пример 4.** По приведенным ниже значениям 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
$\theta$ . . . . .	1,60	3,42	4,91	7,31	9,32	11,98

*Решение.* Прежде всего по (XII, 15) вычисляем значения  $j$ . Затем определяем отношение  $j/m$  и в соответствии с (XII, 16) строим график в координатах

$j/m = \varphi(m)$  (см. рис. 155). По этому графику вычисляем  $\int_0^m j \, d \ln m$ , а затем

$$\lg \gamma_2 \text{ и } \gamma_2 = a_2/m.$$

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
$\gamma_2$ . . . . .	1,161	1,357	1,585	1,915	2,133	2,495

## 2. 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 с. 376, и метода э. д. с., перенесенного в гл. XIV в связи с расчетом равновесия в электрохимических системах (с. 473 сл.).

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 разбавление, так как тогда получаются (для одно-одновалентного электролита)

$$\sqrt{c_2}/c_1 = K' \gamma_1 \quad \text{и} \quad a_{\pm}/m = \sqrt{a_2}/m = \sqrt{P}/m = K\gamma$$

коэффициенты пропорциональности которых равны  $\sqrt{c_2}/c_1$  и  $\sqrt{P}/m$  (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 для электролитов видоизменяется следующим образом. Уравнение (XII, 14) в соответствии с (XII, 4) примет вид

$$d \ln \gamma_{\pm} = dT/1,858m - d \ln m \quad (\text{XII, 18})$$

Для интегрирования уравнения (XII, 18) была введена [А 27] эмпирическая функция

$$j = (a/1,858v) m^b \quad (\text{XII, 19})$$

которая дает определенное значение при экстраполяции на бес-

Рис. 156. Определение активности растворенного вещества по понижению температуры отвердевания раствора электролита.

Водный раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . (См. пример 5.)

конечное разбавление. Коэффициенты (XII, 19) определяют из графика

$$\lg(1,858v - \theta/m) = \varphi(\lg m)$$

[где  $\theta$  — понижение температуры отвердевания (рис. 156)], поскольку при сочетании (XII, 15), записанного для электролита, с (XII, 19) следует, что

$$1,858v - \theta/m = am^b$$

Комбинируя (XII, 16), записанное в дифференциальной форме, с (XII, 19), получаем \*

$$\lg \gamma_{\pm} = -a(1+b)m^b/4,279vb \quad (\text{XII, 20})$$

или для данного электролита

$$\lg \gamma_{\pm} = -Km^b \quad (\text{XII, 21})$$

где

$$K = a(1+b)/4,279vb$$

\* Действительно,  $d \ln \gamma = j d \ln m - dj = (a/1,858v) \cdot m^{b-1} dm - (a/1,858v) d \cdot (m^b)$ , поэтому  $\ln \gamma = -(a/1,858v)(m^b/b) - (a/1,858v)m^b$  (так как константа интегрирования равна нулю); из последнего уравнения следует  $\ln \gamma = -(a/1,858v)(1/b + 1)m^b$ .

Результаты вычисления точны до  $m = 0,01 \div 0,05$  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  $25^\circ\text{C}$ . Более полные таблицы значений  $\gamma$  (охватывающие и высокие концентрации) приведены в [Б12].

Разлагая в ряд, получим (для  $b = 0,5$ )

$$\gamma_{\pm} = 1 - \frac{3a}{1,858v} \sqrt{m} + \frac{1}{2} \left( \frac{3a \sqrt{m}}{1,858v} \right)^2 + \dots$$

Пренебрегая для очень разбавленных растворов всеми членами разложения, кроме первых двух, в соответствии с (XII, 19) найдем

$$\gamma = 1 - 3j \quad (\text{XII, 22})$$

Для расчета коэффициента активности в концентрированных растворах, где уже нельзя пренебречь теплотой разбавления и ее зависимостью от температуры, необходимо знать парциальные молярные теплоемкости и энтальпии.

Расчеты показывают, что для одно-одновалентных электролитов  $b \approx 0,5$  т. е.

$$j = a \sqrt{m} / 1,858v \quad (\text{XII, 23})$$

и в соответствии с уравнениями (XII, 20) и (XII, 22)

$$\ln \gamma_{\pm} = - 3a \sqrt{m} / 1,858v = - 3j \quad (\text{XII, 24})$$

**Пример 5.** Водные растворы  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  имеют следующие температуры отвердевания:

$m$ . . . . .	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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  для  $m = 0,001; 0,002; 0,005$  и  $0,01$ .

*Решение.* Для отыскания коэффициентов  $a$  и  $b$ , входящих в (XII, 20), в соответствии с (XII, 19) строим график в координатах

$$\lg(1,858v - \phi/m) = \varphi(\lg m)$$

(см. рис. 156. с. 368). По графику находим  $b = 0,3846$  и  $a = \text{anti} \lg 0,50 \approx 3,16$ .

Следовательно, уравнение (XII, 20) имеет вид:

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{3,16(1 + 0,3846)}{4,279 \cdot 3 \cdot 0,3846} m^{0,3846} = - 0,889m^{0,3846}$$

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

Таблица 15. Коэффициенты активности некоторых электролитов в водных растворах при  $t = 25^\circ$ 

Электролит	γ при m											
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2	3
AgNO <sub>3</sub>							0,734	0,657	0,536	0,429	0,316	0,252
BaCl <sub>2</sub>				0,723	(0,66)	0,55	0,508	0,450	0,403	0,401		
CaCl <sub>2</sub>				0,468	0,37C	0,259	0,518	0,472	0,448	0,500	0,792	1,483
CdBr <sub>2</sub>	0,787	0,699	0,570	0,524	0,45E	0,304	0,190	0,132	0,0780	0,0518	0,0361	0,0305
CdCl <sub>2</sub>	0,819	0,743	0,623	0,379	0,281	0,167	0,228	0,1638	0,1006	0,0669	0,0441	0,0352
CdI <sub>2</sub>			0,490	0,906	0,875	0,838	0,108	0,0685	0,0376	0,0251	0,0180	
HBr	0,966	(0,954)	0,930	0,905	0,87E	0,830	0,805	0,782	0,789	0,871	1,168	1,674
HCl	0,966	0,952	0,929	0,905	0,87E	0,830	0,796	0,767	0,756	0,809	1,009	1,316
HNO <sub>3</sub>	0,965	(0,953)	0,927	0,902	0,871	0,825	0,791	0,754	0,720	0,724	0,791	0,859
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,830	0,757	0,639	0,544	0,453	0,340	0,266	0,209	0,156	0,132	0,128	0,142
KBr	0,965	(0,953)	0,927	0,903	0,872	0,822	0,772	0,722	0,657	0,617	0,593	0,595
KCl			0,927	0,902	(0,87)	0,816	0,770	0,718	0,649	0,604	0,573	0,569
KI							0,778	0,733	0,676	0,645	0,637	0,652
KOH							0,776	0,739	0,712	0,735	0,863	1,051
MgSO <sub>4</sub>							(0,150)	0,107	0,0675	0,0485	0,0417	0,0492
NaBr	0,966	(0,954)	0,930	0,906	0,879	0,838	0,782	0,741	0,697	0,683	0,731	0,812
NaCl							0,778	0,735	0,681	0,657	0,668	0,714
NaNO <sub>3</sub>							0,762	0, 03	0,617	0,548	0,478	0,437
NaOH						0,82	0,764	0,735	0,688	0,677	0,707	0,782
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>						0,53	0,452	0,371	0,270	0,204	0,1544	0,1387
PbCl <sub>2</sub>	0,859	0,803	0,704	0,612	0,497							

	У при м											
	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	1,0	1,5	2,0	2,5	3	4	5
<b>ЭЛЕКТРОЛИТ</b>												
ZnBr <sub>2</sub>					0,680	0,600	0,547	0,510	0,511	0,552	0,572	0,598
ZnCl <sub>2</sub>			0,789	0,731	0,667	0,628	0,515	0,462	0,394	0,339	0,289	0,287
ZnI <sub>2</sub>		0,851	0,799	0,799	0,690	0,621	0,581	0,559	0,610	0,800	1,028	1,123
ZnSO <sub>4</sub>	0,700	0,608	0,477	0,387	0,298	0,202	0,150	0,104	0,0630	0,0435	0,0357	0,0408
AlCl <sub>3</sub>	(0,337)	0,305	0,302	0,331	0,388	0,539		(2,536)	(5,705)	(13,28)		
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	(0,0350)	0,0225	0,0175	0,0143	0,0142	0,0175						
BaBr <sub>2</sub>	0,517	0,469	0,450	0,438	0,446	0,473	(0,552)	0,661	(0,878)	(1,254)	(6,97)	(20,0)
BaI <sub>2</sub>	0,536	0,503	0,496	0,517	0,556	0,642	(0,86)	1,208	(1,791)	(2,72)	6,27	18,43
CaBr <sub>2</sub>	0,532	0,492	0,481	0,490	0,521	0,596	(0,81)	1,119	1,654	2,53	(11,63)	(42,3)
CaI <sub>2</sub>	0,552	0,524	0,524	0,553	0,605	0,731	(1,01)	1,617	(2,468)	(3,973)	(0,438)	0,510
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,488	0,429	0,397	0,365	0,349	0,338	0,338	0,347	0,362	0,382	0,438	0,510
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,516	0,467	0,445	0,428	0,426	0,436	(0,48)	0,518	0,573	(0,630)	(0,764)	(0,919)
CdSO <sub>4</sub>	0,150	0,102	0,0829	0,0615	0,0505	0,0415	0,0342	0,0321	0,0317	0,0329		
CoCl <sub>2</sub>	0,523	0,479	0,463	0,462	0,479	0,531	(0,685)	0,860	1,120	1,458	2,22	3,33
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,540	0,474	0,465	0,448	0,458	0,493	(0,585)	0,730	0,926	1,189	1,984	0,453
CsBr	0,754	0,694	0,654	0,603	0,571	0,538	0,505	0,486	0,474	0,465	0,457	(1,689)
CsCH <sub>3</sub> COO	0,799	0,771	0,761	0,762	0,776	0,802	0,868	0,950	1,041	1,145	(1,397)	0,475
CsCl	0,756	0,694	0,656	0,606	0,575	0,544	0,514	0,496	0,485	0,479	0,474	
CsI	0,754	0,692	0,651	0,599	0,567	0,533	0,495	0,470	0,450	0,434		
CsNO <sub>3</sub>	0,733	0,655	0,602	0,528	0,478	0,422						
CsOH	0,809	0,774	0,757	0,752	0,761	0,785						

Электролит	У при т											
	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	1,0	1,5	2,0	2,5	3	4	5
Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,464	0,390	0,345	0,297	0,267	0,240	0,215	(0,200)	(0,191)	(0,184)	(0,177)	(0,173)
CuCl <sub>2</sub>	0,510	0,457	0,431	0,413	0,411	0,419	(0,434)	0,463	0,496	0,522	0,575	0,623
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,512	0,461	0,440	0,427	0,432	0,455	(0,528)	0,610	0,728	0,905	1,384	2,05
CuSO <sub>4</sub>	0,150	0,104	0,0829	0,0620	0,0512	0,0423						
FeCl <sub>2</sub>	0,520	0,475	0,456	0,452	0,465	0,509	(0,640)	0,790	0,923	1,215	1,773	2,479
HClO <sub>4</sub>	0,803	0,778	0,768	0,769	0,785	0,823	0,923	1,055	1,227	1,448	2,08	3,11
HI	0,818	0,807	0,811	0,839	0,883	0,965	1,139	1,356	1,641	2,015	(3,122)	(5,06)
KBrO <sub>3</sub>	0,745	0,674	0,625	0,552								
KCH <sub>3</sub> COO	0,796	0,766	0,754	0,751	0,759	0,783	0,840	0,910	0,995	1,086	(1,284)	(1,503)
KCNS	0,769	0,716	0,685	0,646	0,623	0,599	0,573	0,556	0,546	0,538	0,529	0,524
KClO <sub>3</sub>	0,749	0,681	0,635	0,568	0,518							
KF	0,775	0,727	0,700	0,670	0,654	0,645	0,646	0,658	0,678	0,705	0,779	0,874
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,731	0,653	0,602	0,529	0,477	0,421	0,359					
KNO <sub>3</sub>	0,739	0,663	0,614	0,545	0,496	0,443	0,380	0,333	0,297	0,269		
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0,466	0,390	0,347	0,298	0,269	0,240	0,215	0,200	0,194	0,194		
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,436	0,356	0,313	0,281	0,229							
LiBr	0,796	0,766	0,756	0,753	0,767	0,803	0,896	1,015	1,16	1,341	1,897	2,74
LiCH <sub>3</sub> COO	0,784	0,742	0,721	0,700	0,689	0,689	0,705	0,729	0,762	0,798	0,877	(0,964)
LiCl	0,790	0,757	0,744	0,739	0,748	0,774	0,838	0,921	1,026	1,156	1,510	2,02
LiClO <sub>4</sub>	0,812	0,794	0,792	0,808	0,834	0,887	(0,995)	1,158	1,350	1,582	2,18	(2,98)
LiI	0,815	0,802	0,804	0,824	0,852	0,910	1,03	1,198	1,418	1,715	(2,536)	(3,87)

RbI	0,762	0,705	0,671	0,629	0,602	0,575	0,548	0,533	0,524	0,518	0,515	0,517
RbNO <sub>3</sub>	0,734	0,658	0,606	0,534	0,485	0,430	0,366	0,321	0,285	0,257	0,216	
Rb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,460	0,382	0,338	0,285	0,234	0,224	0,197		(1,269)	(1,791)	(3,897)	
SrBr <sub>2</sub>	0,527	0,483	0,468	0,467	0,484	0,535	(0,68)	0,906	0,862	1,135	1,993	
SrCl <sub>2</sub>	0,515	0,466	0,446	0,437	0,437	0,465	(0,55)	0,675	0,232	(3,31)	(9,01)	(28,14)
SrI <sub>2</sub>	0,549	0,516	0,513	0,532	0,573	0,283	(0,258)	0,238	0,405	0,223	0,214	
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,478	0,410	0,373	0,329	0,302	0,207	(0,262)	0,326	0,405	0,486	0,647	0,791
Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	0,279	0,225	0,203	0,189	0,191	0,207	(0,262)	0,444	0,422	0,405	0,376	0,384
TiCl <sub>3</sub> COO	0,750	0,686	0,644	0,589	0,553	0,515	0,472	2,74	5,15	9,99	38,8	
Zn(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,581	0,564	0,573	0,629	0,720	0,929	(1,5)	0,814	1,045	1,358	2,30	3,86
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,530	0,487	0,472	0,471	0,487	0,533	(0,650)	0,835	0,896	0,966	1,125	1,310
LiNO <sub>3</sub>	0,788	0,752	0,736	0,726	0,729	0,743	0,783	0,485	0,475	0,467	0,454	0,456
LiOH	0,718	0,663	0,628	0,583	0,553	0,529	0,500	0,269	0,269	4,20	12,2	36,1
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,478	0,406	0,369	0,326	0,303	0,283	0,270	1,593	2,56	2,32	5,53	13,92
MgBr <sub>2</sub>	0,542	0,512	0,511	0,538	0,591	0,714	(1,04)	1,051	1,538	8,99	33,3	
MgCl <sub>2</sub>	0,528	0,488	0,476	0,480	0,505	0,569	(0,775)	2,59	4,78	7,81	28,6	113
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,577	0,565	0,576	0,633	0,723	0,925	(1,51)	2,39	4,27			
MgI <sub>2</sub>	0,571	0,550	0,558	0,605	0,688	0,879	(1,41)	0,835				
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,522	0,480	0,467	0,469	0,488	0,536	(0,66)	0,671	0,796	0,938	1,240	1,56
MnCl <sub>2</sub>	0,518	0,471	0,452	0,442	0,450	0,481	(0,571)	0,0351	0,0349	0,0373	0,0473	
MnSO <sub>4</sub>	0,150	0,105	0,0848	0,0640	0,0530	0,0439	0,0373	0,450	0,426			
NaBrO <sub>3</sub>	0,758	0,696	0,657	0,605	0,569	0,528	(0,481)	0,851	0,914	0,982	(1,132)	(1,297)
NaCH <sub>3</sub> COO	-0,791	0,757	0,744	0,735	0,740	0,757	0,799	0,951	0,914	0,814	0,897	1,009
NaCNS	0,787	0,750	0,731	0,715	0,710	0,712	0,727	0,744	0,779			

\* В скобках указаны значения, найденные графической интерполяцией, экстраполяцией или путем сравнительного расчета.

Продолжение табл. 15

Электролит	У при п											
	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	1,0	1,5	2,0	2,5	3	4	5
NaClO <sub>3</sub>	0,772	0,720	0,688	0,645	0,617	С,589	(0,558)	0,538	0,525	0,515	0,500	0,488
NaClO <sub>4</sub>	0,775	0,729	0,701	0,668	0,648	С,629	(0,614)	0,609	0,609	0,611	0,626	0,649
NaF	0,765	0,710	0,676	0,632	0,603	С,573						
NaI	0,787	0,751	0,735	0,723	0,724	С,736	0,771	0,820	0,883	0,978	1,25	1,72
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,744	0,675	0,629	0,563	0,517	С,468	(0,410)	0,371	0,343	0,320	0,293	0,276
Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0,479	0,407	0,364	0,317	0,289	С,261	0,237	0,229	0,232	0,244	0,294	(0,410)
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,466	0,390	0,347	0,298	0,267	С,239	0,214	0,202	0,199	0,203	(0,222)	
NiCl <sub>2</sub>	0,523	0,479	0,463	0,464	0,482	С,536	(0,70)	0,906	1,236	1,692	2,96	4,69
NiSO <sub>4</sub>	0,150	0,105	0,0848	0,0627	0,0515	С,0425	0,0360	0,0343	0,0357			
RbBr	0,763	0,706	0,673	0,632	0,605	С,578	0,552	0,536	0,526	0,520	0,514	0,515
RbCH <sub>3</sub> COO	0,796	0,767	0,756	0,755	0,766	С,792	0,856	0,933	1,023	1,126	(1,365)	(1,644)
RbCl	0,764	0,709	0,675	0,634	0,607	С,583	0,559	0,546	0,539	0,536	0,538	0,543



В отличие от температуры изменение концентрации существенно влияет на значения коэффициентов активности. Для слабых электролитов можно принимать  $\gamma_i = \alpha_i$  и таким образом связать уменьшение коэффициентов активности при увеличении концентрации с падением степени диссоциации. При значительных концентрациях, а для сильных электролитов — при всех концентрациях такое объяснение совершенно неудовлетворительно (все это иллюстрирует рис. 152, с. 361).

Решение задачи необходимо искать в электрической природе межйонного взаимодействия; отклонения объясняются не неполной диссоциацией, а электростатическими эффектами.

Было предложено эмпирическое соотношение, связывающее коэффициент активности с концентрацией ионов данного вида, их валентностью и диэлектрической проницаемостью 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*  $\mu$  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  $\text{Cl}^-$  и  $\text{K}^+$ , 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

\* Иногда под ионной силой подразумевают величину  $\sum m z_i^2$ .

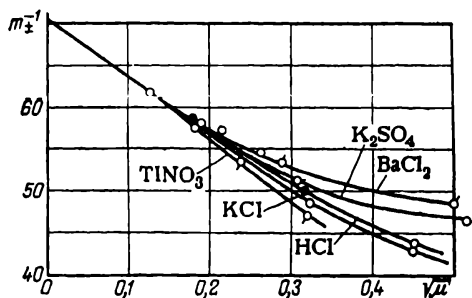
данных и невозможности распространения правила ионной силы на любые концентрации не может дать точных результатов, хотя для практических целей весьма удобно считать коэффициенты активности ионов одинаковой валентности приблизительно равными, если одинаковы ионные силы растворов.

Обобщенные значения коэффициентов активности приведены ниже:

$\mu$ . . . . .	0,001	0,01	0,02	0,05	0,10
$\gamma$ одновалентных ионов .	0,98	0,92	0,89	0,85	0,80
двухвалентных ионов .	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, из (XII, 4) следует, что коэффициент активности соли должен изменяться обратно пропорционально средней молярности 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. 157), то экстраполяцией кривой до пересечения с осью ординат легко найти предельное значение  $1/m_{\pm}^*$ . Разделив любое из экспериментальных значений  $m_{\pm}^{-1}$  на найденную величину, получим коэффициент активности, отвечающий данной концентрации \*. Этот способ расчета отличается большой точностью. Им можно решать и обратную задачу — определять растворимость малорастворимой соли в присутствии других солей. При этом легко показать, что в присутствии солей, содержащих одноименные ионы, растворимость малорастворимой соли уменьшается, а в присутствии со-

Рис. 157. Определение коэффициентов активности по растворимости солей в растворах электролитов.

TiCl в воде в присутствии других солей;  $t=25$ . (См. приме., 6.)

решать и обратную задачу — определять растворимость малорастворимой соли в присутствии других солей. При этом легко показать, что в присутствии солей, содержащих одноименные ионы, растворимость малорастворимой соли уменьшается, а в присутствии со-

\* Почему по ось абсцисс откладывается не  $\mu$ , 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. с. 377).

лей, не содержащих одноименных ионов, она возрастает по сравнению с растворимостью в чистой воде.

**Пример 6.** На основании данных, приведенных в ([Г5], 10, 268), определить коэффициент активности  $\text{TiCl}$  в 0,025  $M$  водном растворе  $\text{KCl}$ . Растворимость  $\text{TiCl}$  в этом растворе при  $t = 25$  равна 0,00869 моль/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  $m_{\pm} = (0,00869 \cdot 0,03369)^{1/2} = 0,01711$ ; следовательно,  $m_{\pm}^{-1} = 58,4$ .

Проведя подобный расчет для других концентраций и определив для них по (XII, 26) значения  $\mu$ , строим график в координатах  $m_{\pm}^{-1} - \varphi(\sqrt{\mu})$  (см. рис. 157), по которому экстраполицией определяем  $(m_{\pm}^{-1})^* = 70,3$ . Затем находим

$$(\gamma_{\pm})_{m_{\text{KCl}}=0,025} = 58,4 : 70,3 = 0,831$$

### Уравнения Дебая-Хюккеля

Понятие об активности и коэффициенте активности как о чисто эмпирических функциях нашло теоретическое обоснование в разработанной Дебаем, Хюккелем (1923 г.) 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 слоя (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:

$$-\lg \gamma_{\pm} = \frac{z_1^2 e^3 \sqrt{2\pi N_A / 1000}}{2,303 (DkT)^{3/2}} \sqrt{m_{\pm} z_1^2} \quad (\text{XII, 27})$$

где  $N_A$  — число Авогадро;  $D$  — диэлектрическая проницаемость 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

$$-\lg \gamma_{\pm} = z_+ z_- A \sqrt{\mu} \quad (\text{XII, 28})$$

\* В соответствии с тем, что  $\lg \gamma_{\pm} = (1/\nu)(\nu_+ \lg \gamma_+ + \nu_- \lg \gamma_-)$ , и очевидным равенством  $\nu_+ z_+ = \nu_- z_-$ .

Следовательно, при равных ионных силах электролиты должны иметь одинаковые коэффициенты активности. Так получает обоснование правило ионной силы.

Для водных растворов при 25 °С  $A = 0,5085$ , поэтому уравнение (XII, 28) принимает вид:

для одно-одновалентных электролитов, у которых в соответствии с (XII, 26)  $\mu = m$

$$-\lg \gamma_{\pm} \approx 0,5 \sqrt{m} \quad (\text{XII, 29})$$

для одно-двухвалентных электролитов, у которых  $z_+z_- = 2$  и  $\mu = 3m$

$$-\lg \gamma_{\pm} \approx 1,0 \sqrt{3m} \quad (\text{XII, 30})$$

для одно-трехвалентных электролитов, у 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. 158). 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 (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

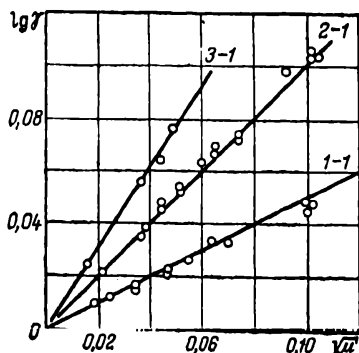


Рис. 158. Зависимость коэффициентов активности от ионной силы, найденная по растворимости солей различных типов в растворах разных электролитов.

Проверка уравнения (XII, 28).

полностью учтено введением его диэлектрической проницаемости). Эти допущения справедливы лишь для очень разбавленных растворов. 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 котором константа  $B$  объединяет несколько постоянных, а постоянная  $A$  имеет то же значение, что и в уравнении (XII, 28). Значения этих констант для водных растворов приведены в табл. 16.

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 него 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 ( $a_0 = 2 \cdot 10^{-8} \div 5 \cdot 10^{-8}$ ).

Таблица 16. 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

Хюккель, учитывая изменения диэлектрической проницаемости около иона, вывел более точное уравнение, отличающееся от (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 от опыта. Из (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  $t = 30$  ([Г5], 6, 359) коэффициент активности его в насыщенном растворе.

**Решение.** По (XII, 26) находим ионную силу  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в насыщенном растворе:  $\mu_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 1/2 (1 \cdot 0,0202 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,0202 \cdot 1^2) = 0,0606$ .

Принимая  $a_0 = 4 \cdot 10^{-8}$ , в соответствии с данными табл. 16 по (XII, 32) получим

$$-\lg \gamma_{\pm} = \frac{2 \cdot 1 \cdot 0,513 \sqrt{0,0606}}{1 + 4 \cdot 10^{-8} \cdot 0,329 \cdot 10^8 \sqrt{0,0606}} = 0,1908$$

и

$$\gamma_{\pm} = 0,64$$

## КОНСТАНТА ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ И ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ГИББСА\*

### § 1. ВВЕДЕНИЕ

Первые попытки (начало XVIII в.) дать количественную оценку способности различных веществ вступать в химическое взаимодействие 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 появились и количественные соотношения. По мере накопления данных обнаружилось много исключений из этих таблиц. Поэтому сама идея их составления в конце концов была поставлена под сомнение, в чем большую роль сыграло введение Бертолле понятия о химическом равновесии и предположения о том, что течение реакции зависит от количества реагирующих веществ. Однако Бертолле ошибочно отрицал постоянство состава химических соединений, причислив к ним и растворы. Эта ошибка, возможно, явилась причиной того, что 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 г.), математика Гульдберга и химика Вааге (1867 г.) найдено подтверждение мысли 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 — обратимость химической реакции получила количественное выражение.

Что же является мерой «сродства»?

Томсен (1853 г.); а вслед за ним Бертелло (1867 г.) предложили измерять химическое сродство количеством выделенной при реакции теплоты. Эта идея впоследствии была возведена Бертелло в принцип (*принцип Бертелло*), согласно которому химические реакции самопроизвольно протекают в направлении выделения теплоты.

По мере накопления экспериментального материала обнаружили, что принцип Бертелло в общем виде неверен. Во-первых,

\* Перед изучением настоящей главы рекомендуется повторить материал гл. V, особенно разделы 1, 2 и 4.

пришлось считаться с тем, что существует огромное число самопроизвольных эндотермических процессов. Во-вторых, в результате работ Н. Н. Бекетова (1865 г.) выяснилось, что одни и те же реакции, идущие при одних условиях с выделением теплоты, т. е. в соответствии с принципом Бертелло, при иных условиях протекают с поглощением теплоты.

Существенная роль в выяснении ограниченности применения принципа Бертелло принадлежит Д. И. Менделееву (1875 г.), и особенно А. Л. Потылицыну (1874 г.), который в ряде работ доказал справедливость принципа лишь как предельного закона при  $T = 0$ . На это же обстоятельство указал и Н. Н. Бекетов в своем курсе «Физикохимия» (1886 г.)\*.

Современной теории химического сродства положили начало Гиббс (1878 г.) и Гельмгольц (1884 г.). Вант-Гофф (1885 г.) развил ее и облек в математическую форму, дав термодинамический вывод закона действия масс.

Мерой химического сродства служит та работа, которую можно получить при обратимом проведении данного процесса, т. е. изменение термодинамического потенциала. В применении к процессам с  $P, T = \text{const}$  это означает, что мерой сродства является изменение энергии Гиббса. Действительно:

- 1) величина  $\Delta G$  зависит не от пути процесса, а от свойств реагентов и от их состояния;
- 2) знак  $\Delta G$  определяет направление процесса;
- 3) при равновесии потенциал минимален, т. е. самопроизвольные изменения в системе исключаются.

Решение проблемы об истинной мере сродства позволяет обосновать методику его измерения и расчета и создает возможность дать верную оценку принципу Бертелло. Последнее имеет большое значение и потому, что гораздо легче определить  $\Delta H$ , чем  $\Delta G$ .

Различие между истинной мерой сродства ( $-\Delta G$ ) и мерой сродства по Бертелло ( $-\Delta H$ ) выражается уравнением (V, 22)

$$-\Delta G = -\Delta H + T \Delta S = -\Delta(H - TS)$$

Из него следует равноценность принципа Бертелло утверждению, что работа осуществляется за счет убыли энтальпии. Однако это утверждение при постоянных  $P$  и  $T$  справедливо в применении к убыли энергии Гиббса.

Аналогичные рассуждения можно применить и к (V, 7).

Из уравнения, связывающего  $\Delta G$  и  $\Delta H$ , следует, что принцип Бертелло строго справедлив в двух частных случаях:

- 1) при  $\Delta S = 0$ , т. е. когда в соответствии с уравнением  $(\partial \Delta G / \partial T)_P = -\Delta S$ , вытекающем из (V, 24), максимальная полезная работа не зависит от температуры;

---

\* Необходимо отметить, что принцип Бертелло предвосхитил Г. И. Гесс (1839 г.); он утверждал, что «... чем прочнее соединяются вещества между собой, тем больше должно выделяться тепла» и «... количество выделяющегося тепла может служить мерой химического сродства» (1842 г.). Однако Гесс не придавал этому положению категорического смысла.

2) при  $T = 0$ . Чем ближе  $T$  к абсолютному нулю, тем точнее величина  $\Delta H$  выражает величину  $\Delta G$  и тем вероятнее такое направление процесса, при котором теплота будет выделяться.

В сущности, достаточно, чтобы значения  $\Delta S$  или  $T$  были невелики, а не равны нулю, так как если  $T \Delta S$  будет мало, знаки  $\Delta H$  и  $\Delta G$  совпадут. Действительно, при очень низких температурах самопроизвольно протекающими обычно оказываются экзотермические процессы. Поэтому при низких температурах принцип Бертелло 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  $\Delta S$  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  $\Delta H \gg T \Delta S$ .

Для самопроизвольно протекающих эндотермических реакций и для неосуществимых (в данных условиях) экзотермических реакций  $\Delta H$  и  $\Delta G$ , однако, уже отличаются не только по порядку величины, но и по знаку. Так, если горение графита является примером процесса, для которого  $\Delta G$  и  $\Delta H$  при  $P = 1$  совпадают по знаку и величине, то реакция образования пентана из простых веществ может служить примером, когда  $\Delta G$  и  $\Delta H$  отличаются и по знаку, и по величине; в последнем случае  $\Delta H < 0$ , а  $\Delta G > 0$ , т. е. вопреки принципу Бертелло эта реакция неосуществима.

Таким образом принцип Бертелло, названный им *принципом максимальной работы*, вернее было бы назвать *правилом максимальной теплоты*. Несмотря на все недостатки и неудачное название, которое может только ввести в заблуждение, отрицать значение принципа Бертелло безусловно нельзя. Он был первой серьезной попыткой дать количественную оценку сродства и способствовал накоплению обширного экспериментального материала, позволившего установить истинную меру химического сродства. Наконец, существенно то, что при очень низких температурах реакции протекают практически без изменения энтропии, т. е. принцип Бертелло 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 (V, 4) равна уменьшению энергии Гиббса.

## § 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ $\Delta G$ ПО Э. Д. С.

Для того чтобы найти изменение энергии Гиббса, необходимо провести реакцию обратимо и при  $P, T = \text{const}$ . Наиболее целесообразно использовать метод определения  $\Delta G$  по э. д. с. гальва-



нического элемента, так как протекающий в нем процесс максимально приближается к обратимому: э. д. с. элемента и внешняя э. д. с. могут быть точно сбалансированы.

Измеряя потенциометрическим методом максимальную э. д. с. элемента, определяют  $\Delta G$  реакции по уравнению

$$\Delta G = -n\mathcal{F}E_{\text{макс}} = -23062nE_{\text{макс}} \quad (\text{XIII, 1})$$

(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.

Ввиду невозможности определения абсолютного потенциала электрода в качестве условного нуля-электрода принят водородный электрод, погруженный в раствор, содержащий ионы водорода с активностью, равной единице. В соответствии с принятым правилом знаков электрод с более сильными окислительными свойствами, чем у водорода, является положительным.

Сочетая уравнения (XIII, 1) и (V, 26), получаем

$$\Delta G = -23062nE = \Delta H - 23062nT \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$$

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  $\Delta G$  и  $\Delta H$  определяется знаком температурного коэффициента электродвижущей силы элемента. Возможны следующие случаи (рис. 159).

1. Температурный коэффициент э. д. с.  $(\partial E/\partial T)_P = 0$  (линия 1); тогда  $-\Delta G = A'_{\text{макс}} = -\Delta H$ , т. е. работа происходит за счет убыли энтальпии, поэтому элемент работает без теплообмена. Процессы, для которых  $\Delta H = 0$  ( $E = 0$ ) или  $\Delta H > 0$  ( $E < 0$ ), исключаются. Рассматриваемый случай отвечает *правилу Томсона* (1847 г.), установленному им на основании закона сохранения энергии. Ясно, что правило Томсона является принципом Бертелло в применении к электрохимическим процессам; оно так же, как и этот принцип, справедливо не только при  $\Delta S = 0$ , т. е. при  $(\partial E/\partial T)_P = 0$ , но и при  $T \rightarrow 0$ .

2. Значение  $(\partial E/\partial T)_P < 0$  (кривая 2); тогда  $-\Delta G(A'_{\text{макс}}) < -\Delta H$ , т. е. работа меньше теплового эффекта соответствующего химического процесса. Исключаются процессы, для которых  $\Delta H < 0$  ( $E < 0$ ). Избыток энергии элемент отдает в окружающую среду, т. е. только часть химической энергии переходит в электри-

ческую. Если отвод теплоты от элемента невозможен, то он 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. Значение  $(\partial E/\partial T)_P > 0$  (кривые 3); тогда  $-\Delta G(A'_{\max}) > -\Delta H$ , т. е. работа электрического тока больше теплового эффекта реакции. Поэтому теплота заимствуется из окружающей среды,

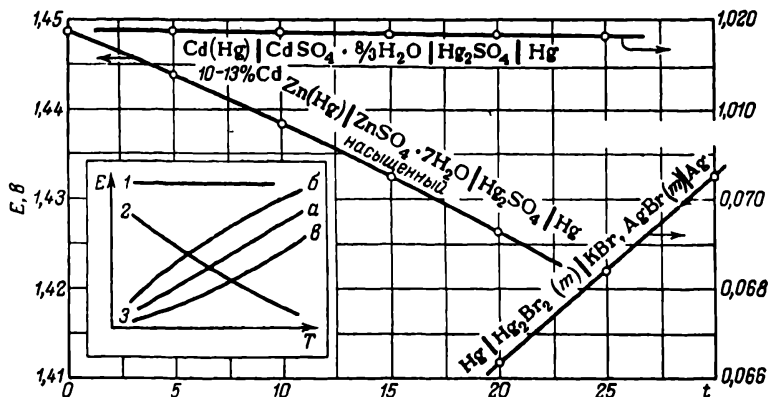


Рис. 159. Зависимость э. д. с. от температуры.  
К расчету изменения избыточного потенциала. (См. пример 2.)

а при адиабатном режиме элемент бесконечно медленно охлаждается.

В последнем случае надо учитывать характер изменения  $E$  с  $T$ :

а) если зависимость  $E$  от  $T$  прямолинейная (линия 3а), т. е.  $(\partial E/\partial T)_P = \text{const}$  или  $(\partial E/\partial T)_P = (E/T)_P$ , то  $T(\partial E/\partial T)_P = E$  и в соответствии с (XIII, 2)  $\Delta H = 0$ ; это означает, что работа производится только за счет теплоты из окружающей среды;

б) если температурный коэффициент с ростом температуры 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), т. е. работа производится частично за счет поглощения теплоты извне;

в) если величина  $(\partial E/\partial T)_P$  с возрастанием температуры увеличивается (кривая 3в), 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. При этом необходимо, чтобы второй член правой части (XIII, 2) был по абсолютной величине больше первого (малые  $\Delta H$ , высокие  $T$ ).

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 и из влияния знака  $\Delta H$  на характер изменения  $E$  с  $T$ , т. е. на основании принципа Ле-Шателье (см. гл. V, пример 6, с. 125).

Следует отметить, что при отсутствии фазовых превращений в изучаемом температурном интервале, как правило,  $\partial E/\partial T \approx \text{const}$ . Если температурный коэффициент электродвижущей силы строго постоянен, то  $\Delta C_p = 0$ . Действительно, в этом случае  $\partial^2 \Delta G/\partial T^2 = 0$  и в соответствии с (V, 26)

$$\partial \Delta G/\partial T = \partial \Delta H/\partial T + T \partial^2 \Delta G/\partial T^2 + \partial \Delta G/\partial T = 0$$

т. е.

$$\partial \Delta H/\partial T = 0$$

Если же в изучаемом температурном интервале происходит фазовое превращение (например, плавление одного из электродов), то при неизменной э. д. с. ( $-n \mathfrak{F} \Delta E_{\text{ф.п.}} = \Delta G_{\text{ф.п.}} = 0$ ) величина  $\partial E/\partial T$  в этой точке скачкообразно изменится, так как

$$23062n \partial E/\partial T = (\partial \Delta G/\partial T)_{\text{ф.п.}} = -\Delta S_{\text{ф.п.}} \neq 0$$

По скачку  $(\partial E/\partial T)_{\text{ф.п.}}$  можно определить  $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ : так как  $E_{T_{\text{ф.п.}}+dT} = E_{T_{\text{ф.п.}}-dT}$ , в соответствии с (XIII, 2)

$$-\frac{\Delta H_{T_{\text{ф.п.}}+dT}}{23062n} + T_{\text{ф.п.}} \frac{\partial E_{T_{\text{ф.п.}}+dT}}{\partial T} = -\frac{\Delta H_{T_{\text{ф.п.}}-dT}}{23062n} + T_{\text{ф.п.}} \frac{\partial E_{T_{\text{ф.п.}}-dT}}{\partial T}$$

или

$$T_{\text{ф.п.}} \partial \Delta E/\partial T = -\Delta H_{\text{ф.п.}}/23062n$$

откуда

$$\Delta H_{\text{ф.п.}} = -23062nT \partial \Delta E/\partial T$$

Описанный метод расчета  $\Delta G$  получил распространение лишь при изучении неорганических реакций; в органической химии он может быть применен для сравнительно немногих окислительно-восстановительных процессов. Поэтому его нельзя рассматривать, как один из общих методов расчета равновесия.

Следует указать на актуальную 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 99,78% энергии горения в полезную работу ( $\Delta G \approx \Delta H$ ). Теоретическая возможность доведения коэффициента использования топлива до больших величин привлекает к задаче создания топливного элемента большое внимание.

Проведя реакцию в гальваническом элементе, можно помимо  $\Delta G$  найти тепловой эффект реакции. Из (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  $\Delta H$  значения  $E$  и  $(\partial E/\partial T)_P$ . Результаты вычислений отличаются высокой точностью потому, что электрохимическая реакция фактически может являться обратимым процессом и электрохимические измерения точнее (и проще) калориметрических.

Анализ (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 правило, позволяющее производить оценку величин теплот образования 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  $E_{298} = 2,03$ .

**Решение.** Если поместить раствор серной кислоты, свинец и двуокись свинца в калориметр с постоянным давлением, то произойдет необратимый процесс



сопровождающийся выделением 121,41 ккал (см. Приложение 1). Но из тех же веществ можно построить гальванический элемент. Погрузим его в термостат при  $t = 25$  и замкнем цепь накоротко; при этом на каждый грамм-атом прореагировавшего свинца будет выделяться 60 705 кал. Если же элемент будет работать в условиях компенсации, то его э. д. с. будет 2,03 В. Поэтому, разряжая аккумулятор обратимо, получим работу в  $2 \cdot 23\,062 \cdot 2,03 \approx 94\,600$  кал.

В соответствии с (V, 22) и (XII, 2)

$$T \Delta S = 23\,062 \cdot 2 \cdot 298,2 (\partial E/\partial T)_P = 33\,895.$$

Это значение представляет собой теплоту, поглощаемую реагирующими веществами (в расчете на грамм-атом свинца) из окружающей среды при обратной изотермической и изобарной разрядке аккумулятора. Если же разрядка осуществляется адиабатно, то аккумулятор охлаждается. Таким образом, в данном случае тепловые эффекты необратимого ( $-60\,705$ ) и обратимого ( $+33\,895$ ) процессов отличаются не только по величине, но и по знаку.

Из последнего соотношения следует, что

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \frac{33\,895}{23\,062 \cdot 2 \cdot 298,2} \approx 0,002464 \text{ В/К}$$

**Пример 2.** Найти стандартный тепловой эффект реакции



если для элемента  $\text{Pt}(\text{H}_2) | \text{HCl} | (0,1 m) | \frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$   $E = 0,39946$  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  $(C_P)_{\text{HCl}}$  (см. рис. 73, с. 235) приводит к значительной абсолютной величине  $\Delta C_P$ , и поэтому в соответствии с (III, 22) температурный коэффициент  $\Delta H$  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, взяв из Приложения 1 значения теплоемкости  $H_2$ ,  $Hg_2Cl_2$  и  $Hg$  и определив по рис. 73 теплоемкость  $HCl$  ( $0,1 m$ ), получим

$$\Delta H_{291} \approx -8420 + [(-29,3 + 6,69) - (1/2 \cdot 6,89 + 1/2 \cdot 23,88)] (-7) \approx -8153$$

Это значение отличается от найденного калориметрическим путем на 1,3%.

### § 3. СВЯЗЬ МЕЖДУ ИЗМЕНЕНИЕМ ЭНЕРГИИ ГИББСА И КОНСТАНТОЙ РАВНОВЕСИЯ

Наиболее важным и общим методом расчета изменения энергии Гиббса является определение его из данных о химическом равновесии.

Если при  $P, T = \text{const}$  протекает реакция



то изменение энергии Гиббса определится уравнением

$$\Delta G = (r\bar{G}_R + s\bar{G}_S + \dots) - (b\bar{G}_B + c\bar{G}_C + \dots)$$

Если же все вещества находятся в стандартном состоянии, совпадающем со стандартным состоянием чистых компонентов, то изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  (называемое иногда *нормальным или стандартным сродством*) будет равно

$$\Delta G^\circ = (rG_R^\circ + sG_S^\circ + \dots) - (bG_B^\circ + cG_C^\circ + \dots)$$

Поэтому

$$\begin{aligned} \Delta G - \Delta G^\circ &= [r(\bar{G}_R - G_R^\circ) + s(\bar{G}_S - G_S^\circ) + \dots] - \\ &- [b(\bar{G}_B - G_B^\circ) + c(\bar{G}_C - G_C^\circ) + \dots] \end{aligned}$$

Это уравнение справедливо для любой системы: как гомогенной, так и гетерогенной. Единственным требованием остается условие, чтобы стандартное изменение энергии Гиббса 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  $CO + 2H_2 = CH_3OH(g)$ , то указанное условие означает, что в течение всего процесса  $P_{CO} = P_{H_2} = P_{CH_3OH} = 1$ , т. е. общее давление равно 3 атм. Сохранение постоянства давления возможно при условии, что взаимодействие («исчезновение» 1 моль  $CO$  и 2 моль  $H_2$  и «появление» 1 моль  $CH_3OH$ ) не приводит к изменению свойств смеси, т. е. что исходное количество каждого компонента по сравнению с прореагировавшим и образовавшимся очень велико (строго говоря, бесконечно велико). Необходимость практической неизменности концентрации каждого из реагентов следует из того, что только в этом случае парциальные мольные энергии Гиббса каждого компонента в течение рассматриваемого процесса остаются неизменными.

Поскольку изменение энергии Гиббса при переходе 1 моль  $l$ -того вещества из выбранного стандартного состояния в данное в соответствии с (VI, 35) равно

$$\bar{G}_l - G_l^\circ = RT \ln \frac{f_l}{f_l^\circ} = RT \ln a_l$$

то

$$\Delta G - \Delta G^\circ = RT \ln \frac{a_R^r \cdot a_S^s \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \dots} \quad (\text{XIII, 3})$$

Но при равновесии  $\Delta G = 0$  (V, 31), поэтому

$$-\Delta G^\circ = RT \ln \left[ \frac{a_R^r \cdot a_S^s \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \dots} \right]_{\text{равн}} \quad (\text{XIII, 4})$$

Величины  $a_R$ ,  $a_S$  и т. д. в (XIII, 4) являются равновесными активностями реагентов в отличие от величин уравнения (XIII, 3), где они представляют активности, соответствующие любому моменту реакции, в частности и исходному состоянию системы.

В соответствии с (XIII, 4) уравнение (XIII, 3) можно записать в виде

$$\begin{aligned} \Delta G &= RT \ln \frac{a_R^r \cdot a_S^s \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \dots} - RT \ln \left[ \frac{a_R^r \cdot a_S^s \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \dots} \right]_{\text{равн}} = \\ &= RT \ln \frac{a_R^r \cdot a_S^s \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \dots} - RT \ln K_a \end{aligned} \quad (\text{XIII, 5})$$

$$K_a = \left[ \frac{a_R^r \cdot a_S^s \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \dots} \right]_{\text{равн}} \quad (\text{XIII, 6})$$

(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 активности — величины отвлеченные, то и константа равновесия безразмерна — вывод, вытекающий непосредственно из (XIII, 4), и из сравнения размерностей  $\Delta G^\circ$  и  $RT$ .

Уравнение (VIII, 6) является общим выражением *закона действия масс*. Для идеальных систем (для них активность компонента равна его концентрации) оно переходит в уравнение закона действия масс в той форме, в которой он в простейшем случае может быть найден с помощью кинетических представлений. Приведенный вывод (XIII, 6) является общим и не основывается на каких-либо представлениях о механизме процесса.

Для газа  $a_l = f_l$ , поэтому для реакций в газовой фазе  $K_a = K_f$ , т. е. в константу равновесия входят фугитивности 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 выражается 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 представить также через равновесные концентрации, т. е. считать

$$K_c = \frac{c_R^r \cdot c_S^s \dots}{c_B^b \cdot c_C^c \dots}$$

( $c_i$  выражена в моль/л). Тогда в соответствии с тем, что для компонента смеси идеальных газов

$$P_i = (n_i/V) RT = c_i RT$$

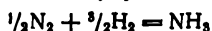
получим

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad (\text{XIII, 7})$$

где  $\Delta n$  — изменение числа молей газообразных реагентов.

Из (XIII, 7) следует, что соотношение между  $K_p$  и  $K_c$  определяется знаком  $\Delta n$  и что  $K_p = K_c$ , лишь если  $\Delta n = 0$ , так как случай  $RT = 1$  не может иметь практического значения (он отвечает  $T = 12,2$ ).

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 их основу, справедлив для любых газов. Однако эти уравнения практически можно считать справедливыми и при  $P \approx 1$ . 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

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a = -4,576T \lg K_a \quad (\text{XIII, 8})$$

Уравнения (XIII, 5) и (XIII, 8) являются одними из наиболее важных в химической термодинамике и носят название уравнений *изотермы химической реакции*.

Из (XIII, 3) и (XIII, 5) видно, что химическое сродство изменяется в зависимости от исходных (произвольных) концентраций реагентов, от давления и от температуры. Но если  $\Delta G = \varphi(P, T, n_B, n_C, \dots, n_R, n_S, \dots)$ , то поскольку выбор стандартного состояния уже фиксирует давление и агрегатное состояние реагентов, величина  $\Delta G^\circ$  зависит только от температуры. Иначе говоря, для рассматриваемой при данной температуре реакции бесчисленным

значениям  $\Delta G$  отвечает единственное значение  $\Delta G^\circ$ . 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  $\partial K_a/dP \neq 0$ , 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

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta G^\circ}{T} \right) = - \frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

Подставив в него значение  $\Delta G^\circ$  из (XIII, 8), после преобразования получим уравнение Вант-Гоффа

$$d \ln K_a/dT = \Delta H^\circ/RT^2 \quad (\text{XIII, 9})$$

где  $\Delta H^\circ$  — стандартный тепловой эффект реакции (не  $\Delta H^\circ$ , так как стандартным состоянием для всех реагентов было принято их состояние в чистом виде).

В дальнейшем (гл. XV) индекс  $^\circ$  будет применяться лишь для сохранения единства общепринятых записей. Эта оговорка объясняется незначительной зависимостью  $\Delta H$  от давления (и конденсации). Поскольку  $K_a$  зависит только от температуры, замена (XIII, 9) уравнением  $(\partial \ln K_a/\partial T)_P = \Delta H/RT^2$  является излишней. Поэтому (XIII, 9) следует называть *уравнением изобары реакции* только в том смысле, что в него входит изобарный тепловой эффект, в то время как уравнение

$$(\partial \ln K_P/\partial T)_P = \Delta H/RT^2 \quad (\text{XIII, 10})$$

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  $c_i = 1$ , то (XIII, 10) приняло бы вид:

$$d \ln K_a/dT = \Delta U^\circ/RT^2$$

и, в частности, для идеального раствора

$$d \ln K_c/dT = \Delta U^\circ/RT^2$$

или в общем виде

$$(\partial \ln K_c/\partial T)_V = \Delta U/RT^2$$

которое обычно называют *уравнением изохоры реакции*. Строго говоря, это уравнение и было выведено Вант-Гоффом (1885 г.), оно связано с уравнением изобары, так как оба они согласуются с уравнениями (XIII, 7) и (VI, 10).

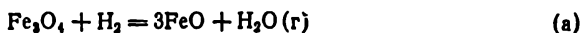
Уравнение (XIII, 9) имеет исключительно большое значение: применение константы равновесия можно распространить на лю-



бывшие типы равновесия, включая гомогенные и гетерогенные реакции и фазовые равновесия в однокомпонентных и многокомпонентных системах. Поэтому, например, уравнения (VII, 2) и (IX, 2) можно рассматривать как частные случаи (XIII, 9), первое — когда  $K_a = P$ , и второе — когда  $K_a = N_2$ . Но эта тождественность формальная: в (XIII, 9) величина  $\Delta H^\circ$  является тепловым эффектом заторможенного процесса (стандартной реакции), а в уравнении (VII, 2)  $\Delta H$  представляет тепловой эффект равновесного перехода. Впрочем, переход от стандартных условий к реальным практически не отражается на значении теплового эффекта.

Из (XIII, 9) следует, что  $K_a$  увеличивается с повышением  $T$  в процессах, сопровождающихся поглощением теплоты ( $\Delta H^\circ > 0$ ). Если же стандартная реакция является экзотермическим процессом, т. е.  $\Delta H^\circ < 0$ , 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 с. 476 сл.).

**Пример 3.** При получении водорода железо-паровым способом в период восстановления протекают реакции



С помощью данных табл. 1 (с. 45) определить влияние температуры на их направление.

**Решение.** Из табл. 1, пользуясь законом Гесса, получаем для реакций (а) и (б) соответственно  $\Delta H_{298}^\circ = 19\,300$  и  $5\,600$ . Знак  $\Delta H^\circ$  указывает, что повышение  $T$  благоприятствует восстановлению. Так как  $\Delta H_1^\circ > \Delta H_2^\circ$ , то  $(K_a)_1$  увеличивается с ростом температуры быстрее, нежели  $(K_a)_2$ .

## 1. Приближенное интегрирование

Если допустить в первом приближении, что  $\Delta H^\circ = \text{const}$  ( $\Delta C_p = 0$ ), то из (XIII, 9) следует

$$\left. \begin{aligned} \lg K_a &= -\Delta H^\circ/4,576T + \text{const} \quad \text{или} \quad \lg K_a = A/T + B \\ \Delta H^\circ &= -4,576 \, d \lg K_a / dT^{-1} = -4,576 \, \lg \alpha \end{aligned} \right\} \quad (\text{XIII, 11})$$

отсюда

$$\lg \frac{(K_a)_{T_2}}{(K_a)_{T_1}} = \frac{\Delta H^\circ}{4,576} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{XIII, 12})$$

где  $A$  и  $B$  — постоянные;  $\alpha$  — угол, образованный прямой линией  $\lg K = \varphi(T^{-1})$  и осью абсцисс.

Подобный график приведен на рис. 160, 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 *A* и *B* для реакций образования некоторых соединений из простых веществ дана в табл. 17.

Таблица 17. Значения констант уравнения (XIII, 11) для реакций образования некоторых газообразных соединений из простых веществ

Соединение	<i>A</i>	<i>B</i>	Соединение	<i>A</i>	<i>B</i>
CO	5 794	+4,680	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	7 835	-24,02
CO <sub>2</sub>	20 600	+0,153	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	9 050	-28,95
HCl	4 796	+0,525	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	10 210	-33,89
H <sub>2</sub> O	12 650	-2,32	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	11 470	-38,86
NH <sub>3</sub>	2 410	-5,20	CH <sub>3</sub> OH	10 560	-6,91
CH <sub>4</sub>	3 958	+4,24	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	12 370	-11,72
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-11 850	+3,08	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	9 635	-12,10
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-2 276	-2,82	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	12 940	-22,46
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4 505	-14,06	HCON	6 090	-1,05
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (пропен)	-979	+7,59	CH <sub>3</sub> COH	9 206	-5,99
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6 685	-19,07	CH <sub>3</sub> Cl	4 300	-4,70
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (бутен-1)	105	-12,66	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Cl	5 560	-9,48

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  $\Delta H^\circ$  реакции в данном температурном интервале.

Этот метод расчета  $\Delta H^\circ$  аналогичен методам определения теплот-парообразования и растворения [ср. рис. 160 с рис. 54 (с. 189) и 80 (с. 255)]. В общем случае наиболее точные результаты дает применение (XIII, 12) к реакциям, протекающим при сравнительно невысоких температурах.

Если известны стандартные энергии Гиббса и тепловые эффекты, то (XIII, 12) целесообразнее придать вид:

$$\lg (K_a)_T - \lg (K_a)_{298} = \Delta H_{298}^\circ / 1364 - \Delta H_{298}^\circ / 4,576T$$

или в соответствии с (XIII, 8)

$$\lg (K_a)_T = 0,037330 (\Delta H_{298}^\circ - \Delta C_{298}^\circ) - \Delta H_{298}^\circ / 4,576T \quad (\text{XIII, 13})$$

Это уравнение полезно для оценки возможности протекания реакции, для которой известны только данные при  $t = 25$ . Они, разумеется, неточны, особенно при высоких температурах, так как

в расчете по (XIII, 12) обычно пользуются значением

$$\Delta H^\circ \approx 1/2 (\Delta H_{T_1}^\circ + \Delta H_{T_2}^\circ)$$

а в (XIII, 13) фигурирует тепловой эффект, отвечающий одной из крайних температур. При малом тепловом эффекте и при неравномерном его изменении с температурой среднearифметическое значение  $\Delta H^\circ$  не будет удовлетворять зависимости  $K_a$  от  $T$ .

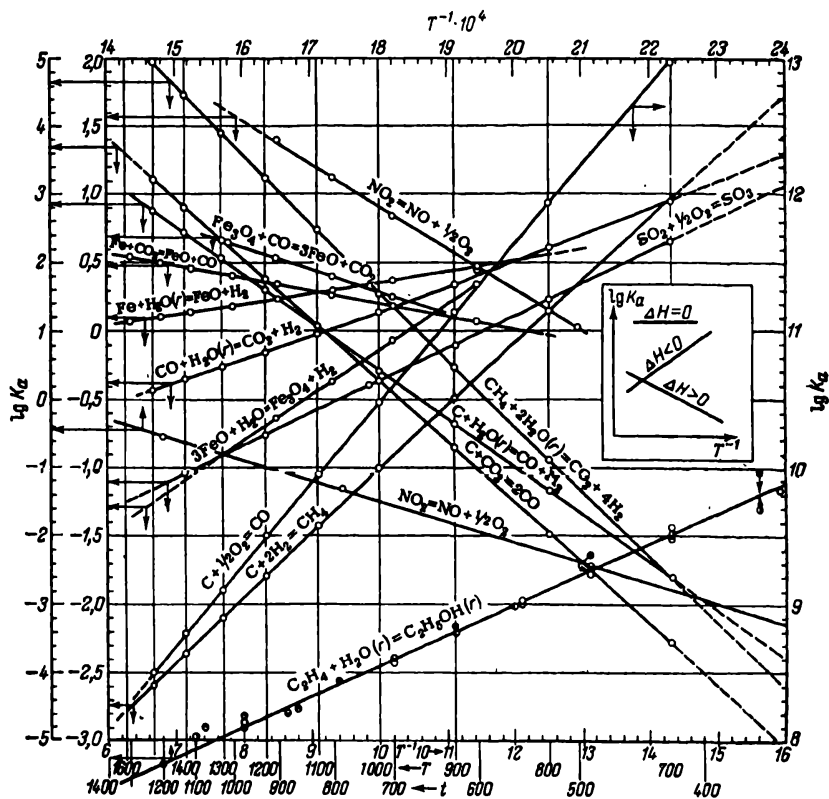


Рис. 160. Зависимость логарифма константы равновесия некоторых реакций от обратной абсолютной температуры. (Для реакции  $C_2H_4 + H_2O(g) = C_2H_5OH(g)$  приведены данные, полученные разными авторами.)

Проверка уравнения (XIII. 11).

Если в рассматриваемом интервале температур  $\Delta H^\circ$  изменяется линейно, можно пользоваться (XIII, 12) в более широком интервале, но в этом случае  $\Delta H$  будет отвечать значению

$$T = T_1 T_2 \frac{\ln T_2 / T_1}{T_2 - T_1} \quad (\text{XIII, 14})$$

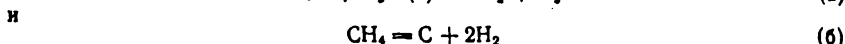
**Пример 4.** На основании приведенных ниже данных о реакции крекинга метана определить среднее значение  $\Delta H^\circ$  в температурных интервалах 700—800, 1100—1200 и 1400—1500 К. Сопоставить результаты решения с результатами графического расчета.

$T$ . . .	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
$\Delta G^\circ$ . .	3050	550	-2010	-4610	-7220	-9850	-12500	-15140	-17800

*Решение.* Вычисляем  $K_a$  по (XIII, 8); из (XIII, 12) получаем соответственно  $\Delta H_1^\circ = 20\,550$ ,  $\Delta H_2^\circ = 21\,710$  и  $\Delta H_3^\circ = 22\,100$  (отклонение от наиболее точных значений не превышает 100 кал). Построив график  $\lg K_a = \varphi(T^{-1})$  (см. рис. 160), из угла наклона прямой в соответствии с (XIII, 11) находим среднее значение теплового эффекта рассматриваемой реакции в интервале 700—1500 К:

$$\Delta H^\circ = -4,576 \frac{-0,95 - 2,59}{(14,6 - 6,67) 10^{-4}} = 21240$$

**Пример 5.** Для реакций



$\Delta H_{1100}^\circ$  и  $\Delta G_{1100}^\circ$  соответственно равны -8070 и 21650 ( $\Delta H^\circ$  — см. рис. 16, с. 67) и 12500—7220 кал/моль.

1. Вычислить по (XIII, 11)  $\lg K_a = \varphi(T)$  в интервале 700—1500 К (через каждые 200°) и сопоставить с данными рис. 160.

2. Оценить возможность расчета с помощью табличных значений  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $\Delta G_{298}^\circ$ .

*Решение.* 1. Подставляя в (XIII, 11)  $\Delta H^\circ$  и  $K_a$ , найденное по (XIII, 8), получаем значения коэффициента  $B$  в (XIII, 11). Они равны 1,628 (а) и 5,737 (б). Следовательно, для реакции (а)  $\lg K_a = 1764/T - 1,628$  и для реакции (б)  $\lg K_a = -4732/T + 5,737$ .

2. Взяв из табл. 1 (с. 45) и 18 (с. 402) значения  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $\Delta G_{298}^\circ$  для соответствующих веществ, получаем для реакции (а)

$$\Delta H_{298}^\circ = (\Delta H_{298}^\circ)_{\text{CO}_2} - (\Delta H_{298}^\circ)_{\text{CO}} - (\Delta H_{298}^\circ)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{г}} = -9840$$

и аналогично  $\Delta G_{298}^\circ = -6843$ ; для второго процесса  $\Delta H_{298}^\circ = 17\,880$  и  $\Delta G_{298}^\circ = 12\,146$ . Эти данные в соответствии с (XIII, 13) приводят к следующему для реакции (а)  $\lg K_a = 2151/T - 2,197$  и для реакции (б)  $\lg K_a = -3908/T + 4,205$ .

Результаты расчета приведены ниже, они сопоставлены с точными значениями  $\lg K_a$  (см. рис. 160).

$T, \text{K}$ . . . . .		700	900	1100	1300	1500	
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2 + \text{H}_2$							
$\lg K_a$	{	точное значение . .	0,96	0,34	-0,02	-0,26	-0,43
		1. . . . .	0,89	0,33	-0,02	-0,27	-0,45
		2. . . . .	0,88	0,19	-0,24	-0,54	-0,76
$\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$							
$\lg K_a$	{	точное значение . .	-0,95	0,49	1,43	2,10	2,59
		1. . . . .	-1,02	0,48	1,43	2,10	2,58
		2. . . . .	-1,38	0,14	0,65	1,20	1,60

Неточность расчета по  $\Delta H_{298}^{\circ}$  и  $\Delta G_{298}^{\circ}$  объясняется тем, что исходные данные лежат далеко за пределами рассматриваемого температурного интервала. Первый способ дает хорошие результаты, несмотря на то, что была допущена неизменность  $\Delta H^{\circ}$  в восьмисотградусном температурном интервале. Большая точность вычисления для второго процесса объясняется сравнительно незначительным изменением  $\Delta H^{\circ}$  с изменением  $T$  [см. рис. 16 (с. 67)].

**Пример 6.** Для реакции  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(г) = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  ( $K_a$ )<sub>600</sub> = 126,0 и ( $K_a$ )<sub>1500</sub> = 0,3704. Вычислить  $\Delta H^{\circ}$  и оценить на этом примере надежность (XIII, 14), если в указанном температурном интервале  $\Delta H^{\circ}$  изменяется с  $T$  линейно (~235 кал на каждые 100 градусов).

**Решение.** На основании (XIII, 12)  $\Delta H^{\circ} \approx 8690$ . Найденному значению  $\Delta H^{\circ}$  в соответствии с (XIII, 14) отвечает  $T = 824$ . Точное значение  $\Delta H_{824}^{\circ}$ , найденное с помощью закона Гесса (по рис. 16), отличается от вычисленной величины на 0,6%, в то время как среднеарифметическая величина ( $\Delta H_{1000}^{\circ} = 8310$ , см. рис. 16) отличается на 4,6%.

### Некоторые закономерности

Для приближенных расчетов часто применяют уравнение

$$\Delta G^{\circ} = a + bT \quad (\text{XIII, 15})$$

полученное сочетанием (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.

Вместо экспериментального определения свойств часто используют значения свойств, предсказанных на основании известных свойств небольшого числа соединений какого-либо класса или гомологического ряда. Такого рода данные, относящиеся к  $\Delta G_{298}^{\circ}$  приведены в табл. 18.

Легче всего установить закономерность для простейших органических соединений — углеводородов, тем более, что термодинамика углеводородов в последние десятилетия стала особенно актуальной в связи с широким применением ряда новых органических реакций (крекинг, пиролиз, синтез бензина, превращение олефинов в высшие спирты и т. д.).

Экспериментальные данные о зависимости  $\Delta G^{\circ}$  от  $T$  сведены в ряд эмпирических уравнений.

Так, были предложены приближенные уравнения:  
для  $n$ -алканов

$$\Delta G^{\circ} = -10550 - 5890n + 25,2nT - 2,2T \quad (\text{XIII, 16})$$

для 1-алкенов ( $\alpha$ -олефинов)

$$\Delta G^{\circ} = 20\,321 - 5835n + 24,52nT - 33,26T \quad (\text{XIII, 17})$$

для алкинов

$$\Delta G^{\circ} = 70425 - 8633n + 26,09nT - 67,5T \quad (\text{XIII, 18})$$

и для простейших полиметиленовых углеводов

$$\Delta G^\circ = 10375 - 8633n + 26,09nT - 15,19T \quad (\text{XIII, 19})$$

где  $n$  — число атомов углерода в соединении.

Погрешность расчета по (XIII, 16—19) составляет примерно до 500 кал/моль.

## 2. Точное интегрирование

В случае точных расчетов и при больших температурных интервалах при интегрировании (XIII, 9) необходимо учесть зависимость теплового эффекта реакции от температуры.

Сочетая (XIII, 9) с уравнением  $\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 + \frac{1}{3} \Delta cT^3 - \Delta c'/T$  (III, 25) и интегрируя, получаем

$$\begin{aligned} \ln K_a &= -\frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{1}{R} \int \frac{dT}{T^2} \int \Delta C_p dT + I' = \\ &= -\frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + \frac{\Delta c'}{2R} T^{-2} + I' \end{aligned}$$

или

$$\lg K_a = -\frac{\Delta H_0^\circ}{4,576T} + \frac{\Delta a}{1,987} \lg T + \frac{\Delta b}{9,150} T + \frac{\Delta c}{27,45} T^2 + \frac{\Delta c'}{9,150} T^{-2} + I'' \quad (\text{XIII, 20})$$

или в соответствии с (XIII, 8)

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta H_0^\circ - T \int \frac{dT}{T^2} \int \Delta C_p dT + IT = \\ &= \Delta H_0^\circ - \Delta aT \ln T - \frac{1}{2} \Delta bT^2 - \frac{1}{6} \Delta cT^3 - \frac{1}{2} \Delta c' T^{-1} + IT \quad (\text{XIII, 21}) \end{aligned}$$

Константы интегрирования этих уравнений связаны очевидным равенством

$$I = -45,76 \cdot I'' = -1,987 \cdot I'$$

Уравнение (XIII, 21) может быть найдено и непосредственно интегрированием (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  $\Delta G^\circ$  и тем самым для нахождения константы равновесия при любой температуре в общем случае необходимо знать:

1) зависимость  $C_p$  от  $T$  (теоретически  $C_p^\circ$  от  $T$ ) для всех реагентов;

2) одно значение  $\Delta H$ ;

3) величину  $K_a$  или  $\Delta G^\circ$  хотя бы при одной температуре.

Первые два требования связаны с необходимостью располагать значением константы интегрирования  $\Delta H_0^\circ$  уравнения (III, 25)

(см. с. 69 сл.). Третье обусловлено тем, что прежде чем вычислять  $\Delta G^\circ$  или  $K_a$  при заданной температуре, надо определять константу интегрирования (XIII, 20) или (XIII, 21).

Подставляя  $(K_a)_T$  в (XIII, 20) или же  $\Delta G_T^\circ$  в уравнение (XIII, 21), находим константу интегрирования  $I''$  или  $I$ . После этого становится возможным определить  $K_a$  или  $\Delta G^\circ$  при любой температуре. Вычисления упрощаются, если пользоваться табличными значениями  $\Delta G_{298}^\circ$  (с. 402) или же особыми способами расчета (см. ниже).

Располагая значениями  $K_a$  или  $\Delta G^\circ$  при двух температурах и решая совместно уравнения (III, 25) и (XIII, 21), можно найти обе константы интегрирования, т. е.  $\Delta H_0$  и  $I$ .

При наличии соответствующих табличных данных для расчетов пользуются и приведенной энергией Гиббса

$$\frac{G_T^\circ - H_{T_1}^\circ}{T} = \frac{H_T^\circ - H_{T_1}^\circ}{T} - S_T^\circ$$

где базисная температура  $T_1$  равна или нулю, или 298 К. Эти функции обычно табулируют с шагом в 100 градусов. Они удобны, так как в отличие от  $G_T^\circ$  и  $\Delta G_T^\circ$  мало изменяются с изменением температуры, что облегчает интерполяцию. Приведенные энергии Гиббса определяют для газов на основании спектральных данных (см. гл. XV), для кристаллических веществ, следующих третьему закону термодинамики, по уравнению

$$\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} = \frac{1}{T} \int_0^T \left( \int_0^T \frac{C_P}{T} dT \right) dT - \int_0^T \frac{C_P dT}{T}$$

или

$$\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} = \frac{1}{T} \int_0^T C_P dT - \int_0^T \frac{C_P dT}{T}$$

При наличии для всех реагентов величин  $(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$  расчет можно осуществить по уравнению

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + \Delta T \left( \frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} \right) - \Delta (H_{T_1}^\circ - H_0^\circ) \quad (\text{XIII, 23})$$

Если стандартные тепловые эффекты известны для температуры, отличающейся от базисной, для которой есть величины  $(G_T^\circ - H_{T_1}^\circ)/T$ , то вместо (XIII, 23) следует применять уравнения

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + T \Delta \left( \frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} \right) + \Delta (H_{298}^\circ - H_0^\circ) \quad (\text{XIII, 23a})$$

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ + T \Delta \left( \frac{G_T^\circ - H_{T_1}^\circ}{T} \right) \quad (\text{XIII, 236})$$

### Метод $\Sigma$ -функции

Если известен ряд значений  $K_a$  при нескольких температурах, то можно воспользоваться графическим приемом одновременного нахождения  $\Delta H_0^\circ$  и  $I$ : переписывая (XIII, 20) в виде

$$\Sigma = -4,576 \lg K_a + 2,303 \cdot \Delta a \lg T + \frac{1}{2} \Delta b T + \frac{1}{6} \Delta c T^2 + \frac{1}{2} \Delta c' T^{-2} = \Delta H_0^\circ T^{-1} + I \quad (\text{XIII, 22})$$

находим, что левая часть (XIII, 22) является линейной функцией  $T^{-1}$ . График  $\Sigma = \varphi(T^{-1})$  представляет собой прямую линию, на-

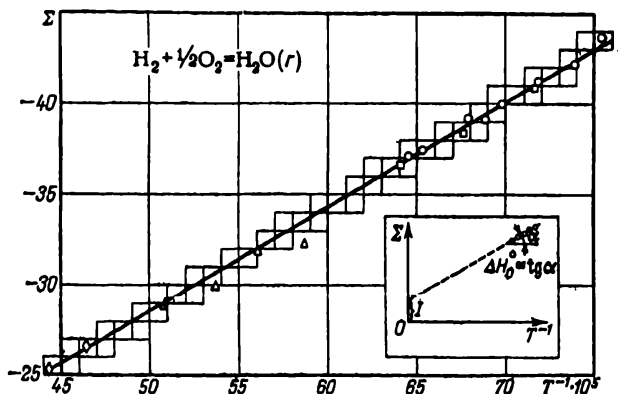


Рис. 161. Зависимость  $\Sigma$ -функции от обратной абсолютной температуры.

Проверка уравнения (XIII, 22). (См. пример 8.)

клон которой равен  $\Delta H_0^\circ$ , а отсекаемый ею отрезок ординаты — константе интегрирования  $I$  (рис. 161).

Последнюю можно определить и иным путем: подставив в уравнение  $\Sigma = \varphi(T)$  найденное из графика значение  $\Delta H_0^\circ$ , 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  $\Delta H_0^\circ = \varphi(T)$ ; это целесообразно в тех случаях, когда имеются достоверные константы равновесия и значения теплоемкости реагентов, а тепловые эффекты неизвестны или сомнительны.

**Пример 7.** Найти уравнение  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  для реакции  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(g) = \text{CO} + 3\text{H}_2$ , если  $(K_a)_{1000} = 26,56$ ,  $\Delta H_{298}^\circ = 49\,260$  [по табл. 1 (с. 45) на осно-



вании закона Гесса] и температурная зависимость теплоемкости реагентов выражается уравнениями:

$$\begin{aligned}(C_P)_{\text{CO}} &= 6,25 + 2,091 \cdot 10^{-3}T - 0,459 \cdot 10^{-6}T^2 \\(C_P)_{\text{H}_2} &= 6,88 + 0,066 \cdot 10^{-3}T + 0,279 \cdot 10^{-6}T^2 \\(C_P)_{\text{CH}_4} &= 3,422 + 17,845 \cdot 10^{-3}T - 4,165 \cdot 10^{-6}T^2 \\(C_P)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{r}} &= 7,219 + 2,374 \cdot 10^{-3}T + 0,267 \cdot 10^{-6}T^2\end{aligned}$$

*Решение.*

$$\begin{aligned}\Delta C_P &= [(C_P)_{\text{CO}} + 3(C_P)_{\text{H}_2}] - [(C_P)_{\text{CH}_4} + (C_P)_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{r}}] = \\&= 16,249 - 17,930 \cdot 10^{-3}T + 4,276 \cdot 10^{-6}T^2\end{aligned}$$

Подставляя в (III, 25) значения  $\Delta H_{293}^{\circ} = 49\,260$ ,  $\Delta a = 16,249$ ,  $\Delta b = -17,930 \cdot 10^{-3}$  и  $\Delta c = 4,276 \cdot 10^{-6}$ , находим  $\Delta H_0^{\circ} = 45\,174$ . Тогда уравнение  $\Delta G^{\circ} = \varphi(T)$  запишется в виде:

$$\Delta G^{\circ} = 45174 - 16,249T \ln T + 8,965 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,712 \cdot 10^{-6}T^3 + IT$$

Подставляя в это уравнение значение  $\Delta G_{1000}^{\circ} = -6517$ , вычисленное по величине  $K_a$  с помощью (XIII, 8), находим константу интегрирования  $I = 52,318$ . Следовательно, для процесса конверсии метана водяным паром

$$\Delta G^{\circ} = 45\,174 - 37,42T \lg T + 8,965 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,712 \cdot 10^{-6}T^3 + 52,318T$$

Поэтому в соответствии с (XIII, 8) уравнение (XIII, 20) примет вид:

$$\lg K_a = -\frac{9872,8}{T} + 8,1794 \lg T - 1,9596 \cdot 10^{-3}T + 0,1556 \cdot 10^{-6}T^2 - 11,433$$

Ниже приводим сравнение результатов вычисления  $\Delta G^{\circ}$  по найденному уравнению с наиболее достоверными данными:

$T$ . . . . .	300	700	1 100	1 500
$\Delta G_{\text{выч}}^{\circ}$ . . . . .	33 868	11 436	-12 577	-36 869
$\Delta G_{\text{точн}}^{\circ}$ . . . . .	33 873	11 437	-12 563	-36 869

**Пример 8.** Изучение равновесия  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}(\text{r})$  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  $\Sigma$ -функции, найти уравнение  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  для указанного процесса. Принять, что

$$(C_p)_{\text{H}_2\text{O}}^g = 8,22 + 0,15 \cdot 10^{-3}T + 1,34 \cdot 10^{-6}T^2$$

$$(C_p)_{\text{H}_2} = 6,62 + 0,81 \cdot 10^{-3}T$$

$$(C_p)_{\text{O}_2} = 6,26 + 2,746 \cdot 10^{-3}T - 0,770 \cdot 10^{-6}T^2$$

*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:

$$\Sigma = -4,576 \lg K_a - 3,524 \lg T - 1,0165 \cdot 10^{-3}T + 0,2875 \cdot 10^{-6}T^2 = \Delta H_0^\circ \cdot T^{-1} + I$$

Вычислив значение  $\Sigma$  при указанных в условии задачи температурах, строим график  $\Sigma = \varphi(T^{-1})$  (см. рис. 161, на котором отмечены результаты, полученные в разных исследованиях). Через найденные таким образом точки проводим прямую, наклон которой в соответствии с (XIII, 22) дает  $\Delta H_0^\circ \approx -57\,500$ , 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 чертеже, вписанном в поле рис. 161). В результате получаем

$$\Delta G^\circ = -57\,500 + 3,524T \lg T + 1,0165 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,2875 \cdot 10^{-6}T^3 - 0,10T$$

Для проверки определяем по (III, 25) на основании значений  $\Delta C_p^\circ = \varphi(T)$  и  $\Delta H_{298}^\circ = -57\,796$  (см. табл. 1) значение  $\Delta H_0^\circ = -57\,265$ ; она в пределах ошибок исходных данных совпадает с принятым значением этой постоянной. Если по наиболее достоверному значению  $\Delta C_{298}^\circ = -54\,638$  (см. табл. 18 с. 402) и по  $\Delta H_0^\circ = -57\,265$  найти по (XIII, 22) константу интегрирования  $I$ , то она окажется равной  $-0,174$ . Хотя эта величина значительно отличается от найденной по графику  $\Sigma = \varphi(T^{-1})$ , она мала, и расхождение, равное в общем случае  $0,074 T$ , даже при  $T = 3000$  составит только 220 кал. Поэтому при приближенных расчетах последним членом найденного уравнения  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  вообще можно пренебречь.

### Некоторые закономерности

В основу расчета  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  можно положить допущение, что стандартная энергия образования Гиббса обусловлена природой и числом атомных связей в молекуле соединения, т. е. приписать каждому типу связи определенное значение энергии образования Гиббса. Суммированием этих величин можно найти  $\Delta G^\circ$  для данного вещества (этот метод аналогичен рассмотренному на с. 47 методу расчета  $\Delta H$ ).

Значения  $\Delta G^\circ$  для различных связей могут быть найдены из наиболее точных уравнений  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  для соответствующих веществ. Так, например, делением уравнения  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  для метана на 4 получается уравнение  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  для C—H-связи. Вычитая затем из уравнения  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  для октана  $18 \Delta G_{\text{C—H}}^\circ$  и разделив результат на 7, получаем  $\Delta G_{\text{C—C}}^\circ$ . Подобным образом могут

быть найдены уравнения для  $\Delta G^\circ$  других связей (В. Б. Фальковский):

$$\left. \begin{aligned} \Delta G_{\text{C-H}}^\circ &= -3344,5 + 2,97T \ln T - 2,25 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,188 \cdot 10^{-6}T^3 - 13,687 \\ \Delta G_{\text{C-C}}^\circ &= 4\,437 + 0,421T \ln T + 1,7 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,62 \cdot 10^{-6}T^3 + 9,537 \\ \Delta G_{\text{C=C}}^\circ &= 28\,024 + 2,75 T \ln T - 1,4 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,80 \cdot 10^{-6}T^3 - 24,867 \\ \Delta G_{\text{C-CH}_3}^\circ &= -7\,624 + 10,42T \ln T - 5,7 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,15 \cdot 10^{-6}T^3 - 36,127 \\ \Delta G_{\text{C-OH}}^\circ &= -34\,984 + 5,18T \ln T - 3,3 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,311 \cdot 10^{-6}T^3 - 18,67 \\ \Delta G_{\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C} \\ \text{C} \diagdown \text{H} \end{array}}^\circ &= 22\,933 - 12,91T \ln T + 6,84 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,56 \cdot 10^{-6}T^3 + 50,137 \\ \Delta G_{\text{C-COOH}}^\circ &= -89\,867 + 6,29T \ln T - 6,8 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,56 \cdot 10^{-6}T^3 - 7,377 \end{aligned} \right\} \text{(XIII, 24)}$$

Упрощенные уравнения для некоторых связей имеют следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} \Delta G_{\text{C-C}}^\circ &= -3\,845 + 3,07T \ln T - 2 \cdot 10^{-3}T^2 - 13,77 \\ \Delta G_{\text{C-H}}^\circ &= 4\,440 + 0,47T \ln T + 2 \cdot 10^{-3}T^2 + 9,57 \\ \Delta G_{\text{C=C}}^\circ &= 28\,020 + 2,8T \ln T - 1 \cdot 10^{-3}T^2 - 24,97 \\ \Delta G_{\text{C-CH}_3}^\circ &= -7,620 + 10,47T \ln T - 6 \cdot 10^{-3}T^2 - 36,17 \end{aligned} \right\} \text{(XIII, 24a)}$$

Значение  $\Delta G_T^\circ$  образования органических соединений можно оценить на основании изменения этой величины, обусловленного изменением структуры молекулы, в частности, по методу Ван Кревелина и Чермена, рекомендовавших групповые составляющие коэффициентов уравнения (XIII, 15). Последние приведены в табл. 18; они являются приближенными и в большинстве случаев могут служить лишь для ориентировочных расчетов. Более надежные данные могут быть получены по уравнению (V, 22) на основании приближенных значений  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $\Delta S_{298}^\circ$ , вычисленных по методам, изложенным соответственно на с. 48—50, 442.

**Пример 9.** Найти  $\Delta G_{1000}^\circ$  для образования  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  из простых веществ по уравнениям (XIII, 16), (XIII, 24) и (XIII, 24a).

*Решение.* По (XIII, 16)

$$\Delta G_{1000}^\circ = -10\,550 - 5890 \cdot 4 + 25,2 \cdot 4 \cdot 1000 - 2,2 \cdot 1000 = 64\,490$$

По (XIII, 24)  $\Delta G^\circ = 10 \Delta G_{\text{C-H}}^\circ + 3 \Delta G_{\text{C-C}}^\circ =$

$$= -20\,134 + 30,9637T \ln T - 17,4 \cdot 10^{-3}T^2 + 0,02 \cdot 10^{-6}T^3 - 108,217$$




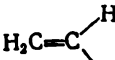

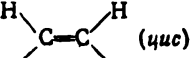
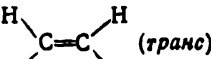
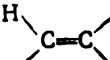

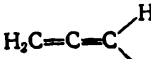
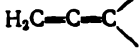
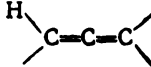
откуда  $\Delta G_{1000}^\circ = 68\,200$ .








По (XIII, 24a)  $\Delta G^\circ = -25\,130 + 31,27T \ln T - 14 \cdot 10^{-3}T^2 - 108,57$

откуда  $\Delta G_{1000}^\circ = 67\,930$ . Точный расчет дает  $\Delta G_{1000}^\circ = 64\,500$ .





Таблица 18. Групповые составляющие и поправки на отклонение в структуре углеводорода для вычисления  $(\Delta G_T^\circ)_{обр}$  (в ккал/моль) по Чермену

А. Коэффициенты групповых составляющих уравнения (XIII, 15) для алканов, нафтенов, алкенов, алкинов и ароматических углеводородов

Группы	T = 300 + 600		T = 600 + 1500	
	A	B · 10 <sup>3</sup>	A	B · 10 <sup>3</sup>
CH <sub>4</sub>	-18,719	2,180	-21,161	2,587
-CH <sub>3</sub>	-10,833	2,176	-12,393	2,436
	-5,283	2,443	-5,913	2,548
	-0,756	2,942	-0,756	2,942
	3,060	3,636	3,840	3,506
H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	11,653	1,552	9,451	1,889
	14,281	1,642	13,513	1,770
	16,823	1,864	15,785	2,037
 (цис)	18,407	1,834	16,781	2,114
 (транс)	17,019	2,007	16,755	2,051
	20,273	2,306	19,913	2,366
	23,955	2,839	25,731	2,543
H <sub>2</sub> C-C-CH <sub>2</sub>	45,293	1,010	43,439	1,319
	48,871	1,063	48,133	1,186
	51,159	1,481	51,159	1,481
	53,176	1,528	52,690	1,609
HC≡	27,104	-0,775	26,678	-0,704


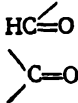
Группы	T=300+600		T=600+1500	
	A	B·10 <sup>2</sup>	A	B·10 <sup>2</sup>
—C≡	27,478	-0,617	27,346	-0,595
HC  (ароматические)	3,100	0,610	2,536	0,704
—C  (то же)	5,280	0,994	5,634	0,935
	2,260	0,553	2,566	0,502
Сопряженные алкены				
H <sub>2</sub> C 	9,634	1,088	8,980	1,197
HC 	3,100	0,610	2,536	0,704
HC 	12,302	1,438	12,408	1,420
	5,280	0,994	5,634	0,935

**В. Коэффициенты поправок на отклонение в структуре алканов, нефтяных и ароматических углеводородов**


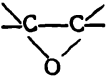
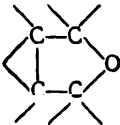
Поправка	T=300+600		T=600+1500	
	A	B·10 <sup>2</sup>	A	B·10 <sup>2</sup>
Разветвление в алканах: боковая цепь с 2С и более	1,31	0,0	1,31	0,0
3 смежные CH 	2,312	0,0	2,312	0,0
смежные  CH и 	1,625	0,0	1,625	0,0
2 смежные 	2,543	0,0	2,543	0,0
Образование нефтяных колец:				
трехчленных	27,215	-3,147	26,495	-3,027
четырёхчленных	25,689	-2,901	24,459	-2,696
пятичленных	5,511	-2,583	3,417	-2,234
шестичленных	-0,707	-1,623	-1,145	-1,550
циклопентеновых	3,455	-2,448	2,189	-2,237
циклогексеновых	-1,043	-2,070	-0,737	-2,121

Поправка	T = 300+600		T = 600+1500	
	A	B·10 <sup>2</sup>	A	B·10 <sup>2</sup>
<b>Разветвление в нафтенах:</b>				
пятичленное кольцо				
одна группа	-0,665	-0,065	-0,443	-0,102
две группы в положении 1,1	-1,880	-0,138	-1,112	-0,266
цис 1,2	-1,485	0,245	-0,939	-0,159
транс 1,2	-2,163	-0,138	-1,377	-0,269
цис 1,3	-1,423	0,0	-0,637	-0,131
транс 1,3	-1,888	-0,138	-1,048	-0,278
шестишленное кольцо				
одна группа	-0,370	-0,106	0,452	-0,243
две группы в положении 1,1	-1,722	0,0	-0,432	-0,215
цис 1,2	-0,500	0,0	1,432	-0,322
транс 1,2	-2,003	-0,138	-0,173	-0,443
цис 1,3	-3,055	0,0	-1,687	-0,228
транс 1,3	-1,718	0,0	0,262	-0,330
цис 1,4	-1,152	0,0	0,0	-0,192
транс 1,4	-3,125	0,034	-1,205	-0,286
<b>Разветвление в ароматических циклах:</b>				
положение 1,2	0,955	0,055	1,687	-0,067
1,3	0,352	-0,057	0,574	-0,094
1,4	-0,183	0,105	0,615	-0,028
1,2,3	1,453	-0,112	1,039	-0,043
1,2,4	0,297	-0,070	0,243	-0,061
1,3,5	-0,320	-0,137	-0,436	-0,116
1,2,3,4	3,664	-0,007	4,456	-0,139
1,2,3,5	2,861	0,025	3,359	-0,058
1,2,4,5	2,736	-0,150	3,072	-0,206
5 замещений	4,400	0,091	5,468	-0,087
6 замещений	8,254	0,260	10,006	-0,032

## В. Коэффициенты групповых составляющих неуглеродных групп

Группа	T = 300+600		T = 600+1500	
	A	B·10 <sup>2</sup>	A	B·10 <sup>2</sup>
H <sub>2</sub> O	-58,076	1,154	-59,138	1,316
—O—	-15,790	-0,85		
	-18,37	0,80	-16,07	0,40
H <sub>2</sub> CO	-29,118	0,653	-30,327	0,854
HC=O	-29,16	0,663	-30,102	0,802
	-28,08	0,91	-28,08	0,91

Группа	T=300+600		T=600+1500	
	A	B·10 <sup>2</sup>	A	B·10 <sup>2</sup>
HC=O	-87,66	2,473	-90,569	2,958
OH				
-C=O	-98,39	2,86	-98,83	2,93
OH				
-C=O	-92,62	2,61	-92,62	2,61
O-				
H <sub>2</sub> C=CO	-14,515	0,295	-14,515	0,295
HC≡C=O	-12,86	0,46	-12,86	0,46
C=C=O	-9,62	0,72	-9,38	0,73
HCN	31,179	-0,826	30,874	-0,775
-C≡N	30,75	-0,72	30,75	-0,72
-N=C	46,32	-0,89	46,32	-0,89
NH <sub>2</sub>	-11,606	2,556	-12,972	2,784
-NH <sub>2</sub>	2,82	2,71	-6,78	3,98
NH	12,98	3,16	12,93	3,16
N-	19,46	3,82	19,46	3,82
N	11,32	1,11	12,26	0,96
-NO <sub>2</sub>	-9,0	3,70	-14,19	4,38
HF	-64,476	-0,145	-64,884	-0,081
F-	-45,10	-0,20		
HCl	-22,10	-0,215	-22,460	-0,156
-Cl	-8,25	0,0	-8,25	0,0
HBr	-12,533	-0,234	-13,010	-0,158
-Br	-1,62	-0,26	-1,62	-0,26
HI	-1,130	-2,215	-1,718	-0,176
-I	7,80	0,0	7,80	0,0
H <sub>2</sub> S	-20,552	1,026	-21,366	1,167
-S-	-3,32	1,42	-3,32	1,44

Группа	T = 300+800		T = 600+1500	
	A	B · 10 <sup>2</sup>	A	B · 10 <sup>2</sup>
	-0,97	0,51	-0,65	0,44
-S-S-	-18,606	2,664	-18,204	2,597
-SH (перв)	-11,827	0,975	-11,815	0,973
=SO	-30,19	3,39	-30,19	3,39
=SO <sub>2</sub>	-82,58	5,58	-80,69	5,26
-OH (перв)	-42,959	1,134	-43,103	1,158
-OH (втор)	-44,538	1,18	-44,232	1,136
-OH (трет)	-49,407	1,020	-49,193	1,001
-OH (арильная)	-45,644	1,533	-45,506	1,510
Кольца:				
	12,86	-0,63	12,86	-0,63
	-5,82	0,25	-3,53	-0,16

## § 5. КОСВЕННЫЙ РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЯ

### 1. Стандартные энергии Гиббса

Изменение энергии Гиббса можно пересчитать на любые температуры и давления, поэтому достаточно, чтобы были известны величины  $\Delta G$ , отнесенные к одному давлению и к одной температуре. Обычно пользуются величиной  $\Delta G_{298}^{\circ}$ . Такая систематизация материала устраняет возможность ошибок, которые могли бы возникнуть, если бы значения  $\Delta G$  были отнесены к разным, хотя и достаточно близким друг к другу состояниям веществ.

Величины  $\Delta G_{298}^{\circ}$  (табл. 19 и Приложение I) представляют изменение энергии Гиббса, которое наблюдалось бы в изотермическом процессе при условии, что расходуемые простые вещества и получающиеся соединения находятся при давлении в 1 атм каждое (более строго, при активностях, равных единице), причем первые находятся в модификациях, устойчивых при  $t=25$  и  $P=1$ . Если реагенты находятся в смеси или в растворе, то требуется и указание стандартной  $c$  (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)\*.

Т а б л и ц а 19. Стандартные энергии Гиббса (в ккал/моль) образования некоторых веществ\*

Вещество	$\Delta G_{298}^{\circ}$	Вещество	$\Delta G_{298}^{\circ}$
CO (г)	-32,778	NO (г)	20,693
CO <sub>2</sub> (г)	-94,259	NO <sub>2</sub> (г)	-8,86
CaCO <sub>3</sub> (к)	-269,78	SO <sub>2</sub> (г)	-71,752
H (г)	48,582	CH <sub>4</sub> (г)	-12,146
HBr (г)	-12,75	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г)	49,827
HBr (р)	-24,88	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г)	16,334
HCl (г)	-22,78	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	-7,883
HNO <sub>3</sub> (р)	-20,67	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (ж)	29,72
H <sub>2</sub> O (г)	-54,638	CH <sub>3</sub> OH (ж)	-39,94
H <sub>2</sub> O (ж)	-56,703	CH <sub>3</sub> COOH (ж)	-93,06
H <sub>2</sub> S (г)	-8,081	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ж)	-41,64
NH <sub>3</sub> (г)	-3,993	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl (ж)	21,32
NH <sub>3</sub> (р)	-6,37	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> (ж)	34,95
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (р)	-19,00	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> (ж)	35,63

\* См. также Приложение I.

Значение  $\Delta G_{298}^{\circ}$  для ионов (см. Приложение I) 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. Рассмотренная унификация важна не только потому, что  $\Delta G_{298}^{\circ}$  (или в общем случае  $\Delta G_T^{\circ}$ )\*\* непосредственно связана с константой химического равновесия, но и по другой причине: различие в значениях  $\Delta G_{298}^{\circ}$  ( $\Delta G_T^{\circ}$ ) образования двух веществ, так же, как и различие в значениях  $\Delta H_{298}^{\circ}$  ( $\Delta H_T^{\circ}$ ), отражает лишь различие в природе этих веществ.

Необходимо помнить, что температура, при которой происходит подавляющее большинство химических процессов, значительно выше 25 °С, и поэтому экстраполировать результаты расчета на

\* Поправки к  $\Delta H$  на неидеальность (при переходе в стандартное состояние) можно не вводить, так как в соответствии с уравнением (IV, 23) энтальпия будет изменяться с повышением давления лишь при очень больших давлениях.

\*\* И те, и другие приведены в справочной литературе.

высокие температуры следует с осторожностью. Реакции синтеза многих веществ при стандартных условиях являются гипотетическими. Это, однако, не может служить препятствием к расчету  $\Delta G_{293}^{\circ}$ , так как изменение энергии Гиббса не зависит от пути перехода. В то же время, если бы таблицы содержали значения  $\Delta G_{298}^{\circ}$  только для веществ, устойчивых в стандартных условиях, то для очень 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 на примере.

Во всех расчетах оперируют для  $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$  величиной  $\Delta G_{298}^{\circ}$ , хотя состояние водяного пара в виде идеализированного газа при  $P = 1$  и  $t = 25$  экспериментально неосуществимо. Действительно, пар при  $25^{\circ}\text{C}$ , 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 атм. Но термодинамические свойства пара при этих условиях могут быть найдены экспериментально. Для пересчета слугит уравнение

$$(\Delta G_{298}^{\circ})^{\text{г}} = (\Delta G_{298}^{\circ})^{\text{ж}} + 1364 \lg(1/P_{298}) \quad (\text{XIII}, 25)$$

где  $P_{298}$  — давление насыщенного пара данного вещества при  $t = 25$ .

**Пример 10.** На основании данных приведенных в табл. 19 и на рис. 55, вычислить  $\Delta G_{293}^{\circ}$  для реакции  $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$ .

**Решение.** Из табл. 19 для реакции  $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$

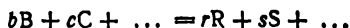
$$\Delta G_{293}^{\circ} = -39\,940 - (-32\,778) = -7162$$

По графику  $P = \varphi(T)$  (рис. 55) для  $\text{CH}_3\text{OH}$   $P_{298} = 0,15$ , откуда в соответствии с уравнением (XIII, 25) для процесса  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж}) = \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$  получаем:  $\Delta G_{298}^{\circ} = -4\,576 - 298,2 \cdot \lg 0,15 = 1\,120$ . Следовательно, для синтеза газообразного метанола  $\Delta G_{298}^{\circ} = -7\,162 + 1\,120 = -6\,042$ .

## 2. Расчет константы равновесия

Величина  $\Delta G_{298}^{\circ}$  для данного процесса может быть вычислена по правилу, аналогичному тому, которое было применено при вычислении тепловых эффектов (см. гл. III, разд. I). Это еще один метод расчета константы равновесия (при комбинировании необходимо, чтобы все вещества во всех реакциях были при одинаковых  $P$  и  $T$  и в одинаковых агрегатных состояниях).

Для реакций



$$\Delta G_T^{\circ} = [r(\Delta G_{\text{R}}^{\circ})_T + s(\Delta G_{\text{S}}^{\circ})_T + \dots] - [b(\Delta G_{\text{B}}^{\circ})_T + c(\Delta G_{\text{C}}^{\circ})_T + \dots]$$

или в соответствии с (XIII, 8)

$$(K_a)_T = \frac{(K_a)_R^r \cdot (K_a)_S^s \dots}{(K_a)_B^b \cdot (K_a)_C^c \dots}$$

где  $\Delta G_i^\circ$  и  $(K_a)_i$  отвечают реакциям образования соответствующих соединений из простых веществ.

Подобный расчет можно сделать для любой температуры  $T$ , имея значения  $\Delta G_T^\circ(K_T)$  для всех реагентов, а также для некоторого температурного интервала, комбинируя уравнения  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  [или  $K_a = \varphi(T)$ ] для соответствующих процессов.

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, разд. 4). Естественно, что он особенно полезен, когда изучить 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



были предложены соответственно следующие уравнения:

$$\lg (K_a)_a = 6366/T - 2,961 \lg T + 0,0_7668T - 0,0_61764T^2 + 2,3$$

$$\lg (K_a)_б = -2413/T - 5,589 \lg T + 0,001025T + 0,0_6175T^2 + 13,0$$

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.

$$\lg (K_a)_в = 3953/T - 8,55 \lg T + 0,0017918T - 0,0_6147T^2 + 15,3$$

откуда

$$\Delta G_a^\circ = -18085 + 39,116T \lg T - 0,008198T^2 + 0,0_68064T^3 - 70,0T$$

## § 6. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ И ТЕПЛОВЫЙ ЗАКОН

### 1. Реакции в конденсированных системах

Полученные ранее уравнения позволяют рассчитать константу равновесия для любой температуры, но при условии обязательного ее определения хотя бы при одной температуре: значение постоянной  $I$  в (XIII, 21) нельзя вычислить заранее, так как не известно, какими свойствами реагентов она обусловлена. Будучи

независимой от температуры, она различна для разных реакций. Иными словами, неопределенность  $I$  препятствует отысканию  $\Delta G$  интегрированием уравнения (V, 26). Она не может быть определена с помощью первого и второго начал термодинамики, дающих только дифференциальное соотношение для химического средства (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 вытекает также из того, что равенство  $\Delta G = \Delta H$  соблюдается только в двух частных случаях (см. с. 381).

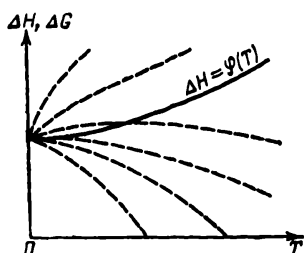


Рис. 162. Кривые  $\Delta H = \varphi(T)$  и  $\Delta G = \varphi(T)$  в области низких температур.

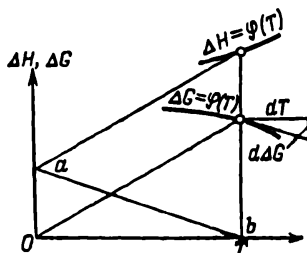


Рис. 163. Схема построения кривой  $\Delta G = \varphi(T)$  по кривой  $\Delta H = \varphi(T)$ .

Попытка определить  $I$  с помощью начальных условий не приводит к положительным результатам: уравнение (V, 26), записанное в виде

$$\Delta G = -T \int \frac{\Delta H}{T^2} dT + IT$$

при  $T = 0$  дает неопределенность, которую невозможно раскрыть без дополнительных допущений. Таким образом, по значениям  $\Delta G_0$  вычислить  $\Delta G_T$  не представляется возможным.

Все это наглядно иллюстрируется рис. 162. Ход кривой  $\Delta H = \varphi(T)$  ясен из термических данных, но наличие  $I$  делает неопределенным положение кривой  $\Delta G = \varphi(T)$ . Константа не может быть выбрана произвольно, а должна иметь вполне определенное значение, иначе  $\Delta G$  вообще не может быть однозначной функцией температур. Без опытных данных нельзя выбрать какую-либо одну кривую  $\Delta G$  из бесчисленного числа кривых, отличающихся величиной  $I$ . Если же значение константы равновесия при какой-нибудь температуре известно, то можно найти истинную кривую. Действительно, зная  $(K_a)_T$  и тем самым  $\Delta G_T$ , можно найти при данном значении  $I$  направление кривой  $\Delta G = \varphi(T)$ , так как согласно (V, 26) нужно лишь перенести разность  $\Delta H - \Delta G$  из начала координат вверх (рис. 163). Линия  $ab$  дает направление касательной к кривой  $\Delta G$  для  $\Delta G_T$ , так как  $\partial(\Delta G)/\partial T = aO : Ob$ . Строя путем последовательного передвижения касательные к кривой, можно провести полную кривую  $\Delta G = \varphi(T)$ .

Нернстом (1906 г.) было высказано предположение, что кривые  $\Delta H = \varphi(T)$  и  $\Delta G = \psi(T)$  при  $T = 0$  имеют общую касательную, т. е.

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_P = \lim_{T \rightarrow 0} \left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_P \quad (\text{XIII, 26})$$

Индексы  $P$  (и  $^{\circ}$ ) могут быть отброшены, так как в конденсированных системах  $\Delta H$  и  $\Delta G$  практически не зависят от давления. Поэтому единственным ограничением значений  $\partial(\Delta H)/\partial T$  и  $\partial(\Delta G)/\partial T$  можно считать отнесение их к области температур, близких к  $T = 0$ .

Из (V, 26) следует, что производная  $\partial(\Delta G)/\partial T$  при  $T = 0$  превращается в неопределенность, так как

$$\left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_{T \rightarrow 0} = \frac{(\Delta G)_{T \rightarrow 0} - (\Delta H)_{T \rightarrow 0}}{0} = \frac{0}{0}$$

Но взяв для раскрытия неопределенности отношение пределов производных числителя и знаменателя (V, 26), найдем в соответствии с (XIII, 26), что

$$\left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_{T \rightarrow 0} = \frac{[\partial(\Delta G)/\partial T]_{T \rightarrow 0} - [\partial(\Delta H)/\partial T]_{T \rightarrow 0}}{(\partial T/\partial T)_{T \rightarrow 0}} = 0$$

Поэтому (XIII, 26) может быть окончательно записано в виде:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \partial(\Delta H)/\partial T = \lim_{T \rightarrow 0} \partial(\Delta G)/\partial T = 0 \quad (\text{XIII, 27})$$

или в соответствии с (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 первоначальный вид так называемого *теплого закона* (*теоремы Нернста*). По смыслу он относится только к конденсированным системам.

Тепловой закон можно рассматривать как распространение принципа Бертелло с  $T = 0$  на  $T > 0$ . Этот закон был высказан вначале в виде гипотезы, однако вскоре получил экспериментальное подтверждение. Оказалось, что при реакциях, протекающих между чистыми кристаллическими и жидкими веществами, разность между  $\Delta H$  и  $\Delta G$  невелика, а изменение ее с изменением температуры в области низких температур незначительно.

Из (XIII, 28) следует, что теплоемкость конденсированной системы при  $T \rightarrow 0$  не должна изменяться при реакции. Поэтому правило аддитивности теплоемкостей (см. с. 63) 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. По этой причине адиабата и изотерма при  $T = 0$  совпадают.

Первоначально идея нового закона была выражена с помощью равенства  $(\Delta G)_{T \rightarrow 0} = (\Delta H)_{T \rightarrow 0}$  и уравнения (XIII, 26).

В дальнейшем было показано, что его существо может быть сведено к условию

$$[\partial(\Delta G)/\partial T]_{T \rightarrow 0} = 0$$

Равенство  $[\partial(\Delta H)/\partial T]_{T \rightarrow 0} = 0$ , вопреки (XIII, 27), казалось, могло бы иметь место и в тех случаях, когда  $[\partial(\Delta G)/\partial T]_{T \rightarrow 0} \neq 0$ . Действительно, с одной стороны

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\Delta G - \Delta H}{T} = \frac{[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}]_{T \rightarrow 0} - [\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}]_{T \rightarrow 0}}{(\frac{\partial T}{\partial T})_{T \rightarrow 0}} = -[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}]_{T \rightarrow 0} - [\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}]_{T \rightarrow 0}$$

а с другой

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\Delta G - \Delta H}{T} = [\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}]_{T \rightarrow 0}$$

отсюда

$$[\partial(\Delta G)/\partial T]_{T \rightarrow 0} = [\partial(\Delta G)/\partial T]_{T \rightarrow 0} - [\partial(\Delta H)/\partial T]_{T \rightarrow 0}$$

Но из последнего соотношения вытекает, что  $[\partial(\Delta H)/\partial T]_{T \rightarrow 0} = 0$  при единственном требовании, чтобы  $[\partial(\Delta G)/\partial T]_{T \rightarrow 0} \neq 0$ . Это равенство соблюдается бы и в том случае, если бы тепловой закон был неверен и  $[\partial(\Delta G)/\partial T]_{T \rightarrow 0} \neq 0$ . Лишь при соблюдении теплового закона обе производные равны.

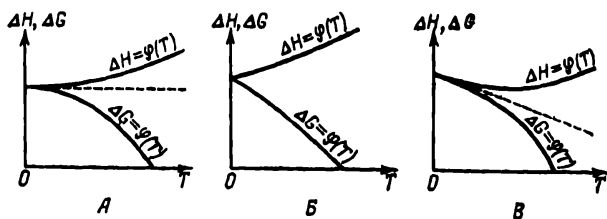


Рис. 164. Кривые  $\Delta H = \varphi(T)$  и  $\Delta G = \psi(T)$  (верен вариант А).

Из (XIII, 27) следует, что кривая  $\Delta G = \psi(T)$  должна горизонтально достигать оси ординат. Поэтому кривые  $\Delta H = \varphi(T)$  и  $\Delta G = \psi(T)$  не просто соединяются в точке абсолютного нуля, но касаются друг друга уже при приближении к ней; в соответствии с (XIII, 27) они имеют общую горизонтальную касательную (рис. 164 А).

Как долго кривые  $\Delta H$  и  $\Delta G$  идут слитно, т. е. до какой температуры справедлив «принцип максимальной работы» и соблюдается аддитивность теплоемкостей и энтропий, не может быть указано

термодинамикой. Можно сказать лишь одно: чем меньше  $\partial(\Delta G)/\partial T$ , а потому и  $\Delta G - \Delta H$ , тем выше температура, при которой процесс начинает выходить из области равенства величин  $\Delta H$  и  $\Delta G$ . Для химических (и электрохимических) процессов в конденсированных системах кривые  $\Delta H$  и  $\Delta G$  начинают заметно расходиться уже при сравнительно низких температурах (см., например, рис. 165). Наоборот, для процессов, которые протекают только за счет кинетической энергии движения (например, чисто механические процессы) или же за счет внутриядерной энергии (радиоактивные процессы), практически при всех температурах  $\Delta G = \Delta H$ . Иначе говоря, для подобных процессов принцип максимальной работы справедлив при любых температурах.

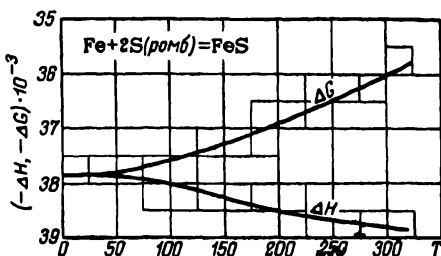


Рис. 165. Графический расчет  $\Delta G = \varphi(T)$ . (См. пример 13.)

## 2. Уравнения $\Delta H = \varphi(T)$ и $\Delta G = \varphi(T)$ для конденсированных систем

Тепловой закон позволяет выбрать для конденсированных систем кривую  $\Delta G$  на основании кривой  $\Delta H$ . Выводы, вытекающие из него, можно распространить и на область высоких температур, но лишь при условии, что не происходит фазовых превращений. Действительно, если, например, один из реагентов при некоторой  $T$  начнет сублимироваться, то в этой точке на кривой  $\Delta G$  произойдет излом (так как изменится величина  $\Delta S$ ), а кривая  $\Delta H$  сдвинется по вертикали (на  $\Delta H_{\text{субл}}$ ) и на ней появится перегиб (так как изменится величина  $\Delta G_{\text{р}}$ ). Ход кривых  $\Delta H$  и  $\Delta G$  станет совершенно иным и их экстраполяция к  $T = 0$  не приведет к ситуации, отвечающей уравнению (XIII, 27) и рис. 164 А.

Поэтому уравнения  $\Delta H = \varphi(T)$  и  $\Delta G = \varphi(T)$  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 (см. с. 57). Учитывая это, снабдим все постоянные, входящие в уравнения температурной зависимости теплового эффекта и изменения изобарного потенциала для конденсированных систем, индексом  $\text{кд}$ . Величина  $\Delta H_0^{\text{кд}}$  в отличие от  $\Delta H_0$  имеет физический смысл теплового эффекта реакции при  $T = 0$ . Также и константа  $I^{\text{кд}}$ , оставаясь постоянной вплоть до абсолютного нуля, приобретает смысл изменения энтропии при  $T = 0$ ; она отличается от константы интегрирования в (XIII, 21).

Взяв производные  $\partial(\Delta H^{кл})/\partial T$  и  $\partial(\Delta G^{кл})/\partial T$  в соответствии с уравнением (XIII, 27) получим \*

$$\Delta a^{кл} = 0 \quad (\text{XIII, 29})$$

$$I^{кл} = 0 \quad (\text{XIII, 30})$$

Поэтому (III, 25) и (XIII, 21) \*\* для конденсированных систем должны быть записаны в виде

$$\Delta H^{кл} = \Delta H_0^{кл} + 1/2 \Delta b^{кл} T^2 + 1/6 \Delta c^{кл} T^3 \quad (\text{XIII, 31})$$

$$\Delta G^{кл} = \Delta H_0^{кл} - 1/2 \Delta b^{кл} T^2 - 1/6 \Delta c^{кл} T^3 \quad (\text{XIII, 32})$$

В дальнейшем индекс отбросим, помня о том, что он должен ставиться во всех случаях, когда речь идет о свойствах веществ вблизи абсолютного нуля.

Из (XIII, 31) и (XIII, 32) следует, что кривые  $\Delta H$  и  $\Delta G$  расходятся в противоположные стороны, а при условии, что  $\Delta c = 0$ , являются симметричными. Это не значит, что при любых температурах производные  $\partial(\Delta H/\partial T)$  и  $\partial(\Delta G/\partial T)$  будут иметь различные знаки, так как при высоких температурах на  $\Delta H$ - и  $\Delta G$ -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  $\Delta G = -\varphi(T)$ , 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 одно значение  $\Delta H_T$ . По этим данным строят кривую  $\Delta C_p = \varphi(T)$  и графическим интегрированием определяют  $\Delta H$  при разных температурах (см. стр. 68). Затем строят кривую  $\Delta H = \varphi(T)$ , а по ней  $\Delta G = \varphi(T)$ . Концы обеих кри-

\* Из

$$\frac{\partial(\Delta G^{кл})}{\partial T} = -\Delta a^{кл} (1 + \ln T) - \Delta b^{кл} T - \frac{1}{2} \Delta c^{кл} T^2 + I^{кл}$$

следует, что  $\Delta a^{кл}$  может равняться либо 0, либо  $\infty$ . Действительно, если  $\Delta a^{кл} \neq 0$ , то при  $T \rightarrow 0 \ln T \rightarrow -\infty$  и

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial(\Delta G^{кл})}{\partial T} = -a^{кл} (1 + \ln T) + I^{кл} = +\infty$$

что дает  $\Delta a^{кл} = \infty$ . Но так как это значение  $\Delta a^{кл}$  абсурдно (ему отвечает  $C_p = \infty$ ), то  $\Delta a^{кл} = 0$ , а поэтому и  $I^{кл} = 0$ . Таким образом, существенно то, что  $\Delta a^{кл}$  не просто очень малая величина, а нуль.

\*\* Первое уравнение без последнего, а второе без предпоследнего члена, т. е. полученные на основании уравнения (III, 19), так как применение уравнения (III, 20) привело бы к абсурду:  $\lim_{T \rightarrow 0} C_p, \Delta H, \Delta G = \infty$ .



вых в области очень низких температур экстраполируют (см. рис. 165).

Уравнение (XIII, 31) 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  $T^\alpha$  (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  $\Delta G = 0$ , то на основании (XIII, 32)  $50,4 - 3,69 \cdot 10^{-4}T^2 = 0$ , откуда температура превращения равна 369,6 К или 96,4 °С (вместо опытного значения, равного 96 °С).

Подобная задача может быть решена также графически. Получится рисунок, сходный с рис. 165 (с. 413). В соответствии с данными, приведенными в условии, обе кривые начнутся (при  $T = 0$ ) в точке  $\Delta H = \Delta G = 50,4$ . Затем кривая  $\Delta H = \varphi(T)$  пойдет вверх, а кривая  $\Delta G = \varphi(T)$  — вниз, причем они будут симметричны. Точка пересечения кривой  $\Delta G$  с осью абсцисс ( $\Delta G = 0$ ) отвечает температуре перехода. Ниже нее устойчива ромбическая сера ( $\Delta G > 0$ ), выше — моноклиническая ( $\Delta G < 0$ ).

#### Формула с двойными интегралами. Расчетные таблицы

Если учесть (XIII, 30), уравнение (V, 26) для реакций в конденсированных системах примет вид

$$\Delta G = -T \int_0^T \Delta H \frac{dT}{T^2}$$

(нижний предел интегрирования, строго говоря, указать нельзя, так как  $\Delta G = 0$ , еще когда  $T \neq 0$ ). Комбинируя последнее уравнение с (XIII, 31), записанным в виде

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p dT \quad (\text{XIII, 33})$$

получим

$$\Delta G = \Delta H_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C_p dT \quad (\text{XIII, 34})$$

Уравнения (XIII, 33) и (XIII, 34) удобны для расчета  $\Delta H$  и  $\Delta G$ , 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, [A15]),

в которых для различных веществ приведены значения

$$H_T - H_0 = \int_0^T C_p dT$$

$$\frac{G_T - G_0}{T} = - \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p dT$$

и

$$G_T - G_0 = -T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p dT$$

Первый интеграл рассчитывается по графику  $C_p = \varphi(T)$ , второй — по графику  $\frac{1}{T^2} \int_0^T C_p dT = \varphi(T)$ . Для удобства все величины в таблицах отнесены к грамм-атому.

Если известно  $\Delta H$  при данной температуре, то с помощью таблиц нетрудно найти значения  $\Delta H$  и  $\Delta G$  при любой температуре, в частности при температуре, достаточно близкой к абсолютному нулю, когда значения  $\Delta H$  (и  $\Delta G$ ) не поддаются непосредственному измерению. Расчет по (XIII, 33) и (XIII, 34) дает более надежные результаты, чем по (XIII, 31) и (XIII, 32), так как степенные ряды  $C_p = \varphi(T)$  не всегда точны.

**Пример 13.** На основании приведенных ниже данных, взятых из справочных таблиц, вычислить  $\Delta G_{298}$  для реакции  $\text{Fe} + 2\text{S (ромб)} = \text{FeS}_2$  и построить график температурной зависимости  $\Delta G$  и  $\Delta H$  от  $T = 0$  до  $T = 300$ . Тепловой эффект  $\Delta H_{298}$  принять равным  $-39\,000$ .

$T$ . . . . .	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
$-(G_T - G_0)$ . . . . .	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
$-(G_T - G_0)$ . . . . .	1,68	28,2	144	592	908	1112	1197	1274	1434
$\frac{1}{3}\text{FeS}_2$									
$H_T - H_0$ . . . . .	0,08	2,73	42,5	323	534	672	720	769	867
$-(G_T - G_0)$ . . . . .	0,02	0,92	14,7	161	306	415	455	496	586

**Решение.** Интерполируя приведенные данные, в соответствии с (XIII, 33) находим  $\Delta H_0 = -39\,000 - [3 \cdot 759 - (1056 + 2 \cdot 1056)] = 38\,109$ . Затем по (XIII, 34) вычисляем

$$\Delta G_{298} = -38\,109 - [3 \cdot 488 - (800 + 2 \cdot 1257)] = -36\,259$$

Подставляя табличные величины при разных температурах в (XIII, 33) и (XIII, 34), получаем зависимость  $\Delta H$  и  $\Delta G$  от  $T$  (рис. 165, с. 413).

### 3. Газовые и гетерогенные реакции

#### Точное решение

Нернст показал, что тепловым законом можно пользоваться и 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 сублимации продуктов реакции.

Тогда, найдя  $\Delta G^\circ$  (вывод опускаем)\*, получим

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H_0^\circ}{4,576T} - \int_0^T \frac{\Delta C_P dT}{RT} + \Delta I \quad (\text{XIII, 35})$$

где  $\Delta I$  — алгебраическая сумма так называемых *истинных химических постоянных* (о них см. ниже)

Если в соответствии с (III, 18) разделить теплоемкость газообразных реагентов на две составляющие: не зависящую от температуры  $(C_P)_{\text{const}}$  и зависящую от нее  $(C_P)_{\varphi(T)}$ , то после подстановки в (XIII, 35) уравнения  $\Delta H^\circ = \varphi(T)$  получим

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H_0^\circ}{4,576T} + \frac{(\Delta C_P)_{\text{const}}}{1,987} \lg T + \frac{1}{4,576} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (\Delta C_P)_{\varphi(T)} dT + \Delta I \quad (\text{XIII, 36})$$

где  $\Delta H_0^\circ$  — тепловой эффект реакции, пересчитанный на абсолютный нуль.

Уравнению (XIII, 36) соответствует точная зависимость давления насыщенного пара от температуры

$$\begin{aligned} \lg P = - \int_0^T \frac{\Delta H^\circ}{4,576} \frac{dT}{T^2} + I = - \frac{\Delta H_0^\circ}{4,576T} + \frac{(C_P)_{\text{const}}^\Gamma}{1,987} \lg T + \\ + \frac{1}{4,576} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T [(C_P)_{\varphi(T)} - (C_P)_{\text{const}}^{\text{кл}}] dT + I \quad (\text{XIII, 37}) \end{aligned}$$

которая получается в результате интегрирования уравнения (VII, 2) и выражения  $\Delta H^\circ = \varphi(T)$  в виде уравнения

$$\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + \int_0^T [(C_P)^\Gamma - (C_P)_{\text{const}}^{\text{кл}}] dT$$

с последующей заменой величины  $(C_P)^\Gamma$  на  $(C_P)_{\text{const}}^\Gamma + (C_P)_{\varphi(T)}^\Gamma$ . Уравнение (XIII, 37) по виду совпадает с эмпирическим уравнением (VII, 5).

Сравнивая (XIII, 35) с (XIII, 20) и принимая во внимание (XIII, 8) и (XIII, 30), находим

$$I'' = \Delta I \quad \text{или} \quad I = -4,576 \Delta I \quad (\text{XIII, 38})$$

\* См., например, [A15].

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 вида кристаллической модификации. Так, для паров ромбической, моноклинной или жидкой серы уравнение  $P = \varphi(T)$  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 [A15], или же из Приложений 3 и 4 на основании данных Приложения 5.

Таблица 20. Истинные химические постоянные некоторых газов

Газ	I		Газ	I	
	экспериментальные по (XIII, 37)	теоретические		экспериментальные по (XIII, 37)	теоретические
Ag	2,10	1,45	Br <sub>2</sub>	2,57	2,47
Al	0,79	0,81	Cl <sub>2</sub>	1,65	1,347
Ar	0,79	0,813	H <sub>2</sub>	-3,68	-3,357
Au	1,00	1,11	I <sub>2</sub>	3,08	3,03
Br	1,91	1,25	N <sub>2</sub>	-0,153	-0,174
C	-0,79	—	O <sub>2</sub>	0,547	0,533
Cd	1,50	1,488	CO	-0,075	0,041
Cl	1,44	0,73	CO <sub>2</sub>	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	HI	0,65	0,61
I	2,08	1,56	H <sub>2</sub> O	-1,860	-1,775
K	1,10	1,0	H <sub>2</sub> S	-0,918	-0,897
Mg	0,47	0,49	NH <sub>3</sub>	-1,50	-1,55
Na	0,78	0,756	NO	0,55	0,550
Ne	0,396	—	N <sub>2</sub> O	0,86	1,10
Pb	1,80	1,887	PH <sub>3</sub>	-0,666	-0,662
Zn	1,21	1,135	CH <sub>4</sub>	-1,941	-1,90

Следует отметить, что если в уравнениях (XIII, 36) и (XIII, 37) температурная зависимость теплоемкости реагентов предполагается заданной квантовыми формулами, то в (XIII, 20) и (XIII, 21) она дается эмпирическими степенными рядами, которые обычно

рассчитываются по данным, отнесенным к температурам выше  $0^\circ\text{C}$ , т. е. справедливы, как правило, начиная с  $0^\circ\text{C}$ . Поэтому (XIII, 38) будет абсолютно точным, если в (XIII, 20) и (XIII, 21) будут фигурировать квантовые формулы. Иными словами, если в эти уравнения подставить значения  $\Delta j$ , отвечающие (XIII, 36), то значения  $\lg K_p$  в общем случае окажутся несколько «смещенными» и для получения правильных значений  $\lg K_p$  понадобится замена  $\Delta j$  на некоторую величину, которую нужно определять подбором.

Константы  $j$  вычисляют либо по экспериментальным данным, т. е. в соответствии с (XIII, 37) на основании температурной зависимости давления пара, значений теплоемкостей и теплот агрегатных превращений, либо теоретически (гл. XV, разд. 2). В табл. 20 приведены результаты обоих методов вычисления.

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.

Кроме того, 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 (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 таблице [A15]  $H_{234,4} - H_0 = 1256$ ;  $(G_{234,4} - H_0)/234,4 = 8,34$ .

**Решение.** Так как пары ртути одноатомны,  $(C_p)_{\text{const}}^r = 3/2R + R$  и  $(C_p)_{\varphi(T)} = 0$ . Поэтому (XIII, 37) принимает вид

$$\lg P = -\frac{\Delta H_0^\circ}{4,576T} + 2,5 \lg T - \frac{1}{4,576} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p dT + I$$

Энтальпию  $\Delta H_0^\circ$  для сублимации определяем по (XIII, 33), согласно которому

$$\Delta H_0^\circ = \Delta H_T^\circ - \int_0^T (C_p^r - C_p^{\text{кл}}) dT$$

Поскольку  $C_p^r \neq \varphi(T)$ , то

$$\Delta H_0^\circ = \Delta H_T^\circ - C_p^r T + \int_0^T C_p^{\text{кл}} dT$$

или

$$\Delta H_0^\circ = (14\,884 + 555) - 2,5R \cdot 234,4 + 1256 = 15\,531$$

Тогда по (XIII, 37)

$$\lg 2,67 \cdot 10^{-9} = -\frac{15\,532}{4,576 \cdot 234,4} + 2,5 \lg 234,4 - \frac{8,34}{4,576} + j$$

откуда  $j = 1,83$ , что отличается от теоретической величины (табл. 20) менее чем на 2%.

### Приближенные решения

Нернст упростил (XIII, 36), предложив приближенные уравнения

$$\lg K_p = - \frac{\Delta H_0^\circ}{4,576T} + 1,75 \Delta n \lg T + \frac{\Delta b}{9,150} T + \Delta l \quad (\text{XIII, 39})$$

$$\lg K_p = - \frac{\Delta H_{298}^\circ}{4,576T} + 1,75 \Delta n \lg T + \Delta l \quad (\text{XIII, 40})$$

где  $\Delta l$  — алгебраическая сумма так называемых условных (эмпирических) химических постоянных.

Им же предложено уравнение

$$\Delta H_0^\circ = \Delta H_T^\circ - 3,5 \Delta n T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 \quad (\text{XIII, 41})$$

причем (в отличие от нахождения  $\Delta b$ ) при определении  $\Delta n$  учитывают только газообразные компоненты.

Уравнение (XIII, 39) получается из (XIII, 36) в предположении линейного хода теплоемкости реагентов по эмпирическому уравнению

$$C_p = 3,5 + bT \quad (\text{XIII, 42})$$

[Поэтому величины  $\Delta H_0^\circ$  в (XIII, 36) и (XIII, 39) отличаются друг от друга.] Уравнение (XIII, 40) получается из первого, если заменить  $\Delta H_0^\circ$  на  $\Delta H_{298}^\circ$  и пренебречь температурной зависимостью теплоемкостей. В соответствии с (XIII, 42) член  $[(\Delta C_p)_{\text{const}}/1,987] \lg T$  уравнения (XIII, 36) превращается в  $(3,5\Delta n/1,987 \lg T) = 1,75\Delta n \lg T$ . При  $\Delta n = 0$  уравнения (XIII, 39) и (XIII, 40) становятся тождественными.

Условные химические постоянные некоторых газов приведены в табл. 21.

Таблица 21. Условные химические постоянные  $l$  некоторых газов

Газ	l	Газ	l	Газ	l	Газ	l
Br	1,6	HBr	3,2	CO <sub>2</sub>	3,2	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3,2
Cl	1,6	HCl	3,0	CS <sub>2</sub>	3,1	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,8
H	0,6	HF	3,4	HCN	3,8	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2,6
I	2,0	H <sub>2</sub>	1,6	H <sub>2</sub> O	3,6	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3,0
N	1,3	I <sub>2</sub>	3,9	H <sub>2</sub> S	3,0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	4,1
O	1,4	NO	3,5	H <sub>2</sub> O	3,3	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	3,7
Br <sub>2</sub>	3,2	N <sub>2</sub>	2,6	SO <sub>2</sub>	3,3	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	3,3
CO	3,5	O <sub>2</sub>	2,8	NH <sub>3</sub>	3,3	CHCl <sub>3</sub>	3,2
Cl <sub>2</sub>	3,1	S <sub>2</sub>	2,8	CH <sub>4</sub>	2,8	CCl <sub>4</sub>	3,4

Значения  $i$  могут быть найдены либо подбором, причем ошибки, связанные с переходом от (XIII, 36) к (XIII, 39) и (XIII, 40), должны быть по возможности скомпенсированы, либо по приближенным уравнениям кривой давления пара, т. е. в соответствии с (XIII, 39) по уравнению

$$\lg P = -\frac{\Delta H_0^\circ}{4,576T} + 1,75 \lg T + \frac{b}{9,150} T + i \quad (\text{XIII, 43})$$

и в соответствии с (XIII, 40) по уравнению

$$\lg P = -\frac{\Delta H^\circ}{4,576T} + 1,75 \lg T + i \quad (\text{XIII, 44})$$

Определение  $i$  по (XIII, 44) дает ориентировочные результаты, вследствие чего в этом случае метод подбора предпочтителен.

При отсутствии каких-либо данных о зависимости  $P = \varphi(T)$  значения  $i$  могут быть приближенно определены по эмпирическим формулам

$$i = 0,14 \frac{(\Delta H_{\text{пар}})_{\text{н. т. к}}}{T_{\text{н. т. к}}}, \quad i = 1,1a, \quad i = 1,761 \lg P_{\text{кр}}$$

где  $a$  — константа уравнения Ван-дер-Ваальса.

Из данных табл. 21 следует, что при отсутствии значений условных постоянных приближенно можно считать, что для одноатомных газов они равны 1,5, а для всех прочих 3. Это облегчает расчет, так как единственная неизвестная величина в (XIII, 40), т. е.  $\Delta H_{298}^\circ$ , может быть найдена с помощью соответствующих таблиц по закону Гесса.

Разумеется, пользоваться  $i$  можно только при расчете параметров равновесия по (XIII, 39) и (XIII, 40), в то время как расчет по (XIII, 36) требует знания истинных химических постоянных [ $j$  отличаются от  $i$  не только абсолютной величиной, но иногда и знаком (см. табл. 20 и 21)].

Если в реакции кроме газов участвуют и твердые вещества, то рассмотренные уравнения можно использовать, но необходимо лишь во все члены с теплоемкостью вводить ее составляющие для твердых реагентов, помня, что для них  $(C_P)_0 = 0$  и  $j = 0$ .

**Пример 18.** Рассчитать равновесие реакции  $\text{H}_2\text{O}(g) = \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$  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. Значение  $\Delta H_0^\circ$  вычисляем по (XIII, 33), пользуясь значением  $\Delta H_{298}^\circ = 57\,796$  (см. табл. 1, с. 45). Так как  $T$  мало, значения  $\theta/T$  очень велики и последний член уравнения (III, 18) очень мал, поэтому (XIII, 33) примет вид  $\Delta H_{\theta}^\circ = \Delta H_0^\circ + 298,2 \Delta C_P$  или  $57\,796 = \Delta H_0^\circ + 298,2(6,96 + 0,5 \cdot 6,96 - 7,95)$ , откуда  $\Delta H_0^\circ = 57\,054$ . Второй член (XIII, 36) в соответствии с (III, 18) равен  $1,253 \lg T$ .

Третий член, содержащий алгебраическую сумму интегралов  $\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_P)_{\varphi(T)} dT$ , вычисляем по данным, приведенным в Приложении 5. Последний член уравне-

ния определяем по табл. 20 (с. 418):  $\Delta I = [(-3,357) + 0,5 \cdot 0,533] - (-1,775) = -1,315$ .

Таким образом, для процесса диссоциации водяного пара (XIII, 36) примет вид

$$\lg K_p = -\frac{12\,471}{T} + 1,253 \lg T + \frac{1}{4,576} \left\{ \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi\left(\frac{6130}{T}\right) dT + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi\left(\frac{2224}{T}\right) dT - \left[ \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi\left(\frac{2290}{T}\right) dT + \right. \right. \\ \left. \left. + \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi\left(\frac{5370}{T}\right) dT + \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \varphi\left(\frac{5510}{T}\right) dT \right] \right\} - 1,315 \quad (a)$$

Значения интегралов определяем по Приложению 3. 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  $(C_p)_t = \varphi(T)$  (пример 8, с. 399) 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  $H_2O(g)$ , находим

$$(C_p)_{H_2} = 3,5 + 3,93 \cdot 10^{-3}T$$

$$(C_p)_{O_2} = 3,5 + 4,74 \cdot 10^{-3}T$$

$$(C_p)_{H_2O}^g = 3,5 + 6,21 \cdot 10^{-3}T$$

По (XIII, 41)

$$\Delta H_0^\circ = 57\,796 - 3,5 \cdot 0,5 \cdot 298,2 - 0,5 (3,93 + 0,5 \cdot 4,74 - 6,21) 10^{-3} \cdot 298,2^2 = 57\,270$$

Уравнение (XIII, 39) в соответствии с данными табл. 20 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 указаны данные, полученные по уравнению (б) с  $\Delta I = -0,12$ . В последней строке даны наиболее точные значения, сравнение с которыми дает среднюю по-



грешность: 0,3% по (а), 15,5% по (б) и 16,4% по (в) \*. Замена  $\Delta l = -0,6$  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  $\text{CaCO}_3$ , если наиболее достоверные опытные данные отвечают  $T_{\text{диссо}} = 1167,6$ . Можно ли сушить влажный карбонат на воздухе при  $T = 1000$  без опасности его разложения?

**Решение.** 1. Из уравнения (XIII, 40) и табл. 21 следует, что

$$\lg K_P = \lg P_{\text{CO}_2} = 0 = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{4,576T} + 1,75 \lg T + 3,2$$

Это уравнение в графическом виде представлено на рис. 166.

2. Значение  $\Delta H_{298}^\circ$  для диссоциации  $\text{CaCO}_3$  определяем по теплотам образования соответствующих веществ (см. табл. 1, с. 45):

$$\Delta H_{298}^\circ = (\Delta H_{298}^\circ)_{\text{CaO}} + (\Delta H_{298}^\circ)_{\text{CO}_2} - (\Delta H_{298}^\circ)_{\text{CaCO}_3} = 42\ 610$$

Поэтому в соответствии с найденным уравнением  $9312/T = 1,75 \lg T + 3,2$ . Путем последовательных приближений находим  $T_{\text{диссо}} \approx 1100$ , что отличается от экспериментального значения на 67 градусов.

При  $T = 1000$  по найденному уравнению  $\lg P = \varphi(T)$   $P_{\text{CO}_2} \approx 7,70 \cdot 10^{-2}$ , т. е. на воздухе произойдет разложение. Избежать его можно, либо понизив температуру, либо доведя содержание  $\text{CO}_2$  в газовой фазе примерно до 10%.

При оценке изложенного метода расчета необходимо отметить следующее: точное уравнение громоздко, требует для решения многочисленных данных, которые зачастую отсутствуют, и большой затраты времени. Приближенные уравнения в общем случае неточны и большей частью могут служить лишь для ориентировочных вычислений. Особенно это относится к (XIII, 40). При его выводе предполагалось, что теплоемкости жидких и кристаллических реагентов равны нулю, а теплоемкости газов неизменны и для

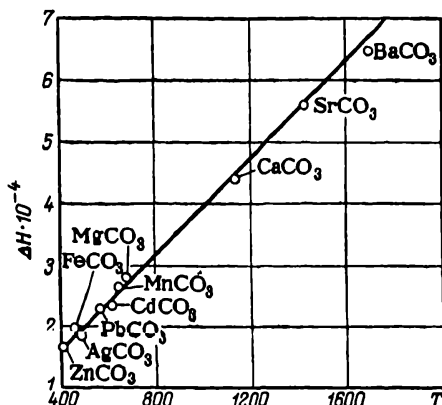


Рис. 166. Теплоты и температуры диссоциации некоторых карбонатов. Проверка уравнения (XIII, 40). (См. пример 16.)

\* Почти одинаковая погрешность расчета по (XIII, 39) и (XIII, 40) обусловлена тем, что в данном случае значение  $\Delta b$  крайне мало.

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, (XIII, 40) наиболее точно, если реакция протекает без изменения числа молей, тогда уравнение становится двухчленным, т. е. совпадает с (XIII, 11). При  $\Delta n = \pm 1$  результаты расчета не всегда достаточно надежны, а при  $\Delta n = \pm 2$  и, тем более, при  $\Delta n = \pm 3$  могут оказаться неудовлетворительными (следует помнить, что ошибка на каждую единицу в значении  $\lg K_p$  отвечает десятикратной погрешности в значении  $K_p$ ).

Если в ряде случаев удается весьма точно передать зависимость  $K_p$  от  $T$  даже посредством (XIII, 40), то это большей частью осуществляется заменой табличного значения  $i$  на другое значение, определяемое подбором. Поэтому в отсутствие каких-либо экспериментальных данных нельзя предугадать, насколько надежны результаты в каждом отдельном случае; кроме того, ошибки вычисления растут вместе с абсолютным значением последнего члена уравнения (XIII, 40).

При экстраполяции 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 г.), при высоких температурах дает уменьшение давления с ростом температуры.

В настоящее время при расчетах равновесия уравнениями (XIII, 36, 39, 40) пользуются редко, предпочитая более простой и точный метод, основы которого изложены ниже.

## § 7. РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЯ ПО АБСОЛЮТНЫМ ЗНАЧЕНИЯМ ЭНТРОПИИ

### 1. Абсолютные значения энтропии

До сих пор речь шла только об изменениях свойств системы ( $H$  и  $C_p$ ,  $G$  и  $S$  или соответственно  $U$  и  $C_v$ ,  $F$  и  $S$ ). Абсолютные величины теплоемкости и энтропии по уравнению (XIII, 28) нельзя вычислить, т. е. они могут иметь любые (конечные) значения. 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 о температурной зависимости теплоемкости и квантовой теорией теплоемкости (см. с. 55 сл.).

Планк расширил тепловой закон, перенеся условие  $\Delta S = 0$  (XIII, 28) с системы на вещество, т. е. постулировал, 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  $\omega$  (см. гл. V, раздел 3) резко уменьшается и при  $T = 0$ , когда все ионы окажутся в узлах кристаллической решетки,  $\omega$  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 (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 (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, А. Ф. Капустинский (1945 г.), исходя из соотношения (IV, 19), выдвинул 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, например у камфоры до  $P = 35\,000$  обнаружено 11 модификаций.

Иногда постулаты Нернста и Планка 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), энтропии и абсолютной температуре (второе начало), а только ограничивает в соответствии с (XIII, 46) значение одной из них.

Уравнение (XIII, 46) может быть записано в виде соотношения

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right) = 0 \quad (\text{XIII, 47})$$

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. с. 115).

В частности, если  $X = P$  и соответственно  $x = V$ , 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 (IV, 18).

Из (XIII, 46) следует также, что

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\partial S / \partial P)_T = 0$$

и в соответствии с (IV, 19)

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\partial V / \partial T)_P = 0$$

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 ( $G$ ,  $H$ ,  $F$ ,  $V$ ,  $C_p$ ,  $C_v$ , коэффициенты термического расширения, электропроводности и т. д.) вблизи абсолютного нуля перестает зависеть от температуры.

Из этого следует, что еще при  $T \rightarrow 0$  свойства вещества становятся такими, что достижение абсолютного нуля температур принципиально невозможно. Действительно, при достаточном приближении к абсолютному нулю теплоемкость вещества становится исчезающе малой, вследствие чего нельзя отнятием теплоты достичь абсолютного нуля.

Наличие предельно низкой температуры предсказывал еще М. В. Ломоносов. 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.*

Технический прогресс позволяет достигать все более низких температур (в настоящее время осуществлено охлаждение до 0,002 К)\*\*, однако это вовсе не означает, что когда-нибудь удастся достичь абсолютного нуля.

---

\* Ломоносов М. В. Полн. собр. соч. В 10-ти т. Т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1951. См. с. 39.

\*\* С помощью адиабатного размагничивания парамагнитных веществ.

## Расчет абсолютных значений энтропии

Уравнение (XIII, 46) позволяет вычислить абсолютное значение энтропии. Необходимость выбора условного начала для отсчета этой функции теперь отпадает. Действительно, интегрируя уравнение (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 (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 квантовой теорией, не было справедливым, то энтропия стремилась бы к бесконечности, что противоречит (XIII, 46).

Абсолютное значение энтропии в соответствии с (XIII, 49) вычисляют по уравнению

$$S_T = \int_0^{T_{I-II}} \frac{(C_P)_I^k}{T} dT + \frac{\Delta H_{I-II}}{T_{I-II}} + \int_{T_{I-II}}^{T_{пл}} \frac{(C_P)_{II}^k}{T} dT + \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} + \\ + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{C_P^ж}{T} dT + \frac{\Delta H_{пар}}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^T \frac{C_P^r}{T} dT \quad (\text{XIII, 50})$$

Первый член равен энтропии кристаллического вещества при температуре  $T_{I-II}$  перехода его из одной 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 модификаций число членов соответственно увеличивается. Если при данной температуре вещество, энтропию которого надо определить, находится не в газообразном, а в жидком или кристаллическом состоянии, то в (XIII, 50) исчезнут соответствующие члены. Например, при вычислении  $S_{300}$  для  $H_2O$  в (XIII, 50) выпадут последние два

члена, а верхний предел предпоследнего интеграла станет равным 300 К.

Так как значения  $C_p = \varphi(T)$  известны в большинстве случаев, начиная лишь с  $T \approx 90$  (и с 10—20 К, если охлаждение осуществляется с помощью жидкого водорода)\*, то первый член (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

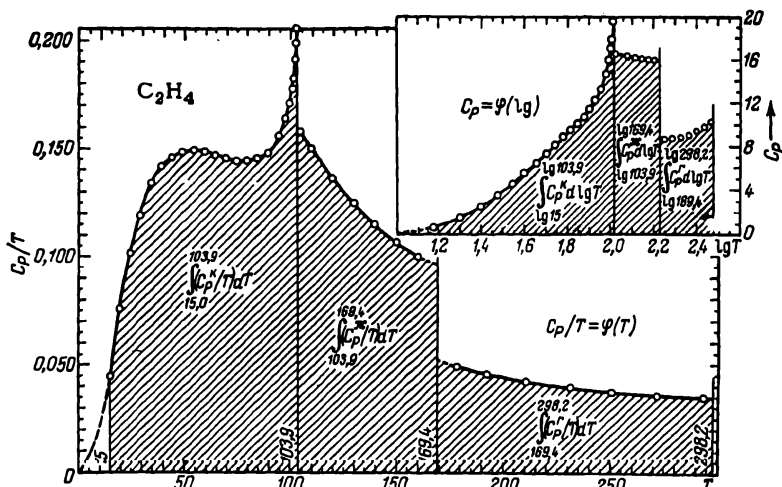


Рис. 167. Графический метод расчета энтропии.  
(См. пример 17.)

данных, приведенных в Приложении 4, либо графической экстраполяцией кривой теплоемкости, или же, наконец, специально разработанными методами (см., например, [Б58] и [Г72]).

Энтропия кристаллических веществ при температуре, начиная с которой получены экспериментальные данные, может быть также вычислена экстраполяцией на основании уравнений (III, 14) или (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), определяют по графикам  $C_p/T = \varphi(T)$  или  $C_p = \varphi(\lg T)$  (рис. 167). Даже в тех случаях, когда значение энтропии можно найти с помощью теоретических

\* Лишь в последние десятилетия удалось измерить теплоемкости, начиная с 0,1 К.

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 (III, 14) при повышенных температурах дает малоудовлетворительные 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 (заниженные результаты), но при низких температурах, когда теплоемкость быстро уменьшается до нуля, погрешность ничтожно мала.

Вычисление абсолютной энтропии вещества будет рассмотрено в примере 17 (стр. 434).

### 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, смесью, образует метастабильную кристаллическую модификацию, 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 (остаточная) энтропия*, величину которой в большинстве случаев можно оценить.

Допустим, что данное вещество, являющееся смесью, можно считать идеальным раствором. В соответствии с уравнениями (V, 24) и (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 ( $S_0$ ),  $= 0$ , получим для раствора  $S_0 = -R \sum N_i \ln N_i$ . Так, для бинарного раствора, в котором  $N_1 = 0,272$

$$S_0 = -4,576 (0,272 \lg 0,272 + 0,728 \lg 0,728) = 1,16$$

что находится в согласии с величиной  $1,03 \pm 0,15$  э. е., найденной на основании экспериментальных данных (для смеси  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgBr}$ , содержащей 27,2 мольных процента  $\text{AgCl}$ ).

Если жидкость при отвердевании становится стеклообразной, кривая  $C_P/T = \varphi(T)$  в точке плавления не разрывается (рис. 167). Поэтому при прочих равных условиях энтропия стекла оказывается больше энтропии кристаллического тела на величину

$$\Delta S_0 = \int_0^{T_{\text{пл}}} \left( \frac{C_P^{\text{ст}}}{T} - \frac{C_P^{\text{к}}}{T} \right) dT + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}}$$

Первый член правой части этого уравнения равен заштрихованной на рис. 168 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 графиком, подобным рис. 168, при условии, что  $T_{пл} = T_{превр}$ , а нижняя и верхняя кривые характеризуют соответственно устойчивую и неустойчивую модификации), то

$$\Delta S_{превр} = \int_0^{T_{превр}} \left[ \frac{(C_P^k)_{неуст}}{T} - \frac{(C_P^k)_{уст}}{T} \right] dT + \frac{\Delta H_{превр}}{T_{превр}}$$

Величина  $\Delta S_{превр}$  равна заштрихованной на рис. 168 площади. Например, для фосфора ( $T_{превр} = 49,34$ ) член, содержащий интеграл, равен 3,748 э. е., а  $\Delta S_{превр} = 3,757$  э. е.

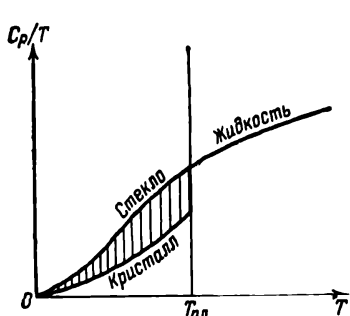


Рис. 168. К графическому методу расчета энтропии.

Помимо этих двух случаев, обусловленных переохлаждением фаз, а также возможным нарушением правильного строения твердого тела, источником искажений может быть и неупорядоченность структуры кристаллов, так как при охлаждении кристалла до очень низких температур ориентационное торможение становится столь значительным, что упорядочение в расположении молекул может не успевать 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 энергии Гиббса.

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.

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  $-4,576 (0,5 \lg 0,5 + 0,5 \lg 0,5) = 1,377$  э. е. Разность же между значениями абсолютной (найденной на основании спектроскопических данных) и калориметрической энтропий для CO при  $T = 298$  оказалась равной 1,10 э. е.; для сходных с CO линейных молекул  $N_2O$  и NO она составляет соответственно 1,14 и 0,75 э. е.\*

\* 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. Если же взять такие линейные молекулы, как, например, HCN, то вследствие резкого различия в свойствах атомов Н и N будет наблюдаться почти полная упорядоченность вплоть до низких температур, и для таких веществ  $S_0 \approx 0$ .



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, обусловленная эффектом изотопии, может быть количественно учтена, если считать смесь изотопов идеальным раствором. Энтропия ядерного спина проявляется в молекулах, атомы которых обладают спином ядра; имеются молекулы (к ним относятся водород и дейтерий), в которых на эффект ядерного спина накладывается эффект неупорядоченности. Так, при охлаждении водорода должен происходить переход ортоводорода в пароводород. Ниже указан процент пароводорода 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 при  $T = 0$  водород представляет заторможенную систему (твердый раствор обеих форм).

В табл. 22 представлены разности значений спектроскопической и калориметрической энтропии при  $T = 298,2$  для  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $H_2O$  и  $D_2O$  и указаны теоретические значения  $S_0^\circ$ .

Т а б л и ц а 22. Энтропии  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $H_2O$  и  $D_2O$ , найденные на основании калориметрических и спектроскопических данных

Вещество	$(S_{298}^\circ)_{\text{спектр}}$	$(S_{298}^\circ)_{\text{калорим}}$	$\Delta S_{298}^\circ$	$(S_0^\circ)_{\text{теор}}$
$H_2$	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

Различия в значениях  $S_0$ , найденных в результате калориметрических измерений (с. 427) и теоретических расчетов (см. гл. XV), свидетельствуют в первую очередь 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 не учитывать эти ограничения даже в тех единичных случаях, когда они достигают значительных величин, то расхождения в  $S$  и  $\Delta S$  будет порядка  $R$  э. е., что в пересчете на  $\Delta G$  составляет значение, лежащее, как правило, в пределах точности тепловых эффектов. Ошибки, обусловленные такими постоянно действующими факторами, как эффект изотопии и спин

ядра, при определении  $\Delta S$  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. с. 445) значительно упрощается благодаря наличию таблиц значений  $S_{298}^{\circ}$  (об аналогичных таблицах  $\Delta H_{298}^{\circ}$  и  $\Delta G_{298}^{\circ}$  см. соответственно с. 42 сл. и с. 401 сл.), найденных одним 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

$$S_T^{\circ} = S_T + \frac{27}{32} \cdot \frac{RT_{\text{кр}}^3}{T^3} \frac{P}{P_{\text{кр}}} \quad (\text{XIII, 52})$$

которое получается сочетанием уравнения состояния (VI, 20) и уравнения (IV, 19)

Поправка, выражаемая уравнением (XIII, 52), составляет, как правило, значение порядка 0,1 э. е. и в приближенных расчетах может не учитываться.

Значения  $S_{298}^{\circ}$  для соединений в состоянии идеального газа (когда при 25°C вещества находятся в жидком или твердом состоянии) рассчитаны по уравнению

$$(S_{298}^{\circ})^{\text{г}} = S_{293}^{\text{ж}} + \frac{(\Delta H_{\text{пар}})_{298}}{298} + \frac{27RT_{\text{кр}}^3 P_{298}}{32 \cdot 298,2^3 \cdot P_{\text{кр}}} - R \ln \frac{1}{P_{298}} \quad (\text{XIII, 53})$$

Значения  $S_{298}^{\circ}$  для ионов (в водном растворе) в отличие от других стандартных значений энтропий не являются абсолютными. Они отнесены к стандартной энтропии водородного иона, принятой равной нулю. Такая условность отпадает, если вычисляют суммарную энтропию ионов, на которые распадается химическое соединение. Например, величина

$$2(S_{293}^{\circ})_{\text{K}^+} + (S_{298}^{\circ})_{\text{CO}_3^{2-}} = 2 \cdot 24,12 + (-13,6) = 34,64 \text{ э. е.}$$

\* Исключения составляют процессы изотопного обмена и низкотемпературные реакции, в которых принимает участие водород (ниже 0°C) или дейтерий (ниже -70°C).

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 (см гл XV).

3. С помощью косвенных методов вычисления, например на основании значений  $\Delta G_{298}^{\circ}$  и  $\Delta H_{298}^{\circ}$  в сочетании с известными значениями  $S_{298}^{\circ}$ , т. е. по уравнению (V, 22).

4. Посредством приближенных методов расчета (см. с. 437—444).

Значения  $S_{298}^{\circ}$  (не считая оцененных) в настоящее время известны более чем для 2500 веществ.

Сводка стандартных энтропий дана в табл. 23, 24 и Приложении I.

Т а б л и ц а 23. Стандартные энтропии некоторых веществ \*

Вещество	$S_{298}^{\circ}$	Вещество	$S_{298}^{\circ}$
Ba (к)	16,0 **	H <sub>2</sub> O (г)	45,106
Br <sub>2</sub> (г)	58,645	H <sub>2</sub> O (ж)	16,75
C (алмаз)	0,566	KBr (к)	22,93
C (графит)	1,372	KCl (к)	19,73
CO (г)	47,214	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (к)	46,2 **
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH (ж)	51,0 ***	MgS (к)	10,6 **
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (г)	67,5	NO (г)	50,33
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	54,85	NOCl (г)	62,53
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (г)	64,34	NaCl (к)	17,24
CaS (к)	13,5	NaI (к)	24,0 ***
CaSiO <sub>3</sub> (к)	19,6	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (к)	27,21
Ca <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> (к)	31 *	S <sub>2</sub> (г)	54,50
FeCl <sub>2</sub> (к)	28,2	Sn (к), серое	10,55
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (к)	34,94	SrS (к)	17,0 **
H <sub>2</sub> (г)	31,195	ZnCl <sub>2</sub> (к)	26,64

\* См. также табл. 24 и Приложение I.

\*\* Рассчитано по методу Киреева (см. с. 437).

\*\*\* Рассчитано по уравнению (XIII, 66) с  $X=Cp$ .

4\* Рассчитано по уравнению (XIII, 65).

В табл. 24 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 24. Стандартные энтропии некоторых газов, вычисленные термодинамическими и статистическими методами

Газ	$S_{298}^{\circ}$		Газ	$S_{298}^{\circ}$	
	термохимич.	спектроскоп.		термохимич.	спектроскоп.
Ar	36,95 ± 0,2	36,99 ± 0,01	HBr	47,63 ± 0,15	47,46 ± 0,05
Kr	39,17 ± 0,10	39,20 ± 0,01	HCN	47,98 ± 0,2	48,21 ± 0,10
Ne	35,01 ± 0,10	34,95 ± 0,01	HCl	44,47 ± 0,15	44,64 ± 0,05
Xe	40,7 ± 0,3	40,54 ± 0,01	HI	49,48 ± 0,15	49,35 ± 0,05
Cl <sub>2</sub>	53,31 ± 0,10	53,29 ± 0,01	H <sub>2</sub> S	49,10 ± 0,10	49,18 ± 0,10
N <sub>2</sub>	45,93 ± 0,15	45,77 ± 0,01	NH <sub>3</sub>	45,96 ± 0,10	46,03 ± 0,03
O <sub>2</sub>	49,10 ± 0,10	49,00 ± 0,01	PH <sub>3</sub>	50,35 ± 0,10	50,37 ± 0,2
CO	46,2	47,21 ± 0,01	SO <sub>2</sub>	59,24 ± 0,10	59,29 ± 0,15
CO <sub>2</sub>	51,11 ± 0,10	51,07 ± 0,05	CH <sub>4</sub>	44,45 ± 0,2	44,52 ± 0,10
COS	55,27 ± 0,10	55,32 ± 0,10	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	52,48	52,45

Пример 17. На основании приведенных ниже данных вычислить стандартную энтропию этена:

$T$	$C_p$	$T$	$C_p$	$T$	$C_p$
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 * <sup>†</sup>
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

\*  $T_{пл}$ ; \*\*  $\Delta H_{пл}$ ; \*\*\*  $T_{кип}$ ; \*<sup>†</sup>  $\Delta H_{пар}$ .

Решение. Энтропия этена в соответствии с уравнением (XIII, 50) равна

$$S_{298}^{\circ} = \int_0^{15} \frac{(C_p)_{C_2H_4}^k}{T} dT + \int_{15}^{103,9} \frac{(C_p)_{C_2H_4}^k}{103,9} dT + \frac{800,8}{103,9} +$$

$$+ \int_{103,9}^{169,4} \frac{(C_p)_{C_2H_4}^{ж}}{T} dT + \frac{3237}{169,4} + \int_{169,4}^{298,2} \frac{(C_p)_{C_2H_4}^g}{T} dT$$

Находим интегральные члены, построив график в координатах  $C_P/T = \varphi(T)$  (см. рис. 167, с. 428), для чего пересчитываем приведенные значения  $C_P$  в  $C_P/T$ .

Первый интеграл, получаемый по графику экстраполяцией, дает  $S_{15,0}^{\circ} = 0,24$  [вычисление по (XIII, 51) дает  $S_{15,0}^{\circ} = 0,23$ ; экстраполяция по (III, 14) ( $\theta = 130$ ) дает  $S_{15,0}^{\circ} = 0,25$ ]. В результате имеем:

$S_{15,0}^{\circ} - S_0^{\circ}$ , экстраполяция . . . . .	0,24
$S_{103,9}^{\circ} - S_{15,0}^{\circ}$ , графическое интегрирование . . . . .	12,21
$\Delta S_{пл} = S_{103,9}^{\circ} - S_{103,9}^{\circ} = 800,8 : 103,9$ . . . . .	7,70
$S_{169,4}^{\circ} - S_{103,9}^{\circ}$ , графическое интегрирование . . . . .	7,91
$\Delta S_{пар} = S_{169,4}^{\circ} - S_{169,4}^{\circ} = 3237 : 169,4$ . . . . .	19,11
$(S_{169,4}^{\circ})^{\Gamma} - S_{169,4}^{\circ} = \frac{27 \cdot 1,987 \cdot 282,4^3 \cdot 1}{32 \cdot 169,4^3 \cdot 50,0}$ . . . . .	0,16
$S_{298,2}^{\circ} - S_{169,4}^{\circ}$ , графическое интегрирование . . . . .	5,12

---

$S_{298}^{\circ}$  . . . . . 52,45 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 (XIII, 52) (критические параметры заимствуем из табл. 10, с. 202). Таким образом, сумма первых шести членов равна энтропии этилена в состоянии идеального газа при  $P = 1$  и  $T = 169,4$

### Энтропия и природа вещества

Введение стандартных энтропий позволяет поставить вопрос о связи между энтропией и особенностями веществ, так как разница в значениях  $S_{298}^{\circ} (S_7^{\circ})$  отражает (при одинаковом агрегатном состоянии) лишь различие в природе веществ.

Энтропия в рядах  $\text{Э}_n$ ,  $\text{ЭCl}_n$ ,  $A \cdot nH_2O$  и в подобных им родственных рядах веществ растет с ростом молекулярного веса. Примером могут служить  $\text{Se}(r)$  ( $S_{298}^{\circ} = 42,21$  э. е.)\*,  $\text{Se}_2(r)$  (60,22),  $\text{Se}_8(r)$  (~110);  $\text{PtBr}_2(k)$  (12,77);  $\text{PtBr}_3(k)$  (26,60),  $\text{PtBr}_4(k)$  (39,09). Энтропия увеличивается в гомологических рядах органических соединений.

Из уравнения (IV, 26) следует, что при прочих равных условиях  $S_{298}^{\circ}$  должна падать с возрастанием твердости вещества, т. е. межатомного притяжения в нем. Так,  $S_{\text{Ca}(k)}$  (20,16)  $\gg$   $S_{\text{W}(k)}$  (7,80).

Наиболее отчетливо связь  $S_7^{\circ}$  (и, в частности,  $S_{298}^{\circ}$ ) с природой вещества проявляется при рассмотрении неорганических веществ с позиций Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Общая картина периодичности выражается графиком, подобным

---

\* Здесь и далее в скобках указаны значения  $S_{298}^{\circ}$  в э. е.

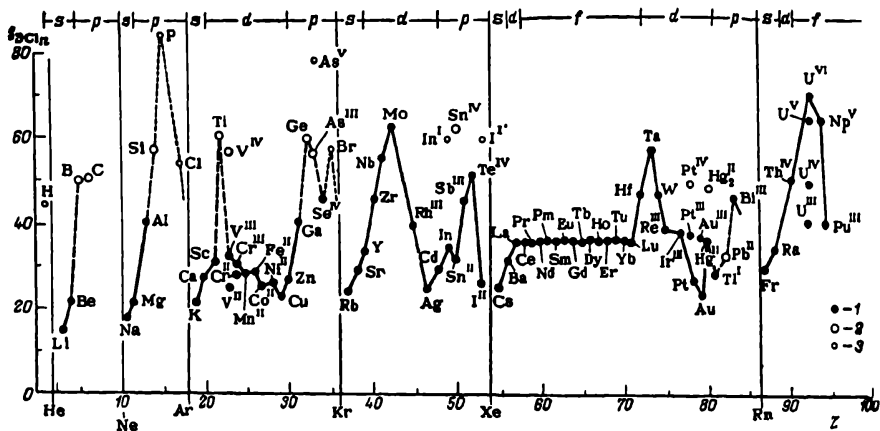


Рис. 169. Зависимость стандартных энтропий  $S_{298}^{\circ}$  хлоридов от порядкового номера элемента:

1 — кристаллические; 2 — жидкие; 3 — газообразные соединения.

представленному на рис. 169. В данном случае, учитывая чувствительность значений  $S$  к агрегатному состоянию вещества ( $S^r \gg S^ж > S^к$ ), она несколько искажена тем, что некоторые хлориды в стандартных условиях являются жидкими (например,  $\text{SiCl}_4$ ), а некоторые — газообразными (например,  $\text{HCl}$ ). Это приводит к увеличению (особенно резкому для газообразных веществ) значений

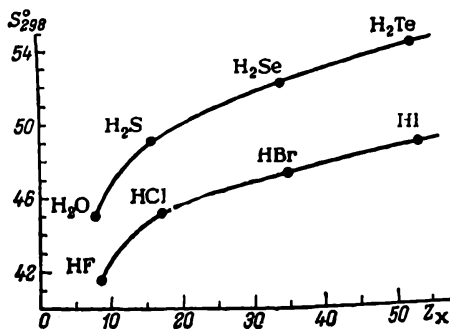


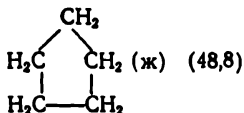
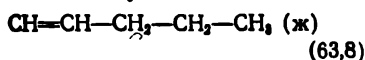
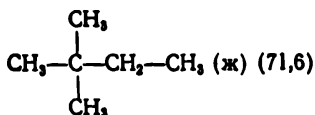
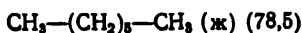
Рис. 170. Зависимость стандартных энтропий  $\text{H}_2\text{X}$  и  $\text{HX}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) от  $Z_X$ .

$S_{298}^{\circ}$ , т. е. смещению соответствующих точек на рис. 169 вверх. В ряду сходных веществ  $S_{298}^{\circ}$  в подгруппе растет (рис. 170). В периоде изменение  $S_{298}^{\circ}$  может быть более сложным. Это видно на одном примере из рис. 171; переход от мягкого лития к сверхтвердому алмазу сопровождается падением  $S_{298}^{\circ}$  (хотя атомный вес возрастает), затем в связи с газообразным состоянием последующих элементов  $S_{298}^{\circ}$  резко увеличивается. (Из представленных на этом чертеже значений  $S_{298}^{\circ}$  для элементов

подгруппы VII следует, что водород является в какой-то мере аналогом галогенов) Сходство веществ, обусловленное расположением составляющих их элементов в периодической системе, проявляется и в близости стандартных энтропий этих веществ. Так,

$S_{AlN}^{\circ} (\sim 4,8) \approx S_{C}^{\circ} (0,566) + S_{Si}^{\circ} (4,50)$ ,  $S_{TiAs}^{\circ} (\sim 20) \approx S_{Ge}^{\circ} (7,44) + S_{Sn}^{\circ} (12,32)$ . Такого рода приближенные равенства тем точнее, чем ближе сравниваемые вещества по структуре (и твердости).

Обратимся к органическим соединениям. У них особенно ярко проявляется чувствительность энтропии к структуре, в частности к тому, что упорядочение строения (большая симметричность) молекул приводит к падению энтропии. Вот два примера:



В ряду газообразных *n*-пентан (83,0), пентен-1 (82,5) и пентин-1 (78,82) энтропия понижается не столько за счет уменьшения числа атомов водорода, сколько в связи с ростом кратности связи — последнее делает структуру молекулы более жесткой.

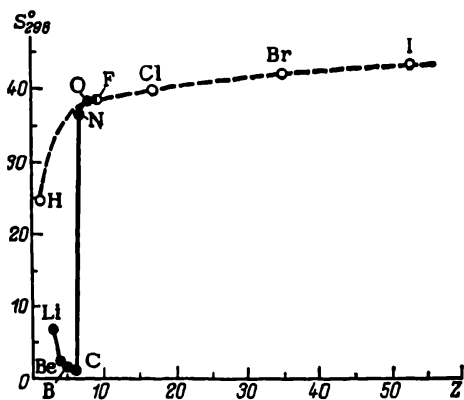


Рис. 171. Зависимость стандартных энтропий элементов 2-го периода (сплошная линия) и VIIA — подгруппы (пунктир) от порядкового номера.

### Некоторые приближенные методы

Наличие значений  $S_{298}^{\circ}$  для большого числа различных веществ позволяет обнаружить некоторые закономерности. Это дает возможность расширить количество данных, не прибегая к непосредственному измерению равновесия и трудоемким калориметрическим измерениям при низкой температуре. Ниже приведены некоторые уравнения для расчета стандартной энтропии неорганических и органических соединений (обозначения  $S_{298}^{\circ}$  большей частью заменены  $S$ ).

**Неорганические вещества.** В основу расчета  $S^{\circ}$  по методу В. А. Киреева положены:

1)  $\Delta S_0^{\circ}$  — энтропий образования соединения из элементов в гипотетическом состоянии одноатомного идеального газа при данных  $P$  и  $T$ ;

2)  $\Delta S_1^{\circ}$  — энтропии образования соединений из элементов при условии, что и элементы, и соединения находятся в состоянии идеального газа (для элементов — одноатомного).

Следовательно

$$\Delta S_a^\circ = S - \sum n_{эл} (S_{эл}^\circ)_i \quad (\text{XIII, 54})$$

и

$$\Delta S_i^\circ = S_i^\circ - \sum n_{эл} (S_{эл}^\circ)_i \quad (\text{XIII, 55})$$

Связь между  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta S_a^\circ$  и  $\Delta S_i^\circ$  выражается соотношением

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= \Delta S_a^\circ - [\sum n_{эл} S_{эл}^\circ - \sum n_{эл} (S_{эл}^\circ)_i] = \\ &= \Delta S_i^\circ + (S^\circ - S_i^\circ) - [\sum n_{эл} S_{эл}^\circ - \sum n_{эл} (S_{эл}^\circ)_i] \quad (\text{XIII, 56}) \end{aligned}$$

Величина  $\Delta S_a^\circ$  определяется, за исключением единичных случаев, в основном количеством атомов в молекуле соединения. При сравнительно больших колебаниях значений  $\Delta S_a^\circ$  можно, объединив вещества по признаку однотипности молекул (по составу и структуре) в подгруппы, сузить интервал колебаний. Так, для 42 изученных пятиатомных соединений  $\Delta S_a^\circ$  меняется в пределах от  $-127$  до  $-183$  э. е., для окислов и сульфидов ( $\text{Me}_2\text{O}_3$  и  $\text{Me}_2\text{S}_3$ ) — от  $-173$  до  $-183$  э. е., для  $\text{MeCO}_3$  и  $\text{MeSiO}_3$  — от  $-164$  до  $-175$  э. е., для соединений типа  $\text{MeXO}_3$  ( $X=\text{N, Cl, Br, I}$ ) — от  $-157$  до  $-163$  э. е. Внутри подгруппы однотипных соединений, в свою очередь, обнаруживаются закономерности, обусловленные видом металла, кислотного остатка и положением соответствующего 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  $\Delta S_a^\circ$  однотипных соединений.

В результате закономерности изменений  $\Delta S_a^\circ$  проявляется столь отчетливо, что можно предсказать неизвестные значения  $\Delta S_a^\circ$ , а по ним с помощью (XIII, 54) вычислить стандартные энтропии еще не изученных веществ. Изменения энтропии при переходе 1 г-атом элемента из нормального его состояния в стандартных условиях в состояние идеального одноатомного газа, т. е. величины  $(S_{эл}^\circ)_i - S_{эл}^\circ$ , необходимые для пересчета, известны почти для всех элементов; они приведены в табл. 25. Для их вычисления послужили значения стандартной энтропии элементов, теплоты диссоциации, теплоты сублимации (или парообразования) и давления насыщенного пара при  $25^\circ\text{C}$ .

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. 23). В среднем погрешность расчета составляет 1—2 э. е. и лишь в единичных случаях возрастает до 5 э. е. При сопоставлении энтропии большого числа соединений и при высокой точности данных, по которым производили расчет  $\Delta S_a^\circ$ , погрешность вычисления удается снизить до величин меньше 1 э. е.

Вследствие исключения влияния агрегатного состояния элементов в значениях  $\Delta S_a^\circ$  имеются определенные закономерности. Еще



более это характерно для  $\Delta S_i^\circ$ , так как в них исключается влияние агрегатного состояния самого соединения:  $\Delta S_i^\circ$  внутри групп испытывают меньшие колебания, а между  $\Delta S_i^\circ$  разных групп имеется более резкая граница, чем в случае  $\Delta S_a^\circ$ . Так, для 52 изученных двухатомных соединений  $\Delta S_a^\circ$  лежит в пределах от  $-52$  до  $-74$  э. е., а  $\Delta S_i^\circ$  меняется от  $-17$  до  $-28$  э. е.; для 15 галогенидов  $MeX$  первая величина 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  $S^\circ$  для неизученных соединений.

Таблица 25. Изменение энтропии при переходе 1 г-атом элемента из нормального состояния в стандартных условиях в состояние идеального одноатомного газа

H	11,78	Be	30,28	Al	32,56	Ge	30,0	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	Tl	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	I	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				

Ограниченность экспериментального материала [ $\Delta H_{\text{пар}}$ ,  $\Delta H_{\text{субл}}$ ,  $P = \varphi(T)$ ] для соединений, а также невозможность в ряде случаев установить эти данные для неустойчивых соединений, например для кристаллогидратов, карбонатов, двойных солей, не позволяет широко применять расчет  $\Delta S_i^\circ$ . Поэтому расчет через  $\Delta S_a^\circ$  был произведен В. А. Киреевым для 260 соединений, а расчет через  $\Delta S_i^\circ$  удалось выполнить только для 70 соединений.

А. Ф. Капустинский и К. Б. Яцимирский предложили метод расчета энтропии кристаллических соединений ионного типа, основанный на аддитивности энтропий ионов в кристалле. В качестве исходной величины было принято значение  $S_{K^+}^k = 10$  э. е., отвечающее значению  $S_{KCl}^k = 19,8$  э. е. Энтропии ионов, необходимые для вычисления, могут быть найдены либо по энтропиям изученных соединений на основании правила аддитивности, либо по уравнению

$$S_i^k = \frac{3}{2}R \ln A - 1,5z^2/r \quad (\text{XIII}, 57)$$

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 развитии 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 двуокиси углерода, водных солей и  $H_2O(\tau)$  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

$$S^\circ = \sum S_{\text{окисл}}^\circ + \Delta S^{\circ'}$$

причем в первом приближении  $\Delta S^{\circ'} = 0$ , во втором  $\Delta S^{\circ'} = \text{const}$ .

Веннер [В4] рекомендует приближенные соотношения:

1) для твердых соединений

$$S = A \lg M + B \quad (\text{XIII, 58})$$

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, галогенидов  $MeX$  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 (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 г.), энтропии твердых веществ (в расчете на 1 г-атом)

$$S = \frac{3}{2}R \ln A_{cp} + R \ln V_{cp} - \frac{3}{2}R \ln T_{пл} + a \quad (\text{XIII, 60})$$

где  $A_{cp}$  — средний атомный вес, т. е. молекулярный вес, деленный на число атомов в молекуле;  $V_{cp}$  — 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 г.) нашел, что

$$S^\circ \sqrt[3]{c} \approx \text{const} = 4,9n \quad (\text{XIII, 61})$$

где  $c$  — удельная теплоемкость при  $t = 25^\circ\text{C}$ ;  $n$  — число атомов в соединении.

Проверка (XIII, 61) на элементах галогенидах (с двух-, трех- и четырех- атомными молекулами) и сульфидах (с двух-, трех-, четырех- и пятиатомными молекулами) показала, что погрешность не превышает в среднем 1—2 э. е.

Из других уравнений следует отметить приближенную формулу К. Б. Яцимирского (1947 г.)

$$S = \sum S_{\text{эл}} - a \cdot \Delta V \quad (\text{XIII, 62})$$

точность которой для бинарных соединений оценивается автором в  $\pm 2$  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  $\Delta V$  будет равна разности между объемом 1 моль соединения и суммой мольных объемов составных частей. При выражении  $\Delta V$  в  $\text{см}^3/\text{моль}$  константа пропорциональности  $a \approx 1/3$ .

А. Ф. Капустинский (1941 г.) установил, что в растворах

1) энтропии ионов, обладающих одинаковыми размерами, являются линейными функциями зарядов ионов;

2) энтропии ионов одинаковой валентности являются линейной функцией обратной величины ионных радиусов

**Пример 18.** На основании данных, приведенных в табл. 23 (с. 433), 25 (с. 439) и в Приложении I, найти энтропию образования KCl из элементов, взятых в состоянии одноатомного идеального газа Пользуясь полученным значением, вычислить  $S_{298}^{\circ}$  для KX и MeCl. Оценить также точность вычисления  $S_{298}^{\circ}$  по методу Киреева для MeX.

**Решение.** В соответствии с табличными данными энтропии элементов в идеализированном состоянии равны

$$(S_i)_{\text{K}} = 23,1 + 15,34 = 38,44$$

$$(S_i)_{\text{Cl}} = 12,81 + 0,5 \cdot 53,293 = 39,46$$

Тогда по (XIII, 54)  $(\Delta S_a^{\circ})_{\text{KCl}} = 19,73 - (38,44 + 39,46) = -58,17$ .

Принимая найденное значение за  $\Delta S_a^{\circ}$  и для KBr, получим  $-58,17 = -(S_{\text{KBr}}^{\circ})_{298} - [38,44 + (23,46 + 0,5 \cdot 36,38)]$ , откуда  $(S_{\text{KBr}}^{\circ})_{298} = 21,92$ , что отличается от табличного значения на 1,0 э. е. Среднее расхождение для изученных солей типа KX составляет  $\sim 1,2$  э. е.

Расчет  $S_{298}^{\circ}$  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 NaI, если  $r_{\text{Na}^+} = 0,95$  и  $r_{\text{I}^-} = 2,16 \text{ \AA}$ .

**Решение.** 1. Пользуясь правилом аддитивности, на основании данных, приведенных в табл. 23 и Приложении I, находим

$$S_{\text{I}^-}^{\text{K}} = S_{\text{KI}}^{\circ} - S_{\text{K}^+}^{\text{K}} = 24,9 - 10 = 14,9 \text{ э. е.}$$

$$S_{\text{Cl}^-}^{\text{K}} = S_{\text{KCl}}^{\circ} - S_{\text{K}^+}^{\text{K}} = 19,8 - 10 = 9,8 \text{ э. е.}$$

$$S_{\text{Na}^+}^{\text{K}} = S_{\text{NaCl}}^{\circ} - S_{\text{Cl}^-}^{\text{K}} = 17,2 - 9,8 = 7,4 \text{ э. е.}$$

Поэтому  $S_{\text{NaI}}^{\circ} = S_{\text{Na}^+}^{\text{K}} + S_{\text{I}^-}^{\text{K}} = 7,4 + 14,9 = 22,3$  э. е., что отличается от табличного значения на  $\sim 1,7$  э. е.

2. По (XIII, 57) получаем

$$S_{\text{Na}^+}^{\text{K}} = \frac{3}{2} R \ln 23,0 - 1,5 \frac{1^2}{0,95} = 7,77 \text{ э. е.}$$

и

$$S_{\text{I}^-}^{\text{K}} = \frac{3}{2} R \ln 126,9 - 1,5 \frac{1^2}{2,16} = 13,75 \text{ э. е.,}$$

откуда  $S_{\text{NaI}}^{\circ} = 7,77 + 13,75 = 21,52$  э. е.

**Пример 20.** Вычислить стандартную энтропию KCl по уравнениям (XIII, 58), (XIII, 60) и (XIII, 61) и сравнить с точным значением  $S_{298}^{\circ} = 19,73$ .

**Решение 1.** Для расчета по (XIII, 58) воспользуемся значениями  $S_{\text{NaCl}}^{\circ} = -17,34$  и  $S_{\text{KBr}}^{\circ} = 23,05$ , тогда после подстановки получаем

$$17,34 = 1,7668A + B \quad \text{и} \quad 23,05 = 2,0756A + B$$

откуда  $A = 18,6$  и  $B = -15,6$ . Следовательно, для галогенидов  $S_{MeX}^{\circ} = 18,6 \lg M - 15,6$ ;  $S_{KCl}^{\circ} = 19,2$ .

2. Находим по справочнику  $\rho_{KCl} = 1,992$  г/см<sup>3</sup> ([Г6] т. 5, с. 183) и  $(t_{пл})_{KCl} = 772,3$  ([Г6], т. 7, с. 323) и по (XIII, 60) получаем

$$S_{KCl}^{\circ} = 4,576 \left( \frac{3}{2} \lg \frac{74,553}{2} + \lg \frac{74,553}{2 \cdot 1,992} - \frac{3}{2} \lg 1045,5 \right) + 12,5 = 8,3 \text{ кал/(град} \cdot \text{г} \cdot \text{атом)}$$

откуда  $S_{KCl}^{\circ} = 16,6$ .

3. По (XIII, 61)

$$S_{KCl}^{\circ} = \frac{4,9 \cdot 2}{\sqrt[3]{0,164}} = 17,5$$

где 0,164 — удельная теплоемкость KCl при  $t = 25$  (см. Приложение 1).

**Органические вещества.** Для оценки  $S$  органических соединений в состоянии идеального газа можно применить метод вычисления, аналогичный методу расчета стандартной теплоты образования [B26] (см. с. 48 сл.). Необходимые для вычисления величины приведены в Приложении 2. Расхождение с экспериментальными данными не превышает 2 э. е. Для приближенного расчета можно рекомендовать уравнение (XIII, 58).

Для весьма ориентировочной оценки энтропии соединений в твердом и жидком состоянии можно воспользоваться данными, полученными на основании сопоставления изменения значений  $\Delta S$ , вызванных различными изменениями молекулярной структуры. Сводка таких данных приведена в табл. 26.

Для примерной оценки можно воспользоваться уравнениями И. И. Стрелкова (1936 г.)

$$S^{\circ} \approx 1,1C_p^{\circ} \quad \text{и} \quad S^{\circ} \approx 1,4C_p^{\circ} \quad (\text{XIII, 63})$$

Стандартные энтропии жидких алифатических углеводородов с разветвленной цепью и ароматических углеводородов могут быть оценены по уравнению

$$S \approx 25,0 + 7,7m + 4,5r + 19,5p_1 + 26,5p_2 \quad (\text{XIII, 64})$$

где  $m$  — общее число атомов углерода вне кольца;  $r$  — число разветвлений;  $p_1$  — число фенильных групп;  $p_2$  — число насыщенных колец (циклопентана или циклоксана)

**Пример 21.** Вычислить стандартную энтропию газообразных 2,3-диметилгексана и 2,2-диметилгексана.

*Решение.* Для 2,3-диметилгексана имеем (Приложение 2):

Основное вещество ( $CH_4$ ) (Приложение 2A) . . . . . 44,50

Замещение первичного H группой  $CH_3$  (Приложение 2B) . . . . . 10,35

	(A) (B)		
Замещение вторичного H группой $CH_3$ (Приложение 2B)	}	1 1 . . . . .	10,10
		1 2 . . . . .	9,18
		1 2 . . . . .	9,18
		1 2 . . . . .	9,18

Боковые метильные группы . . . . . 7,15


(Приложение 2B) . . . . . 6,53

106,17 э. е.

что отличается от экспериментального значения 106,11 на 0,06 э. е.

Для 2,2-диметилгексана составляющие  $S_{298}^{\circ}$  те же, за исключением последней величины, равной 3,87 [(A) = 3 и (B) = 2]. Поэтому для этого соединения  $S_{298}^{\circ} = 103,51$  э. е., что отличается от экспериментального значения 103,06 на 0,45 э. е.

Т а б л и ц а 26. Изменения  $S_{298}^{\circ}$  в зависимости от изменений молекулярной структуры [Б 58]

Структурное изменение	Изменение мольной энтропии	
	кристаллического вещества	жидкости
Введение группы 		
в углеводородную цепь при образовании сложного эфира	—	13,2
Введение в цепь связи —O— при образовании простого эфира	—	5,0
Замещение Н в главной углеводородной цепи группой $\text{CH}_3$	5,0 (?)	3,2
Замещение Н в главной углеводородной цепи группой $\text{C}_2\text{H}_5$	—	10,9
Замещение Н группой $\text{CH}_3$ в углеводородном кольце	5,8	7,7
Замещение Н группой $\text{C}_2\text{H}_5$ в углеводородном кольце	11,6 (?)	15,4
Замещение Н группой $\text{COOH}$ с образованием кислоты	5,8	7,7
Замещение Н группой $\text{NH}_2$ с образованием амина	0,0	0,0
Замещение Н группой $\text{NO}_2$ с образованием нитросоединения	7,0	8,0
Замещение Н группой $\text{OH}$ с образованием первичного одноатомного спирта	0 (?)	—1,5
Замещение Н группой $\text{OH}$ с образованием вторичного одноатомного спирта	0,5 (?)	—4,0
Замещение Н группой $\text{OH}$ с образованием третичного одноатомного спирта	0,5 (?)	—6,0
Замещение Н группой $\text{OH}$ с образованием фенола	0,0	0 (?)
Замещение Н на $\text{OH}$ 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 группы $\text{C}_6\text{H}_5$ , связанной с С	17,0	19,5
Замещение Н, связанного с С, кольцом циклогексана или циклопентана	—	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 $\text{CH}_2$	5,8	7,7

**Сравнительный расчет.** Для приближенного расчета энтропии неорганических и органических веществ можно воспользоваться

методами сравнительного расчета [Б31], в частности зависимостями

$$S_{II} \approx AS_I + B \quad (\text{XIII, 65})$$

$$S \approx AX + B \quad (\text{XIII, 66})$$

соответствующими сопоставлению (при данных условиях) значений  $S$  в двух рядах I и II сходных веществ (пример первого метода сравнительного расчета) и значений  $S$  и характеристики  $X$

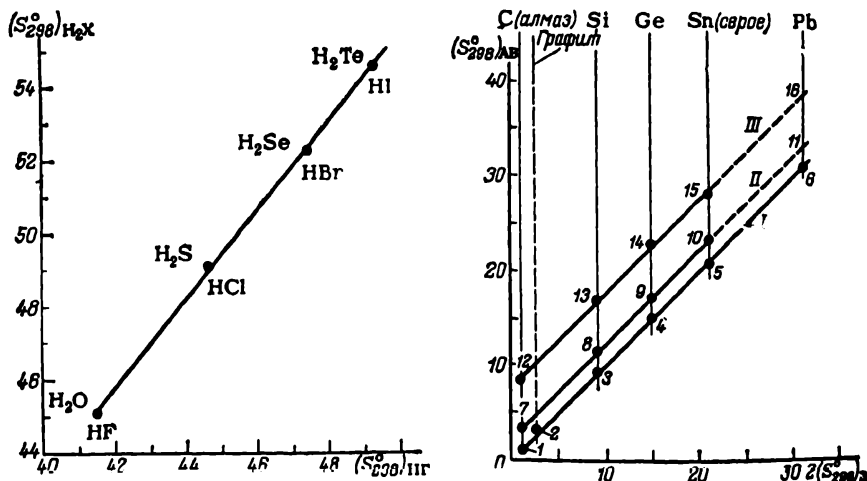


Рис. 172. Взаимосвязь между стандартными энтропиями одноптипных соединений  $H\Gamma$  ( $\Gamma - F, Cl, Br, I$ ) и  $H_2X$  ( $X - O, S, Se, Te$ ).

Рис. 173. Взаимосвязь между удвоенными стандартными энтропиями  $S_{298}^{\circ}$  элементов подгруппы углерода и стандартными энтропиями соединений  $A^{III}B^V$  (I),  $A^{II}B^VI$  (II) и  $A^IB^VII$  (III):

1—BN (боразон); 2—BN; 3—AlP; 4—GaAs; 5—InSb; 6—TlBi; 7—BeO; 8—MgS; 9—CaSe  
10—SrTe; 11—BaPo; 12—LiF; 13—NaCl; 14—KBr; 15—RbI; 16—CsAt.

в одном ряду сходных веществ (пример второго метода сравнительного расчета), а также соотношением типа

$$S_N \approx AS_M + B \quad (\text{XIII, 67})$$

в котором сопоставляются значения  $S$  двух веществ ( $M$  и  $N$ ) при одинаковых значениях переменного параметра (пример четвертого метода сравнительного расчета). Иллюстрацией (XIII, 65) служит зависимость, представленная на рис. 172. Линейность является результатом симбатности в ходе значений  $S_{298}^{\circ}$  в сопоставляемых рядах сходных веществ (см. рис. 170); в каждом ряду молекулы содержат общую частицу, а отличаются частью — аналогом по Периодической системе элементов. Чем ближе сопоставляемые ряды, тем ближе  $A$  в (XIII, 65) к единице. Это непосредственно видно из рис. 173.

Другим примером (XIII, 65) служит зависимость

$$(S_{298}^{\circ})_{\text{эТ}}(\tau) \approx (S_{298}^{\circ})_{\text{эМ}}(\tau) - 7,3$$

связывающая (со средней погрешностью меньше 0,3 э. е.) стандартную энтропию газообразных гидридов и фторидов щелочных металлов и свидетельствующая об уже упоминавшейся выше аналогии водорода с галогенами. Для наиболее близких веществ не только  $A_1 \approx 1$ , но и  $B_1 \approx 0$  (прямая I на рис. 173).

Примером соотношения (XIII, 66) является связь, представленная рис. 174, — рост плотности изоструктурных аналогов (рутилоподобные модификации  $\text{SiO}_2$ ) приводит к падению их энтропии. Другим примером может служить линейная зависимость между энтропией и теплоемкостью ( $X = C_p$ ) в некоторых рядах подобных соединений.

Рис. 175 показывает справедливость (XIII, 67) на примере различных пар сходных веществ. Обращает на себя внимание прямая III: во-первых, сходство  $\text{CO}$  и  $\text{N}_2$  столь велико, что для них  $A_4 \approx 1$ ; во-вторых, сходство простирается на весь изученный интервал температур, охватывающий как газообразное, так и жидкое и кристаллическое состояние этих веществ-аналогов. Уравнение (XIII, 67) можно использовать и в виде соотношения

$$(S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ})_N \approx A(S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ})_M + B$$

И здесь нередко  $A \approx 1$  (или  $B \approx 0$ ).

## 2. Расчет равновесия по абсолютным значениям энтропии

Расчет равновесия производится на основании уравнения (V, 22)

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T \Delta S_T^{\circ} \quad (\text{XIII, 67a})$$

где  $\Delta S^{\circ}$  — алгебраическая сумма (с учетом стехиометрических коэффициентов) стандартных энтропий  $S_T^{\circ}$  реагентов.

Вычислив  $\Delta G_T^{\circ}$ , определяют с помощью (XIII, 8) константу равновесия при данной температуре, а по уравнениям (XIII, 20, 21)  $\Delta G^{\circ}$  и  $K_a$  при любой температуре. Тем самым задача равновесия по одним лишь термическим данным оказывается решенной. При наличии значений  $S_{298}^{\circ}$  (см. с. 432 сл.) вычисления еще более упрощаются, так как в этом случае расчетное уравнение примет вид

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - 298,2 \Delta S_{298}^{\circ} \quad (\text{XIII, 68})$$

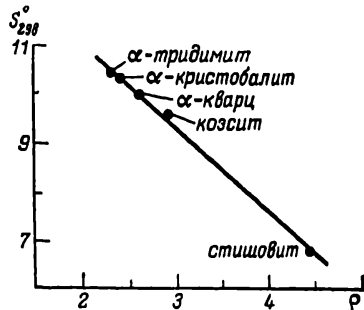


Рис. 174. Взаимосвязь между плотностью и стандартной энтропией различных модификаций  $\text{SiO}_2$ .

т. е. отпадает не только необходимость вычисления энтропий реагентов, но и теплового эффекта, так как величины  $\Delta H_{298}^\circ$  можно заимствовать из таблиц или определить косвенным путем (например, по закону Гесса) Заметим попутно, что именно с помощью уравнения (XIII, 68) были рассчитаны значения  $\Delta G_{298}^\circ$  для многих соединений.

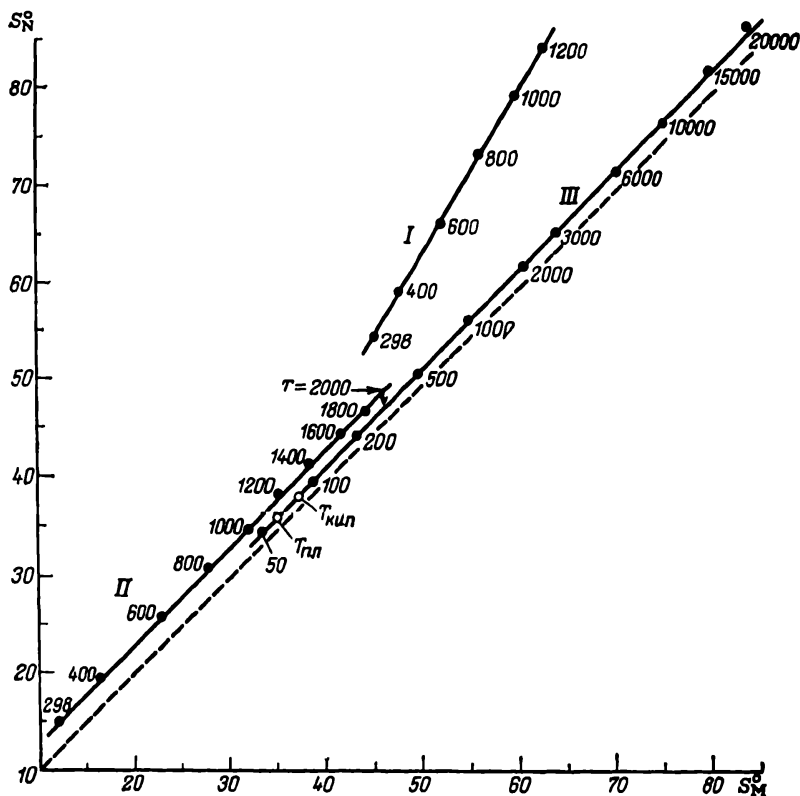


Рис. 176. Взаимосвязь между стандартными энтропиями сходных веществ при одинаковой температуре:  
I —  $\text{CH}_4$  (M) и  $\text{C}_2\text{H}_6$  (N); II —  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{NiO}$ ; III —  $\text{N}_2$  и  $\text{CO}$ .

При наличии табулированных значений  $H_T^\circ - H_{298}^\circ$  и  $S_T^\circ - S_{298}^\circ$  для всех реагентов можно воспользоваться

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ + \Delta (H_T^\circ - H_{298}^\circ) - T \Delta (S_T^\circ - S_{298}^\circ)$$

Тепловой эффект реакции может быть также найден подобно  $\Delta S_T^\circ$  алгебраическим суммированием энтальпий веществ. Комбинируя (XIII, 8) с (XIII, 52), получаем

$$\lg K_a = \frac{1}{4,576} \left( \Delta S_T^\circ - \frac{\Delta H^\circ}{T} \right)$$



или

$$\lg K_a = \frac{1}{4,576} \left[ \Delta S_T^\circ - \frac{\Delta(H_T^\circ - H_0^\circ)}{T} - \frac{\Delta H_0^\circ}{T} \right] \quad (\text{XIII, 69})$$

В этом уравнении энтальпия каждого реагента отсчитана от абсолютного нуля ( $H_T^\circ - H_0^\circ$ ) и определена по уравнению

$$H_T^\circ - H_0^\circ = \sum \int C_p dT + \sum \Delta H_{\text{фаз. превр}} \quad (\text{XIII, 70})$$

а гипотетический тепловой эффект при абсолютном нуле — по уравнению

$$\Delta H_0^\circ = \Delta H_T^\circ - \Delta(H_T^\circ - H_0^\circ) \quad (\text{XIII, 71})$$

Для расчета  $\Delta H_T^\circ$  при базисной  $T$  (см. с. 71) можно воспользоваться уравнением

$$\Delta H_{T_1}^\circ = -T \left\{ R \ln K_T + \Delta \left[ \frac{(G_T^\circ - H_{T_1}^\circ)}{T} \right] \right\} \quad (\text{XIII, 72})$$

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.

Однако и для органических реакций расхождения между значениями  $\Delta S_T^\circ$ , вычисленными по третьему закону на основании уравнения (XIII, 50) и найденными через тепловые эффекты и константы равновесия или через э. д. с. по уравнению  $\Delta S_T^\circ = 23062n \partial E^\circ / \partial T$  (XIII, 72а), получающемуся из (XIII, 2) и (XIII, 52), большей частью не выходят за пределы ошибок опыта (табл. 27).

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 значений тепловых эффектов. Ошибки в их определении гораздо сильнее сказываются на результатах расчета, чем неточность вычисления энтропии. Даже ошибка в  $\pm 3$  э. е. вызывает погрешность в значении  $\Delta G_{298}^\circ$  менее чем  $\pm 900$  кал, что в большинстве случаев меньше возможной ошибки  $\Delta H^\circ$ . Вследствие того что большая часть погрешности в константе равновесия падает на долю  $\Delta H^\circ$ , 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. 160 для реакции  $C_2H_4 + H_2O(g) = C_2H_5OH(g)$ , и в табл. 1, 10, 12, 13 и 23, вычислить стандартную энтропию этена.

Таблица 27. Сравнение значений  $\Delta S_{298}^{\circ}$  некоторых реакций, найденных по равновесным и термодинамическим данным

Реакция	$\Delta S_{298}^{\circ}$	
	по (XIII, 67а) или (XIII, 72а)	по (XIII, 50) и (XIII, 52)
$\text{Ag} + 1/2\text{Br}_2 (\text{ж}) = \text{AgBr}^*$	-3,02	-2,95
$\text{Ag} + 1/2\text{Cl}_2 (\text{г}) = \text{AgCl}$	-13,73	-13,86
$\text{Ag} + 1/2\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{AgCl} + \text{Hg}$	-7,78	-7,54
$\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$	19,4	19,8
$\text{C} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}$	21,14	21,34
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH} (\text{ж}) = (\text{CH}_3)_2\text{CO} (\text{ж}) + \text{H}_2$	36,4	36,1
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{HCOOH} (\text{ж})$	-30,3	-30,1
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH} (\text{к}) = \text{транс-}\text{COOHCH}=\text{CHCOOH} (\text{к}) + \text{H}_2$	30,0	28,9
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 (\text{к}) = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 (\text{к}) + \text{H}_2^{**}$	35,5	36,4
$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$	38,10	38,37
$\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{C} = \text{HCOOH} (\text{ж})$	-49,3	-50,75
$2\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{C} = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 (\text{к})$	-108,2	-108,9
$\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O} (\text{г})$	36,67	36,45
$1/2\text{Pb} + \text{AgCl} = 1/2\text{PbCl}_2 + \text{Ag}$	4,29	4,50
$1/2\text{Pb} + \text{AgI} = 1/2\text{PbI}_2 + \text{Ag}$	3,99	4,23
$\text{S} (\text{ромб.}) = \text{S} (\text{монокл.})$	-0,22	-0,15
$\text{Sn} (\text{сер.}) = \text{Sn} (\text{бел.})$	1,87	1,75
$\text{Zn} + 1/2\text{O}_2 = \text{ZnO}$	-24,24	-24,02

\*  $T = 263,9 \text{ K}$ ; \*\*  $T = 285 \text{ K}$ .

Решение. Для рассматриваемого процесса в соответствии с рис. 162

$$\lg K_P \approx 2280/T - 6,45 \quad \text{и} \quad \lg (K_P)_{298} = 1,20$$

$$\text{откуда} \quad \Delta G_{298}^{\circ} = -4,576 \cdot 298,2 \cdot 1,20 = -1637.$$

Для реакции получения жидкого этанола из этена в соответствии с данными табл. 1 (с. 45)  $\Delta H_{298}^{\circ} = -66190 - [12540 + (-57796)] = -20934$ . Теплота парообразования этанола при  $t = 25$  в соответствии с уравнением (VII, 34) и данными табл. 10 (с. 202), 12 (с. 214) и 13 (с. 216) равна приблизительно  $1,13 \cdot 8970 = 10136$ . Следовательно, для синтеза газообразного этанола  $\Delta H_{298}^{\circ} = -10798$ . По уравнению (XIII, 67)

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \frac{-10798 - (-1637)}{298,2} = -30,72$$

$$\text{и по табл. 23 (с. 433)} \quad (S_{\text{C}_2\text{H}_5}^{\circ})_{298} = 67,5 - 45,106 - (-30,72) = 53,11.$$

Совпадение найденного значения с табличным хорошее, хотя вероятная погрешность  $\Delta G_{298}$  может достичь 10 — 30%.

**Пример 23.** Покажите, что  $\Delta S^\circ$  можно определить на основании значений  $K$  и зависимости  $K = \varphi(T)$ .

**Решение.** В соответствии с уравнением  $(\partial \Delta G / \partial T)_P = -\Delta S$ , записанным для стандартных условий, и уравнением (XIII, 8) получаем

$$\Delta S^\circ = R (T d \ln K / dT + \ln K)$$

или для сравнительно узкого интервала температур

$$\Delta \bar{S}_T^\circ \approx 4,576 \left( T_{\text{ср}} \frac{\lg K_{T_2} - \lg K_{T_1}}{T_2 - T_1} + \frac{\lg K_{T_2} + \lg K_{T_1}}{2} \right)$$

### 3. Приближенные методы расчета равновесия по стандартным данным

Так как

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_P dT \quad \text{и} \quad \Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT$$

то в соответствии с уравнением (V, 22)

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ &= \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT + \int_{298}^T \Delta C_P dT = \\ &= \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta C_P dT \quad (\text{XIII, 73}) \end{aligned}$$

Будем считать условно, что  $\Delta C_P = \text{const} = a$ , тогда (XIII, 73) примет вид:

$$\Delta G^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ - a T M_0 \quad (\text{XIII, 74})$$

где

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,2} - 1 + \frac{298,2}{T}$$

(значения  $M_0$  приведены в табл. 28, с. 452).

Если зависимость  $C_P$  от  $T$  известна для всех реагентов в широком интервале температур, то расчет по (XIII, 73) не вызывает затруднений, ибо значения  $\Delta S_{298}^\circ$  и  $\Delta H_{298}^\circ$  могут быть найдены с помощью соответствующих таблиц. Однако этот метод расчета непригоден при реакциях между мало исследованными или совершенно не изученными веществами, а также если в реакции участвуют хорошо известные вещества, но она протекает при очень высоких температурах. В этих случаях можно рекомендовать следующие приближенные методы расчета.

### Первое приближение

Примем  $a = \Delta C_P = 0$ , тогда (XIII, 74) переходит в уравнение

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ \quad (\text{XIII, 75})$$

поэтому

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{4,576T} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{4,576} \quad (\text{XIII, 76})$$

Последнее уравнение тождественно (XIII, 11) при условии, что  $\Delta S_{298}^\circ = 4,576B$ , и (XIII, 40) при условии, что  $\Delta l = 0$  и  $\Delta S_{298}^\circ = -4,576 \Delta l$ .

Первое приближение для многих практически важных реакций дает удовлетворительные результаты (во всяком случае, для большинства реакций вплоть до 500—600 К) и может быть применено при расчете констант равновесия реакций при отсутствии точных экспериментальных данных\*. Достоинство этого метода — доступность значений  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $S_{298}^\circ$ .

### Второе приближение

Учтем изменение  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  с изменением температуры, предположив, что  $a = (\Delta C_P)_{298} = \text{const}$ . Тогда (XIII, 74) примет вид:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ - (\Delta C_P)_{298} T M_0 \quad (\text{XIII, 77})$$

поэтому

$$\lg K_P = -\frac{\Delta H_{298}^\circ}{4,576T} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{4,576} + \frac{(\Delta C_P)_{298}}{4,576} M_0 \quad (\text{XIII, 78})$$

Когда  $\Delta C_P$  сильно меняется с изменением температуры, второе приближение может привести к худшим результатам, чем первое. В этом случае рекомендуется пользоваться средними значениями теплоемкостей (между 298,2 и  $T$  К).

Переход от первого приближения ко второму имеет смысл только тогда, когда величина  $(\Delta C_P)_{298} T M_0$  будет больше погрешностей  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $T \Delta S_{298}^\circ$  для данной реакции. Чем значительнее будут указанные ошибки, тем больше должны быть значения  $(\Delta C_P)_{298}$ . Так, если  $T \leq 1000$ , а неточности  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $\Delta S_{298}^\circ$  не будут превышать соответственно  $\pm 10$  и  $\pm 0,05$  кал/моль, то всегда следует пользоваться вторым допущением, а если возможно и более точным уравнением (см. ниже); если же указанные ошибки равны  $\pm 1000$  и  $\pm 5$  кал/моль, то второе допущение следует применять лишь при условии, что  $(\Delta C_P)_{298} > 10$ .

Так как  $\Delta S > \Delta C_P$ , энергия Гиббса реакции гораздо значительнее зависит от температуры, чем ее тепловой эффект.

\* Для газофазных реакций  $\Delta C_P$  обычно невелико. Кроме того, сказывается взаимная компенсация в изменениях  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $\Delta S_{298}^\circ$  с  $T$ .

О соотношении температурных коэффициентов величин  $\Delta G^\circ$  и  $\Delta H^\circ$  можно судить по приведенным ниже результатам расчета для некоторых реакций:

	$\frac{\Delta H_{1500}^\circ - \Delta H_{300}^\circ}{1200}$	$\frac{\Delta G_{1500}^\circ - \Delta G_{300}^\circ}{1200}$
$C + CO_2 = 2CO$ . . . . .	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

Если известны средние теплоемкости в интервале  $T_1 - T$ , то для расчета можно воспользоваться приближенным уравнением

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{T_1}^\circ - \Delta S_{T_1}^\circ + \Delta \bar{C}_P [(T - T_1) - T \ln (T/T_1)]$$

Однако для реакций в растворах оно даже в узком температурном интервале (50—100°) может привести к ошибочным результатам.

### 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  $u$ . Так, по Улиху можно выбрать участки, пропорциональные  $\lg T$ , например 300 ÷ 600, 600 ÷ 1200, 1200 ÷ 2400 К, и определить средние значения

$$\left. \begin{aligned} (\Delta \bar{C}_P)_{300+600} &= \frac{1}{2} [(\Delta C_P)_{300} + (\Delta C_P)_{600}] \\ (\Delta \bar{C}_P)_{600+1200} &= \frac{1}{2} [(\Delta C_P)_{600} + (\Delta C_P)_{1200}] \\ (\Delta \bar{C}_P)_{1200+2400} &= \frac{1}{2} [(\Delta C_P)_{1200} + (\Delta C_P)_{2400}] \end{aligned} \right\} \quad (\text{XIII, 79})$$

Затем вводят вторичное усреднение ( $\Delta \bar{C}_P$ ). Результаты получаются наиболее точными, если принять, что для

$$\left. \begin{aligned} 1) T &= 300 + 450, \quad a_1 = (\Delta \bar{C}_P)_1 = (\Delta C_P)_{300} \\ 2) T &= 450 + 550, \quad a_2 = (\Delta \bar{C}_P)_2 = \frac{1}{2} [(\Delta \bar{C}_P)_1 + (\Delta \bar{C}_P)_3] \\ 3) T &= 550 + 1100, \quad a_3 = (\Delta \bar{C}_P)_3 = (\Delta \bar{C}_P)_{300+600} \\ 4) T &= 1100 + 1500, \quad a_4 = (\Delta \bar{C}_P)_4 = \frac{1}{2} [(\Delta \bar{C}_P)_3 + (\Delta \bar{C}_P)_5] \\ 5) T &= 1500 + 2600, \quad a_5 = (\Delta \bar{C}_P)_5 = \frac{1}{2} [(\Delta \bar{C}_P)_{300+600} + (\Delta \bar{C}_P)_{600+1200}] \\ 6) T &= 2600 + 3400, \quad a_6 = (\Delta \bar{C}_P)_6 = \frac{1}{2} [(\Delta \bar{C}_P)_5 + (\Delta \bar{C}_P)_7] \\ 7) T &> 3400 \quad a_7 = (\Delta \bar{C}_P)_7 = \\ &= \frac{1}{2} [(\Delta \bar{C}_P)_{300+600} + (\Delta \bar{C}_P)_{600+1200} + (\Delta \bar{C}_P)_{1200+2400}] \end{aligned} \right\} \quad (\text{XIII, 80})$$

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  $\Delta H$  и  $\Delta S$  в большинстве случаев нецелесообразно.

### Метод Темкина—Шварцмана

В тех случаях, когда необходим точный расчет, вместо сложного способа отыскания средних значений  $a$  для каждого интервала температур (третье приближение) лучше пользоваться методом, предложенным М. И. Темкиным и Л. А. Шварцманом (1948 г.). Запишем (XIII, 73) в виде:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{293}^\circ - T \Delta S_{293}^\circ - T(M_0 \Delta a + M_1 \Delta b + M_2 \Delta c + M_{-2} \Delta c') \quad (\text{XIII, 81})$$

В этом уравнении значение  $M_0$  совпадает с  $M_0$  в (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 (XIII, 81) обусловлено возможностью заранее вычислить значения  $M_0$ ,  $M_1$ ,  $M_2$  и  $M_{-2}$  для различных температур (табл. 28). Отметим, что это уравнение позволяет не только легко найти зависимость  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ , но при наличии ряда значений  $\Delta G^\circ$  (или  $K_a$ ) при различных температурах определить  $\Delta H_{293}^\circ$

Таблица 28. Константы уравнений (XIII, 74) и (XIII, 81)

$T$	$M_0^\circ$	$M_1^{**} \cdot 10^{-3}$	$M_2^{***} \cdot 10^{-6}$	$M_{-2}^{*} \cdot 10^5$	$T$	$M_0^\circ$	$M_1^{**} \cdot 10^{-3}$	$M_2^{***} \cdot 10^{-6}$	$M_{-2}^{*} \cdot 10^5$
300	0,000	0,0000	0,0000	0,0000	1700	0,9162	0,5780	0,4424	0,3824
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364	1800	0,9635	0,6265	0,5005	0,3915
500	0,1133	0,0407	0,0149	0,0916	1900	1,009	0,6752	0,5619	0,3998
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423	2000	1,0525	0,7240	0,6265	0,4072
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853	2100	1,094	0,7730	0,6948	0,4140
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213	2200	1,134	0,8220	0,7662	0,4203
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521	2300	1,173	0,8711	0,8411	0,4260
1000	0,5088	0,2463	0,1134	0,2783	2400	1,210	0,9203	0,9192	0,4314
1100	0,5765	0,2922	0,1652	0,2988	2500	1,246	0,9696	1,0008	0,4363
1200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176	2600	1,280	1,0189	1,0856	0,4408
1300	0,7019	0,3860	0,2440	0,3340	2700	1,314	1,0683	1,1738	0,44505
1400	0,7595	0,4336	0,2886	0,34835	2800	1,346	1,1177	1,2654	0,4490
1500	0,8141	0,4814	0,3362	0,3610	2900	1,3775	1,1672	1,3603	0,4527
1600	0,8665	0,5296	0,3877	0,3723	3000	1,408	1,2166	1,4585	0,4562

\*  $(M_0)_T < 1600 \approx 0,0007T - 0,20$ .

\*\*  $M_1 = (T - 298,2)^2/2T$ .

\*\*\*  $M_2 = T^2/6 + 298,2^3/3T - 298,2^2/2 = T^2/6 + 8\,835\,400/T - 44\,450$ .

\*\*\*\*  $M_{-2} = (T - 298,2)^2/2 \cdot 298,2 \cdot T^2 = (T - 298,2)^2/177\,800T^2$ .

и  $\Delta S_{298}^\circ$ ; для этого следует построить график, откладывая на оси абсцисс  $1/T$ , а по оси ординат  $(\Delta G^\circ/T) + M_0\Delta a + \dots$ . Тогда в соответствии с (XIII, 81) наклон прямой определит  $\Delta H_{298}^\circ$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, — значение  $\Delta S_{298}^\circ$ . Таким образом, если ставится задача найти значения  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $\Delta G_{298}^\circ$ , то более целесообразным следует считать не ранее рассмотренный способ одновременного определения  $\Delta H_0^\circ$  и  $I$  (см. стр. 397), 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 (XIII, 77).

**Пример 24.** Пользуясь приближенным методом расчета равновесия, найти  $\Delta G^\circ$  при  $T = 700, 1100$  и  $1500$  для реакции  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO} + 3\text{H}_2$  и сопоставить результаты вычисления с точными значениями и с данными, полученными при решении примера 7, с. 398.

**Решение.** По табл. 1 (с. 45) для рассматриваемой реакции  $\Delta H_{298}^\circ = 49\,260$ ; по Приложению 1  $\Delta S_{298}^\circ = 51,16$ . Тогда по (XIII, 75) (первое приближение)  $\Delta G^\circ = 49\,260 - 51,16T$ .

Второе приближение:  $(\Delta C_P)_{298} \approx 11,10$  (см. пример 7) и в соответствии с (XIII, 74)  $\Delta G^\circ = 49\,260 - 51,16T - 11,10TM_0$ .

Третье приближение: в соответствии с уравнением  $\Delta C_P = \varphi(T)$  (пример 7)  $(\Delta C_P)_{300} = 11,225$ ;  $(\Delta C_P)_{600} = 7,031$  и  $(\Delta C_P)_{1200} = 0,892$ .

Пользуясь найденными значениями  $(\Delta C_P)_T$ , по (XIII, 79) вычисляем средние  $\Delta \bar{C}_P$ :  $(\Delta \bar{C}_P)_{300+600} = 9,128$  и  $(\Delta \bar{C}_P)_{600+1200} = 3,962$ . Затем по (XIII, 80) последовательно находим  $a_1 = (\Delta \bar{C}_P)_1 = 11,225$ ,  $a_3 = (\Delta \bar{C}_P)_3 = 9,128$ ;  $a_2 = (\Delta C_P)_2 = 10,176$ ;  $a_5 = (\Delta \bar{C}_P)_5 = 6,545$  и  $a_4 = (\Delta \bar{C}_P)_4 = 7,837$ .

Подставляя в (XIII, 74) значения  $a_i$ , вычисляем  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ . Для увеличения точности результатов в качестве величин  $\Delta G_{1100}^\circ$  и  $\Delta G_{1500}^\circ$  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:

$$\Delta G_T^\circ = 49\,260 - 51,16T - T(16,249M_0 - 17,930 \cdot 10^{-3}M_1 + 4,276 \cdot 10^{-6}M_2)$$

Значения  $M_0, M_1$  и  $M_2$  заимствуем из табл. 28. Результаты расчетов приведены ниже:

$T$ . . . . .	700	1 100	1 500
$\Delta G^\circ$			
I приближение . . . . .	13 448	-7 016	-27 480
II приближение . . . . .	11 253	-14 134	-41 187
III приближение . . . . .	11 683	-12 396	-36 226
Метод Темкина и Шварцмана	11 575	-12 333	-37 6531
Точный расчет . . . . .	11 437	-12 563	-36 869

### Некоторые закономерности

Наибольшей энтропией обладают газообразные вещества; поэтому  $\Delta S$  в химической реакции (в частности,  $\Delta S_{298}^\circ$  и  $\Delta S_T^\circ$ ) определяется прежде всего изменением объема  $\Delta V$  в процессе; оно будет тем больше, чем значительнее скачок изменения  $\Delta n$  числа молей газообразных реагентов. В качестве величины, характеризующей особенность процесса, выберем тепловой эффект — наиболее

доступный параметр. Примем в первом приближении, что зависимость  $\Delta S = \varphi(\Delta n^r, \Delta H)$  имеет вид:

$$\Delta S \approx a \Delta n^r + b \Delta H + c \quad (\text{XIII, 83})$$

где  $a$ ,  $b$  и  $c$  — константы.

В этом соотношении  $c \neq 0$ , так как при  $\Delta n^r = 0$  и  $\Delta H = 0$  в общем случае  $\Delta S \neq 0$ .

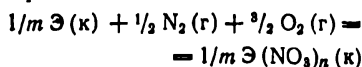
Подставляя (XIII, 83) в уравнение (V, 22), после преобразования получаем приближенное соотношение

$$\Delta G \approx A \Delta H + B \quad (\text{XIII, 84})$$

в котором  $\Delta G$  и  $\Delta H$  отнесены к 1 г-эку ( $\Delta n^r = \text{const}$ ). Это соотношение, являющееся одним из примеров второго метода сравнительного расчета, в виде приближенной зависимости [Б31]

$$\Delta G_{298}^{\circ} \approx A \Delta H_{298}^{\circ} + B \quad (\text{XIII, 85})$$

применяется для расчета химического сродства при отсутствии значений энтропий реагентов. Использование (XIII, 85) проиллюстрировано рис. 176 на примере нитратов: В (XIII, 84) и (XIII, 85) коэффициенты  $A$  и  $B$  характеризуют данную группу веществ. Так, для процесса



отвечающего рис. 176,  $A_2 = 0,981$ ;  $B_2 = 21,42$ . С некоторой потерей точности приближенное уравнение  $\Delta G_{298}^{\circ} \approx 0,986 \Delta H_{298}^{\circ} - 9,4 \Delta n^r$ , в котором сопоставлены грамм-эквивалентные характеристики веществ, можно применить для любых объектов.

Вернувшись к (XIII, 83) и пренебрегая в нем вторым и третьим членами правой части, получаем

$$\Delta S \approx a \Delta n^r \quad (\text{XIII, 86})$$

Если принять в (XIII, 86)  $a = 23$ , то получим правило Н. И. Кобозева, которое означает следующее: возникает ли 1 моль вещества путем парообразования жидкости, т. е. в результате фазового превращения, или путем взаимодействия, т. е. в результате химического превращения, энтропия изменится примерно на одно и то же значение. Считая это правило грубо ориентировочным, надо еще иметь в виду, что  $a$  зависит от природы реагентов (так, для газообразных окислов азота  $a = 32,5 \pm 3,5$  э. е.) и что примерное

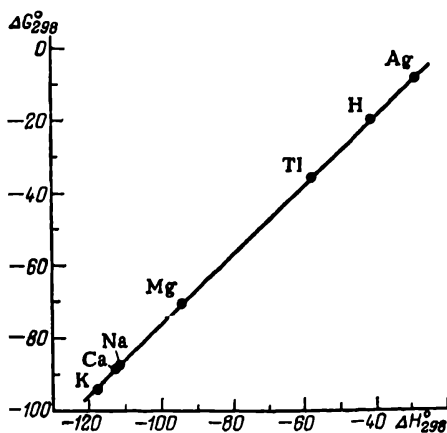


Рис. 176. Взаимосвязь между  $\Delta H_{298}^{\circ}$  и  $\Delta G_{298}^{\circ}$  (в ккал/г-эку) образования нитратов.



постоянство мольной энтропии парообразования относится лишь к величине  $(\Delta S_{\text{пар}})_{\text{н.т.н.}}$ , но отнюдь не к  $(\Delta S_{\text{пар}})_{298}$ , а тем более не к  $(\Delta S_{\text{пар}})_{298}$  в равновесных условиях (см. рис. 68).

Все изложенное в этом разделе, разумеется, не относится к процессам, в которых  $\Delta S \neq 0$ , хотя  $\Delta V \approx 0$ , например, к реакциям изомеризации (см. с. 437).

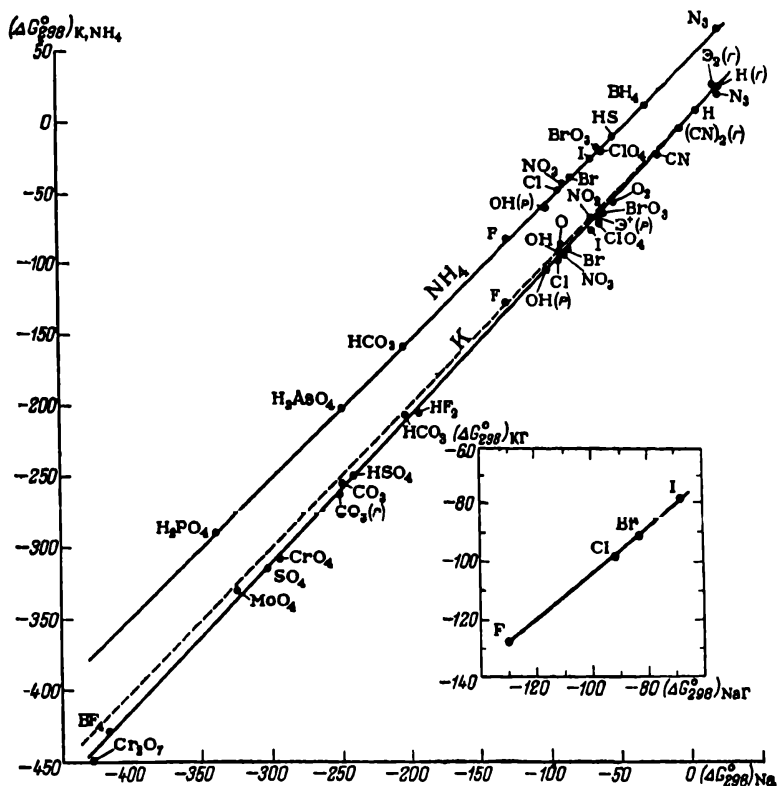


Рис. 177. Взаимосвязь между  $\Delta G_{298}^{\circ}$  образования различных соединений натрия (I), калия и аммония (II).

Наряду с (XIII, 84) для приближенных расчетов можно воспользоваться и соотношениями вида:

$$\Delta X_{\text{II}} \approx A \Delta X_{\text{I}} + B \quad (\text{XIII, 87})$$

$$\Delta X'' \approx A \Delta X' + B \quad (\text{XIII, 88})$$

и

$$\Delta X_{\text{N}} \approx A \Delta X_{\text{M}} + B \quad (\text{XIII, 89})$$

в которых  $X = S$  или  $G$  и которые можно рассматривать как распространение зависимостей вида (XIII, 65), (XIII, 66) и (XIII, 67) с вещества на процесс.

Примеру зависимости (XIII, 87) отвечает рис. 177, примеру (XIII, 89) — рис. 178 (линия I). Выделение сходных веществ повышает точность результатов; на примере соотношения (XIII, 87) это иллюстрируется графиком, представленным в правом нижнем углу рис. 177.

Справедливость (XIII, 87) и (XIII, 89) для аддитивных свойств (например, в случае высших гомологов) очевидна — на соответствующих прямых точки для последовательного ряда веществ (или реакций) будут равноотстоящими.

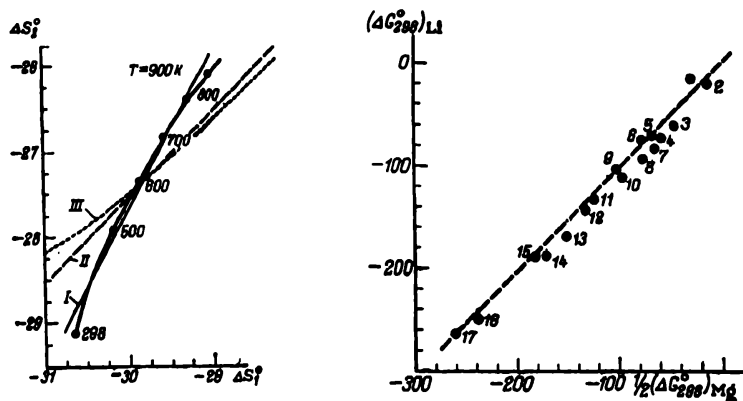


Рис. 178. Взаимосвязь между  $\Delta S^\circ$  в реакциях  $\text{MgO} \cdot 2\text{HF} = \text{MgF}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$  (1) и  $\text{MgO} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$  (2):

I — по уравнению (XIII, 89); II — по уравнению (XIII, 89) с  $A=1$  ( $B=2.5$ ); III — по уравнению (XIII, 89) с  $B=0$  ( $A=0.917$ ).

Рис. 179. Взаимосвязь между  $\Delta G_{298}^\circ$  (в ккал/г-эков) образования соединений магния и лития:

1— $\text{Mg}_3\text{N}_2$  (к) и  $\text{Li}_3\text{N}$  (к); 2— $\text{MgH}_2$  (к) и  $\text{LiH}$  (к); 3— $\text{MgI}_2$  (к) и  $\text{LiI}$  (к); 4— $\text{Mg}^{2+}$  (р) и  $\text{Li}^+$  (р); 5— $\text{MgO}_2$  (к) и  $\text{Li}_2\text{O}_2$  (к); 6— $\text{MgO}$  (к) и  $\text{Li}_2\text{O}$  (к); 7— $\text{MgBr}_2$  (к) и  $\text{LiBr}$  (к); 8— $\text{MgCl}_2$  (к) и  $\text{LiCl}$  (к); 9— $\text{Mg(OH)}_2$  (к) и  $\text{LiOH}$  (к); 10— $\text{Mg(NO}_3)_2$  (к) и  $\text{LiNO}_3$  (к); 11— $\text{MgCO}_3$  (к) и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (к); 12— $\text{MgF}_2$  (к) и  $\text{LiF}$  (к); 13— $\text{MgSO}_4$  (к) и  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  (к); 14— $\text{MgSiO}_3$  (к) и  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  (к); 15— $\text{MgTiO}_3$  (к) и  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  (к); 16— $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (к) и  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  (к); 17— $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (к) и  $\text{LiAlO}_2$  (к).

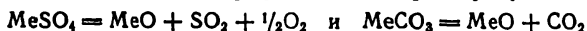
Рис. 179 непосредственно свидетельствует о диагональном сходстве лития и магния: все точки, отвечающие различным литий- и магнийсодержащим веществам, тяготеют к биссектрисе координатного угла, которой отвечает равенство

$$(\Delta G_{298}^\circ)_{\text{Li}} \approx 0,5 (\Delta G_{298}^\circ)_{\text{Mg}}$$

т. е. одинаковому химическому средству (в ккал/г-эков). Незначительный сдвиг большинства точек вправо вниз соответствует более ярко выраженным основным свойствам соединений магния по сравнению с соединениями лития.

В случае весьма родственных процессов (например, сходных реакций высших изоструктурных аналогов) в соотношении (XIII, 87)  $A \approx 1$  и  $B \approx 0$ , т. е.  $\Delta X_{\text{II}} \approx \Delta X_{\text{I}}$ . [То же относится

и к (XIII, 89).] В частности, постоянство  $\Delta S^\circ$  в одготипных реакциях может быть проиллюстрировано на примере реакций



Приняв для первой из них  $\Delta S_{298}^\circ = 68,5$ , найдем, что для десяти сульфидов эта величина колеблется в пределах  $\pm 3$  э. е. Для второй реакции при среднем значении  $\Delta S_{298}^\circ = 12,3$  получим отклонение (для 12 изученных реакций) меньше  $\pm 1$  э. е.

Можно пользоваться величинами  $\Delta S_a^\circ$  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  $\Delta S_a^\circ$  отдельно для MeF, MeCl, MeBr и MeI, можно принять одно среднее значение  $\Delta S_a^\circ$  для всех галогенидов MeX. Действительно, приняв для 38 соединений типа MeX  $\Delta S_a^\circ = -58,37$  и вычислив по уравнению (XIII, 62) значения  $\Delta S^\circ$ , найдем, что для 17 веществ, для которых известны значения  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $\Delta G_{298}^\circ$ , расхождение между вычисленными и опытными изменениями энергии Гиббса составляет в среднем менее 0,6 ккал.

При таком совпадении можно предсказывать отсутствующие значения  $\Delta G_{298}^\circ$  и исправлять неточные значения  $\Delta H_{298}^\circ$ , так как для любой реакции данного типа  $298,2 \cdot \Delta S_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - \Delta G_{298}^\circ \approx \text{const}$ .

Неизменность  $\Delta S_{298}^\circ$  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  $\Delta S^\circ$  для всех одготипных реакций следует, что и  $\partial \Delta G^\circ / \partial T$  для них равны. Это, в свою очередь, означает равенство коэффициентов при равных степенях для одготипных реакций, т. е.  $\Delta a$ ,  $\Delta b$  и т. д. Поэтому и значения  $\Delta C_p$  при одинаковой температуре должны быть равны и одинаково изменяться с изменением температуры. Следовательно, при любых температурах

$$(\Delta G_{II}^\circ - \Delta G_I^\circ)_{T_1} = (\Delta H_{II}^\circ - \Delta H_I^\circ)_{T_1} = (\Delta G_{II}^\circ - \Delta G_I^\circ)_{T_2} = (\Delta H_{II}^\circ - \Delta H_I^\circ)_{T_2} = \dots$$

где индексы I и II отвечают двум реакциям одинакового типа;  $T_1$  и  $T_2$  — любые две температуры.

Зная зависимость  $\Delta H^\circ = \varphi(T)$  или  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  для одной реакции, можно по значению  $\Delta H^\circ$  или  $\Delta G^\circ$  при одной температуре найти эти зависимости для других одготипных реакций.

Однако если принять в линейных уравнениях (XIII, 84), (XIII, 85), (XIII, 87) — (XIII, 89)  $A \approx 1$  и  $B \approx 0$  даже для весьма сходных реакций, то все же это приводит к некоторой потере точности. Это видно из рис. 178: линия 2 отвечает условию  $A \approx 1$ , т. е. постоянству разности  $\Delta X_N - \Delta X_M$  (в данном случае независимости ее от температуры); линия 3 — условию  $B \approx 0$ , т. е. постоянству отношения  $\Delta X_N / \Delta X_M$  (в данном случае независимость его от температуры).

## РАВНОВЕСНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ

## § 1. НАПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССА

Принципиальная осуществимость процесса определяется знаком  $\Delta G$ : если при данных условиях  $\Delta G < 0$ , то реакция возможна, если  $\Delta G > 0$ , то реакция неосуществима; при  $\Delta G = 0$  система находится в равновесии (см. гл. V, разд. 1). Значение  $\Delta G$  (при  $\Delta G < 0$ ) позволяет установить, насколько изучаемая система далека от состояния равновесия.

Если при  $\Delta G \ll 0$  реакция не идет, то это указывает лишь на необходимость преодоления тормозящих реакцию препятствий (как правило, низких температур) и вывода системы из состояния ложного равновесия. Наличие энергетического барьера, мешающего процессу, в определенных условиях служит причиной химической инертности веществ; эта инертность во многих случаях обеспечивает существование веществ.

Таким образом, реакция может не протекать как вследствие близости к состоянию равновесия, так и вследствие торможения. Для того чтобы вызвать реакцию, в первом случае необходимо изменить условия ее протекания, а во втором — ее скорость. Например, несмотря на то, что для реакции  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$   $\Delta G_{298} < 0$  при  $t = 25$  образования воды не происходит. Но достаточно ввести соответствующий катализатор, и процесс пойдет с большей скоростью и практически до конца. Однако действие катализатора не может изменить \* значений  $\Delta G$ ,  $\Delta G^\circ$  и  $K_a$ , эти величины зависят только от исходного и конечного состояний системы. Вот почему ошибочной была теория, которая за меру средства принимала скорость реакции.

В заторможенной системе реакция может быть возбуждена и нагреванием, которое действует подобно смазке, помогающей преодолеть трение. Так, термитная смесь может существовать сколь угодно долго, пока алюминий защищен от окисления, однако

---

\* Строго говоря, положение о неизменности 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.

незначительное локальное нагревание вызывает энергично протекающую ( $\Delta G_{298}^{\circ} = -204\,000$ ) экзотермическую реакцию\*.

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 должно быть обратимым процессом. (Напомним, что принцип Ле-Шателье применим лишь к системам, находящимся в истинном равновесии.)

Следовательно, неизменность системы во времени является недостаточным условием для суждения о том, имеет место в системе истинное равновесие или нет.

Истинное равновесие при любых активностях (концентрациях) достигается как прямым, так и обратным течением реакции, поэтому если данное состояние осуществляется тем или другим способом проведения реакции, то система находится в истинном термодинамическом равновесии\*\* (рис. 180).

Из рис. 180 также видно, что формальное толкование условия осуществимости процесса может привести к ошибочным выводам. Действительно, вопреки тому что  $G_a < G_c$ , 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. 180 (например, точки  $a$  и  $b$ ), характеризуют неравновесные состояния системы, несмотря на то что энергии Гиббса в них одинаковы. Подобные недоразумения исключаются, если исходить из условий  $dG_{P,T} < 0$  и  $dG_{P,T} = 0$ , так как при переходе к бесконечно малым смещениям точку  $O$  миновать нельзя.

Если  $\Delta H$  и  $\Delta S$  в данном процессе имеют различные знаки, то он необратим: при  $\Delta H < 0$  и  $\Delta S > 0$  он должен протекать в сторону продуктов реакции, при  $\Delta H > 0$  и  $\Delta S < 0$  — в сторону исходных веществ.

Если изучаемые вещества могут реагировать в нескольких направлениях, например в двух, которым отвечают значения  $\Delta G_1$  и  $\Delta G_2$  (причем,  $\Delta G_1 < \Delta G_2$ ), то это еще не означает, что осуще-

---

\* Вещество, разложение которого связано с уменьшением энергии Гиббса, может оказаться неустойчивым, а если одновременно с  $\Delta G < 0$  также  $\Delta H < 0$  и  $\Delta V > 0$ , — 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 пироксилины, нитроглицерин, тетранитропентаэритрит (ТЭН) и т. д. Условие  $\Delta G < 0$  не может быть достаточным для заключения о взрывоопасности данного вещества, так как величины  $\Delta H$  обычно столь невелики, что выделяющейся при разложении теплоты недостаточно для взрыва.

\*\* Необходимо напомнить о различии химической обратимости и термодинамической. Первая означает лишь то, что реакция протекает одновременно в противоположных направлениях.

считать первую реакцию в любых условиях легче, чем вторую, так как  $\Delta G_1$  и  $\Delta G_2$  являются различными функциями  $P$  и  $T$ . По мере увеличения различия в значениях  $\Delta G$  для возможных реакций это заключение будет терять свою силу. Кроме того, при  $\Delta G < 0$  реакция не всегда идет в данном направлении. Может случиться, что переход исходных веществ в какие-либо другие продукты будет связан с еще большим уменьшением энергии Гиббса; иначе говоря, превращение продуктов первой реакции в продукты второй будет самопроизвольным. Поэтому, когда  $\Delta G < 0$ , система

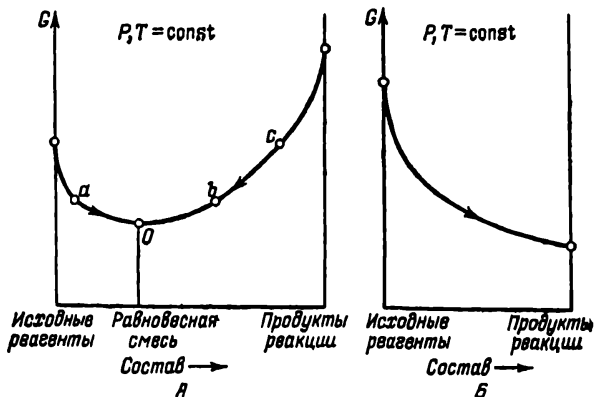


Рис. 180. Схема изменения изобарного потенциала по мере протекания процесса:  
А — обратимый; Б — необратимый.

«защищена» лишь от перехода в исходное состояние. Если, несмотря на рост энергии Гиббса, реакция все же происходит, значит наряду с ней протекает какая-либо другая или другие реакции; убыль энергии Гиббса в ней (в них) перекрывает ее увеличение для рассматриваемой реакции, вследствие чего суммарный процесс связан с уменьшением энергии Гиббса\*.

При реакции, термодинамически невозможной ( $\Delta G > 0$ ) в данных условиях, можно путем соответствующего подбора концентраций реагентов, не меняя  $P$  и  $T$ , создать иные условия, при которых реакция будет протекать в нужном направлении.

Можно ли судить об осуществимости данной реакции по значению  $\Delta G^\circ$ ? Этот вопрос представляет практический интерес, так как гораздо легче вычислить  $\Delta G^\circ$ , чем  $\Delta G$ . Независимо от того, насколько условия реакции близки к стандартным, можно сделать следующие замечания.

1. Если при данной температуре  $\Delta G^\circ \ll 0$  и в соответствии с уравнением (XIII, 8) константа равновесия очень велика, то реакция принципиально осуществима не только в стандартных, но и в любых условиях: чтобы изменить знак  $\Delta G$ , надо увеличить

\* О расчете сложных равновесий см. с. 485 сл.

абсолютное значение первого члена правой части уравнения (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 ( $\Delta G^\circ \ll 0$ ), т. е. о возможности образования его из простых веществ. Например, можно считать синтез сахарозы из углерода, кислорода и водорода, для которого  $\Delta G_{298}^\circ = -369\,180$ , принципиально осуществимым.

Другой пример: для реакции  $Zn + \frac{1}{2}O_2 = ZnO$   $\Delta G_{298}^\circ = -76640$ , поэтому цинк легко окисляется даже при  $P_{O_2} = 0,00001$ . Золото, например, более устойчиво, а магний менее устойчив, чем цинк, поэтому последний вытесняется магнием из растворов его солей. Действительно, для  $Au_2O_3$   $\Delta G_{298}^\circ = 18\,800$ , а для  $MgO$   $\Delta G_{298}^\circ = -136\,980$ .

2. При  $\Delta G^\circ \gg 0$  реакция не будет протекать в заметной степени. Более того, при очень большом значении  $\Delta G^\circ$  можно с уверенностью сказать, что нельзя создать условия, благоприятствующие протеканию реакции. Так, для процесса  $N_2(g) + 2H_2O(l) = NH_4^+(p) + NO_2^-(p)$   $\Delta G_{298}^\circ = 85\,546$ . Этому значению отвечает такая огромная величина  $f_{N_2}$ , что рассматриваемый процесс практически неосуществим.

Если, вопреки тому что для данного вещества  $\Delta G_{298}^\circ \gg 0$ , оно не распадается, его разложение на простые вещества кинетически заторможено. Этот случай для химика представляет особый интерес. Он означает, что данное вещество нельзя получить прямым синтезом. Действительно, и  $C_2H_2$ , и  $N_2O_3$ , и  $Cl_2O_7$ , и многие другие соединения можно получить только косвенным путем.

3. Если числовое значение  $\Delta G^\circ$  невелико, то независимо от его знака 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  $\Delta G_{673}^\circ = 5780$  (при  $400^\circ C$  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  $(\partial \Delta G / \partial P)_T = \Delta V$ , вытекающим из уравнения (V, 25), при высоких давлениях следует ожидать уменьшения  $\Delta G$  (а не  $\Delta G^\circ$ ). 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 идет в обратном направлении.

4. При  $\Delta G^\circ = 0$  ( $K_a = 1$ ) исходные вещества должны для достижения равновесного состояния в системе претерпевать значительное превращение.

При  $K_a = 1$  равновесие реакций сдвинуто в сторону их продуктов.

Выводы, которые могут быть сделаны на основании анализа значений  $\Delta G_{298}^\circ$ , совпадают с большинством приведенных соображений для  $\Delta G^\circ$ . Необходимо только помнить, что температура, при которой происходит подавляющее большинство химических процессов, значительно выше  $25^\circ\text{C}$ . Значения  $\Delta G_{298}^\circ$ , приведенные в таблицах, показывают неустойчивость органических соединений,

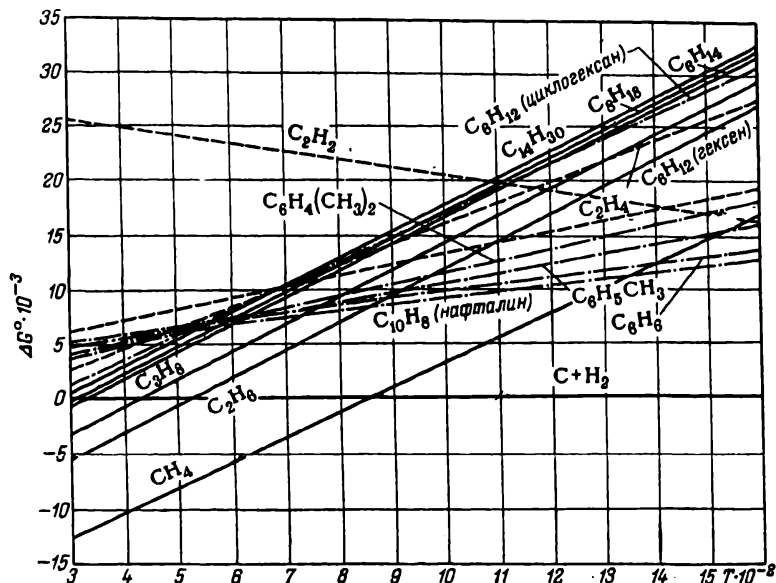


Рис. 181. Приближенные значения  $\Delta G^\circ$  (в кал/г-атом) образований некоторых углеводородов из простых веществ [Б58].  
(См. пример 3.)

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  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и других.

Систематизация значений  $\Delta G_{298}^\circ$  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. Это объясняется уменьшением энтропии в процессах изомеризации. Например, равновесная смесь пяти гексанов должна содержать при  $298\text{ K}$  около 1,5% нормального гексана, а при  $1000\text{ K}$  уже более 30%. Этим в известной мере объясняется преобладание нормальных углеводородов над их изомерами в естественном бензине и в других нефтяных продуктах (см. с. 520). Об



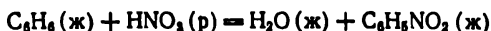
относительной устойчивости ряда газообразных углеводородов можно судить по приближенным данным, приведенным на рис. 181.

Таким образом, величины, содержащиеся в таблицах стандартных изменений энергий Гиббса, могут служить отправным пунктом для решения многих задач, связанных с химическими равновесиями реакций в фактических условиях их протекания.

Когда абсолютное значение  $\Delta G^\circ$  очень велико, то даже большая погрешность не может повлиять на правильность суждения об осуществимости или неосуществимости процесса. При малых же значениях  $\Delta G^\circ$  для правильного решения вопроса о возможности процесса достоверность  $\Delta G^\circ$  приобретает большое значение. Однако если допустить, что все значения  $\Delta G^\circ$  известны с одинаковой точностью, все же нельзя провести определенных границ для значения  $\Delta G^\circ$ , вне которых можно было бы установить возможность или невозможность процесса в заданных условиях\*.

**Пример 1.** С помощью значений  $\Delta G_{298}^\circ$  (см. табл. 19) оценить возможность получения анилина из бензола посредством: 1) нитрования с последующим восстановлением нитробензола (пренебречь величинами  $\Delta G_{298}^\circ$  для конденсации бензола и перехода от разбавленной кислоты к концентрированной); 2) хлорирования с последующим действием аммиака на хлорбензол; 3) непосредственного действия аммиака.

**Решение 1.** Процесс связан с последовательным протеканием реакций

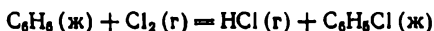


и



Для первой из них на основании данных табл. 19  $\Delta G_{298}^\circ = -24\,803$ , для второй  $\Delta G_{298}^\circ = -112\,726$ .

2. Процесс связан с последовательным протеканием реакций



и



для которых находим соответственно

$$\Delta G_{298}^\circ = -31\,180 \quad \text{и} \quad \Delta G_{298}^\circ = -4480$$

3. Процесс сводится к реакции



для которой  $\Delta G_{298}^\circ = 9900$ .

Анализ результатов расчета показывает, что первые два способа связаны с убылью энергии Гиббса, даже если принять во внимание погрешность расчета, обусловленную указанными допущениями и возможной неточностью значений  $\Delta G_{298}^\circ$  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.

\* Иногда указывают на весьма ориентировочную величину  $\Delta G^\circ \leq 10\,000$  (см., например, [A10]).

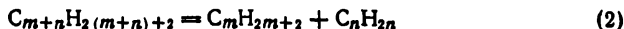
Для третьего процесса  $\Delta G_{298}^{\circ} > 0$ , следовательно, равновесие должно быть смещено в сторону бензола и аммиака.

Действительно, первый и второй процессы находят широкое применение в промышленности, последний осуществить не удалось.

**Пример 2.** При крекинге углеводородов ряда метана наибольшее значение имеют реакции



и



для расчета  $\Delta G^{\circ}$  которых были предложены следующие приближенные уравнения:

$$\Delta G^{\circ} = 33\,400 - 500n - 27,9T - 1,0nT \quad (а)$$

и

$$\Delta G^{\circ} = 18\,700 - 500n - 26,9T - 1,0nT \quad (б)$$

На основании анализа этих уравнений показать:

- 1) какой тип крекинга наиболее вероятен;
- 2) возможен ли крекинг гексана по (1) при 600 °С;
- 3) какими должны быть размеры молекулы, чтобы при 400 °С распл ; по (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 алканов образуются две неравные молекулы, причем большая носит непредельный характер, а меньшая — предельный.

**Решение.** 1. Термодинамически наиболее вероятна не дегидрогенизация, а крекинг по уравнению (2), так как при одинаковой температуре  $\Delta G_2^{\circ} < \Delta G_1^{\circ}$ .

2. Подставляя в уравнение (а)  $n = 6$  и  $T = 873,2$ , получаем  $\Delta G^{\circ} = 800$ ; следовательно, при 600 °С крекинг гексана на гексен и водород становится возможным.

3. Подстановка в уравнение (а)  $T = 673,2$  приводит к уравнению  $\Delta G^{\circ} = 14\,620 - 1173n$ , из которого следует, что при указанной температуре крекинг становится возможным лишь для углеводородов с  $M > M_{C_{10}H_{22}}$ .

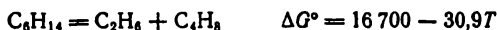
4. Величина молекулы подвергаемого крекингу углеводорода имеет большее значение при втором механизме процесса, так как в уравнении (б) члены, содержащие  $n$ , при любой температуре составляют большую долю  $\Delta G^{\circ}$ , нежели в (а).

5. С увеличением длины цепи вероятность центрального расщепления молекулы возрастает, так как с ростом  $n$  уменьшается  $\Delta G^{\circ}$ , а поэтому растет константа соответствующего равновесия.

6. Общее количество вариантов распада по (2) равно  $(m+n-2)$ . Значение  $m+n-1$ , будучи максимально возможным (так как соответствует наибольшему молекулярному весу алкена), в то же время, как видно из уравнения  $\Delta G^{\circ} = \Phi(T)$ , отвечает наименьшему из всех возможных значений  $\Delta G^{\circ}$ . Поэтому наиболее вероятен крекинг алканов по схеме



(очевидно, основным продуктом разложения высших алканов 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 рис. 181 ответить на следующие вопросы.

1. Какой углеводород наиболее устойчив?
2. Как меняется устойчивость углеводородов с изменением температуры?
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  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  и указать температуру, для которой целесообразно искать катализатор этого процесса.
6. Какие углеводороды относительно более устойчивы при высоких температурах: парафиновые, олефиновые, нафтенновые или ароматические? Рассмотреть также влияние неспределности на термодинамическую устойчивость алифатических соединений.

**Решение.** 1. Наиболее устойчив метан, так как для него линия  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  при всех температурах (за исключением весьма высоких) лежит ниже прямых для прочих углеводородов.

2. Устойчивость всех углеводородов падает с ростом температуры; 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), его неустойчивость с ростом температуры несколько понижается.

3. Так как для  $C_{14}H_{30}$  значения  $\Delta G^\circ$  при любых температурах не только больше энергии Гиббса простых веществ, но превышают  $\Delta G^\circ$  для простейших алканов, эти углеводороды неустойчивы даже при обычных температурах.

4. Превращение невозможно, поскольку  $\Delta G_{1000}^\circ = (3 \cdot 2 \cdot 20\,500 - 6 \cdot 10\,000) \gg 0$ .

5. Так как  $\Delta G_{1000}^\circ = 6 \cdot 16\,200 - 3 \cdot 2 \cdot 13\,600 = 15\,600$ , при указанной температуре реакция стремится протекать в направлении распада гексена, а не полимеризация этена.

Составляем систему уравнений  $\Delta G^\circ = a + bT$  (XIII, 15):

$$\Delta G_{1000}^\circ = 15\,600 = A + 1000B \quad \text{и} \quad \Delta G_{300}^\circ = -9000 = A + 500B$$

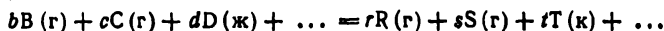
откуда  $A = -33\,600$  и  $B = 49,2$ . Следовательно, искомое уравнение имеет вид  $\Delta G^\circ = -33\,600 + 49,2 T$  и  $\Delta G^\circ$  становится отрицательным при  $T \leq 680$ , т. е. катализатор следует подбирать для  $T < 680$ .

6. Алканы и цикланы более устойчивы при низких температурах, ароматические соединения и алкены (по отношению к первым) — при высоких. Этим соотношением определяется взаимопревращение указанных соединений при различных температурах.

Для решения второго вопроса сравним прямые (см. рис. 181) для  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$  и  $C_2H_2$ , хотя влияние двойной и тройной связи для этих веществ более значительно, но качественно 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 этен, причем оба они неустойчивы по отношению к простым веществам. Ацетилен до  $1420$  К 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. 181, для него  $\Delta G^\circ > 0$ . При той температуре, когда  $\Delta G^\circ$  меняет знак, значение  $\Delta G^\circ$  может быть найдено экстраполяцией. Однако прежде чем  $\Delta G^\circ$  станет отрицательным (чему отвечает температура  $\approx 4000^\circ\text{C}$ ), водород почти целиком диссоциирует на атомы.

## § 2. РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

Допустим, что протекает реакция



Тогда константа равновесия в соответствии с (XIII, 6) будет равна

$$K_a = \frac{a_{\Gamma}^t f_{\Gamma}^r f_{\Gamma}^s \dots}{a_{\text{D}}^d f_{\text{B}}^b f_{\text{C}}^c \dots} \quad (\text{XIV, 1})$$

Фугитивности газообразных компонентов, строго говоря, должны подсчитываться по уравнению (VIII, 9), но данные о зависимости  $V_i = \varphi(P, T, N)$  чрезвычайно малочисленны. Однако без большой погрешности можно пользоваться правилом фугитивности (VIII, 36), которое в большинстве случаев справедливо до сравнительно высоких давлений. Условимся в дальнейшем вычислять  $f_i$  по (VIII, 36) или в соответствии с (VI, 34) по уравнению

$$f_i = P \gamma_i N_i \quad (\text{XIV, 2})$$

т. е. будем считать газовую фазу идеальным раствором (см. гл. VIII, разд. 4). В связи с этим уравнению (XIV, 1) можно придать следующий вид:

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{a_{\Gamma}^t \dots N_{\text{R}}^r N_{\text{S}}^s \dots \gamma_{\text{R}}^r \gamma_{\text{S}}^s \dots}{a_{\text{D}}^d \dots N_{\text{B}}^b N_{\text{C}}^c \dots \gamma_{\text{B}}^b \gamma_{\text{C}}^c \dots} P^{(r+s+\dots)-(b+c+\dots)} = \\ &= \frac{a_{\Gamma}^t \dots}{a_{\text{D}}^d \dots} K_N K_{\gamma} P^{\Delta n} = \\ &= \frac{a_{\Gamma}^t \dots}{a_{\text{D}}^d \dots} K_N K_{\gamma} \left( \frac{P}{n_{\text{B}} + n_{\text{C}} + \dots + n_{\text{R}} + n_{\text{S}} + \dots + n_{\text{ин. г}}} \right)^{\Delta n} \quad (\text{XIV, 3}) \end{aligned}$$

где

$$K_N = \frac{N_{\text{R}}^r N_{\text{S}}^s \dots}{N_{\text{B}}^b N_{\text{C}}^c \dots} \quad \text{и} \quad K_{\gamma} = \frac{\gamma_{\text{R}}^r \gamma_{\text{S}}^s \dots}{\gamma_{\text{B}}^b \gamma_{\text{C}}^c \dots} = K_N \left( \sum n_i \right)^{\Delta n} \quad (\text{XIV, 4})$$

$$K_{\gamma} = \frac{\gamma_{\text{R}}^r \gamma_{\text{S}}^s \dots}{\gamma_{\text{B}}^b \gamma_{\text{C}}^c \dots} \quad (\text{XIV, 5})$$

$$\Delta n = (n_{\text{R}} + n_{\text{S}} + \dots) - (n_{\text{B}} + n_{\text{C}} + \dots)$$

$n_{\text{ин. г}}$  — число молей инертного газа.

Найдя тем или иным способом константу равновесия (см. гл. XIII), можно по (XIV, 3) определить равновесный состав системы. Содержание каждого вещества при равновесии следует выразить через первоначально взятое число молей его и число молей веществ, прореагировавших к моменту наступления равновесия. Путем подстановки этих величин в (XIV, 3) и его решения аналитическим или графическим путем находят равновесный состав реакционной смеси.

## 1. Реакции в газовой фазе

Если все реагенты газообразны, то (XIV, 3) переходит в

$$K_a = K_f = \frac{f_R^r f_S^s \dots}{f_B^b f_C^c \dots} = K_N K_V P^{\Delta n} = K_N K_V \left( \frac{P}{n_B + n_C + \dots + n_R + n_S + \dots + n_{\text{ин.г.}}} \right)^{\Delta n} \quad (\text{XIV, 6})$$

Величина  $K_V$  в общем случае зависит от температуры и давления. Это объясняется неодинаковой сжимаемостью газов при высоких давлениях, т. е. различными числовыми значениями  $\gamma_i$  в (XIV, 6). Так как при расчете  $f_i$  по (XIV, 2) предполагается, что газовая смесь является идеальным раствором,  $K_V$  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  $\gamma_i$  обычно пользуются графиком  $\gamma = \varphi(p, t)$  (см. рис. 40, с. 169). Расчет равновесия с использованием этого графика особенно важен в органической химии, где  $P - V - T - N$ -данные малочисленны. Далее по (XIV, 5) вычисляют  $K_V$ . Если равновесие рассчитывают в широком интервале  $P$  и  $T$ , то целесообразно построить график, который давал бы для данного равновесия значения  $K_V = \varphi(P, t)$ . Пример такого графика дан на рис. 182, на котором приведены также фугитивности компонентов смеси (характер изменения  $f_i$  с  $P$  показывает, что в данном примере  $K_V$  с  $P$  уменьшается).

В некоторых случаях  $K_V$  может отличаться от единицы уже при нескольких атмосферах и, наоборот, при значительных давлениях вследствие взаимной компенсации величин  $\gamma_i$  константа  $K_V$  может приближаться к единице. Примером второго случая является реакция  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{г})$ .

**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 моль CO и 2 моль  $\text{H}_2$ . Принять, что для этого процесса  $\Delta G^\circ = -17560 + 41,17T \lg T - 13,4 \cdot 10^{-3}T^2 - 59,24T$ .

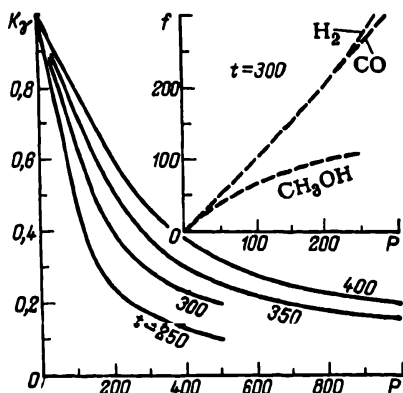


Рис. 182. Зависимость  $K_V$  для реакции  $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$  от температуры и давления. (В правом верхнем углу показана зависимость  $f_{\text{H}_2}$ ,  $f_{\text{CO}}$ ,  $f_{\text{CH}_3\text{OH}}$  от  $P$ .)

*Решение.* Из уравнения  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  находим  $\Delta G_{523,2}^\circ = 6345$  и по уравнению (XIII, 8)  $\lg (K_a)_{523,2} = -2,6508$  и  $(K_a)_{523,2} = 2,235 \cdot 10^{-3}$ . [Из опытов, проведенных при низких давлениях, было найдено, что  $(K_p)_{523,2} = 2,32 \cdot 10^{-3}$ .]  
Для расчета выхода воспользуемся следующей схемой:

Реакция . . . . .	$\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$
Число молей	
в исходной смеси . . . . .	$\begin{matrix} 1 & & 2 & & 0 \\ (1-x) & & (2-2x) & & x \end{matrix}$
в равновесной смеси . . . . .	$\underbrace{\hspace{10em}}_{(3-2x)}$
общее . . . . .	$(3-2x)$

В соответствии с (XIV, 6)

$$K_a = K_f = \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}}}{f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^2} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{n_{\text{CO}} n_{\text{H}_2}^2} K_v \left( \frac{P}{n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{CH}_3\text{OH}}} \right)^{1-3}$$

где

$$K_v = \gamma_{\text{CH}_3\text{OH}} / \gamma_{\text{CO}} \gamma_{\text{H}_2}^2$$

Из рис. 182 находим, что  $K_v = 0,44$ . 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, равному  $0,8 \cdot 100 : (3 - 2 \cdot 0,8) = 57\%$ .

Неадекватность значений  $K_v$  не может в данном случае служить источником значительных ошибок: если даже принять  $K_v = 0,5$ , то это изменит результат примерно на 1%.

### Низкое давление

При небольших давлениях и практически при любых температурах  $K_v$  мало отличается от единицы, так как коэффициенты активности практически равны единице. Поэтому (XIV, 6) принимает вид

$$K_a = K_f = K_p = \frac{P_R^r P_S^s \dots}{P_B^b P_C^c \dots} = K_N P^{\Delta n} = K_N \left( \frac{P}{n_B + n_C + \dots + n_R + n_S + \dots + n_{\text{ин.г}}} \right)^{\Delta n} \quad (\text{XIV, 7})$$

**Пример 5.** Константа равновесия реакции окисления  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  при  $T = 650$  и  $P = 1$  равна 629. Найти состав равновесной смеси, если смесь, поступающая на контактирование, состоит из 7%  $\text{SO}_2$ , 11%  $\text{O}_2$  и 82%  $\text{N}_2$ .

*Решение.*

Реакция	$\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{SO}_3$
Число молей	
в исходной смеси . . . . .	$\begin{matrix} 0,07 & & 0,11 & & 0(0,82\text{N}_2) \\ 0,07-x & & 0,11-0,5x & & x(0,82\text{N}_2) \end{matrix}$
в равновесной смеси . . . . .	$\underbrace{\hspace{10em}}_{1-0,5x}$
общее . . . . .	$1-0,5x$

В соответствии с (XIV, 7)

$$K_P = \frac{P_{\text{SO}_2}}{P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{n_{\text{SO}_2}}{n_{\text{SO}_2} n_{\text{O}_2}^{1/2}} \left( \frac{P}{n_{\text{SO}_2} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{SO}_2} + n_{\text{N}_2}} \right)^{1-1,5}$$

или

$$629 = \frac{x}{(0,07 - x)(0,11 - 0,5x)^{1/2}} \left( \frac{1}{1 - 0,5x} \right)^{-0,5} = \frac{x \sqrt{1 - 0,5x}}{(0,07 - x) \sqrt{0,11 - 0,5x}}$$

откуда методом подбора находим  $x = 0,0696$ , т. е. в равновесной смеси будет

$$\begin{aligned} \frac{0,0696}{1 - 0,5 \cdot 0,0696} \cdot 100 &= 7,13\% \text{ SO}_2 \\ \frac{0,07 - 0,0696}{1 - 0,5 \cdot 0,0696} \cdot 100 &= 0,04\% \text{ SO}_2, \quad \frac{0,11 - 0,5 \cdot 0,0696}{1 - 0,5 \cdot 0,0696} \cdot 100 = 7,71\% \text{ O}_2 \\ &\text{и } 85,12\% \text{ N}_2 \end{aligned}$$

## 2. 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, расчет равновесия в растворах очень сложен, и обычно вводят ряд упрощающих предположений.

Если раствор можно считать идеальным, то активности в соответствии с уравнением  $a_i = N_i$  (VII, 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. Такой 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 аддитивность энтальпии соблюдается лишь при одинаковых агрегатных состояниях реагентов.

Таким образом, для идеальных растворов (XIV, 1) примет вид:

$$\begin{aligned} K_a = K_N &= \frac{N_R^r N_S^s \dots}{N_B^b N_C^c \dots} = \frac{c_R^r c_S^s \dots}{c_B^b c_C^c \dots} \left( \frac{V}{n_B + n_C + \dots + n_R + n_S + \dots} \right)^{\Delta n} = \\ &= K_c \left( \frac{V}{\sum n_i} \right)^{\Delta n} \quad (\text{XIV, 8}) \end{aligned}$$

Как при высоких давлениях  $K_P$  будет изменяться с  $P$ , так и  $K_N$  ( $K_c$ ) в реальных растворах будут 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 по-прежнему можно пользоваться

молярными долями, так как для компонентов идеального раствора при любых стандартных состояниях сохраняются пропорциональности между  $a_i$  и  $N_i$ .

При расчете равновесия в реальных растворах необходимо, чтобы активности и стандартные энергии Гиббса были отнесены к одинаковым стандартным состояниям.

**Пример 6.** Ниже приведены результаты изучения реакции этерификации пентена трихлоруксусной кислотой  $\text{CCl}_3\text{COOH}(\text{ж}) + \text{C}_5\text{H}_{10}(\text{ж}) = \text{CCl}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}(\text{ж})$  при  $t = 100$ :

Число моль пентена на моль кислоты					
в исходной смеси, $a$ . . . . .	2,15	4,12	4,48	6,63	6,80
Число моль образовавшегося эфира, $x$	0,762	0,814	0,820	0,838	0,839

1. Можно ли считать систему идеальным раствором?
2. Почему число моль образовавшегося эфира медленно растет с увеличением числа моль пентена?

*Решение.* 1. В соответствии с (XIV, 8)

$$K_a = K_N = \frac{N_{\text{CCl}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}}}{N_{\text{CCl}_3\text{COOH}} N_{\text{C}_5\text{H}_{10}}} = \frac{x \sum n_i}{(a-x)(b-x)} \quad (\text{a})$$

где  $b$  — первоначальное количество  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ .

Подставляя в (а) значения  $a$ ,  $x$  и  $b = 1$ , получим среднее по всем опытам значение  $K_N \approx 5,86$ . Практическая независимость константы равновесия, выраженной через молярные доли, от концентрации (среднее отклонение 3,7%) позволяет считать систему идеальным раствором.

2. В уравнении (а) увеличение  $a$  вызывает увеличение  $\sum n_i$  и поэтому  $x$  растет очень медленно: более чем трехкратное увеличение  $a$  приводит к увеличению  $x$  всего на 10%.

### 3. 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 вычисляют с помощью уравнения (VI, 38); при низких давлениях она может быть принята равной единице. Газообразные реагенты в зависимости от давления будут представлены в константе равновесия парциальными фугитивностями 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, двуокиси углерода и водяного пара).

Опыт показывает, что конденсированные фазы, неуглеводородные 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 изменения массы 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, это не 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  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S + \sum \sigma dw$ , т. е. константа равновесия и, следовательно, выход вещества должны изменяться с изменением поверхности реагентов (подробнее см. с. 483).

**Пример 7.** Рассчитать  $(K_a)_{773}$  для процесса  $\text{Ag}_2\text{O}(т) = 2\text{Ag}(т) + 1/2\text{O}_2(г)$ , если  $V_{\text{Ag}}^k = 10,3$ ,  $V_{\text{Ag}_2\text{O}}^k = 32,4$  и  $(P_{\text{O}_2})_{773} = 388,3$ .

**Решение.** Так как давление диссоциации  $\text{Ag}_2\text{O}$  очень велико, fugитивность кислорода значительно отличается от его давления, а активности серебра и окиси серебра от единицы. Расчет следует вести по (XIV, 1), которое в данном случае принимает вид  $K_a = a_{\text{Ag}}^2 a_{\text{O}_2}^{1/2} / a_{\text{Ag}_2\text{O}}$ . С помощью (VI, 38) определяем  $a_{\text{Ag}} = 1,065$  и  $a_{\text{Ag}_2\text{O}} = 1,219$ ; из рис. 40 (с. 169)  $f_{\text{O}_2} = 446$ . 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, строго говоря, неприменимы, обусловлен взаимной компенсацией  $a_{\text{Ag}}$  и  $a_{\text{Ag}_2\text{O}}$ .

**Пример 8.** Для реакции  $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$

$$\Delta G^\circ = 40\,692 - 13,19T \lg T + 6,25 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,58 \cdot 10^{-6}T^3 - 8,19T$$

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  $\text{CO}_2$  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  $\Delta G_{1200}^\circ = -9887$ , т. е. в соответствии с (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 (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  $\text{CO}_2$ , прореагировавших к моменту наступления равновесия. Из этого уравнения находим  $x = 0,97$ , что отвечает выходу CO, равному  $2 \cdot 0,97 \cdot 100 : (1 + 0,97) = 98,5\%$ . Следовательно, в равновесной смеси при  $T = 1200$  должно содержаться 98,5% CO и 1,5%  $\text{CO}_2$ . Измерения различных исследователей дают в среднем около 2%  $\text{CO}_2$ .

2. Для процесса  $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$  в соответствии с (XIII, 3)

$$\Delta G = RT \ln (P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}}^2) - RT \ln K_p$$

где  $K_p$  — величина, обратная константе равновесия противоположной реакции. Последнюю находим на основании уравнения  $\Delta G^\circ = \Phi(T)$ ; тогда получаем  $\lg(K_p)_{873} = 1,01$ . Следовательно

$$\Delta G_{873} = 4,576 \cdot 873,2 \left( \lg \frac{0,048}{0,378^2} - 1,01 \right) = -6010$$

для прореагировавшего газа

$$\Delta G_{873} = 4,576 \cdot 873,2 \left( \lg \frac{0,228}{0,198^2} - 1,01 \right) = -1000$$

Результаты расчета показывают, что выделение углерода возможно как до, так и после реакции.

### Равновесие жидкая фаза — газ

К этому случаю относится все сказанное в предыдущем разделе. Необходимо лишь принимать во внимание возможность растворения газов в жидкой фазе, а также наличие фазового равновесия

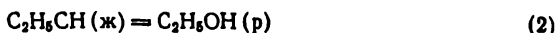
**Пример 9.** Найти состав равновесной фазы для реакции  $C_2H_4(g) + H_2O(ж) = C_2H_5OH(p)$  при  $t = 250$  и  $P = 100$ . Принять в качестве стандартного состояния для  $C_2H_5OH$  его состояние в растворе  $M = 1$  (в этом растворе  $P_{C_2H_5OH} \approx 4$  мм рт. ст.), а теплоту растворения спирта в воде 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  $\Delta G_{298}^\circ$  процесса в целом.

Для первой реакции, по данным табл. 19,  $\Delta G_{298}^\circ = -1271$ . 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  $\Delta G^\circ$  не зависит от пути процесса, то

$$\Delta G_2^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_{II}^\circ + \Delta G_{III}^\circ = 0 + RT \ln \left( \frac{P_{C_2H_5OH}}{P_{C_2H_5OH}^\circ} \right) + 0$$

Из рис. 55  $(P_{C_2H_5OH})_{298} = 57$  мм рт. ст. Следовательно

$$(\Delta G_{II}^\circ)_{298} = 4,576 \cdot 298,2 \lg \left( \frac{1}{57} \right) = -1570$$

$$\Delta G_{298}^\circ = -1271 + (-1570) = -2841$$

откуда

$$\lg(K_a)_{298} = -\frac{2841}{4,576 \cdot 298,2} = 2,082 \quad \text{и} \quad (K_a)_{298} = 121$$

На основании данных, приведенных в табл. 1 (с. 45),  $(\Delta H_1^\circ)_{298} = (-66190) - [-12540 - (-68315)] = -10413$ , поэтому  $\Delta H_{298} = (-10413) + (-2500) \approx 12900$ .

Считая в первом приближении  $\Delta H^\circ = \text{const}$ , получаем на основании (XIII, 12)

$$\lg \frac{(K_a)_{523}}{121} = \frac{-12900}{4,576} \left( \frac{1}{298,2} - \frac{1}{523,2} \right)$$

откуда  $\lg(K_a)_{523} = -1,984$  и  $(K_a)_{523} \approx 0,0104$ .

Для данного процесса

$$K_a = \frac{a_{C_2H_5OH}}{f_{C_2H_4} a_{H_2O}}$$

Поскольку концентрация этанола мала, принимаем  $a_{C_2H_5OH} \approx m_{C_2H_5OH}$  и  $a_{H_2O} \approx N_{H_2O}$ , тогда получим

$$K_a \approx \frac{m_{C_2H_5OH}}{(f_{C_2H_4} N_{C_2H_4}) N_{H_2O}^{\circ}}$$

При  $\pi = 100:50,0 = 2,00$  и  $\tau = 523,2:282,4 = 1,85$   $\gamma_{C_2H_4} = 0,95$  (см. рис. 40, с. 169), т. е.  $f_{C_2H_4} = 95$ . Следовательно,  $0,0104 = N_{C_2H_5OH}^{\circ} / (95 - N_{H_2O}^{\circ})$ . Вследствие плохой растворимости этилена можно считать, что жидкая фаза состоит из  $C_2H_5OH$  и  $H_2O$ . Поэтому

$$0,0104 = \frac{55,55 N_{C_2H_5OH}^{\circ}}{95 (1 - N_{C_2H_5OH}^{\circ})}$$

откуда  $N_{C_2H_5OH}^{\circ} \approx 0,017$ .

#### 4. Электрохимические реакции

Сочетание уравнений (XIII, 1) и (XIII, 3) дает

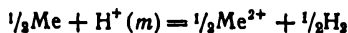
$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \frac{a_R^r \cdot a_S^s \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \dots} \quad (\text{XIV, 10})$$

где в соответствии с (XIII, 6) величины

$$E^{\circ} = \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln K_a \quad \text{или} \quad \Delta G^{\circ} = -23\,062 n E^{\circ} \quad (\text{XIV, 11})$$

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

$$E_1 = E_1^{\circ} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a_{\text{Me}^{2+}} \quad \text{и} \quad E_2 = E_2^{\circ} - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{\sqrt{P_{\text{H}_2}}}{a_{\text{H}^+}} \quad (\text{XIV, 12})$$

где  $E_1^{\circ}$  и  $E_2^{\circ}$  — стандартные потенциалы соответствующих электродов.

Относя все электроды к водородному, стандартный потенциал которого принимают равным нулю, получаем стандартные электродные потенциалы ( $P = 1$ ,  $t = 25$ )<sup>\*</sup> (табл. 29). Согласно

<sup>\*</sup> Стандартные энергии Гиббса ионов вычисляются по (XIV, 11) на основании значений стандартных электродных потенциалов.

табл. 29 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 (с. 362) принципу; для достижения большей точности экстраполируют экспериментальную зависимость э. д. с. на бесконечно малое разбавление производят не по концентрации, а в зависимости от  $\sqrt{\mu}$ , где  $\mu$  — ионная сила раствора (см. с. 372 сл.).

**Пример 10.** При  $t = 25$  э. д. с. элемента  $\text{Cd} | \text{CdCl}_2(m) || \text{AgCl} | \text{Ag}$  имеет следующие значения:

$m$	0,0,126	0,0,1585	0,0,1995	0,0,5012	0,0,631	0,0,7943	0,001
$E$	0,9523	0,9445	0,9365	0,9035	0,8954	0,8876	0,8801

Вычислить  $\Delta G_{298}^\circ$  для реакции, протекающей в элементе, коэффициент активности  $\text{CdCl}_2$  при  $m = 0,0,5$  и стандартный потенциал кадмиевого электр. рода.

**Решение.** При работе элемента протекает реакция  $\text{Cd} + 2\text{AgCl} = \text{CdCl}_2 + 2\text{Ag}$ . В соответствии с (XIV, 10)

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Cd}^{2+}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2 \cdot a_{\text{Ag}}^2}{a_{\text{Cd}} a_{\text{AgCl}}^2}$$

или

$$E = E^\circ - \frac{0,05918}{2} \lg (\gamma m) (2\gamma m)^2$$

Приняв  $\gamma = 1$  и заменив  $E^\circ$  на  $E_{\text{усл}}^\circ$ , вычисляем  $E_{\text{усл}}^\circ$  и, построив график в координатах  $E_{\text{усл}}^\circ = \varphi(\sqrt{\mu})$  при  $\mu = 0$  ( $m = 0$ ), найдем  $E_{\text{усл}}^\circ = E^\circ$ . По графику  $E^\circ = 0,6215$  В, откуда в соответствии с (XIV, 11)  $\Delta G_{298}^\circ = -28 670$ . Подставляя в выражение для э. д. с. элемента значения  $E^\circ$ ,  $m = 0,0005$  и  $E_{m=0,0005}$ , находим  $\gamma = 0,802$ .

Стандартный потенциал кадмиевого электрода  $-E_{\text{Cd}}^\circ = 0,222 - 0,6215 = -0,3995$ , что отличается от наиболее достоверной величины (см. табл. 29) на 0,003 В.

**Пример 11.** Стандартный потенциал электрода  $\text{Ag}, \text{Ag}_2\text{O}(к) | \text{OH}^-$  равен 0,344 В. Найти температуру, при которой будет происходить диссоциация  $\text{Ag}_2\text{O}$  на воздухе.

**Решение.** В данном случае

$$E = E^\circ + \frac{RT}{4F} \ln P_{\text{O}_2}$$

Так как для кислородного электрода  $E^\circ = 0,401$  (см. табл. 29), то

$$0,344 = 0,401 + \frac{0,05918}{4} \lg P_{\text{O}_2}$$

откуда  $P_{\text{O}_2} = 1,41 \cdot 10^{-4}$ .

Для реакции  $2\text{Ag}_2\text{O} = 4\text{Ag} + \text{O}_2$   $\Delta H_{298}^\circ = 14 880$  (см. Приложение 1). Считая в первом приближении  $\Delta C_p = 0$ , в соответствии с (XIII, 11) получим

$$\lg (1,41 \cdot 10^{-4}) = - \frac{14 880}{4,576 \cdot 298,2} + B$$

откуда  $B = 7,05$ ,

Таблица 29. Стандартные электродные потенциалы некоторых элементов и полуэлементов\*

Электродная реакция	$-E^{\circ}_{298}$ , В
$\text{Li (к)} = \text{Li}^+ + e^-$	-3,045
$\text{K (к)} = \text{K}^+ + e^-$	-2,925
$\text{Ca (к)} = \text{Ca}^{2+} + 2e^-$	-2,866
$\text{Na (к)} = \text{Na}^+ + e^-$	-2,714
$\text{Na(Hg)} + \text{Cl}^- (\text{нас. NaCl}) = \text{NaCl (к)} + e^-$	-1,838
$\text{H}_2 (\text{г}) + 2(\text{OH})^- = 2\text{H}_2\text{O (ж)} + 2e^-$	-0,828
$\text{Zn (к)} = \text{Zn}^{2+} + 2e^-$	-0,763
$\text{Ga (к)} = \text{Ga}^{3+} + 3e^-$	-0,53
$\text{Fe (к)} = \text{Fe}^{2+} + 2e^-$	-0,440
$\text{Cd (к)} = \text{Cd}^{2+} + 2e^-$	-0,403
$\text{Cr}^{2+} = \text{Cr}^{3+} + e^-$	-0,408
$\text{Tl (к)} = \text{Tl}^+ + e^-$	-0,336
$\text{Pb(Hg)} + 2\text{Cl}^- = \text{PbCl}_2 (\text{к}) + 2e^-$	-0,268
$\text{Ni (к)} = \text{Ni}^{2+} + 2e^-$	-0,250
$\text{Ag (к)} + \text{I}^- = \text{AgI (к)} + e^-$	-0,152
$\text{Sn (к)} = \text{Sn}^{2+} + 2e^-$	-0,136
$\text{Pb (к)} = \text{Pb}^{2+} + 2e^-$	-0,126
$1/2\text{H}_2 (\text{г}) = \text{H}^+ + e^-$	0,0000
$\text{Ag (к)} + \text{Br}^- = \text{AgBr (к)} + e^-$	0,071
$\text{Cu (к)} + \text{Cl}^- = \text{CuCl (к)} + e^-$	0,137
$2\text{Hg (ж)} + 2\text{Br}^- = \text{Hg}_2\text{Br}_2 (\text{к}) + 2e^-$	0,140
$\text{Sn}^{2+} = \text{Sn}^{4+} + 2e^-$	0,151
$\text{Ag (к)} + \text{Cl}^- = \text{AgCl (к)} + e^-$	0,222
$2\text{Hg (ж)} + 2\text{Cl}^- = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{к}) + 2e^-$	0,268
$\text{Cu (к)} = \text{Cu}^{2+} + 2e^-$	0,337
$4(\text{OH})^- = \text{O}_2 (\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O (ж)} + 4e^-$	0,401
$\text{I}^- = 1/2\text{I}_2 (\text{к}) + e^-$	0,536
$\text{Ag (к)} + \text{BrO}_3^- = \text{AgBrO}_3 (\text{к}) + e^-$	0,680
$2\text{Hg (ж)} + \text{SO}_4^{2-} = \text{Hg}_2\text{SO}_4 (\text{к}) + 2e^-$	0,615
$\text{Fe}^{3+} = \text{Fe}^{2+} + e^-$	0,771
$\text{Ag (к)} = \text{Ag}^+ + e^-$	0,799
$\text{Hg (ж)} = 1/2\text{Hg}_2^{2+} + e^-$	0,798
$1/2\text{Hg}_2^{2+} = \text{Hg}^{2+} + e^-$	0,920

Электродная реакция	$-E_{298}^{\circ}$ , В
$\text{Br}^- = 1/2\text{Br}_2 (\text{ж}) + e^-$	1,065
$1/2\text{I}_2 (\text{к}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^-$	1,195
$2\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{O}_2 (\text{г}) + 4\text{H}^+ + 4e^-$	1,225
$\text{Cl}^- = 1/2\text{Cl}_2 (\text{г}) + e^-$	1,360
$1/2\text{Br}_2 (\text{ж}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^-$	1,491
$\text{Co}^{2+} = \text{Co}^{3+} + e^-$	1,81
$\text{F}^- = 1/2\text{F}_2 (\text{г}) + e^-$	2,87

\* Полную таблицу см. Таблица стандартных электродных потенциалов и их температурных коэффициентов. Хо м у т о в Н. Е. В сб. Итоги науки. Электрохимия. Электроросаждение металлов и сплавов. Вып. 1. М., Изд-во ВИНТИ АН СССР, 1936, с. 7-58.

Искомую температуру находим из соотношения

$$\lg 0,21 = -\frac{14\,880}{4,576 \cdot T} + 7,05$$

Получаем  $T = 420,7$  или  $147,5^{\circ}\text{C}$  (опытная величина  $\sim 150^{\circ}\text{C}$ ).

### § 3. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СТЕПЕНЬ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ

Перепишем уравнение (XIV, 6) в виде

$$\frac{n_{\text{R}}^r n_{\text{S}}^s \dots}{n_{\text{B}}^b n_{\text{C}}^c \dots} = \frac{K_a}{K_p} \left( \frac{n_{\text{B}} + n_{\text{C}} + \dots + n_{\text{R}} + n_{\text{S}} + \dots + n_{\text{ин.г}}}{P} \right)^{\Delta n} \quad (\text{XIV, 13})$$

Рассмотрим влияние температуры, давления, наличия инертного газа, соотношения между реагентами и степени дисперсности на выход продуктов реакции. Очевидно, любое изменение условий, увеличивающее правую часть (XIV, 13), увеличит и степень протекания реакции.

#### 1. Температура

Повышение температуры увеличивает выход продуктов эндотермических реакций. Чем больше  $\Delta H$ , тем скорее растет константа равновесия с ростом температуры, 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  $K_p$  с изменением температуры (см. рис. 182, с. 467).

В соответствии с уравнением  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  судить о влиянии температуры можно и по знаку  $\Delta S$ : при  $\Delta S > 0$  нагревание благоприятствует процессу, при  $\Delta S < 0$  — наоборот. Оба критерия ( $\Delta H$  и  $\Delta S$ ) приводят к тождественным результатам, так как речь идет о влиянии  $T$  на равновесие, когда  $\Delta G = 0$ , т. е. справедливо равенство  $\Delta H = T \Delta S$  (а  $T \neq 0$ ). Ясно также и то, что если знак  $\Delta S$  ( $\Delta H$ ) определяет направление смещения равновесия, то абсолютное значение  $\Delta S$  ( $\Delta H$ ) определяет степень его смещения. Важно и то, и другое.

Нередко легче ориентироваться на  $\Delta S$ , чем на  $\Delta H$ , так как знак  $\Delta S$  часто определить проще, чем знак  $\Delta H$ .

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.

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 протекания 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 протекания 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. 183).

Если процесс экзотермичен, то равновесный выход в адиабатном процессе значительно меньше, чем в изотермическом (синтез метанола, контактное получение  $\text{SO}_2$  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 (с. 471) уравнения  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  для реакции  $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ , ответить на следующие вопросы.

1. Каков 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 ростом температуры?
4. Почему при интенсивном дутье температура горящего угля выше, чем при медленной подаче воздуха?

**Решение.** Решение вытекает из принципа Ле-Шателье и обусловлено эндотермичностью процесса восстановления  $\text{CO}_2$ .

1. Ниже 400 °C равновесная смесь почти нацело состоит из  $\text{CO}_2$ . Действительно, по уравнению  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  находим  $\Delta G_{673}^\circ = 12\,720$ , откуда  $\lg(K_p)_{673} = -4,13$ , что отвечает  $\sim 0,8\%$  CO. При высоких температурах (выше 1000 °C) (см. решение примера 8), наоборот, в смеси почти нет  $\text{CO}_2$ .

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. при-

мер 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  $\Delta G$  увеличивается, но для каждой температуры  $\Delta G_{\text{ков}} > \Delta G_{\text{мкс}}$ . При известных температурах ( $\sim 700^\circ\text{C}$  для исходной смеси и  $620^\circ\text{C}$  для получаемого газа) система становится равновесной; 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).

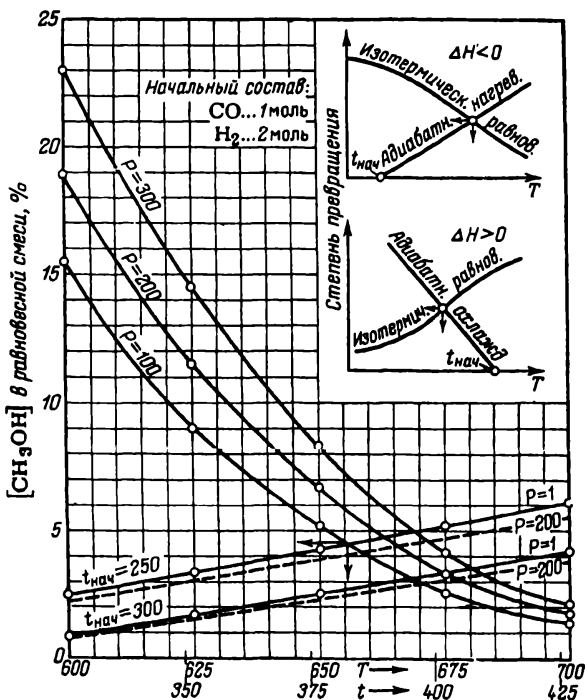


Рис. 183. Влияние температуры и давления на степень превращения в реакции  $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} (\text{г})$ . (См. пример 13.)

3. Восстановительная способность с ростом температуры увеличивается, так как равновесие сдвигается в сторону образования окиси углерода.

4. При интенсивном дутье образующаяся при окислении угля  $\text{CO}_2$  не успевает восстановиться до  $\text{CO}$ , т. е. эндотермическая реакция, адиабатное течение которой вызывает понижение температуры, не происходит.

**Пример 13.** С помощью данных, приведенных в примере 4 (с. 467), найти выход метанола из стехиометрической смеси  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  в условиях полной тепловой изоляции конвертора, если газ поступает при  $t = 250$  и  $P = 100$ . Зависимости теплоемкости реагентов от температуры выражаются следующими уравнениями:

$$(C_P)_{\text{CO}} = 6,60 + 1,20 \cdot 10^{-3}T, \quad (C_P)_{\text{H}_2} = 6,62 + 10^{-3}T$$



$$(C_p)_{\text{CH}_3\text{OH}}^T = 2,0 + 30 \cdot 10^{-3}T$$

**Решение.** Принимая энтальпию исходной газовой смеси при  $t = 250$  за нуль, составляем уравнение теплового баланса:

$$-23\,050x + (1-x) \int_{523,2}^T (6,60 + 1,20 \cdot 10^{-3}T) dT + \\ + (2-2x) \int_{523,2}^T (6,62 + 0,81 \cdot 10^{-3}T) dT + x \int_{523,2}^T (2,0 + 30 \cdot 10^{-3}T) dT = 0$$

где  $x$  — число молей  $\text{CH}_3\text{OH}$  в равновесной смеси;  $-23\,230$  — тепловой эффект реакции при  $t = 250$ .

Из этого уравнения находим

$$x = \frac{-1,41 \cdot 10^{-3}T^2 - 19,96T + 10\,829}{13,59 \cdot 10^{-3}T^2 - 17,96T - 17\,573} \quad (\text{а})$$

В то же время в соответствии с решением примера 4

$$\frac{x(3-2x)^2}{4(1-x)^3} = \frac{K_a}{K_p} 1000^2 \quad (\text{б})$$

Задавая различными значениями  $T$ , из уравнений (а) и (б) вычисляем  $x$  [для расчета  $K_a$  пользуемся уравнением  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ , приведенным в условии указанного примера;  $K_p$  определяем на основании рис. 40, с. 169]. Пересчитывая  $x$  на равновесное содержание  $\text{CH}_3\text{OH}$  в %, получим:

$T, \text{K}$	600	625	650	675	700
$[\text{CH}_3\text{OH}], \%$					
по уравнению (а)	2,47	3,33	4,22	5,17	6,10
по уравнению (б)	15,49	9,01	5,20	2,53	1,39

Эти данные наносим на график (см. рис. 183); пересечение построенных кривых дает искомый результат: 4,5%  $\text{CH}_3\text{OH}$  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, с. 468).

Аналогичный расчет может быть произведен для других условий. На рис. 183 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. 42, с. 173). Изменение выхода метанола и температуры в зоне реакции обусловлено различным изменением  $H_t$  с  $P$ . При температурах, далеких от критических, влиянием давления можно пренебречь.

Если необходимо произвести расчет для условий заданного теплообмена, то в (а) нужно учесть потери теплоты, тогда при неизменном положении кривых  $x_{(a)} = \varphi(T)$  линии  $x_{(a)} = \varphi(T)$  поднимаются; следовательно, температура в реакционной зоне уменьшается, а степень превращения увеличивается.

## 2. Давление

Характер влияния давления на равновесный выход в соответствии с (XIV, 13) определяется знаком разности числа молей газообразных реагентов  $\Delta n$  и зависимостью  $K_p$  от давления,

Если абсолютное значение  $\Delta l$  велико, то решающее значение имеет первый фактор; при  $\Delta l > 0$  увеличение давления сказывается на выходе неблагоприятно, при  $\Delta l < 0$  — благоприятно. Так, при горении ацетилен в кислороде рекомендуется повышать давление газов, вступающих в реакцию: процесс сопровождается уменьшением объема и сжатие подавляет диссоциацию продуктов сгорания. Другой пример: при крекинге увеличение давления приводит к уменьшению выхода газообразных продуктов, в том числе ненасыщенных углеводородов, соединяющихся с водородом. Если  $\Delta l = 0$ , то влияние давления на равновесие определяется только зависимостью  $K_p$  от давления, причем установить ее 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  $\Delta l = 0$ , изменение давления смещает равновесие. Но это кажущееся противоречие принципу Ле-Шателье так как влияние давления определяется знаком изменения объема. При низких давлениях знаки  $\Delta V$  и  $\Delta l$  совпадают, а при высоких давлениях  $\Delta V \neq 0$ , хотя  $\Delta l = 0$  (с этой возможностью приходится считаться и в тех случаях, когда абсолютная величина  $\Delta l$  невелика). Например, если для реакции  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$  при  $T = 900$

$$(K_p)_{P=1} = \frac{Y_{\text{CO}} Y_{\text{H}_2\text{O}}}{Y_{\text{CO}_2} Y_{\text{H}_2}} = \frac{1 \cdot 1}{1 \cdot 1} = 1$$

то

$$(K_p)_{P=500} = \frac{1,26 \cdot 0,76}{1,15 \cdot 1,12} = 0,74$$

т. е. равновесие реакции смещается в сторону образования  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$  [смещение 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  $\Delta l < 0$  и  $K_p \neq 1$ . 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  $f_{\text{CO}}$  и  $f_{\text{H}_2}$  (рис. 182). Таким образом, увеличение выхода  $\text{CH}_3\text{OH}$  с ростом давления здесь обусловлено обоими факторами.

Аналогичное явление происходит при синтезе аммиака, когда повышение выходов при высоких давлениях с уменьшением количества реагирующих веществ обусловлено большим уменьшением  $f_{\text{NH}_3}$  по сравнению с уменьшением  $f_{\text{N}_2}$  и  $f_{\text{H}_2}$ . Этим обусловлено увеличение  $K_p$  с  $P$ ; отношение  $P_1/P$  для  $\text{NH}_3$  увеличивается в большей степени, чем для  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2$ , т. е. содержание  $\text{NH}_3$  в равновесной смеси возрастает быстрее, чем это вытекает из (XIV, 7); получаемый по этому уравнению преуменьшенный выход  $\text{NH}_3$  объясняется.

по-видимому, 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  $\gamma_i$  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 с  $\Delta n \neq 0$ , 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 переход к истинному значению будет отвечать изменению давления с 1 до 2 атм.

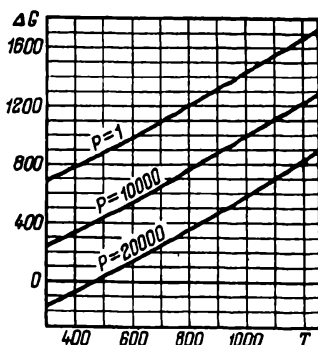


Рис. 184. Зависимость изменения изобарного потенциала реакции  $C$  (графит) =  $C$  (алмаз) от температуры и давления. (См. пример 14.)

**Пример 14.** Определить возможность получения алмаза из графита, если

$$V_C^{\text{граф}} = 5,30322 + 31,453 \cdot 10^{-6}T + 2,00190 \cdot 10^{-8}T^2 - 10,15 \cdot 10^{-6}P$$

$$V_C^{\text{алм}} = 3,41812 - 6,2146 \cdot 10^{-6}T + 2,32517 \cdot 10^{-8}T^2 + 14,958 \cdot 10^{-12}T^3 - 0,55 \cdot 10^{-6}P$$

Принять, что для реакции  $C_{(\text{граф})} = C_{(\text{алм})}$

$$\Delta G^\circ = 541,77 + 1,17622T \lg T - 2,21 \cdot 10^{-3}T^2 + (6700/T) - 2,43723T$$

Расчет произвести для  $T = 298 \div 1400$  К и  $P = 1 \div 20\,000$  атм.

**Решение.** Из последнего уравнения следует, что рост  $T$  не благоприятствует получению алмаза ( $\Delta S < 0$ ). Осуществление этого процесса возможно лишь при высоком давлении, так как, с одной стороны,  $(\partial \Delta G / \partial P)_T = \Delta V$ , а с другой, здесь  $\Delta V < 0$ . В то же время, ввиду того что абсолютное значение  $\Delta V$  крайне мало, для перемены знака  $\Delta G$  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

$$(\partial \Delta G / \partial P)_T = \Delta V / 41,293 =$$

$$= -0,045660 - 0,91236 \cdot 10^{-6}T + 0,007830 \cdot 10^{-8}T^2 + 0,3623 \cdot 10^{-12}T^3 + 0,38 \cdot 10^{-6}P$$

Интегрируя, получаем

$$\Delta G_{P,T} = \Delta G_{P=1,T} - (0,045660 + 0,91236 \cdot 10^{-6}T - 0,007830 \cdot 10^{-8}T^2 - 0,3623 \cdot 10^{-12}T^3)(P - 1) + 0,19 \cdot 10^{-6}(P^2 - 1)$$

или, в сочетании с уравнением  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$

$$\Delta G = 541,82 + 6700/T + 1,17622T \lg T - 2,43723T - 2,21 \cdot 10^{-3}T^2 - \\ - (0,045550 + 0,91236 \cdot 10^{-6} \cdot T - 0,7830 \cdot 10^{-10}T^2 - \\ - 0,3623 \cdot 10^{-12}T^3) P + 0,19 \cdot 10^{-6} P^2$$

С помощью этого уравнения вычисляем значения  $\Delta G = \varphi(P, T)$ . Результаты расчета нанесены на рис. 184. Учитывая ошибки  $\Delta G^\circ$  и значительность погрешности экстраполяции уравнения  $\Delta G = \varphi(T, P)$  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 требует увеличения давления до 25 000—30 000 атм. Промышленный синтез алмаза при высоких давлениях в настоящее время успешно осуществляется.

### 3. Присутствие инертного газа

Рассмотрим влияние инертного газа при  $P = \text{const}$ . Эффект разбавления подобен эффекту уменьшения общего давления, что видно из уравнения (XIV, 13). 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 в этой смеси инертных газов (Ar, CH<sub>4</sub> и др.) влечет за собой снижение выхода аммиака, поэтому в промышленных установках 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 степень протекания реакции.

**Пример 15.** Как изменится выход NH<sub>3</sub> в реакции  $\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 = NH_3$ , если при  $t = 475$  и  $P = 300$   $K_a = 0,00504$  и  $K_f = 0,76$ ; исходная смесь содержит 18% N<sub>2</sub>, 72% H<sub>2</sub> и 10% инертных газов; при работе со стехиометрической смесью получается 31% NH<sub>3</sub>.

*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  $[0,20 : (1 - 0,20)] \cdot 100 = 25\%$  NH<sub>3</sub>. Следовательно, выход аммиака снижается почти на 20%.

### 4. Соотношение между реагентами

Для получения максимального выхода продуктов реакции нужна стехиометрическая смесь исходных веществ\*. Для до-

\* Это легко показать, исследовав на максимум уравнение (XIV, 13) относительно выхода продукта реакции. См., например, [A10].

стижения максимальной степени протекания (превращения) необходим избыток исходных веществ. Поэтому если расход одного из них по технологическим или экономическим соображениям ограничен, то возрастание исходной концентрации других реагентов увеличивает число молей образующихся продуктов и тем самым степень протекания реакции. При этом следует учитывать легкость удаления из полученной смеси непрореагировавшего избытка реагентов.

Увеличения степени превращения можно так же добиться, если выводить из реакционной зоны продукты реакции, связывая их в малодиссоциируемые, труднорастворимые или нелетучие вещества. Подобный способ достаточно рационален, ввиду того что отпадает необходимость в большом избытке реагента. Так, если при конверсии CO можно, не изменяя парциального давления поступающих в конвертор паров воды, тем или иным способом уменьшить концентрацию CO<sub>2</sub>, то P<sub>CO</sub> также уменьшится и смесь обогатится водородом.

Наличие продуктов реакции в исходной смеси приводит к уменьшению степени превращения веществ.

**Пример 16.** Какое количество CO<sub>2</sub> надо прибавить к водяному газу, чтобы воспрепятствовать выделению углерода, не изменяя температурного режима водородного генератора (см. пример 8, с. 471).

**Решение.** Обозначая через  $x$  число молей CO<sub>2</sub>, прибавляемых к 1 моль водяного газа, в соответствии с (XIV, 7) и рис. 160 (с. 393) получим для  $t = 600$

$$\frac{0,048 + x}{0,378^2} \left( \frac{1}{1 + x} \right)^{t-2} \geq 10,28$$

откуда  $x \geq 0,778$ . Хотя с ростом температуры константа равновесия реакции  $2CO = C + CO_2$  уменьшается и вследствие этого уменьшается дополнительный расход CO<sub>2</sub> (при  $t = 650$   $x \geq 0,414$ ; наоборот, при  $t = 500$   $x \geq 2,00$ ), требуемый избыток CO<sub>2</sub> очень велик. Поэтому целесообразнее повышать температуру, тем более что это благоприятствует трем из четырех основных реакций, протекающих при получении водорода железопаровым способом: взаимодействие CO с FeO, H<sub>2</sub> с FeO и H<sub>2</sub> с Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (см. рис. 160).

Вместо избытка CO<sub>2</sub> можно было бы вводить избыток H<sub>2</sub>O(г) или же применять для восстановления частично сгоревший водяной газ, так как этим путем также удастся уменьшить отношение [CO] : [CO<sub>2</sub>].

## 5. Изменение величины поверхности

Изменение степени дисперсности и компактности фаз, как показал В. А. Кяреев (1951 г.), 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 энергии Гиббса  $dG_{\text{пов}} = \sum d(\sigma_i w_i)$ , и равновесие будет отвечать условию  $dG + dG_{\text{пов}} = 0$  (где  $dG$  — изменение энергии Гиббса без учета рассматриваемого фактора).

Так как поверхностное натяжение можно считать в ходе реакции постоянным (возможность его изменения при изменении размеров частиц исключаем), изменение энергии Гиббса, вызванное изменением величины всех поверхностей раздела, будет равно

$$\Delta G_{\text{пов}} = \sum \sigma_i \Delta w_i = \Delta H_{\text{пов}} - T \Delta S_{\text{пов}} = RT \ln (K_a/K'_a) \quad (\text{XIV, 14})$$

где  $\Delta H_{\text{пов}}$  и  $\Delta S_{\text{пов}}$  — изменения энтальпии и энтропии единицы поверхности, отнесенные к одному молю данной фазы (они могут быть найдены посредством калориметрических определений);  $K'_a$  — значение константы равновесия с учетом влияния поверхностной энергии.

Например, для реакции  $\text{MeCO}_3 = \text{MeO} + \text{CO}_2$ , протекающей в высокодисперсной системе

$$\Delta G_{\text{пов}} = RT \ln (P_{\text{CO}_2}/P'_{\text{CO}_2})$$

причем если измельчению подвергнуть карбонат, то давление диссоциации увеличится (так как  $d\psi_{\text{MeCO}_3} < 0$  и  $dG_{\text{пов}} > 0$ ); если же в дисперсном состоянии будет находиться  $\text{MeO}$ , то  $P'_{\text{CO}_2}$  будет меньше  $P_{\text{CO}_2}$ .



Рис. 185. Связь между выходом и константой равновесия для различных типов реакций.

О величине подобных эффектов можно судить по следующим данным. При переходе из кристаллического состояния в стеклообразное энергия Гиббса возрастает: для  $\text{SiO}_2$  — на 2700, для  $\text{V}_2\text{O}_5$  — на 2600 кал/моль. Переход графита в аморфный углерод с плотностью 1,86 г/см<sup>3</sup> сопровождается поглощением 3640 кал/г-атом. Эти значения в соответствии с (XIV, 14) отвечают увеличению константы равновесия в десятки раз.

Величины  $\Delta G_{\text{пов}}$  могут достиг значений, превышающих изменение энергии Гиббса при переходе из одной кристаллической модификации в другую.

В точных расчетах необходимо учитывать и различие между  $G$  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 раз-

личные формы минералов отличаются по свойствам: так, мел имеет менее компактную структуру, чем мрамор, последний, в свою очередь, в зависимости от плотности обладает различными свойствами (например, если бы 1 моль мрамора, плотность которого равна 2,714 г/см<sup>3</sup>, перешел в мрамор с плотностью 2,884 г/см<sup>3</sup>, то выделилось бы 141 кал теплоты); переход аморфного углерода с плотностью 2,07 г/см<sup>3</sup> в аморфный углерод с плотностью 1,86 г/см<sup>3</sup> сопровождается поглощением 1170 кал.

Наконец, необходимо принимать во внимание и условия возникновения кристаллов (данного размера); чем больше искажается решетка в процессе формирования кристаллов, тем выше давление диссоциации.

## 6. Тип реакции

При одинаковых значениях  $\Delta G_T^\circ$  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  $\Delta n$ , тем больше будет количество полученного вещества.

На рис. 185 показана связь между выходом и  $K_p$  для следующих типов газовых реакций при стехиометрическом соотношении реагентов и  $P = 1$

$$1. 2B = R \dots \dots \dots K_p = \frac{x(2-x)}{P(2-2x)^2}$$

$$2. B + C = R \dots \dots \dots K_p = \frac{x(2-x)}{P(1-x)^2}$$

$$3. \frac{1}{2}B + \frac{1}{2}C = R \dots \dots \dots K_p = \frac{x}{0,5 - 0,5x}$$

$$4. B + 2C = R \dots \dots \dots K_p = \frac{x(3-2x)^2}{P^2(1-x)(2-2x)^2}$$

$$5. B + C = R + S \dots \dots \dots K_p = \frac{x^2}{(1-x^2)}$$

$$6. B + \frac{1}{2}C = R \dots \dots \dots K_p = \frac{x\sqrt{P(1,5-1,5x)}}{(1-x)\sqrt{0,5-0,5x}}$$

$$7. \frac{1}{2}B + \frac{3}{2}C = R \dots \dots \dots K_p = \frac{x(2-x)}{P(1,5-1,5x)^{1,5}\sqrt{0,5-0,5x}}$$

Из рис. 185 видно, что нельзя судить о равновесном выходе только по величине  $\Delta C^\circ$  или  $K_p$ . Здесь следует напомнить, что изменение давления по-разному влияет на выход, а при одинаковом знаке  $\Delta n$  (+ или -) в различной степени смещает равновесие.

## § 4. РАВНОВЕСИЕ В СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

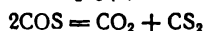
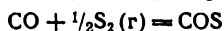
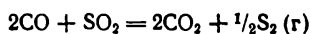
При расчете равновесных концентраций всегда следует принимать во внимание возможность побочных реакций, которые могут вызвать смещение равновесия. При этом могут возникать дополнительные осложнения. Так, если в синтезе NH<sub>3</sub> или SO<sub>3</sub> температура влияет только на одну реакцию, то в синтезе CH<sub>3</sub>OH она влияет и на побочные реакции, интенсивность которых меняется с изменением температуры.

Решать вопрос о техническом осуществлении данного процесса можно только, учитывая побочные реакции (см. также с. 460 и 494 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. В противном случае не было бы равновесия. 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 числа разнородных атомов, из которых образованы реагенты. Поэтому число уравнений, подлежащих решению, уменьшается.

Расчет можно упростить, сделав ряд допущений. Например, можно пренебречь всеми реакциями, для которых  $K_a$  или очень велики, или очень малы; в первом случае исключаемые реакции идут практически до конца, а во втором — они почти не идут. Так, при восстановлении двуокиси серы воздушно-генераторным газом возможны следующие процессы:



Однако в интервале 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, значение константы равновесия не может отвечать равновесному выходу конечных продуктов, так как она является соответствующим произведением 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  $(K_a)_2$ , 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, большое значение константы равновесия суммарной реакции не всегда отвечает значительному выходу интересую-



шего нас продукта. Поэтому уравнение констант равновесия суммарной реакции только тогда полезно для расчета состава равновесной смеси, когда промежуточных продуктов 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 скорость, так как с помощью избирательных катализаторов часто удается добиться такого соотношения между скоростями возможных реакций, которое обеспечивает желательный эффект. В этом случае рассчитывают не 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  $\frac{1}{2}N_2 + CO_2 = CO + NO$ . 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 3%. Объяснить расхождение результатов и подтвердить расчетом экспериментальные данные.

**Решение.** Независимо от результатов проверки нельзя пренебрегать побочными реакциями: при столь высоких температурах наряду с процессом фиксации азота двуокисью углерода 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  $n_{CO} = x$ ,  $n_{NO} = y$ ,  $n_{O_2} = z$ , получим равновесное содержание прочих компонентов:  $n_{CO_2} = 1 - x$  и  $n_{N_2} = 0,5 - 0,5y$ , а общее число молей  $\sum n_i = 1,5 + 0,5y + z$ . Тогда при  $P = 1$  в соответствии с (XIV.7)

$$(K_P)_1 = \frac{P_{NO} P_{CO}}{P_{N_2}^{1/2} P_{CO_2}} = \frac{xy}{(0,5 - 0,5y)^{1/2} (1 - x)} \left( \frac{1}{1,5 + 0,5y + z} \right)^{1/2} \quad (a)$$

$$(K_P)_2 = \frac{P_{CO} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{CO_2}} = \frac{xz^{1/2}}{1 - x} \left( \frac{1}{1,5 + 0,5y + z} \right)^{1/2} \quad (b)$$

$$(K_P)_3 = \frac{P_{N_2}^{1/2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{NO}} = \frac{(0,5 - 0,5y)^{1/2} z^{1/2}}{y} \quad (в)$$

Из трех реакций независимы только две (5 видов молекул образовано из трех атомов); поэтому, например,  $(K_P)_1 = (K_P)_2 / (K_P)_3$ . Значит, необходимо еще одно уравнение; найдем его, составив материальный баланс по кислороду:

$$1 \text{ (в 1 моль } CO_2) = 0,5x \text{ (в } x \text{ моль } CO) + 0,5y \text{ (в } y \text{ моль } NO) + z \text{ (в } z \text{ моль } O_2) + (1 - x) \text{ [в } (1 - x) \text{ моль } CO_2]$$

откуда  $z = 0,5x - 0,5y$ .

Исключая из (б) и (в) величину  $z$ , получаем

$$(K_P)_2 = \frac{x(0,5x - 0,5y)^{1/2}}{(1,5 + 0,5x)^{1/2}(1 - x)} \quad (б')$$

$$(K_P)_3 = \frac{(0,5 - 0,5y)^{1/2}(0,5x - 0,5y)^{1/2}}{y} \quad (в')$$

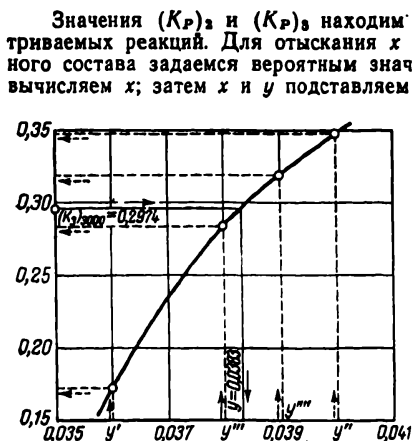


Рис. 186. Вычисление состава равновесной смеси методом последовательных приближений ( $y'$ ,  $y''$  и т. д. — предполагаемое число молей NO в момент равновесия).  
(См. пример 17.)

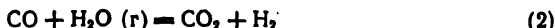
Значения  $(K_P)_2$  и  $(K_P)_3$  находим по уравнениям  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  для рассматриваемых реакций. Для отыскания  $x$  и  $y$  и, тем самым, нахождения равновесного состава задаемся вероятным значением  $y$  (или  $x$ ). Подставляя его в (б'), вычисляем  $x$ ; затем  $x$  и  $y$  подставляем в (в'); получается величина, которая будет в той или иной степени отличаться от  $(K_P)_3$ , найденной по уравнению  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$ . 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 значению  $(K_P)_3$  при данной температуре (рис. 186). Этот метод особенно удобен, когда необходимо определить равновесный состав для ряда температур. Можно было бы нанести значения  $x$ , найденные из (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  $T = 3000 \div 3500$  выход NO равен  $1,38 \div 3,05\%$ . Расчет без учета диссоциации дает соответственно 7,6 и 18,0%.

**Пример 18.** Рассчитать конверсию метана с водяным паром, если 1)  $[\text{CH}_4]$ :

:  $[\text{H}_2\text{O}] = 1 : 2$  и 2)  $[\text{CH}_4] : [\text{H}_2\text{O}] = 1 : 4$ .  
 $1200^\circ\text{C}$  ( $P = 1$ ).

**Решение.** При конверсии  $\text{CH}_4$  с  $\text{H}_2\text{O}$  в реакционной смеси будут присутствовать  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , так как одновременно протекают реакции



Из этих реакций независимыми будут только две, в качестве которых выбираем (1) и (2). (Реакции  $2\text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2 = \text{CO} + 1/2\text{O}_2$  можно не рассматривать, так как для них константы равновесия становятся значительными лишь при очень высоких температурах.)

Обозначая через  $n_{\text{CH}_4}$ ,  $n_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $n_{\text{CO}}$  и т. д. число молей реагентов до начала реакции, через  $x$  — число молей  $\text{CH}_4$ , прореагировавших по (1), и через  $y$  — число молей  $\text{CO}$ , прореагировавших по (2), получим

$$(K_P)_1 = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(n_{\text{CO}} + x - y)(n_{\text{H}_2} + 3x + y)^3}{(n_{\text{CH}_4} - x)(n_{\text{H}_2\text{O}} - x - y)} \left( \frac{1}{\sum n_i + 2x - y} \right)^2 \quad (а)$$

и

$$(K_P)_2 = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(n_{\text{CO}_2} + y)(n_{\text{H}_2} + 3x + y)}{(n_{\text{CO}} + x - y)(n_{\text{H}_2\text{O}} - x - y)} \quad (б)$$

Результаты расчета (конверсии чистого метана), произведенного по (а) и (б), приведены на рис. 187 (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.

2. Избыток водяного пара благоприятствует конверсии и в то же время вызывает увеличение содержания двуокси углерода.

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 (1). Наоборот, при высоких температурах ( $t > 1000$ ) и при небольшом избытке пара реакция протекает в основном по (1).

4. Полная конверсия может быть осуществлена лишь при очень большом избытке пара, так как, хотя при высоких температурах метан и разлагается почти

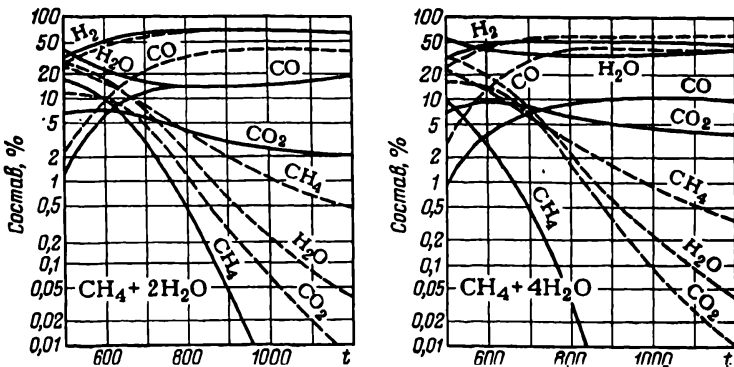


Рис. 187. Влияние температуры на равновесный состав газовой смеси при конверсии метана водяным паром.

Пунктирные линии — конверсия в присутствии углерода. (См. пример 18.)

нацело, 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  $\text{CH}_4$  до  $\text{CO}$ , а затем — при более низкой температуре ( $\sim 500^\circ\text{C}$ ) —  $\text{CO}$  до  $\text{CO}_2$ .

Предположим, что образующуюся на первой стадии  $\text{CO}$  можно проконвертировать во второй на 90%. Тогда содержание метана, не прореагировавшего на первой стадии и оставшегося после конденсации водяного пара, удаления  $\text{CO}_2$  и остатков  $\text{CO}$ , определится выражением

$$\left[ n'_{\text{CH}_4} / (n''_{\text{CH}_4} + n'_{\text{H}_2} + 0,9n'_{\text{CO}}) \right] \cdot 100\%$$

\* При построении этих и последующих рисунков был использован материал исследований 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), результаты принципиально не изменились.

Результаты подсчетов по этому уравнению приведены на рис. 188 (сплошные линии); они показывают, что высокотемпературную конверсию в производственных условиях надо вести при 800—1000 °С.

До сих пор предполагалось, что процесс конверсии протекает гомогенно. Посмотрим, может ли он протекать гетерогенно (с выделением углерода), т. е. по следующим реакциям:

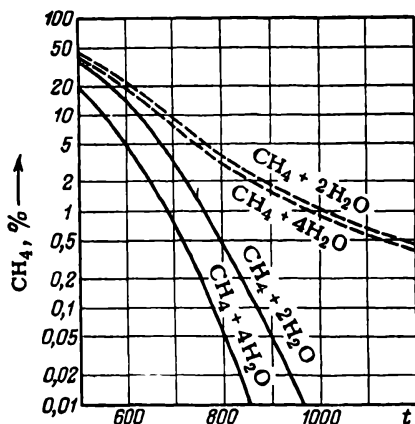
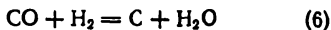
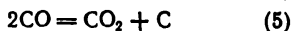


Рис. 188. Влияние температуры и избытка водяного пара на количество непрореагировавшего метана, остающегося в равновесной смеси после конденсации водяного пара и удаления  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Пунктирные линии — конверсия в присутствии углерода. (См. пример 18.)

может быть различной в зависимости от  $T$ ,  $P_{\text{H}_2}$  и  $P_{\text{CH}_4}$ . Подставляя в (в) значения  $\Delta G_4^\circ$  и соответствующие значения  $P_{\text{CH}_4}$  и  $P_{\text{H}_2}$ , вычисляем  $\Delta G_4$ . Расчет можно произвести следующим образом. При заданной степени разложения  $\text{CH}_4$  определяем  $P_{\text{CH}_4}$  и  $P_{\text{H}_2}$ . Если обозначить количество  $\text{CO}_2$ , 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

$$z = -[(K_P)_2 n_{\text{H}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}}] + \frac{\sqrt{[(K_P)_2 n_{\text{H}_2} + n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}}]^2 - 4\{[(K_P)_2 - 1] n_{\text{CO}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}\}^2}}{2[(K_P)_2 - 1]}$$

Подставляя в последнее уравнение значения  $(K_P)_2$  и молярные доли  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  (соответствующие заданной степени разложения  $\text{CH}_4$ ), найдем количество образовавшейся  $\text{CO}_2$ , а следовательно, и  $\text{H}_2$  [по реакции (2)]. После этого определяем значения  $P_{\text{H}_2}$  и  $P_{\text{CH}_4}$  (общее давление принимается по-прежнему равным 1 атм).

Результаты расчета приведены на рис. 189. Они показывают, что с уменьшением содержания пара и с понижением температуры уменьшается вероятность

Если возможна одна из этих реакций, то должны протекать и остальные, так как уравнениями (4), (5) и (6) вводится только один новый компонент — углерод. Поэтому для определения состава равновесной смеси в новых условиях необходимы все три уравнения. В качестве нового уравнения в дополнение к (1) : (2) выбираем (4). Для этой реакции уравнение (XIII, 3) примет вид:

$$\Delta G_4 = 4,576T \lg \frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4}} - 4,576T \lg (K_P)_4 \quad (в)$$

Вопрос о возможности крекинга метана и, следовательно, о протекании реакций (5) и (6) сводится к вопросу о знаке  $\Delta G_4$ . Эта величина при  $P = \text{const}$

\* Точные значения  $\Delta G_4^\circ$  можно заимствовать из условия примера 4, гл. XIII (с. 394).

выделения углерода. Выделение углерода становится невозможным еще до установления равновесия реакций (5) и (6). Действительно, из рис. 189 видно, что, например, при 600 °С углерод не может выделяться после того, как метан реагирует на 55%, равновесная же степень превращения  $\text{CH}_4$  при этой температуре (см. рис. 187) составляет  $(33,3 - 10) \cdot 100 : 33,3 = 70\%$ ; при 800 °С имеем соответственно 90% и  $(33,3 - 0,4) \cdot 100 : 33,3 = 99\%$  и т. д. Поэтому при всех температурах и избытке пара  $\Delta G > 0$ , 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 (в) отрицателен и может быть по абсолютной величине больше второго, вследствие чего  $\Delta G < 0$ .

Практическая полнота реакции зависит от скорости протекающих процессов. Опыты показали, что разложение  $\text{CH}_4$  сильно замедляется по мере образования  $\text{H}_2$  и достигнуть равновесия в отсутствие катализатора практически невозможно. Устанавливающееся в опытах ложное равновесие значительно отличается от истинного.

Хотя повышение температуры увеличивает вероятность и скорость реакции выделения углерода, оно одновременно ускоряет реакцию взаимодействия  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , вследствие чего понижается концентрация  $\text{CH}_4$ , и уменьшается вероятность, а вместе с тем и скорость выделения углерода.

На рис. 190 ориентировочно указана область выделения углерода (при нагревании  $\text{CH}_4$  с  $\text{H}_2\text{O}$  в отношении 1:2). Эта область с уменьшением количества водяного пара должна значительно расширяться.

Наконец, помимо влияния температуры и концентрации 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. 187 и 188 (пунктирные кривые), показывают, что наличие углерода значительно уменьшает степень конверсии. Так, при  $t = 800$  и при  $[\text{CH}_4] : [\text{H}_2\text{O}] = 1 : 2$  равновесное содержание  $\text{CH}_4$  в присутствии С и без него соответственно составляет 3,5 и 0,4%,

при 900 °С — 2,0 и 0,04%. Из этих цифр видно также, что хотя повышение температуры и в данном случае увеличивает степень 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  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и увеличение содер-

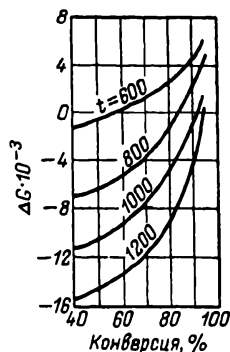


Рис. 189. Изменение вероятности выделения углерода при конверсии метана водяным паром. (См. пример 18.)

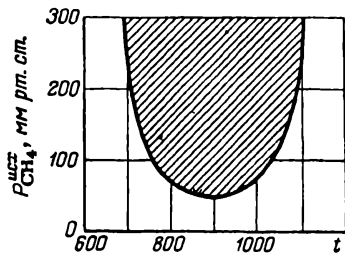


Рис. 190. Влияние температуры и содержания метана в исходной смеси на выделение углерода. Зона выделения углерода заштрихована. (См. пример 18.)

жания  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$ . В присутствии кокса также рекомендуется вести конверсию в две стадии. Проведя расчеты, подобные указанному на с. 489, и построив аналогичный график (см. рис. 188, пунктирные линии), найдем, что даже при высокой температуре ( $1000^\circ\text{C}$  и выше) в равновесной смеси содержится до 1%  $\text{CH}_4$ . Снижение содержания  $\text{CH}_4$  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), 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 энергетическом отношении высокотемпературный вариант конверсии ( $t = 900$ ) выгоднее низкотемпературного ( $t = 700$ ). Так, расчет применительно к природному газу (90%  $\text{CH}_4$ , 5%  $\text{CO}_2$  и 5%  $\text{H}_2$ ) показывает, что расход теплоты при низкотемпературной конверсии на 30% больше расхода теплоты при высокотемпературной.

## § 5. ИСТОЧНИКИ ОШИБОК ПРИ РАСЧЕТЕ РАВНОВЕСИЯ

### 1. 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, 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 весьма малая 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.

Неточность значений  $\Delta H$  служит, как правило, источником гораздо больших ошибок, чем погрешность значений  $S$ , даже если энтропии оценены расчетным путем.

К большим ошибкам приводят неточные значения  $\Delta H_{\text{сгор}}$ , особенно в реакциях изомеризации (см. гл. III, разд. 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, что достаточно принять  $\Delta H_{\text{сгор}}$  этилена только на 1% больше самого достоверного значения этой величины, чтобы  $(K_a)_{600}$  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  $(K_a)_{300}$  в 300 раз.

Источником ошибок является также неточность в величинах  $\Delta C_p$ . При низкотемпературных процессах неточность в  $C_p$  и  $\Delta C_p$  не приводит к большим погрешностям в  $\Delta G^\circ$ , но при высоких температурах (например, при расчете металлургических процессов, и особенно процессов горения) могут получиться мало-надежные результаты

Надежность результатов косвенного расчета  $K_a$  или  $\Delta G^\circ$  (см. с. 408) 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 э. д. с., так как незначительная ошибка может привести к погрешности в  $\Delta H^\circ$  превышающей возможную ошибку большинства калориметрических данных [см. уравнение (XII, 2)].

## 2. Ошибки, связанные с обработкой экспериментальных данных

Ошибки могут возникнуть в результате применения уравнения, которое в условиях опыта не точно, например (XIV, 8) для реальных растворов или (XIV, 7) для газовых реакций при высоких давлениях. Ошибочность расчета газового равновесия при высоком давлении по (XIV, 7) может отразиться, например, и на графике  $\lg K_p = \varphi(T^{-1})$ , на котором даже в сравнительно небольшом температурном интервале вопреки постоянству  $\Delta H^\circ$  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  $\Delta H^\circ$  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. 160 осуществляется путем экстраполяции, то надежны лишь величины  $K_a$ , расположенные в непосредственной близости от экспериментальных значений. Это объясняется и возможным искривлением линий  $\lg K = \varphi(T^{-1})$  вследствие изменения  $\Delta H^\circ$  с  $T$ , и тем, что может наблюдаться излом прямой, так как в некотором сравнительно узком температурном интервале одна реакция может смениться другой, в соответствии с чем изменится и  $\Delta H^\circ$ . 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  $\Delta H^\circ$  от  $T$  дает точное выражение  $K_a = \varphi(T)$ , 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  $\Delta H^\circ$ .

Уменьшение интервала температур позволяет пренебречь зависимостью  $\Delta H^\circ$  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  $20^\circ$ . Максимально допустимый интервал в каждом отдельном случае зависит от того, как сильно изменяется  $\Delta H^\circ$  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» действие, 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  $\Sigma$ -функции, изложенным на с. 397 [уравнение (XIII, 22)].

Что касается константы  $\Delta H^\circ$ , то, если возможно, ее следует вычислять по равновесным данным. Из-за отсутствия необходимых величин нередко приходится считать, что  $\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{298} = \Delta H^\circ_0$  ( $\Delta C_p = 0$ ), т. е. пользоваться (XIII, 11, 12, 15), однако для растворов, где  $\Delta H^\circ$  связана с парциальной мольной теплотой растворения и разбавления (большая часть неизвестной),  $\Delta C_p$  может значительно отличаться от нуля. К большим ошибкам может привести также использование различных уравнений  $-C_p = \varphi(T)$  в уравнениях  $\Delta H^\circ = \varphi(T)$  и  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  при совместном их применении.

Хотя неодинаковая точность различных величин, входящих в расчетные уравнения, является неустранимой, можно считать, что уравнение  $\Delta G^\circ = \varphi(T)$  будет достаточно надежным в следующих случаях: 1) если оно получено на основании достоверных экспериментальных значений  $K_a$  и  $\Delta H$ ; 2) константа  $\Delta H^\circ$  имеет большие значения; 3)  $\Delta G^\circ$  имеет тот же знак, что и константа интегрирования  $I$ , и 4)  $\Delta G_p$  при реакции минимально.

Для оценки ошибки  $\Delta G^\circ$ , обусловленной неточностью константы равновесия, можно воспользоваться рис. 191. Из него видно, что даже при небольшой точности  $K_a$  ошибка  $\Delta G^\circ$  во многих случаях лежит в пределах погрешности тепловых эффектов (примерно равной  $\pm 0,5 - 1$  ккал). Так, ошибка  $K_a$  даже в 100% дает при  $T = 400$  ошибку  $\Delta G^\circ$  всего в 560 кал.

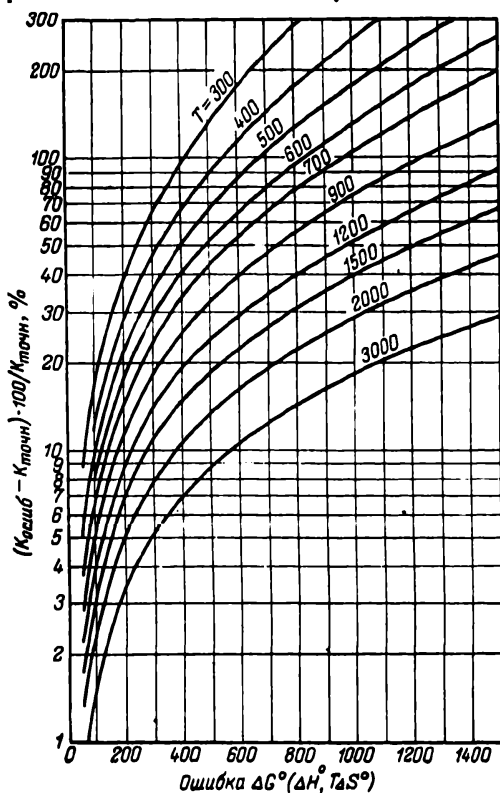


Рис. 191. Связь между погрешностью в величинах константы равновесия и  $\Delta G^\circ$  ( $\Delta H^\circ$ ,  $T \cdot \Delta S^\circ$ ).

ловых эффектов (примерно равной  $\pm 0,5 - 1$  ккал). Так, ошибка  $K_a$  даже в 100% дает при  $T = 400$  ошибку  $\Delta G^\circ$  всего в 560 кал.

## § 6. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ПРАКТИЧЕСКАЯ СТЕПЕНИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ

Весь изложенный материал относился к равновесным системам. Поэтому везде речь шла о максимально возможной степени превращения. Однако в практических условиях реакции редко доходят до равновесия и степень их протекания зависит от многих



факторов, 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 расчетными значениями констант равновесия для объяснения значений выходов в сложных процессах, не считаясь с тем, что больший или меньший выход тех или иных продуктов может быть обусловлен не только значениями  $K_a$ , 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.

Поскольку практическая степень протекания реакции зависит от длительности процесса, все факторы, увеличивающие скорость реакции, вместе с этим увеличивают и степень превращения за любой промежуток времени, недостаточный для установления равновесия. Общими факторами, влияющими и на кинетику, и на статику процессов, являются температура, давление и концентрация реагентов. Так, если при повышении температуры величина  $K_a$  уменьшается, а скорость реакции возрастает, то без расчета скорости нельзя предсказать суммарное действие изменения температуры на практическую степень протекания 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 его активности). Кстати говоря, взаимодействию катализатора с реагентами должно отвечать менее отрицательное значение  $\Delta G$ , чем в катализируемом процессе.

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.

## ОСНОВЫ КВАНТОВОСТАТИСТИЧЕСКОГО РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ И ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ ПО СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ ДАННЫМ

### § 1. ВВЕДЕНИЕ

Статистическая термодинамика, возникшая на основе кинетической теории вещества, позволяя непосредственно из свойств молекул, полученных 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 результаты подчас более точны, чем полученные другими методами, в частности расчетом по третьему закону термодинамики.

Уравнения статистической термодинамики применимы к идеальным газам, т. е. к условиям, когда  $P \rightarrow 0$ ; чтобы отметить это, все величины будем отмечать индексом  $^{\circ}$ . При использовании этих уравнений для высоких давлений необходимы соответствующие пересчеты [например, для теплоемкости — по уравнению (VI, 56), для энтальпии — по (VI, 57), для энтропии — по (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), (IV, 20), (II, 10) и (VI, 7) имеем:

$$C_V = (\partial U / \partial T)_V$$

$$S = \int (\partial U / \partial T)_V d \ln T$$

$$H = U + RT$$

Но для определения термодинамических свойств вещества помимо энергетических уровней молекул, известных из спектроско-

нии, необходимо знать распределение молекул по этим уровням; это дает квантовая механика.

Если два энергетических уровня (терма) характеризуются энергиями  $\epsilon$  и  $\epsilon'$ , то число молекул идеального газа  $n$  и  $n'$ , обладающих этими энергиями, определяется законом распределения Максвелла — Больцмана

$$n' = n e^{-(\epsilon' - \epsilon)/kT} \quad (\text{XV, 1})$$

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  $n_i = n_0 \exp(-\epsilon_i/kT)$ , где  $\epsilon_i$  — избыток энергии по сравнению с нулевой.

Из (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.

Энергия возбуждения разных степеней свободы различна: если для возбуждения поступательных степеней свободы требуется затрата энергии порядка  $10^{-21}$  кал/моль, то для вращательных необходимо  $10^1$ — $10^2$  кал/моль, для колебательных —  $10^3$ ÷ $10^5$  кал/моль, а для электронных —  $10^8$  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 внутримолекулярной энергии  $\epsilon_i$ , т. е. ее можно рассматривать как мультиплетность («вырождение») данного энергетического уровня, проявляющуюся вследствие каких-либо возмущающих факторов (например, действия соседних молекул). Таким образом, статистический вес является числом возможных квантовых состояний, имеющих одинаковую или почти одинаковую энергию; его можно рассматривать как вероятность  $w$  состояния с энергией  $\epsilon_i$ .

Пренебрегая незначительной разностью энергий подуровней, т. е. считая для них члены  $\exp(-\epsilon_i/kT)$  практически совпадающими,

найдем, что число молекул, находящихся в данном энергетическом состоянии, равно  $g_i \exp(-\epsilon_i/kT)$ . Так как число молекул на всех уровнях должно равняться общему числу их, для одного моля получим

$$N_A = \sum n_i g_i = g_0 n_0 + g_1 n_0 \exp(-\epsilon_1/kT) + g_2 n_0 \exp(-\epsilon_2/kT) + g_3 n_0 \exp(-\epsilon_3/kT) + \dots \quad (\text{XV, 2})$$

где  $N_A$  — число Авогадро

Величина

$$Q = \sum g_i \exp(-\epsilon_i/kT) \quad (\text{XV, 3})$$

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  $Q$  надо знать уровни энергии и статистические веса, которые определяются результатами спектроскопических исследований и структурой молекул. Поэтому прежде всего следует произвести спектроскопические наблюдения, затем принять квантовомеханическую 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 спектра комбинационного рассеяния, так и ИК-спектра), детальное и однозначное толкование всех линий спектра, распределение их в серии; подыскание формул для расчета частот колебаний и, наконец, что является труднейшей задачей, разрешимой 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. 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 квантовомеханическая модель молекулы, в соответствии с которой произведена расшифровка спектра и указаны энергетические уровни.

Для большинства молекул, начиная от  $T \approx 50$  и вплоть до  $\approx 5000$  К, можно принять, что

$$Q = Q_{\text{пост}} Q_{\text{вн}} = Q_{\text{пост}} Q_{\text{вр-хол}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{яд}} \quad (\text{XV, 4})$$

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 моменты инерции молекул) будем считать это влияние незначительным, что обычно приводит к небольшой погрешности. Следовательно, примем, что

$$Q = Q_{\text{пост}} Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{эл}} Q_{\text{яд}} \quad (\text{XV, 5})$$

Вид уравнений (XV, 4) и (XV, 5) определяется экспоненциальным характером функции  $Q$  [см. уравнение (XV, 3)]: перемножению сумм состояния отвечает сложение энергий. Таким образом, в соответствии с (XV, 5) принимаем аддитивность энергии:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{вр}} + \varepsilon_{\text{кол}} + \varepsilon_{\text{эл}} + \varepsilon_{\text{яд}} + \varepsilon_0$$

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 ПОСТУПАТЕЛЬНЫМИ СТЕПЕНЯМИ СВОБОДЫ

Разделение энергии на энергию, обусловленную поступательным движением, и энергию, обусловленную внутримолекулярным движением, удобно, во-первых, потому, что изменение энтропии, энергий Гельмгольца и Гиббса идеального газа с изменением давления 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  $U_{\text{пост}}^{\circ}$  равна полному значению  $U^{\circ}$  одноатомного газа, для которого в соответствии с тремя степенями свободы

$$U_{\text{пост}}^{\circ} = \frac{3}{2} RT = 2,981T \quad (\text{XV, 6})$$

Тогда получим:  
по (III, 9)

$$(C_V^{\circ})_{\text{пост}} = \partial U_{\text{пост}}^{\circ} / \partial T = \frac{3}{2} R = 2,981 \quad (\text{XV, 7})$$

по (II, 10)

$$H_{\text{пост}}^{\circ} = U_{\text{пост}}^{\circ} + PV = \frac{3}{2} RT + RT = 4,968T \quad (\text{XV, 8})$$

по (III, 10)

$$(C_P^{\circ})_{\text{пост}} = \partial H_{\text{пост}}^{\circ} / \partial T = \frac{5}{2} R = 4,968 \quad (\text{XV, 9})$$

Энтропия одноатомного газа, если его молекулы находятся на низшем электронном уровне и спин ядра отсутствует, выражается уравнением

$$S_{\text{пост}} = R \left[ \ln \frac{(2\pi kMT)^{3/2} e^{5/2} V}{h^3 N} \right] \quad (\text{XV}, 10)$$

которое было выведено статистическим методом. Из этого уравнения следует, что

$$S_{\text{пост}} = \frac{5}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P + \frac{5}{2} R - 7,282 = \\ = 6,8635 \lg M + 11,4391 \lg T - 4,5756 \lg P - 2,313 \quad (\text{XV}, 11)$$

откуда

$$S_{\text{пост}}^{\circ} = 6,8635 \lg M + 11,4391 \lg T - 2,313 \quad (\text{XV}, 12)$$

Точность уравнений (XV, 10—12) подтверждается сопоставлением экспериментальных и вычисленных значений химических постоянных для инертных газов и паров некоторых металлов (см. табл. 20, с. 418), т. е. тех объектов, свойства которых удовлетворяют условиям вывода (XV, 11).

Связь между энтропией и истинными химическими постоянными может быть показана следующим образом.

Для случая, когда пар является одноатомным идеальным газом, уравнение (XIII, 37) в соответствии с (XV, 9) примет вид:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_0^{\circ}}{RT} + \frac{5}{2} \ln T + \frac{1}{R} \int \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_P^{\text{кд}} dT + 2,303$$

или

$$\ln P = -\frac{\Delta H_0^{\circ}}{RT} + \frac{5}{2} \ln T + \frac{1}{RT} \int_0^T C_P^{\text{кд}} - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{C_P^{\text{кд}} dT}{T} + 2,303 \quad (\text{XV}, 13)^*$$

Определив величину  $\Delta H_0^{\circ}$  из уравнения

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_0^{\circ} + \frac{5}{2} RT - \int_0^T C_P^{\text{кд}} dT$$

получающегося в соответствии с (XV, 9), находим

$$\ln P = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{5}{2} + \frac{5}{2} \ln T - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{C_P^{\text{кд}} dT}{T} + 2,303$$

или

$$\frac{\Delta H^{\circ}}{T} + \int_0^T \frac{C_P^{\text{кд}} dT}{T} = \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P + \frac{5}{2} R + 4,5756 \quad (\text{XV}, 14)$$

\* Видоизменение члена  $\frac{1}{R} \int \frac{dT}{T^2} \int C_P^{\text{кд}} dT$  явилось результатом интегрирования по частям; так как  $\int u dv = uv - \int v du$ , то после подстановки  $u = \int C_P^{\text{кд}} dT$  и  $dv = \frac{dT}{T^2}$  получим

$$\int \frac{dT}{T^2} \int C_P^{\text{кд}} dT = -\frac{1}{T} \int C_P^{\text{кд}} dT - \int \left(-\frac{1}{T}\right) C_P^{\text{кд}} dT$$

Во всех уравнениях  $\Delta H^\circ$  — теплота парообразования 1 моль конденсированной фазы. Левая часть (XV, 14) в соответствии с уравнениями (IV, 8) и (XIII, 49) представляет энтропию пара, находящегося в равновесии с твердым телом при температуре  $T$ . Считая по-прежнему пар идеальным газом, будем иметь (см., например, уравнение (6) в решении примера 5, гл. VI, с. 131):

$$S_T^r = \int \frac{C_T^r dT}{T} - R \ln P + S_0 = \frac{5}{2} R \ln T - R \ln P + S_0 \quad (\text{XV, 15})$$

где  $S_0$  — энтропия, экстраполированная на абсолютный нуль. Приравняв правые части уравнений (XV, 14) и (XV, 15), получим

$$S_0 = \frac{5}{2} R + 4,5756J$$

или

$$j = \frac{S_0 - \frac{5}{2} R}{4,5756} \quad (\text{XV, 16})$$

Для многоатомных молекул (XV, 16) сохранит свой вид; разница будет только в том, что изменятся величины  $S_0$  и  $C_p$ .

Энергию Гиббса обычно вычисляют, отнеся ее к значению энергии (энтропии) при абсолютном нуле. Введение  $G^\circ - U_0^\circ = G^\circ - H_0^\circ$  вместо  $G^\circ$  (или соответствующей разности вместо  $F^\circ$ ) обусловлено тем, что в уравнениях (V, 5) и (V, 19) остаются неопределенные постоянные  $U_0^\circ$  и  $H_0^\circ$  (они равны друг другу, а также величинам  $G_0^\circ$  и  $F_0^\circ$ , вследствие независимости всех их от давления и объема).

В соответствии с уравнениями (XV, 6, 8, 11) и (V, 19)

$$(G^\circ - U_0^\circ)_{\text{пост}} = (G^\circ - H_0^\circ)_{\text{пост}} = -\frac{3}{2} RT \ln M - \frac{5}{2} RT \ln T + RT \ln P + 5,293T \quad (\text{XV, 17})$$

или

$$\left( \frac{G^\circ - U_0^\circ}{T} \right)_{\text{пост}} = \left( \frac{G^\circ - H_0^\circ}{T} \right)_{\text{пост}} = -6,8635 \lg M - 11,4391 \lg T + 5,293 \quad (\text{XV, 18})$$

Удобство последней формы записи станет очевидным из дальнейшего.

**Пример 1.** Найти для  $C_2H_4$  при  $t = 25$  величины  $U_{\text{пост}}^\circ$ ,  $(C_V^\circ)_{\text{пост}}^\circ$ ,  $H_{\text{пост}}^\circ$ ,  $(C_p^\circ)_{\text{пост}}^\circ$ ,  $S_{\text{пост}}^\circ$  и  $[(G^\circ - H_0^\circ)/T]_{\text{пост}}^\circ$ .

**Решение.** На основании уравнений (XV, 6, 7, 8, 9, 12, 18) соответственно получим:  $(U^\circ)_{\text{пост}} = 2,981 \cdot 298,2 = 889$ ,  $(C_V^\circ)_{\text{пост}} = 2,981$ ,  $H_{\text{пост}}^\circ = 4,968 \cdot 298,2 = 1482$

$$\begin{aligned} (C_p^\circ)_{\text{пост}} &= 4,968, S_{\text{пост}}^\circ = 6,8335 \lg 28,052 + \\ &+ 11,4391 \lg 298,2 - 2,313 = 36,021, [(G^\circ - H_0^\circ)/T]_{\text{пост}}^\circ = \\ &= -6,8635 \lg 28,052 - 11,4391 \lg 298,2 + 5,293 = -32,361 \end{aligned}$$

**Пример 2.** Вычислить значение истинной химической постоянной для ртути и сравнить с результатами решения примера 14, гл. XIII (с. 419).

**Решение.** Из (XV, 11) следует, что

$$S_0 = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R - 7,282$$

или в соответствии с (XV, 16)  $j = \frac{3}{2} \lg M - 1,592$ . Поэтому  $j_{Hg} = \frac{3}{2} \lg 200,61 - 1,592 = 1,862$ , что отличается от экспериментальной величины на 1,7%.

### § 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗОВ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ВУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫМИ СТЕПЕНЯМИ СВОБОДЫ

Внутримолекулярная энергия, отнесенная к ее значению при абсолютном нуле  $U_0^\circ$ , равна сумме произведений внутренней энергии отдельных видов молекул на их число, т. е.

$$U_{\text{вн}}^\circ - U_0^\circ = 0g_0n_0 + \epsilon_1g_1n_0 \exp(-\epsilon_1/kT) + \epsilon_2g_2n_0 \exp(-\epsilon_2/kT) + \dots = n_0 \sum \epsilon_i g_i \exp(-\epsilon_i/kT) \quad (\text{XV, 19})$$

(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 (XV, 3)

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{\sum \epsilon_i g_i \exp(-\epsilon_i/kT)}{kT^2}$$

получим

$$(U^\circ - U_0^\circ)_{\text{вн}} = (H^\circ - H_0^\circ)_{\text{вн}} = \frac{N \sum \epsilon_i g_i \exp(-\epsilon_i/kT)}{\sum g_i \exp(-\epsilon_i/kT)} = -\frac{RT^2}{Q_{\text{вн}}} \frac{dQ_{\text{вн}}}{dT} = RT \frac{d \ln Q_{\text{вн}}}{d \ln T} \quad (\text{XV, 20})$$

Из (XV, 20) и ранее приведенных общих термодинамических соотношений легко найти уравнения для расчета доли теплоемкости, энтропии и энергии Гиббса, обусловленных внутримолекулярными степенями свободы.

В соответствии с (III, 9)

$$C_V = \frac{1}{T} \frac{dU}{d \ln T}$$

или

$$C_{\text{вн}}^\circ = \frac{N}{kT^2} \left[ \frac{\sum \epsilon_i^2 g_i \exp(-\epsilon_i/kT)}{\sum g_i \exp(-\epsilon_i/kT)} - \left( \frac{\sum \epsilon_i g_i \exp(-\epsilon_i/kT)}{\sum g_i \exp(-\epsilon_i/kT)} \right)^2 \right] = R \frac{d \ln Q_{\text{вн}}}{d \ln T} + R \frac{d^2 \ln Q_{\text{вн}}}{d (\ln T)^2} \quad (\text{XV, 21})$$

Поскольку  $dS_{\text{вн}}^\circ = C_{\text{вн}}^\circ d \ln T$ , из (XV, 21) следует, что  $dS_{\text{вн}}^\circ = R d \ln Q_{\text{вн}} + R (d \ln Q_{\text{вн}} / d \ln T)$ .

Так как при  $(Q_{\text{вн}})_0 = g_0$  и  $d \ln (Q_{\text{вн}})_0 / dT = 0$ , то интегрируя найденное уравнение, получим

$$S_{\text{вн}}^\circ = R \ln Q_{\text{вн}} + R \frac{d \ln Q_{\text{вн}}}{d \ln T} + [(S_0^\circ)_{\text{вн}} - R \ln g_0]$$

\*  $(U^\circ)_{\text{вн}} = (H^\circ)_{\text{вн}}$  и  $C_{\text{вн}} = (C_{\text{вн}})_{\text{P}} = (C_{\text{вн}})_{\text{V}}$  в силу независимости этих величин от  $P$  и  $V$ .



Поскольку  $S_{T=0}^{\circ} = S_0^{\circ}$  и  $\omega = g_0$ , из уравнения (IV, 26) следует, что

$$S_{\text{вн}}^{\circ} = R \ln Q_{\text{вн}} + R \frac{d \ln Q_{\text{вн}}}{d \ln T} \quad (\text{XV, 22})$$

Наконец, в согласии с (XV, 20) получим

$$\left( \frac{G^{\circ} - H_0^{\circ}}{T} \right)_{\text{вн}} - \left( \frac{F^{\circ} - H_0^{\circ}}{T} \right)_{\text{вн}} = -R \ln Q_{\text{вн}} \quad (\text{XV, 23})$$

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 энергии Гиббса осуществляется легче, чем расчет других функций: проще вычислить  $Q$ , чем производную  $dQ/dT$ , 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  $Q$  не сложно, но расчет  $d \ln Q/d \ln T$ , и особенно  $d^2 \ln Q/d(\ln T)^2$ , весьма громоздок, так как члены суммы становятся исчезающе малыми не столь быстро.

Применение уравнений (XV, 20—23) к различным внутримолекулярным степеням свободы позволяет вычислить слагаемое параметра, обусловленное данной степенью свободы. Для этого надо знать  $Q_{\text{вр}}$ ,  $Q_{\text{вн}}$  и т. д. Поэтому обратимся к расчету отдельных составляющих  $Q_{\text{вн}}$ \*

### 1. Вращательная сумма состояний

Примем, что молекула является жестким ротатором, т. е. размеры ее не меняются. Для двухатомной молекулы, которая обладает двумя равными моментами инерции, из квантовой механики имеем

$$\epsilon_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} r(r+1) \quad (\text{XV, 24})$$

где  $r$  — вращательное квантовое число;  $I$  — 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  $ml^2$ , где  $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  и  $l$  — равновесное расстояние между атомами. Момент инерции определяют либо рентгеноскопически, либо на

\* Формулы для расчета свойств, обусловленных поступательным движением (§ 2), можно было найти тем же путем, каким получены уравнения (XV, 20—23), если воспользоваться уравнением  $Q_{\text{пост}} \equiv (2\pi M k T)^{3/2} eV/h^3 N^{3/2}$ .

основании спектроскопических данных по расположению вращательных линий в ИК-спектре молекул.

Таблица 30. Числа симметрии и моменты инерции некоторых газов

Газ	$\sigma^*$	$I \cdot 10^{40}$	Газ	$\sigma^*$	$I \cdot 10^{40} \cdot$
Br <sub>2</sub>	2	342,5	CO <sub>2</sub>	2	70,2
Cl <sub>2</sub>	2	113,9	COS	1	13,7
F <sub>2</sub>	2	27,8	CS <sub>2</sub>	2	24,7
H <sub>2</sub>	2	0,463	HCN	1	18,7
I <sub>2</sub>	2	741,5	H <sub>2</sub> O	2	1,784
N <sub>2</sub>	2	13,84	H <sub>2</sub> S	2	3,63
O <sub>2</sub>	2	19,23	N <sub>2</sub> O	1	66,1
CO	1	14,43	SO <sub>2</sub>	2	42,5
CN	1	14,62	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2	23,51
HBr	1	3,26	NH <sub>3</sub>	3	3,22
HCl	1	2,65	PH <sub>3</sub>	3	7,97
HF	1	1,35	CCl <sub>4</sub>	12	—
HI	1	4,31	CH <sub>4</sub>	12	5,30
NO	1	16,51	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4	17,33
OII	1	1,50	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	10	14,7

\* Приведенные моменты инерции.

Статистический вес данного вращательного уровня

$$g_{\text{вр}} = 2r + 1 \quad (\text{XV}, 25)$$

Поэтому в соответствии с (XV, 3)

$$Q_{\text{вр}} = \sum_{r=0}^{r=\infty} (2r + 1) \exp\left(-\frac{h^2 r(r+1)}{8\pi^2 I kT}\right) = \sum_{r=0}^{r=\infty} (2r+1) \exp[-ar(r+1)] \quad (\text{XV}, 26)$$

где введена с целью сокращения записи

$$a = \frac{h^2}{8\pi^2 I kT} \quad (\text{XV}, 27)$$

При высоких температурах  $a$  мало, и суммирование можно заменить интегрированием. Тогда (XV, 26) примет вид:

$$Q_{\text{вр}} \approx \int_0^{\infty} (2r + 1) \exp[-ar(r+1)] dr \approx \frac{1}{a} = \frac{8\pi^2 I kT}{h^2} \quad (\text{XV}, 28)$$

Это выражение справедливо только для несимметричных двухатомных молекул (например, для CO, HCl). Для симметричных

двух-, 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  $\sigma^*$ . Оно указывает на число неразличимых положений при вращении молекулы на  $360^\circ$  и определяется на основании изучения пространственной модели молекулы. Для  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_2$ , например,  $\sigma^* = 2$ ; 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  $120^\circ$ ; 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. 30.

Таблица 31. Значения  $Q_{\text{вращ}}$  для различных типов молекул

Тип молекул	Примеры	$Q_{\text{вращ}}$
Симметричные двух-атомные	$Cl_2, O_2$	$\frac{1}{2} \frac{8\pi^2 kT}{h^2} I$ (XV, 29)
Линейные многоатомные (осевая симметрия) $I_A = I_B = I_C$	$CO_2, C_2H_2, HCN$	$\frac{1}{\sigma^*} \frac{8\pi^2 kT}{h^2} I$ (XV, 30) *
Нелинейные многоатомные а) асимметричные $I_A \neq I_B \neq I_C$	$CH_3OH, H_2O$	$\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma^*} \left( \frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} (I_A I_B I_C)^{3/2}$ (XV, 31)
б) пирамидальные (бипирамидальные) $I_A = I_B > I_C$	$CHCl_3, NH_3$	$\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma^*} \left( \frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} I_A I_C^{1/2}$ (XV, 32)
в) тетраэдрические $I_A = I_B = I_C$	$CCl_4, CH_4$	$\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma^*} \left( \frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} I^{3/2}$ (XV, 33)
Симметричные бипирамиды со свободным вращением вокруг оси C—C $I_A = I_B, I_C = I_D$	$C_2H_6$	$\frac{\pi}{\sigma^*} \left( \frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right) I_A I_C$ (XV, 34)

\* Хотя это уравнение совпадает с (XV, 28), записанным для симметричных молекул, здесь  $I = \sum m_i \cdot l_i^2$ , где  $l_i$  — векторное расстояние  $i$ -го атома от центра масс, которое определяется из условия  $\sum m_i l_i = 0$ .

В случае трех- и более атомных молекул надо учитывать и различие в значениях моментов инерции вокруг трех координатных осей и вследствие этого ввести в уравнение (XV, 28) дополнительное изменение. Тогда, заменяя по-прежнему суммирование интегрированием (здесь это приводит к еще меньшей погрешности, так как в силу увеличения размеров молекул моменты инерции возрастают и  $\sigma^*$  соответственно уменьшаются), получим аналогично (XV, 28) приближенные уравнения, которые сведены в табл. 31.

Комбинируя уравнение для  $Q_{вп}$  с уравнениями (XV, 20—23), можно найти долю соответствующего термодинамического параметра, обусловленного вращением молекулы. Так, получим для двухатомных и линейных многоатомных молекул

$$(U^\circ - H_0^\circ)_{вп} = (H^\circ - H_0^\circ)_{вп} = RT \quad (\text{XV, 35})$$

$$(C_V^\circ)_{вп} = (C_P^\circ)_{вп} = R \quad (\text{XV, 36})$$

$$S_{вп}^\circ = R \ln T + R \ln I - R \ln \sigma^* + 177,67 \quad (\text{XV, 37})$$

$$[(G^\circ - H_0^\circ)/T]_{вп} = -R \ln T - R \ln I + R \ln \sigma^* + 174,308 \quad (\text{XV, 38})^*$$

для многоатомных нелинейных молекул

$$(U^\circ - H_0^\circ)_{вп} = (H^\circ - H_0^\circ)_{вп} = 3/2 RT \quad (\text{XV, 39})$$

$$(C_V^\circ)_{вп} = (C_P^\circ)_{вп} = 3/2 R \quad (\text{XV, 40})$$

$$S_{вп}^\circ = 3/2 R \ln T + 1/2 R \ln (I_A I_B I_C) - R \ln \sigma^* + 267,54 \quad (\text{XV, 41})$$

$$[(G^\circ - H_0^\circ)/T]_{вп} = -3/2 R \ln T - 1/2 R \ln (I_A I_B I_C) + R \ln \sigma^* - 264,63 \quad (\text{XV, 42})^{**}$$

Из уравнений (XV, 35—42) видно, что трудно вычислить только  $S_{вп}^\circ$  и  $[(G^\circ - H_0^\circ)/T]_{вп}$ , так как в величины  $(U^\circ - H_0^\circ)_{вп}$  и  $(C_P^\circ)_{вп}$  не входят моменты инерции. Если для симметричных молекул определить моменты инерции не трудно, то для сложных несимметричных молекул это удастся осуществить лишь с помощью специальных методов (см., например, [B26]). Значения приведенных моментов инерции  $I = \sqrt[3]{I_A I_B I_C}$  для некоторых газов приведены в табл. 30.

\* Уравнения (XV, 35—38) получаются из сочетания (XV, 28—30) с (XV, 20—23), поскольку очевидно, что

$$\ln Q_{вп} = \ln T + \ln I - \ln \sigma^* + \text{const}$$

$$\frac{d \ln Q_{вп}}{d \ln T} = 1 \quad \text{и} \quad \frac{d^2 \ln Q_{вп}}{d (\ln T)^2} = 0$$

\*\* Уравнения (XV, 39—42) найдены сочетанием (XV, 31) и (XV, 20—23), поскольку очевидно, что

$$\ln Q_{вп} = 3/2 \ln T + 1/2 \ln (I_A I_B I_C) - \ln \sigma^* + \text{const}$$

$$\frac{d \ln Q_{вп}}{d \ln T} = \frac{3}{2} \quad \text{и} \quad \frac{d^2 \ln Q_{вп}}{d (\ln T)^2} = 0$$

## Внутреннее вращение

В сложных молекулах необходимо учитывать вращение одной группы атомов относительно другой (например, группы  $\text{CH}_3$  вокруг связи  $\text{C}-\text{C}$  в этане). Внутреннее вращение может быть не только свободным, но и заторможенным, 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 равна произведению  $Q_{\text{вр}}$  на  $Q_{\text{вн. вр}}$ . Сумма состояний внутреннего вращения

$$Q_{\text{вн. вр}} = \left( \frac{8\pi^3 k T I}{h \sigma_{\text{вн. вр}}^*} \right)^{1/2} \quad (\text{XV, 43})$$

где  $I$  — приведенный момент инерции внутреннего вращения;  $\sigma_{\text{вн. вр}}^*$  — число симметрии внутреннего вращения, равное числу положений максимального притяжения между атомами и вращающимися группами при вращении на  $360^\circ$ . (Для  $\text{C}_2\text{H}_6$ , например,  $\sigma_{\text{вн. вр}}^* = 3$ , т. е. за один оборот водородные атомы одной группы  $\text{CH}_3$  трижды занимают положение, отвечающее минимальному расстоянию от атомов водорода другой группы  $\text{CH}_3$ .)

Для двух групп, вращающихся относительно одной из осей молекул,  $I$  определяется уравнением

$$I = \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \quad (\text{XV, 44})$$

где  $I_A$  и  $I_B$  — моменты инерции групп, вращающихся вокруг этой оси.

Значения  $(U_0^* - H_0^*)_{\text{вн. вр}}$ ,  $(C_p^*)_{\text{вн. вр}}$ ,  $S_{\text{вн. вр}}^*$  и  $[(G^* - H_0^*)/T]_{\text{вн. вр}}$  определяются из (XV, 43) и (XV, 20—23).

Термодинамические функции для заторможенного вращения определяются с помощью специально составленных таблиц. В них (см., например, [Б41], [В26], [Г72]) представлены величины  $S_{\text{св. вн. вр}}^*$  —  $S_{\text{зат. вн. вр}}^*$  и  $C_{\text{зат. вн. вр}}^*$  и др. как функции  $V/RT$  и  $1/Q_{\text{вн. вр}}$  (или  $n^2/IV$ ), где  $V$  — потенциал торможения;  $n$  — число максимумов потенциала торможения на один полный оборот ( $n = \sigma_{\text{вн. вр}}^*$ ).

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 учитывать, как колебание (см. ниже).

Вклад соответствующего термодинамического свойства, обусловленного 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  $(U^\circ - H_0^\circ)_{вр}$ ,  $(C_p^\circ)_{вр}$ ,  $S_{вр}^\circ$  и  $[(G^\circ - H_0^\circ)/T]_{вр}$ .

*Решение.* Расчет производим по (XV, 39—42), тогда получаем  $(U^\circ - H_0^\circ)_{вр} = -889$ ,  $(C_p^\circ)_{вр} = 2,981$ . На основании данных табл. 30

$$S_{вр}^\circ = \frac{1}{2}R \ln 298,2 + \frac{1}{2}R \ln (17,33 \cdot 10^{-40})^3 - R \ln 4 + 267,54 = 15,80$$

$$[(G^\circ - H_0^\circ)/T]_{вр} = -\frac{1}{2}R \ln 298,2 - \frac{1}{2}R \ln (17,33 \cdot 10^{-40})^3 + R \ln 4 - 264,63 = -12,89$$

**Пример 4.** Найти с помощью таблиц, приведенных в [Г72], значения термодинамических функций, обусловленных заторможенным внутренним вращением для  $CH_3OH$  при  $t = 25$ , если  $I_{CH} = 5,203 \cdot 10^{-40}$ ,  $I_{OH} = 1,344 \cdot 10^{-40}$ ,  $\sigma_{вн. вр}^* = 3$  и  $V = 2700$  кал/моль.

*Решение.* По (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  $V = 2700$

$$\frac{V}{RT} = 4,557 \quad \text{и} \quad \frac{10^{-36}(\sigma_{вн. вр}^*)^2}{IV} = \frac{10^{-36} \cdot 3^2}{1,068 \cdot 10^{-40} \cdot 2700} = 31,2$$

Интерполяцией {по табл. 14 ([Г72], Вып. 1, 130)} находим

$S_{св. вн. вр} - S_{зат. вн. вр} \approx 0,92$ ; так как  $S_{зат. вн. вр}^\circ = S_{вн. вр}^\circ - (S_{вн. вр}^\circ - S_{зат. вн. вр}^\circ)$ , то в соответствии с (XV, 22) и (XV, 43)

$$S_{зат. вн. вр}^\circ = \frac{1}{2}R + R \ln Q_{вр} - (S_{вн. вр}^\circ - S_{зат. вн. вр}^\circ) = 1,01$$

Затем {по табл. 15—17 ([Г 72], Вып. 1, 130—131)} вычисляем  $G_{вн. вр}^\circ - G_{зат. вн. вр}^\circ = 0,67$ .  $H_0^\circ_{зат. вн. вр}/T = 0,75$ ,  $(C_p^\circ)_{зат. вн. вр} = 1,65$ .

## 2. Колебательная сумма состояний

Будем считать, что молекула состоит из независимых гармонических осцилляторов.

Из квантовой механики известно, что

$$\epsilon_{кол} = (\epsilon_0)_{кол} + (\epsilon_i)_{кол} = (v + \frac{1}{2}) h\nu \quad (XV, 45)$$

где  $v$  — колебательное квантовое число, принимающее значение 0, 1, 2, ...;  $\nu$  — частота колебаний\*.

\* При ангармоничности (очень высокие температуры), это уравнение примет вид:

$$\epsilon_{кол} = (v + \frac{1}{2}) h\nu - (v + \frac{1}{2}) \chi h\nu - \dots$$

где  $\chi$  — коэффициент ангармоничности.

Второй член правой части уравнения указывает, что даже в наиболее низком вибрационном состоянии ( $T = 0$ ) сохраняется *нулевая колебательная энергия* ( $1/2 h\nu$ ), которая обычно включается в нулевую энергию  $U_0^\circ$ .

Для всех колебательных уровней у большинства молекул  $g_{\text{кол}} = 1$ . Поэтому в соответствии с (XV, 3) для двухмерного осциллятора (двухатомная молекула) сумма состояний колебательной энергии, превышающей энергию нулевого состояния, равна

$$Q_{\text{кол}} = \exp\left[-\frac{(0 + 1/2) h\nu}{kT}\right] + \exp\left[-\frac{(1 + 1/2) h\nu}{kT}\right] + \exp\left[-\frac{(2 + 1/2) h\nu}{kT}\right] + \dots$$

$$\dots = \left[1 + \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2h\nu}{kT}\right) + \dots\right] \exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right) =$$

$$= \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right]^{-1} = \left[1 - \exp\left(-\frac{\theta}{T}\right)\right]^{-1} \quad (\text{XV, 46})^*$$

где  $\theta$  — характеристическая температура (см. с. 56).

Для многоатомных молекул

$$Q_{\text{кол}} = [1 - \exp(-h\nu_1/kT)]^{-1} [1 - \exp(-h\nu_2/kT)]^{-1} \dots \quad (\text{XV, 47})$$

где  $\nu_1, \nu_2, \dots$  — характеристические частоты различных колебаний в данной молекуле.

Комбинируя (XV, 47) с (XV, 20—23), получим.

$$(U^\circ - H_0^\circ)_{\text{кол}} = (H^\circ - H_0^\circ)_{\text{кол}} = RT \sum \frac{\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \quad (\text{XV, 48})$$

$$(C_V^\circ)_{\text{кол}} = (C_P^\circ)_{\text{кол}} = R \sum \frac{e^{\theta/T} (\theta/T)^2}{(e^{\theta/T} - 1)^2} \quad (\text{XV, 49})^{**}$$

$$S_{\text{кол}}^\circ = R \sum \left[ \frac{\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (\text{XV, 50})$$

$$[(G^\circ - H_0^\circ)/T]_{\text{кол}} = R \sum \ln(1 - e^{-\theta/T}) \quad (\text{XV, 51})^{***}$$

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  $\nu$  из соображений удобства заменяют

\* При  $x \ll 1$   $1 + x + x^2 + \dots = 1/(1 - x)$ .

\*\* При  $i = 3$  уравнение (XV, 49) совпадает с (III, 12).

\*\*\* Уравнения (XV, 48—51) получаются из уравнений (XV, 20—23) на том основании, что

$$\frac{d \ln Q_{\text{кол}}}{d \ln T} = \frac{\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \quad \text{и} \quad \frac{d^2 \ln Q_{\text{кол}}}{d (\ln T)^2} = \frac{(\theta/T)^2 e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T} - 1)^2} - \frac{\theta/T}{e^{\theta/T} - 1}$$

волновыми числами (величины, обратные длине волны). Так как  $\theta = h\nu/k = (hc/k)(1/\lambda)$ , для пересчета служит множитель

$$\frac{hc}{k} = \frac{(6,6242 \cdot 10^{-27}) \cdot (2,99776 \cdot 10^{10})}{1,38048 \cdot 10^{-16}} = 1,4374 \text{ см} \cdot \text{К}$$

где  $c$  — скорость света

Расчет облегчается наличием таблиц, в которых приведены свойства, обусловленные колебательными степенями свободы (см., например, Приложение 3, в котором указаны значения свойств, приходящиеся на одну степень свободы).

При наличии внутренних вращений число сомножителей в (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 вращательные уровни были предложены соответствующие уравнения и вычислены поправки к (XV, 46). Составлены также таблицы, дающие возможность непосредственно найти

$$C_{\text{кол. вр}}^{\circ}, S_{\text{кол.-вр}}^{\circ} \text{ и } \left( \frac{G^{\circ} - H_0^{\circ}}{T} \right)_{\text{кол.-вр}}$$

В этих таблицах (см., например, [Г72]) соответствующие величины приведены как функции  $\theta/T$  и коэффициента ангармоничности  $\chi$ .

**Пример 5.** Найти для  $C_2H_4$  при  $t = 25$  величину  $S_{\text{кол}}^{\circ}$  на основании приведенных ниже значений  $\theta$ .

**Решение.** Вычисление  $\sum (S_{\text{кол}}^{\circ})_{298}$  можно произвести либо по (XV, 50), либо с помощью данных Приложения 5. Для сокращения вычислений изберем второй путь. Тогда получим следующие результаты:

$\theta$	$\frac{\theta}{298,15}$	$(S_t^{\circ})_{\text{кол}}$	$\theta$	$\frac{\theta}{298,15}$	$(S_t^{\circ})_{\text{кол}}$
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  $(S_t^{\circ})_{\text{кол}}$ , находим  $\sum (S_t^{\circ})_{\text{кол}} = 0,650$ .

**Пример 6.** Найти  $C_p^{\circ}$  для  $CH_4$  в интервале 300—1500 К (через каждые 200°). Значения  $\theta$  заимствовать из Приложения 5.

**Решение.** В соответствии с (XV, 9) и (XV, 40)

$$C_p^{\circ} = 7,949 + \sum C_{\text{кол}}^{\circ}$$



С помощью данных Приложения 5 вычисляем значения  $\sum C_{\text{кол}}^{\circ}$ :

$\theta$ . . . . .	1870 (3)	2170 (2)	4320 (3)	4400
$T = 300; \theta/T$ . . . . .	6,233	7,233	14,400	14,667
$(C_{\text{кол}}^{\circ})_I$ . . . . .	$3 \cdot 0,154 + 2 \cdot 0,075 + 3 \cdot 0,000 + 0,000 = 0,612$			
$T = 500; \theta/T$ . . . . .	3,740	4,340	8,640	8,800
$(C_{\text{кол}}^{\circ})_I$ . . . . .	$3 \cdot 0,693 + 2 \cdot 0,501 + 3 \cdot 0,027 + 0,023 = 3,185$			
$T = 700; \theta/T$ . . . . .	2,671	3,100	6,171	6,286
$(C_{\text{кол}}^{\circ})_I$ . . . . .	$3 \cdot 1,132 + 2 \cdot 0,943 + 3 \cdot 0,160 + 0,148 = 5,590$			
$T = 900; \theta/T$ . . . . .	2,078	2,522	4,800	4,889
$(C_{\text{кол}}^{\circ})_I$ . . . . .	$3 \cdot 1,403 + 2 \cdot 1,201 + 3 \cdot 0,383 + 0,361 = 8,121$			
$T = 1100; \theta/T$ . . . . .	1,700	1,973	3,927	4,000
$(C_{\text{кол}}^{\circ})_I$ . . . . .	$3 \cdot 1,570 + 2 \cdot 1,452 + 3 \cdot 0,628 + 0,604 = 10,102$			
$T = 1300; \theta/T$ . . . . .	1,438	1,670	3,323	3,384
$(C_{\text{кол}}^{\circ})_I$ . . . . .	$3 \cdot 1,678 + 1 \cdot 1,584 + 3 \cdot 0,851 + 0,826 = 11,581$			
$T = 1500; \theta/T$ . . . . .	1,247	1,446	2,880	2,933
$(C_{\text{кол}}^{\circ})_I$ . . . . .	$3 \cdot 1,748 + 2 \cdot 1,675 - 3 \cdot 1,039 + 1,016 = 12,727$			

Значения теплоемкостей приведены ниже:

$T$ . . . . .	300	500	700	900	1100	1300	1500
$C_p^{\circ}$ . . . . .	8,561	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 экспериментальными дает в области низких температур, где значения  $C_p$ , вычисленные по экспериментальным данным, наиболее надежны, отклонение менее 0,2%.

### 3. Электронная сумма состояний

Статистический вес каждого электронного уровня равен  $g_{\text{эл}} = 2j + 1$ . Поэтому в соответствии с (XV, 3)

$$Q_{\text{эл}} = (2j_0 + 1) + (2j_1 + 1) \exp(-\epsilon_1/kT) + (2j_2 + 1) \exp(-\epsilon_2/kT) + \dots \quad (\text{XV}, 52)$$

где  $j_i$  — квантовое число уровней энергии электронов, равное орбитальному квантовому числу плюс результирующий спин электронов.

Для расчета  $(U^{\circ} - H_0^{\circ})_{\text{эл}} = (H^{\circ} - H_0^{\circ})_{\text{эл}}$ ,  $C_{\text{эл}}^{\circ}$ ,  $S_{\text{эл}}^{\circ}$  и  $[(G^{\circ} - H_0^{\circ})/T]_{\text{эл}}$  применяются формулы (XV, 20—23) с заменой в них  $Q$  на  $Q_{\text{эл}}$ .

Как правило, электронные уровни соответствуют очень большой энергии, т. е. лишь ничтожная доля молекул находится в возбужденном состоянии (влияние второго члена заметно лишь при  $T > h\nu/4k$ ). Только при очень высоких температурах, когда происходит оптическое возбуждение молекул, надо помимо основного электронного уровня учитывать и другие. Однако даже в этом случае можно ограничиться лишь двумя-тремя членами  $Q_{\text{эл}}$ .

Следовательно, ввиду отсутствия мультиплетных электронных уровней у большинства многоатомных газов (исключения

составляют  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$  и некоторые другие газы при  $T > 2000$ ) можно сделать вывод, что  $j = 0$ ,  $g_{\text{эл}} = 1$  и  $Q_{\text{эл}} = 1$ .

Необходимые для расчета данные приведены в табл. 32.

Таблица 32. Статистические веса и волновые числа для атомов некоторых элементов в состоянии одноатомного идеального газа

Элемент	Нижний (основной) уровень		Высшие уровни					
	терм *	статистический вес	терм *	статистический вес	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	терм *	статистический вес	$\nu$ , см <sup>-1</sup>
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
I	$^2P_{3/2}$	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	$^1S_{3/2}$	4	—	—	15 700	—	—	—
S	$^3P_2$	5	$^2P_1$	3	398	$^3P_0$	1	572

\* Символ в терме обозначает состояние атома:  $S$  при  $L=0$ ,  $P$  при  $L=1$ ,  $D$  при  $L=2$ ..., где  $L$ —орбитальное квантовое число (резльтирующий вектор моментов орбитального движения электронов), принимающее целые числовые значения в единицах  $\hbar/2\pi$ . Верхний индекс, равный  $2s_{\text{эл}} + 1$ , означает мультиплетность (число подуровней, обусловленных спином электронов,  $s_{\text{эл}}$ —резльтирующий 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  $l$ .

#### 4. Спин ядра

При наличии спина ядра в (XV, 28—34) следует ввести множитель, учитывающий его влияние на вращательные уровни. Если принять независимость  $Q_{\text{вр}}$  и  $Q_{\text{яд}}$  друг от друга, получим

$$Q_{\text{вр-яд}} \approx Q_{\text{вр}} Q_{\text{яд}} = Q_{\text{вр}} (2s_1 + 1) (2s_2 + 1) \dots \quad (\text{XV, 53})$$

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 — полуцелое число. Значения спиновых квантовых чисел для некоторых элементов указаны ниже:

Элемент . . . . .	C, He, O	F, H, P	D, N	As, Na	Cl
$s$ . . . . .	0	1/2	1	3/2	5/2

Поскольку  $Q_{\text{яд}} \neq \varphi(T)$ , то, как это следует из (XV, 20, 21), спин ядра не влияет на  $H^\circ$ ,  $C_V^\circ$  и  $C_P^\circ$ , но в соответствии с (XV, 22, 23) он изменит энтропию и энергию Гиббса. В связи с этим различают полную (абсолютную или спектроскопическую) энтропию и практическую (термохимическую). Последняя равна общей за вычетом «энтропии спина», т. е.

$$S_{\text{практ}}^\circ = S_{\text{абс}}^\circ - R \sum \ln(2s + 1) \quad (\text{XV, 54})$$

Можно считать, что каждый атом обладает одинаковым спином независимо от того, находится он в изолированном состоянии или входит в соединение. Поэтому при вычислении  $\Delta S^\circ$  и  $\Delta G^\circ$ , а значит, и при расчете равновесия составляющие спина взаимно уничтожаются. Учет спина ядра необходим лишь при очень низких температурах (для водорода — ниже  $0^\circ\text{C}$ , для дейтерия — ниже  $70^\circ\text{C}$ , для других же веществ — при еще более низких температурах).

### 5. Эффект изотопии

При наличии изотопов изменяются лишь те уравнения, в которые входят масса, моменты инерции и частоты колебаний, поэтому изотопы не влияют на энергии и энтальпии (отсчитанных от абсолютного нуля), а также на теплоемкости. Энтропия и энергия Гиббса для смеси изотопов будут другими, так как смешение изотопов вызовет независимые от температуры изменения энтропии  $S_{\text{изот}}^\circ = R \sum N_i \ln N_i$  и функции энергии Гиббса  $[(G^\circ - H_i^\circ)/T]_{\text{изот}} = -R \sum N_i \ln N_i$ .

В приближенном методе вычисления можно вместо учета эффекта изотопии пользоваться соответствующим образом «усредненными» значениями атомных весов. Поскольку 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 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  $Q_{\text{пост}}$ ,  $Q_{\text{вр}}$  и  $Q_{\text{кол}}$ .

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 состояниях.

Следует еще раз отметить, что для сложных молекул можно произвести только приближенный расчет. Источником возможных ошибок может явиться обычно применяемый метод определения величины энергетического барьера путем сопоставления суммарной энтропии или энергии Гиббса с вычислением на основании экспериментальных данных. Кроме того, невозможно точно учесть внутреннее вращение в молекулах с длинными цепями. В таких случаях надежнее производить экстраполяцию значений свойств низших гомологов с помощью данных Приложения 2. Частоты колебаний приходится подбирать иногда с таким расчетом, чтобы найденные по ним энтропии, теплоемкости и энергии Гиббса были близки к полученным непосредственным измерением.

**Пример 7.** На основании данных, приведенных в табл. 32 и на с. 512, найти для атомного кислорода сумму состояний при 298, 1000, 2000, 3000, 4000 и 5000 К. Оценить роль метастабильных уровней (в табл. 32 не указаны), состоящих из термов  $^1D_2$  ( $g = 5$ ) и  $^1S_0$  ( $g = 1$ ) с частотами колебаний соответственно 15 807 и 33 662  $\text{см}^{-1}$ .

**Решение.** Спин ядра атома кислорода равен нулю; поэтому  $Q_{\text{спин}} = i$  и  $Q = Q_{\text{эл}}$ . Тогда в соответствии с данными табл. 32 и уравнением (XV, 3) получим (в расчете на 1 г-атом)

$$Q = 5 + 3e^{-227,3/T} + e^{-320,4/T} + 5e^{-22\,700/T} + e^{-48\,405/T}$$

Числитель показателя степени найден умножением соответствующих частот колебаний на 1,4374 (см. с. 510).

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 сверхнулевой, кал/г-атом

	0	451,6	648,8	45 159	96 205	
$g_i e^{-\epsilon_i/RT} = g_0 e^{-0/RT} + g_1 e^{-\epsilon_1/RT} + g_2 e^{-\epsilon_2/RT} + g_3 e^{-\epsilon_3/RT} + g_4 e^{-\epsilon_4/RT} = \sum g_i e^{-\epsilon_i/RT}$						
$Q_{298,2}$	= 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	+ $10^{-5}$	= 8,680
$Q_{4000}$	= 5	+ 2,834	+ 0,922	+ 0,017	+ $10^{-5}$	= 8,773
$Q_{5000}$	= 5	+ 2,866	+ 0,937	+ 0,053	+ $10^{-4}$	= 8,856

**Пример 8.** На основании результатов решения предыдущего примера найти свойства атомного кислорода при  $T = 298,15$ .

**Решение.** По (XV, 6) и (XV, 20)

$$\begin{aligned} (U^\circ - U_0^\circ)_{298} &= (U^\circ_{\text{пост}})_{298} + (U^\circ_{\text{эл}})_{298} = \\ &= 2,981 \cdot 298,2 + \frac{451,6 \cdot 1,400 + 648,8 \cdot 0,335}{6,735} = 882,9 + 125,8 = 1008,7 \end{aligned}$$

По (XV, 8) и (XV, 20) в соответствии с предыдущим

$$(H^\circ - U_0^\circ)_{298} = (H^\circ_{\text{пост}})_{298} + (H^\circ_{\text{эл}})_{298} = 4,968 \cdot 298,15 + 125,8 = 1607,2$$

Если относить энергию к 1 г-атому, то, по (XV, 7) и (XV, 21)

$$(C_V^\circ)_{298} = 2,981 + \frac{1}{1,987 \cdot 298,2^2} \times \\ \times \left[ \frac{451,6^2 \cdot 1,400 + 648,8^2 \cdot 0,335}{6,735} - \left( \frac{451,6 \cdot 1,400 + 648,8 \cdot 0,335}{6,735} \right)^2 \right] = \\ = 2,981 + \frac{63\,058 - 15\,832}{176\,692} = 2,981 + 0,267 = 3,248$$

По (XV, 9) и (XV, 21), в соответствии с предыдущим  $(C_P^\circ)_{298} = 4,968 + 0,267 = 5,235$ .

Так как в уравнения для  $C_V^\circ$  и  $C_P^\circ$  входят члены, содержащие  $v^2$ , то уровень  $^1D_2$  следует учитывать при вычислении теплоемкости уже при  $T > 1000$ .

По (XV, 12) и (XV, 22)

$$S_{298}^\circ = (S_{\text{пост}}^\circ)_{298} + (S_{\text{эл}}^\circ)_{298} = (6,8635 \lg 16 + 25,991) + \\ + 4,5756 \lg 6,735 \frac{451,6 \cdot 1,400 + 648,8 \cdot 0,335}{298,2 \cdot 6,735} = 34,256 + 4,207 = 38,463$$

По (XV, 18) и (XV, 23)

$$[(G_0^\circ - H_0^\circ)/T]_{298} = -6,8635 \lg 16 - 11,4391 \lg 298,2 - 4,5756 \cdot \lg 6,735 + 7,282 = \\ = -8,265 - 28,306 - 3,790 + 7,282 = -33,079$$

**Пример 9.** Вычислить стандартную энтропию этилена без учета и с учетом эффекта спина ядер

*Решение.* Стандартная энтропия этилена будет складываться из  $S_{\text{пост}}^\circ$ ,  $S_{\text{вр}}^\circ$  и  $S_{\text{кол}}^\circ$ . Заимствуя соответствующие величины из решения примеров 1, 3 и 5, получим  $S_{298}^\circ = 36,02 + 15,80 + 0,65 = 52,47$ . Найденная величина находится в полном согласии со значениями  $52,48 \pm 0,1$  и  $52,45 \pm 0,10$ , полученными при пересчете «термохимических» энтропий на стандартное состояние.

Полная энтропия этилена, т. е.  $S_{298}^\circ$ , с учетом эффекта спина ядер водорода в соответствии с (XV, 54) и  $\varepsilon_{\text{H}} = 1/2$  (с. 512) равна

$$S_{298}^\circ = 52,47 + 4R \ln (2 \cdot 1/2 + 1) = 52,47 + 4 \cdot 1,377 = 57,98 \text{ э. е.}$$

#### § 4. РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Обозначая через  $\Delta U_0^\circ = \Delta H_0^\circ$  изменение энергии (энтальпии) для гипотетической стандартной реакции, протекающей при  $P = 1$  и абсолютном нуле, можно записать:

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ - \Delta H_0^\circ + \Delta H_0^\circ \quad \text{или} \quad \frac{\Delta G^\circ}{T} = \Delta \left( \frac{G^\circ - H_0^\circ}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^\circ}{T}$$

откуда в сочетании с (XIV, 8) получим

$$R \ln K_P = - \left[ \Delta \left( \frac{G^\circ - H_0^\circ}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^\circ}{T} \right] \quad (\text{XV, 55})$$

Таблица 33. Значения  $-(G^{\circ}-H_0^{\circ})/T$  и  $\Delta H_0^{\circ}$  для графита и некоторых газов \*

Вещество	$-(G^{\circ}-H_0^{\circ})/T$ при $T, K$							$\Delta H_0^{\circ}$ ккал/моль
	298,15	400	600	800	1000	1200	1500	
C	0,5172	0,8245	1,477	2,138	2,771	3,365	4,181	0
Cl <sub>2</sub>	45,951	48,148	51,297	53,614	55,453	56,979	58,870	0
H <sub>2</sub>	24,423	26,422	29,203	31,186	32,738	34,012	35,590	0
N <sub>2</sub>	38,817	40,861	43,688	45,711	47,306	48,629	50,284	0
O <sub>2</sub>	42,081	44,104	46,964	49,044	50,697	52,079	53,810	0
S <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> O	37,172	39,508	42,768	45,131	47,018	48,605	50,622	-57,108
H <sub>2</sub> S	41,174	43,53	46,83	49,27	51,24	52,92	55,06	-19,62
NH <sub>3</sub>	37,080	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 <sub>2</sub>	50,95	53,49	57,21	60,05	62,39	64,37	66,91	-85,86
SO <sub>3</sub>	51,94	54,81	59,31	62,98	66,12	68,87		-22,7
CH <sub>4</sub>	36,46	38,86	42,39	45,21	47,65	49,86	52,84	-15,96
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	40,01	42,29	46,38	49,50	52,14		57,43	53,44
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	44,05	46,7	50,8	54,4	57,5		64,2	14,51
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	45,25	48,20	53,06	57,28	61,12		69,49	-16,48
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	54,3	57,6	63,3	68,3	72,9		82,8	8,58
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	52,83	56,62	63,13	69,00	74,44		86,3	-19,44
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (бутен-1)	62,0	66,3	73,9	80,6	86,8		100,3	5,49
изо-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	57,0	61,6	69,4	76,3	82,5		95,9	
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (цис-бутен-2)	60,0	64,3	71,7	78,4	84,4		97,5	3,65
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (транс-бутен-2)	59,4	63,7	71,1	77,8	83,8		96,9	2,70
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58,54	63,56	72,16	79,93	87,12		102,65	-23,25
изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	56,14	60,85	69,21	70,90	83,99		99,54	-24,52
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	64,19	70,32	80,89	90,51	99,37		118,49	-27,03
изо-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	64,70	70,40	80,63	90,12	98,87		118,01	-28,45

Вещество	$-(G^\circ - H_0^\circ)/T$ при $T, K$						$\Delta H_0^\circ$ ккал/моль	
	298,15	400	600	800	1000	1200		1500
нео- $C_5H_{12}$	56,28	61,87	72,18	81,71	90,55		109,96	-31,07
$C_6H_6$	52,98	56,75	63,81	70,42	76,66		90,60	
$C_6H_{14}$	69,86	77,12	89,69	101,15	111,68		134,40	-31,05

\* Более полные таблицы, охватывающие больший интервал температур, можно найти, например, в [Б 9].

Из этого уравнения видно, что для расчета константы равновесия необходимо знать величины  $(G^\circ - H_0^\circ)/T$  для всех реагентов и гипотетический тепловой эффект  $\Delta H_0^\circ$  реакции газообразных реагентов при абсолютном нуле.

Значения  $-(G^\circ - H_0^\circ)/T$  определяют на основании спектроскопических данных по соответствующим формулам предыдущих разделов и данным табл. 33. Более обширные таблицы приведены в справочниках; для углеводородов их можно найти в [Б10].

Прежде чем обратиться к расчету величин  $\Delta H_0^\circ$  (они также приведены в табл. 33), укажем на следующее. Для молекул одного вида величины  $H_0^\circ$ , включающие нулевые, электронные и колебательные уровни, определить невозможно, однако это не является существенным, так как  $H_0^\circ$  из окончательного результата расчета выпадает. Для химической реакции  $H_0^\circ$  превращаются в  $\Delta H_0^\circ$ , которые легко вычислить.

Существует несколько способов определения  $\Delta H_0^\circ$ .

1. С помощью таблиц функции  $-(G^\circ - H_0^\circ)/T$  для всех реагентов:

- а) если известно одно значение  $K_p$  (или  $\Delta G_T^\circ$ ), то по (XV, 55);
- б) если известны значения  $\Delta H_T^\circ$  и  $S_T^\circ$  для всех реагентов, то по уравнению

$$\Delta H_0^\circ = T \left[ \Delta \left( -\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T} \right) - \Delta S_T^\circ \right] + \Delta H_T^\circ \quad (\text{XV, 56})$$

получающемуся при комбинации (XV, 55) с уравнениями (XIII, 8) и (XIII, 67).

2. На основании значений  $H_T^\circ - H_0^\circ$  для каждого из реагентов по уравнениям (XV, 23) и (XV, 35) или (XV, 39) и (XV, 48) в комбинации с теплотами реакции  $\Delta H_T^\circ$  с помощью уравнения (XIII, 71). Обычно расчет ведут для  $T = 298,15$ . Значения  $H^\circ - H_0^\circ$  для некоторых веществ приведены в табл. 34.

Таблица 34. Значения  $H^\circ - H_0^\circ$  (в ккал/моль) для графита и некоторых газов

Вещество	$(H^\circ - H_0^\circ)$ при T, K					
	298,15	400	600	800	1000	1500
C	0,252	0,503	1,198	2,082	3,075	5,814
H <sub>2</sub>	2,023	2,731	4,129	5,537	6,966	10,694
N <sub>2</sub>	2,072	2,782	4,198	5,669	7,203	11,254
O <sub>2</sub>	2,070	2,792	4,279	5,854	7,497	11,778
CO	2,073	2,784	4,210	5,700	7,257	11,359
CO <sub>2</sub>	2,238	3,195	5,322	7,689	10,222	17,004
H <sub>2</sub> O	2,365	3,190	4,873	6,666	8,580	13,876
H <sub>2</sub> S	2,386	3,22	4,99	6,92	9,01	14,79
NH <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub>	2,53	3,53	5,75	8,17	10,70	17,29
SO <sub>3</sub>	2,77	4,10	7,22	10,78	14,63	
CH <sub>4</sub>	2,397	3,323	5,549	8,321	11,560	21,180
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2,302	3,51	6,13	11,33	12,09	20,54
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,59	4,75	10,15	16,87	24,64	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2,865	4,27	8,03	12,78	18,37	34,56
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	3,20	6,36	14,49	24,75	36,62	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	3,535	5,59	11,06	17,91	25,92	48,77
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	3,64	5,84	11,51	18,41	26,16	45,87
1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	4,22	6,69	13,01	20,86	29,83	55,59
изо-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	4,06	6,52	12,75	20,50	29,37	55,01
цис-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	3,94	6,14	12,01	19,51	28,23	53,61
транс-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	4,19	6,58	12,70	20,35	29,19	54,71
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4,66	7,43	14,63	23,68	34,13	63,74
изо-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4,29	7,08	14,39	23,50	34,00	64,00
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	5,68	9,12	18,04	29,21	42,08	78,42
изо-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	5,17	8,63	17,70	28,98	41,91	78,69
нео-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	5,05	8,55	17,81	29,37	42,54	79,50
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	3,325	5,76	12,29	20,61	30,16	57,36
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	6,71	10,83	21,46	34,76	50,04	93,10
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> , метилпентан	5,96	10,1	20,5	33,6	48,7	75,09
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	7,71	12,41	23,86	39,59	56,89	101,9



3. По высокотемпературным калориметрическим величинам в сочетании со спектроскопическими данными по уравнению

$$\Delta H_0^\circ = \Delta H^\circ - \Delta \left( RT \frac{d \ln Q_{\text{вн}}}{d \ln T} + \frac{5}{2} RT \right) \quad (\text{XV, 57})$$

получаемому из (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  $\Delta H_0^\circ$  для других реакций.

Значения  $H^\circ - H_0^\circ$  и  $(G^\circ - H_0^\circ)/T$ , найденные спектроскопическим путем, отличаются высокой точностью, а найденные из калориметрических измерений теплот реакций (по теплотам сгорания или образования) не всегда достаточно точны; в этом — возможный источник недостоверности  $\Delta H_0^\circ$ .

Следует учесть, что в таблицах иногда приводят неоднородный материал, т. е. для одних реагентов значения  $-(G^\circ - H_0^\circ)/T$  даются с учетом спина ядер, а для других — без учета его. 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  $-(G^\circ - H_0^\circ)/T$  с учетом спина ядра, то для его исключения следует отнять от значения  $-(G^\circ - H_0^\circ)/T$  в соответствии с (XV, 54) и данными с. 512 на каждый атом водорода  $R \ln 2$ .

**Пример 10.** Найти при  $t = 327$  константу равновесия реакции  $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 = \text{C}_3\text{H}_8$  и сравнить со значением  $\lg K_p = 3,79$ , найденным на основании экспериментального изучения равновесия.

**Решение.** По данным табл. 33 находим

$$\Delta H_0^\circ = (\Delta H_0^\circ)_{\text{C}_3\text{H}_8} - [(\Delta H_0^\circ)_{\text{C}_3\text{H}_6} + (\Delta H_0^\circ)_{\text{H}_2}] = -19\,440 - (8\,580 + 0) = -28\,020$$

По табл. 33 при  $T = 600$

$$\Delta \left( \frac{G^\circ - H_0^\circ}{T} \right) = \left( \frac{G^\circ - H_0^\circ}{T} \right)_{\text{C}_3\text{H}_8} - \left[ \left( \frac{G^\circ - H_0^\circ}{T} \right)_{\text{C}_3\text{H}_6} + \left( \frac{G^\circ - H_0^\circ}{T} \right)_{\text{H}_2} \right] = -63,13 - [(-63,3) + (-29,203)] = 29,373$$

В соответствии с (XV, 55)

$$R \ln K_p = -[29,373 + (-28020 : 600)] = 17,327$$

тогда  $\lg K_p = 17,327/4,5756 = 3,787$ . Расчет подтверждает достоверность опытных данных.

**Пример 11.** На основании данных табл. 33 и 34 найти стандартный тепловой эффект гидрирования пропена.

**Решение.** По закону Гесса

$$\Delta H_T^\circ = \sum [(H_T^\circ - H_0^\circ) + \Delta H_0^\circ]_{\text{прод}} - \sum [(H_T^\circ - H_0^\circ) + \Delta H_0^\circ]_{\text{исх}}$$

С помощью данных табл. 33 и 34 получим для реакции гидрирования пропена

$$\Delta H_{298}^{\circ} = [(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})_{C_3H_6} + (\Delta H_0^{\circ})_{C_3H_6}] - \{[(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})_{C_3H_8} + (\Delta H_0^{\circ})_{C_3H_8}]\} + [(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})_{H_2} + (\Delta H_0^{\circ})_{H_2}] =$$

$$= [3,535 + (-19,44)] - [(3,20 + 8,58) + (2,023 + 0)] = -29,708 \text{ ккал/моль}$$

По непосредственно измеренной теплоте гидрирования  $\Delta H_{385}^{\circ}$  было найдено  $\Delta H_{298}^{\circ} = -29\,800$  [Г72], что отличается от результатов вычисления на значение, лежащее в пределах ошибок опыта и расчета.

**Пример 12.** На основании данных табл. 33 найти состав равновесной смеси, получающейся при изомеризации пентана. Расчет произвести в интервале 300—1000 К (шаг в 100°). При каких температурах следует вести процесс, чтобы добиться максимального выхода изопентана?

**Решение.** Проведем расчет для  $T = 400$ . На основании данных табл. 33 по (XV, 55) получаем  $(K_P)_{C_5H_{12}} = 1$ ,  $(K_P)_{\text{изо-}C_5H_{12}} = 6,21$  и  $(K_P)_{\text{нео-}C_5H_{12}} = 2,30$ .

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 моль = 100%

Произведя такие же вычисления для других температур, получим результаты, представленные на рис. 192; из него видно, что для достижения максимального выхода изопентана в реакционной зоне необходимо поддерживать  $T \approx 500$ . При этой температуре в равновесной смеси должно содержаться ~69% *изо- $C_5H_{12}$* .

Результаты расчета подтверждают отмеченную на с. 462 закономерность — преобладание в продуктах переработки нефти нормальных углеводородов над их изомерами.

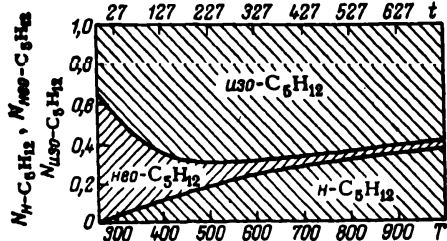


Рис. 192. Зависимость равновесного состава от температуры при изомеризации пентана.

(См. пример 12.)

Как видно из изложенного, достоинства статистического метода расчета термодинамических свойств и химического равновесия на-

столько 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, использование которых весьма облегчает многие этапы расчета.

Статистический метод расчета позволяет учесть эффекты, которые не поддаются обработке методами классической термодинамики (спин ядра, изотопия и т. д.).

Применение спектроскопического метода дает возможность найти достоверные значения теплоемкостей и энтальпий веществ (а по ним — тепловых эффектов реакций). Это особенно важно, когда

термодинамические данные недостаточно надежны или отсутствуют. В последнем случае обычно заменяют неизвестную величину (например, теплоемкость) значением ее для близкого по свойствам вещества. Такой прием, разумеется, не может дать точных результатов. Поэтому естественно, что при составлении табл. 1 (с. 45), 5 (с. 61), 19 (с. 402), 23 (с. 433) 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 выделены, но играют большую роль в высокотемпературных газовых реакциях (ОН, 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 зафиксированы.

Расчет химического 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 теплот 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 они исключают неточность температурной зависимости теплоемкости.

Однако не следует преувеличивать значение этого метода. Он теоретически безупречен, но при практической реализации для сложных газообразных молекул, а также для твердых и жидких веществ почти всегда требуется сочетания его с термическими методами. Неточность в конфигурации молекулы, межатомных расстояниях и валентных углах в ней, недостоверность отнесения частот — вот далеко не полный перечень факторов, приводящих к понижению надежности результатов за счет неопределенности исходных величин и их толкования.

## ЛИТЕРАТУРА\*

*Звездочкой отмечены источники, в которых дана достаточно полная литература по рассматриваемому вопросу. В скобках указаны те главы настоящего курса, к которым относится данная книга.*

### А. УЧЕБНЫЕ ПОСОБИЯ, МОНОГРАФИИ

1. Акопян А. А. Химическая термодинамика. М., «Высшая школа», 1963. 528 с.
2. Базаров И. П. Термодинамика. М., Физматгиз, 1961. 292 с.
3. Бошнякович Ф. Техническая термодинамика. Пер. с нем. под ред. М. П. Вукаловича и В. А. Кириллина. М.—Л., Госхимиздат, ч. I, 1955. 438 с., ч. II, 1956. 256 с.
4. Ван-дер-Ваальс П. Д., Констамм Ф. Курс термостатики. Пер. с нем. под ред. А. В. Раковского. М., ОНТИ, Госхимиздат, 1936, ч. I, 452 с., ч. II, 440 с.
5. Вукалович М. П., Новиков И. И. Термодинамика. М., «Машинностроение», 1972. 670 с.
6. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. Пер. с англ. под ред. В. К. Семенченко М.—Л., Гостехтеоретиздат, 1950. 492 с.
7. Говертон М. Т. Термодинамика для инженеров. Пер. с англ. под ред. К. В. Астахова. М., «Металлургия», 1966. 328 с.
8. Гуггенгейм. Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса. Пер. с англ. под ред. С. А. Шукарева. М., Госхимиздат, 1941. 188 с.
9. Де Бур Я. Введение в молекулярную физику и термодинамику. Пер. с англ. под ред. И. А. Яковлева. М., Издательство, 1962. 277 с.
- 10\*. Додж Б. Ф. Химическая термодинамика в применении к химическим процессам и химической технологии. Пер. с англ. под ред. В. А. Киреева. М., Издательство, 1950. 786 с.
11. Древинг В. П., Калашников Я. А. Правило фаз с изложением основ термодинамики. Изд. 2-е. М., МГУ, 1964. 456 с.
12. Еремич Е. Н. Основы химической термодинамики. М., «Высшая школа», 1974. 343 с.
13. Зоммерфельд А. Термодинамика и статистическая физика. Пер. с нем. М., Издательство, 1955. 480 с.
14. Капустинский А. Ф. Термодинамика химических реакций и ее применение в металлургии и неорганической технологии. М., Цветметиздат, 1933. 224 с.

---

\* Библиографию работ отечественных исследований включающую переводы монографий, справочников и учебных пособий см. М. Х. Карпетьянц. Химическая термодинамика в СССР. Итоги науки и техники. Химическая термодинамика и равновесия. Т. 2. М., ВИНТИ, 1972. с. 5—365.

15. Капустинский А. Ф. Термодинамика химических реакций и ее применение в неорганической технологии. Изд. 2-е. М. — Л., Металлургияздат, 1935. 304 с.
- 16\*. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. Изд. 2-е, М., Госхимиздат, 1953. 612 с.
17. Керн Р., Вайсброд А. Основы термодинамики для минералогов, петрографов и геологов. Пер. с франц. М., «Мир», 1966. 279 с
18. Кинан Дж. Термодинамика. Пер. с англ. под ред. М. П. Вукаловича. М. — Л., Госэнергоиздат, 1963
19. Кириллин В. А., Сычев В. В., Шейндлих А. Е. Техническая термодинамика. М., «Энергия», 1968. 472 с.
- 20\*. Колосовский Н. А. Химическая термодинамика. М., Госхимтехиздат, 1932. 446 с.
21. Крестовников А. Н., Вигдорович В. Н. Химическая термодинамика. Изд. 2-е. М., «Металлургия», 1973. 256 с.
- 22\*. Кричевский И. Р. Понятия и основы термодинамики. Изд. 2-е. М., «Химия», 1970. 440 с.
23. Кубо Р. Термодинамика. Пер. с англ. под ред. Д. Н. Зубарева и Н. М. Плакиды. М., «Мир», 1970. 304 с
24. Ландау Л., Лифшиц Е. Теоретическая физика. Т. V Статистическая физика. Изд. 2-е. М., «Наука», 1964. 567 с.
25. Леонтович М. А. Введение в термодинамику. М. — Л., Изд. 2-е. Гостехтеоретиздат, 1951. 200 с.
26. Лоренц Г. А. Лекции по термодинамике. Пер. с англ. под ред. К. В. Астахова. М. — Л., Гостехтеоретиздат, 1941. 156 с.
- 27\*. Льюис, Рендалл. Химическая термодинамика. Пер. с англ. под ред. П. А. Ребиндера. Л., ОНТИ, Химтеорет, 1936 532 с.
28. Мора Ф. Теплофизика. Пер. с англ. под ред. А. Ф. Чудновского. М., «Наука», 1968. 416 с.
29. Мюнстер А. Химическая термодинамика. Пер. с нем. под ред. Я. И. Герасимова. М., «Мир», 1971. 296 с. Изд. 3. М.: КД «Либроком»/URSS, 2010.
30. Партингтон Дж. Р., Раковский А. В. Курс химической термодинамики. Пер. с англ. М. — Л., ГОНТИ, 1932. 383 с.
31. Планк М. Термодинамика. Пер. с нем. Л. — М., ГИЗ, 1925. 312 с.
32. Полторак О. М. Лекции по химической термодинамике (общая и статистическая термодинамика), М., «Высшая школа», 1971. 256 с.
- 33\*. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Пер. с англ. под ред. В. А. Михайлова. Новосибирск, «Наука», 1966. 510 с.
- 34\*. Путилов К. А. Термодинамика. М., «Наука», 1971. 376 с.
35. Радушкевич Л. В. Курс термодинамики. М., «Просвещение», 1971. 288 с.
- 36\*. Робертс Дж. Теплота и термодинамика. Пер. с англ. под ред. М. П. Вукаловича. М. — Л., Гостехтеоретиздат, 1950. 592 с.
37. Самойлович А. Г. Термодинамика и статистическая физика., М., Гостехтеоретиздат, 1953 440 с.
38. Сирота Н. Н. Термодинамика и статистическая физика. Минск, «Высшая школа», 1969. 470 с.
39. Соляков В. К. Введение в химическую термодинамику. М., «Химия», 1974. 223 с.
40. Тер Хаар Д., Вергеланд Г. Элементарная термодинамика Пер. с англ. под ред. Н. М. Плакиды. М., «Мир», 1968 220 с.
41. Толпыго К. Б. Термодинамика и статистическая физика. Киев, изд. Киевского гос. ун-та, 1966. 364 с.

42. *Трайдбус М.* Термодинамика и термостатика. Пер. с англ. под ред. А. В. Лыкова. М., «Энергия», 1970. 501 с.
43. *Улих Г.* Химическая термодинамика. Пер. с нем. под ред. К. П. Мищенко. Л., Госхимтехиздат. 1933. 304 с.
44. *Фаулер Р., Гуггенхейм Э. А.* Статистическая термодинамика. Пер. с англ. под ред. В. Г. Левича. М., «Иностранная литература», 1949. 612 с.
45. *Ферми Энрико.* Термодинамика. Пер. с англ. Харьков, изд. Харьковского гос. ун-та, 1969, 2-е изд., 1973. 136 с.
46. *Эверет Д.* Введение в химическую термодинамику. Пер. с англ. М., Издательский центр, 1963. 300 с.
47. *Эпштейн П. С.* Курс термодинамики. Пер. с англ. М.—Л., Гостехтеоретиздат, 1948. 420 с.
48. *Aston G. J., Fritz J. J.* Thermodynamics and statistical thermodynamics. New York, John Wiley and sons. Inc., 1959. 556 p.
49. *Balzhiser A.* Chemical engineering thermodynamics. New York. Englewood Cliffs. 1972. 696 p.
50. *Bent H. A.* The second law. An introduction to classical and statistical thermodynamics. New York, Oxford University Press, 1965, 429 p.
51. *Butler J. A. V.* Chemical thermodynamics. 5-th ed, New York, Macmillan, 1962, 601 p.
52. *Denbigh K.* The principles of chemical equilibrium. Cambridge University Press, 3 ed. 1971. 494 p.
53. *Dole M.* Introduction to statistical thermodynamics. New York, Prentice-Hall, 1954. 250 p.
54. *Everdell M. H.* Introduction to chemical thermodynamics. London. English Univ. Press. 1965, 436 p.
55. *Faires V. M.* Thermodynamics, 4-th ed. New York, Macmillan, 1962. 680 p.
56. *Classtone S.* Thermodynamics for chemists. Van Nostrand co. New York. 1947. 552 p.
57. *Guggenheim E. A.* Thermodynamics. An advanced treatise for chemists and physicists. 5 d rev. ed., Amsterdam. North-Holland publ. Co. 1967. 390 p.
58. *Keenen J. H.* Thermodynamics. Cambridge. MIT Press, 1970, 507 p.
59. *Kirkwood J. G., Oppenheim I.* Chemical thermodynamics. McGraw Hill, New York, 1961. 261 p.
60. *Klotz I. M.* Chemical thermodynamics. Englewood Cliffs, New York, Amsterdam, Benjamin. 1964, 468 p.
61. *Körtüm G.* Einführung in die chemische Thermodynamik. 3 Aufl. Göttingen, Vanderhoek u. Ruprecht; Weinheim-Bergstr., Chemie. 1960. 470 S.
62. *Lewis G. N., Randall M.* Thermodynamics. 2nd ed., revised by K. S. Pitzer and L. Brewer. New York, McGraw-Hill. 1961.
63. *Partington J. R.* An advanced treatise on physical chemistry, London, Longmans. Vol. 1, 1949, 943 p.; vol. 2, 1951, 448 p.; vol. 3, 1952. 639 p.; vol. 4, 1953, 688 p., vol. 5, 1954. 565 p
64. *Reynolds W. C.* Thermodynamics. 2nd ed. New York, McGraw-Hill, 1968, 496 p.
65. *Rock P. A.* Chemical thermodynamics. London. Macmillan. 1969, 508 p.
66. *Rossini F. D.* Chemical thermodynamics. New York, Wiley; London, Chapman & Hall. 1950, 514 p.
67. *Sherwood D.* Introduction to chemical thermodynamics. London, Longman. 1971, 380 p.
68. *Stetner L. E.* Introduction to chemical thermodynamics, New York—London, McGraw-Hill, 1950, 516 p.

69. Thermodynamics and physics of matter, ed F. D. Rossini, High speed aerodynamics and jet propulsion. Princeton. Princeton Univ. Press. 1955. 812 p.
70. Van Wylen G. T. Thermodynamics. 6-th ed. 601 p.
71. Wall F. Th. Chemical thermodynamics. 2nd ed. San Francisco — London, Freeman, 1965, 451 p.
72. Wark K. Thermodynamics. New York, McGraw-Hill. 1966. 660 p.
73. Wilson A. H. Thermodynamics and statistical mechanics. Cambridge University Press. 1966. 496 p.

#### Б. ЛИТЕРАТУРА ПО ОТДЕЛЬНЫМ ВОПРОСАМ

- 1\*. Аносов В. Я., Погodin С. А. Основные начала физико-химического анализа, М. — Л., АН СССР, 1947, 876 с. (IX—XI).
- 2\*. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мchedlov-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. Изд. 2-е. М., Стройиздат, 1965. 352 с. (XIII).
- 3\*. Бенсон С. Термохимия и кинетика. Пер. с англ. Под ред. Н. С. Ениколопьяна. М., «Мир», 1971. 308 с. (III, XIII, XV).
- 4\*. Бретшнайдер Ст. Свойства газов и жидкостей. Инженерные методы расчета. Пер. с польск. под ред. П. Г. Романкова. М. — Л., «Химия», 1966. (VI, VII).
5. Бриджмен П. В. Новейшие работы в области высоких давлений. Пер с англ. под ред. Л. Ф. Верещагина. М., Издательский центр, 1948. 299 с. (VI, VII, IX, X).
6. Бродский А. И. Современная теория электролитов. Л., ОНТИ, Госхимиздат, 1934 52 с. (XII).
- 7\*. Булах А. Г. Методы термодинамики в минералогии. Л., «Недра», 1968. 176 с.
- 8\*. Вагнер К. Термодинамика сплавов. Пер. с англ. под ред. А. А. Жужовичко. М., Металлургиздат, 1947. 180 с. (VIII—XIII).
- 9\*. Введенский А. А. Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности. М., Гостехиздат, 1949, 490 с. (III, VI, XIII, XIV, XV).
- 10\*. Введенский А. А. Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. Л., ГНТИ нефт. и горно-топл. л-ры, 1960. 576 с. (III, VI, VIII, XIV, XV).
11. Владимирова Л. П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций. М., «Металлургия», 1970. 528 с. (XIII).
- 12\*. Вопросы физической химии растворов электролитов. Под ред. Г. И. Микулина. Л., «Химия», 1968. 420 с. (VIII, XII).
- 13\*. Вревский М. С. Работы по теории растворов. М — Л., изд-во АН СССР, 1953. 336 с. (VIII—X).
14. Вукалович М. П. и др. Термодинамические свойства газов. М., Машгиз, 1953. 375 с. (III, VI, XV).
- 15\*. Вукалович М. П., Новиков И. И. Уравнения состояния реальных газов. М. — Л., Госэнергоиздат, 1948. 340 с. (VI).
16. Гильдебрандт Дж. Г. Растворимость неэлектролитов. Пер. с англ. под ред. М. И. Темкина. М., ГОНТИ, 1938. 166 с. (VIII, IX).
- 17\*. Гиршфельдер Дж., Кертис К., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. Пер. с англ. под ред. Е. В. Ступоченко. М., Издательский центр, 1961. 929 с. (VI, VII).
- 18\*. Годнев И. В. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М., Гостехтеоретиздат, 1956. 420 с. (XV).
- 19\*. Голутвин Ю. М. Теплоты образования и типы химической связи в неорганических кристаллах. М., изд-во АН СССР, 1962. 96 с. (III).
- 20\*. Гоникберг М. Г. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. Изд. 3-е. М., «Химия», 1969. 428 с. (VI, XIII, XIV).

21. *Грушвицкий В. Е.* Физико-химический анализ в галургии. Л., ОНТИ, Химтеорет, 1937. 200 с. (XI).
22. *Грязнов В. М., Фрост А. В.* Статистические методы расчета термодинамических величин. М., Московское отделение ВХО им. Д. И. Менделеева, 1949. 151 с. (XV).
23. *Гуравич А. М., Шаулов Ю. М.* Термодинамические исследования методом взрыва и расчеты процессов горения. М., изд-во МГУ, 1955. 162 с. (XIII).
24. *Де Гроот С. Р.* Термодинамика необратимых процессов. Пер. с англ. под ред. А. В. Лыкова, М., Гостехтеоретиздат, 1956. 280 с.
25. *Денбиг К.* Термодинамика стационарных необратимых процессов. Пер. с англ. под ред. В. К. Семенченко. М., Издательство, 1954. 118 с.
- 26\*. *Евсеев А. М., Воронин Г. Ф.* Термодинамика и структура жидких металлических сплавов. М., изд-во МГУ, 1966. 132 с. (VIII, XI).
27. *Еремина Б. Г.* Растворимость одноатомных газов и азота. Л., Ленинградский гос. ун-т, 1950. 120 с. (IX).
- 28\*. *Есин О. А., Гельд П. В.* Физическая химия пиromеталлургических процессов. Свердловск — Москва, Metallurgizdat, ч. I, 1962. Изд. 2-е, ч. 2, 1966 (XIII, XIV).
29. *Измайлов Н. А.* Электрохимия растворов, Изд. 2-е, М., «Химия», 1966. 576 с. (XII).
- 30\*. Использование плазмы в химических процессах. Пер. с англ. под ред. Л. С. Поляка. М., «Мир», 1970. 256 с. (XIV).
- 31\*. *Карапетьянец М. Х.* Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М., «Наука», 1965. 404 с. (III, VI—XI, XIII).
- 32\*. *Карапетьянец М. Х., Чэн Гуанг-юе.* Температуры кипения и давление насыщенного пара углеводородов. М., Гостоптехиздат, 1961. 242 с. (VII).
- 33\*. Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме. Сб. статей М., «Наука», 1965 254 с. (XIII).
- 34\*. *Киреев В. А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. Изд. 2-е, М., «Химия», 1975. 536 с. (III, VII, XIII).
35. *Кириллин В. А., Шейндлин А. Е.* Термодинамика растворов. М. — Л., Госэнергоиздат, 1955 272 с. (VIII—X).
36. *Кириллин В. А., Шейндлин А. Е.* Исследование термодинамических свойств веществ. М. — Л., Госэнергоиздат, 1963 559 с. (III, VI, VII).
37. *Клейн М., Мазур П., Кервуд Дж.* Термодинамика необратимых процессов, М., Издательство, 1962.
- 38\*. *Коган В. Б.* Гетерогенные равновесия. Л., «Химия», 1968. 432 с. (VII, IX, X).
- 39\*. *Коган В. Б.* Азеотропная и экстрактивная ректификация. Изд. 2-е, Л., «Химия», 1971. 432 с. (X).
- 40\*. *Кожеуров В. А.* Термодинамика металлургических шлаков. Свердловск, Metallurgizdat, 1965. 164 с. (XII, XIII).
- 41\*. *Коробов В. В., Фрост А. В.* Свободные энергии органических соединений. М., Московское отделение ВХО им. Д. И. Менделеева, 1950. 152 с. (XIII).
- 42\*. *Крестов Г. А.* Термохимия соединений редкоземельных и актиноидных элементов. М., Атомиздат, 1972. 264 с. (III, XIII).
- 43\*. *Крестов Г. А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л., «Химия», 1973. 303 с. (VIII, XII).
- 44\*. *Кричевский И. Р.* Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. Изд. 2-е, М. — Л., Госхимиздат, 1952. 158 с. (VII, X).
- 45\*. *Кубашевский О., Эванс Э.* Термохимия в металлургии. Пер. с англ. под ред. А. Ф. Капустинского, Издательство, 1954, 422 с. (III, XIII).
- 46\*. *Куликов И. С.* Термическая диссоциация соединений. Изд. 2-е, М., «Металлургия», 1969. 574 с. (XIII, XIV).



- 47\* *Лавров Н. В., Коробов В. В., Филиппова В. И.*, Термодинамика реакций газификации и синтеза из газов. М., изд-во АН СССР, 1960. 100 с. (XIII).
48. *Ламден Дж.* Термодинамика сплавов. Пер. с англ. под ред. Н. Н. Сироты. М., Metallurgizdat, 1959. 440 с.
- 49\* *Ландия Н. А.* Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартным энтропиям. Тбилиси, Изд. АН Груз. ССР. 1962. 224 с. (III, XIII).
50. *Летников Ф. А.* Изобарные потенциалы образования минералов (химическое сродство) и применение их в геохимии. М., «Недра», 1965. 116 с. (XIII).
51. *Маракушев А. А.* Термодинамика метаморфической гидратации минералов. М., «Недра», 1968. 200 с. (XIII).
- 52\* *Мейсон Э. А., Сперлинг Т.* Вирнальное уравнение состояния. Пер. с англ. под ред. В. В. Сычева. М., «Мир», 1972. 280 с. (VI).
- 53\* *Мищенко К. П., Полторацкий Г. М.* Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л., «Химия», 1968. 352 с.
54. *Мортимер К.* Теплоты реакций и прочность связей. Пер. с англ. М., «Мир», 1964. 288 с. (III).
55. *Нагиев М. Ф.* Термодинамические расчеты процессов переработки нефти и данные по свойствам химических соединений. Баку — Ленинград, Азерб. отделение Гостоптехиздата, 1950, 220 с. (III, XIII, XIV).
- 56\* *Намиот А. Ю., Бондарева М. М.* Растворимость газов в воде под давлением. М., Гостоптехиздат, 1963. 147 с. (IX).
57. *Палатник Л. С., Ландау А. И.* Фазовые равновесия во многокомпонентных системах. Изд. Харьковского гос. ун-та, 1961. 405 с. (IX—XI).
58. *Паркс Г., Хаффман П.* Свободные энергии органических соединений. Пер. с англ. под ред. Н. Ф. Богданова М., ОНТИ, 1936. 215 с. (XIII, XIV).
59. *Платонов В. М., Монко Я. Д.* Прикладная термодинамика смесей легких углеводородов. М., ГОСИНТИ, 1959. 106 с. (X).
60. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. Пер. с англ. под ред. Н. С. Акулова. М., Издательский центр, 1960. 127 с.
- 61\* *Рид Р., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей (определение и корреляция). Пер. с англ. под ред. В. Б. Когана. Л., «Химия», 1971. 704 с. (VI, VII).
- 62\* *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. Пер. с англ. под ред. А. Н. Фрумкина М., Издательский центр, 1963. 646 с. (VIII, XII).
63. *Ростовцев С. Т.* Теория металлургических процессов. М., Metallurgizdat, 1956. 516 с. (XIII, XIV).
- 64\* *Русанов А. И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л., «Химия», 1967. 388 с.
65. *Свелин Р. А.* Термодинамика твердого состояния. М., «Металлургия», 1968. 314 с.
- 66\* *Свентославский В. В.* Азеотропия и полиазеотропия. Пер. с англ. под ред. Л. А. Серафимова. М., «Химия», 1968. 244 с. (X).
67. *Сейдж Б. Х.* Термодинамика многокомпонентных систем. Пер. с англ. под ред. А. С. Великовского. М., «Недра», 1969. 303 с. (X).
68. *Семенченко В. К.* Физическая теория растворов. М. — Л., Гостехиздат, 1941. 344 с. (XII).
69. *Сидрде Э. К., Теаро Э. Н., Миккал В. Я.* Дистилляция (теория, методы расчета). Л., «Химия», 1971. 216 с. (X).
- 70\* *Скुरатов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф.* Термохимия. Ч. I. 1963. 302 с. Ч. II, 1966. 434 с. М., изд-во МГУ (III).
71. *Скрейнмакерс Ф. А.* Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия. М., Издательский центр, 1948 (XI).

- 72\*. *Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г.* Химическая термодинамика органических соединений. Пер. с англ. М., «Мир», 1971. 808—СХХХVI с. (III, XIII).
73. *Сторонкин А. В.* Об условиях термодинамического равновесия многокомпонентных систем. Изд. Ленинградского гос. ун-та, 1948. 122 с. (VIII).
74. *Сторонкин А. В.* Термодинамика гетерогенных систем. Изд. Ленинградского гос. ун-та, Ч. 1 и 2, 1967. 448 с., Ч. 3, 1969. 189 с. (VIII—X).
- 75\*. *Суворов А. В.* Термодинамическая химия парообразного состояния Л., «Химия», 1970. 208 с. (VII, XIII).
76. *Сычев В. В.* Сложные термодинамические системы. М., «Энергия», 1970.
77. *Татевский В. М.* Химическое строение углеводов и закономерности в их физико-химических свойствах. М., Изд-во МГУ, 1953. 320 с. (III).
78. *Татевский В. М., Бендерский В. А., Яровой С. С.* Методы расчета физико-химических свойств парафиновых углеводов. М., Гостоптехиздат, 1960. 114 с. (III, VII).
79. Термодинамика газов. Пер. с англ. и нем под ред. В. С. Зуева. М., «Машиностроение», 1970. 564 с. (VI).
80. Термодинамика необратимых процессов. Лекции в летней международной школе физики им. Энрико Ферми. Пер. с англ. под ред. Д. Н. Зубарева. М., Издательский центр, 1962. 426 с.
81. *Трегубов А. М.* Теория перегонки и ректификации. Изд. 3-е, Баку, Гостоптехиздат, 1946. 400 с. (X).
- 82\*. *Третьяков Ю. Д.* Термодинамика ферритов. Л., «Химия», 1967. 304 с. (XIII).
83. *Фастовский В. Г.* Разделение газовых смесей. М. — Л., Гостехиздат, 1947. 359 с. (IV, VII, X).
84. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. Пер. с нем под ред. Л. В. Лыкова, М., «Мир», 1967. 544 с.
- 85\*. *Хала Э., Пик И., Фрид В., Виллиг О.* Равновесия между жидкостью и паром. Пер. с англ. под ред. А. Г. Морачевского, М., Издательский центр, 1962. 439 с. (VII).
- 86\*. *Харнед Г., Оуэн Б.* Физическая химия растворов электролитов. Пер. с англ. под ред. А. Ф. Капустинского. М., Издательский центр, 1952. 628 с. (XII).
- 87\*. *Циклис Д. С.* Расслоение газовых смесей. М., «Химия», 1969. 160 с. (X).
88. *Честер Дж.* Теория необратимых процессов. Пер. с англ. под ред. Д. Н. Зубарева. М., «Наука», 1966. 111 с.
89. *Шамбодаль П.* Развитие и приложение понятия энтропии. Пер. с франц. М., «Наука», 1967. 278 с. (IV).
90. *Эйтель В.* Термохимия силикатов. Пер. с англ. под ред. А. Ф. Капустинского. М., Гостройиздат, 1957. 150 с. (III).
91. *Эллиот Д. Ф., Глейзер М., Рамакришна В.* Термохимия сталелитейных процессов. М., «Металлургия», 1969. (III).
- 92\*. *Яцимирский К. Б.* Термохимия комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР. 1952. 252 с. (III).
93. *Bard A. J.* Chemical equilibrium. New York, Harper and Row, 1966, 206 p.
94. *Blackburn Th. R.* Equilibrium and chemistry of solution. New York, Holt, Rinehart and Wilson, 1969 220 p.
95. *Eijnsbergen B. v.* The heat of mixing and the law of corresponding states for gaseous mixtures. Leiden. 1966.
96. *Fast J. D.* Entropy. 2d ed., London—Basingstone. Macmillan. 1970. 339 p.
97. *Fisher R. B., Peters G. D.* Chemical equilibrium. Philadelphia. 1970. 285 p.
98. *Fleck G. M.* Equilibria in solutions. New York, Holt, Rinehart and Winston inc., 1966, 217 p.

99. *Guggenheim R. A.* Mixtures. The theory of the equilibrium, properties of some simple classes of mixtures, solutions and alloys. Oxford, Clarendon Press. 1952. 270 p. (IX, X).
100. *Guyon J. C., Jones B. E.* Introduction to solution equilibrium. Boston, Allyn a. Bacon. 1969. 166 p.
101. *Haase R.* Thermodynamik der Mischphasen. Berlin, Springer, 1956, 598 S. (IX, XI).
102. *Harned H. S., Robinson R. A.* Multicomponent electrolyte solution. Oxford, Pergamon Press. 1968. 110 p.
103. *Hildebrand J. H., Prausnitz J. M., Scott R. L.* Regular and related solutions. The solubility of gases, liquids and solids. New York, Van Nostrand Reinhold Co. 1970. 228 p.
104. *Hildebrand J. H., Scott W. L.* The solubility of nonelectrolytes. 3 ed., New York, 1964. 488 p. (VIII, IX).
- 105\*. *Justi E.* Spezifische Wärme, Enthalpie und Dissoziation technischer Gase. Berlin, Verlag von Julius Springer, 1938. 158 S. (VI, XV).
106. *King E. J.*, Acide—base equilibria. Oxford, Pergamon Press 1965. 341 p.
107. *King M. B.* Phase equilibrium in mixtures. Oxford, Pergamon Press. 1969. 585 p.
- 108\*. *Newitt D. M.* The design of high pressures and the properties of fluids at high pressures. Ch. VII—XIV, XVIII. Oxford. 1940. (VI).
109. *Null H. R.* Phase equilibria in process design. New York, Wiley — Interscience. 1970. 275 p.
110. *Prausnitz J. M.* Molecular theory of fluid-phase equilibrium. New York, Englewood Cliffs. 1969. 523 p.
111. *Reisman A.* Phase equilibria. New York—London, Acad. Press. 1970. 541 p.
112. *Ricci J. E.* The phase rule and heterogeneous equilibrium. New York. 1960. 505 p.
113. *Robinson R. A., Stokes R. H.* Electrolyte solutions. 2-d ed. London, Butterworths. 1970. 571 p.
114. *Vogel R.* Die Heterogenen Gleichgewichte. Leipzig, Akad. Verl. — Ges., 2-e bearb. Aufl., 1959. 728 S. (IX—XI).
- 115\*. *Zeise H.* Thermodynamik auf den Grundlagen der Quantentheorie, Quantenstatistik und Spektroskopie. Hirzel — Verl., Leipzig. 1954. Band 111/1. Tabellen. 311 S. Band 111/2. Graphische Darstellung und Literatur. 1957. 299 S. (XV).
116. *Zernike J.* Chemical phase theory, N. V. Uitgevers-Maatcappij E. E. Kluwer Deventer — Antwerpen — Djakarta: 493 p. (V, VII, IX—XI).

## В. ЗАДАЧНИКИ И РУКОВОДСТВА К РАСЧЕТАМ

1. *Айлетт Б., Смит Б.* Задачи и упражнения по неорганической химии, Пер. с англ М., «Мир», 1967. 219 с.
2. *Баталин Г. И.* Сборник примеров и задач по физической химии. Киев, Киевский гос. ун-т, 1960. 548 с.
3. *Бесков С. Д.* Технохимические расчеты Изд. 4-е, М., «Высшая школа», 1966. 520 с. (II, III, IV, XIII, XIV).
4. *Веннер Р. Р.* Термохимические расчеты. Пер. с англ. Под ред. А. В. Фроста. М., Издательский, 1950. 364 с. (VI—VIII, XIII, XV).
5. *Викторов М. М.* Графические расчеты в технологии неорганических веществ. Изд. 3-е, М., «Химия», 1972. 462 с. (XI).

6. *Гамеева О. С.* Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. М., «Высшая школа», 1966.
7. *Гугенгейм Э. Пру Дж.* Физико-химические расчеты. М., Издательство, 1968. 488 с.
8. *Казанская А. С., Скобло В. А.* Расчеты химических равновесий. Сборник примеров и задач. М., «Высшая школа», 1974. 288 с.
9. *Карпатьянц М. Х.* Примеры и задачи по химической термодинамике. Изд. 4-е, М., «Химия», 1974. 302 с. (I—XI, XIII—XV). Изд. 5. М.: URSS, 2013.
10. *Картушинская А. И., Лельчук Х. А., Стромберг А. Г.* Сборник задач по химической термодинамике. М., «Высшая школа», 1973. 224 с. (I—V, VII—IX, XII, XIII).
11. *Киселева Е. В.* Введение в теорию химической технологии электровакуумных материалов и приборов. Ч. I, Термодинамические расчеты. М., МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969. 228 с.
12. *Киселева Е. В., Каретников Г. С., Кудряшов И. В.* Сборник задач и примеров по физической химии. Изд. 3-е. М., «Высшая школа», 1970, 493 с.
13. *Лабовец Л., Аренс Дж.* Задачи по физической химии с решениями. Пер. с англ. под ред. Ю. В. Филиппова. М., «Мир», 1972. 444 с.
14. *Лаптев Д. М.* Задачи и упражнения по термодинамике растворов. М., «Металлургия», 1965, 220 с.
15. *Нокс Д.* Физико-химические вычисления. Пер. с англ. под ред. А. И. Бродского. Л., ОНТИ, Госхимиздат, 1934. 232 с.
16. *Парфенов Г. С.* Сборник примеров и задач по физической химии. М., Учпедгиз, 1960. 192 с.
17. *Плетенев С. А., Скляренко С. И.* Сборник примеров и задач по физической химии. Изд. 3-е. М., ОНТИ, Главная редакция хим. лит-ры, 1936, 302 с. (II—IV, VII, X, XIII, XIV).
18. *Пономарева К. С.* Сборник задач по физической химии. М., Metallurgizdat, 1962. 232 с.
19. *Разухина Т. Н.* Задачи по химической термодинамике, М., Изд-во МГУ, 1965. 23 с.
20. *Сапожникова Н. В.* Сборник расчетных примеров и упражнений по физической химии. Ч. 1, 163 с.; Ч. 2, вып. 1, 64 с. вып. 2, 78 с. Свердловск, 1955—1957.
21. *Старк Б. В.* Расчеты по теории металлургических процессов. М. — Л., ОНТИ. Главная редакция лит-ры по черной металлургии, 1936. Ч. I, 1936. 152 с.; ч. II, 1936. 188 с.
22. *Хюген О., Ватсон К.* Физико-химические расчеты в технике. Пер. с англ. под ред. П. А. Семенова. М. — Л., Госхимиздат, 1941. 598 с. (III, VI, VII, IX, X, XIV).
23. *Vabor J. A., Thiessen G. W.* How to solve problems in physical chemistry. 4th printing, New York, 1947.
24. *Veerman R. J., Chu B.* Problems in chemical thermodynamics. Addison. 1967. 240 p.
25. *Hocart R., Kern R.* Problemes et calculs de chimie générale et de cristalochimie, Paris — Gauthier — Villars, 2-e ed., 1967. 247 p.
26. *Hougen O. A., Watson K. M., Ragatz R. A.* Chemical Processes principles. 2d ed., New York, Willey, Vol. 1, 1956. 504 p. Vol. 2, 1959, pp. 505—1072.
27. *Smith N. O.* Chemical thermodynamics. A problems approach. New York. Reinhold. 1967. 278 p.
28. *Sullen L. G., Lange P. W., Gabrielson C. O.* Problems in physical chemistry. New York, Prentice-Hall, 1952.  
См. также (A10, 16, 27, 30, 47, 56; B2, 3, 4, 9, 10, 11, 21, 22, 47, 58, 61, 77, 78; G32).

## Г. СПРАВОЧНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Виноградов Г. В., Красильщиков А. И.* Атлас номограмм по физической химии. М., Гостехиздат, 1940. 143 с. 205 л. номогр.
2. *Карапетьяц М. Х., Карапетьяц М. Л.* Основные термодинамические свойства неорганических и органических веществ М., «Химия», 1968. 472 с. (III, XIII).
3. *Перри Д. Г.* Справочник инженера-химика. Пер. с англ. под ред. Н. М. Жаворонкова и П. Г. Романкова, т. 1, 1969, 640 с.; т. 2, 1969, 504 с.
4. Справочник химика. Изд. 3-е. М., «Химия», т. 1, 1971, 1081 с.; т. 2, 1971, 1167 с.
5. Техническая энциклопедия. Справочник физических, химических и технологических величин. Т. I—X. Ред. Л. К. Мартенс. М., «Советская энциклопедия», 1927—1933.
6. Chemical processing nomographs. D. S. Davis, ed. New York, Chemical Publ. Co. 1960, 255 p.
7. *Landolt-Börnstein.* Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. Band II, Teil 4, Berlin, Springer Verlag, 1961.

### Неорганические вещества

8. *Верягин У. Д.* и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. Общ. ред. А. П. Зефинова. М., Атомиздат, 1965. 460 с. (III, XII).
9. *Герасимов Я. И., Крестовников А. Н.* Химическая термодинамика в цветной металлургии. Гос. изд-во черной и цветной металлургии, вып. 1, 1933, 172 с.; вып. 2, 1933, 298 с.; вып. 3, 1934, 341 с. (III, XII).
10. *Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Шахов А. С.* Химическая термодинамика в цветной металлургии. М., Металлургиздат, т. 1, 1960, 230 с.; т. 2, 1961, 262 с.; т. 3, 1963, 283 с.; т. 4, 1966, 427 с.; т. 5, 1973, 296 с.; т. 6, 1974, 312 с. М., «Металлургия», (III, XIII).
11. *Гурвич Л. В.* и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. I. Вычисление термодинамических свойств. 1163 с.; Т. II. Таблицы термодинамических свойств. 916 с. М., Изд-во АН СССР, 1962 (III, XIII).
12. *Гурвич Л. В.* и др. Термодинамические свойства компонентов продуктов сгорания. Т. I—III. М., Изд-во АН СССР, 1956 (III, XIII).
13. *Карпов И. К., Кашик С. А., Пампура В. Д.* Константы веществ для термодинамических расчетов в геохимии и петрологии. М., «Наука», 1968, 144 с. (III, XIII).
14. *Крестовников А. Н.* и др. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций (ускоренные методы). М., Металлургиздат, 1963. 416 с. (XIII).
15. *Киргинцев А. Н., Трушникова Л. Н., Лаврентьева В. Г.* Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. Л., «Химия», 1972. 246 с.
16. *Наумов Г. Б., Рыженко Б. И., Ходаковский И. Л.* Справочник термодинамических величин (для геологов). М., Атомиздат, 1971. 240 с. (III, XIII).
17. Термические константы веществ. Отв. ред. В. П. Глушко М., ВИНТИ, АН СССР, вып. I, 1965. 146 с.; вып. II, 1966. 96 с.; вып. III, 1968. 223 с.; вып. IV, ч. 1, 1970. 510 с.; ч. 2, 1971. 432 с.; вып. V, 1971. 532 с.; вып. VI, ч. 1, 1972. 370 с.; ч. 2, 1973. 467 с.; вып. VII, ч. 1, 1974. 344 с.; ч. 2. 1974, 428 с. (III, XIII).
18. Термические константы неорганических веществ Составители: Брицке Э. В. и др. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949. 1012 с. (III, XIII).
19. *Bichowsky F. R., Rossini F. R.* The thermochemistry of the chemical substances, New York, Reinholds, 1936 (III, XIII).

- 20 *Hilsenrath J. e. a.* Tables of thermal properties of gases (NBS, Circ. N 584). U. S. Government Printing Office, Washington, D. C., 1953.
- 21 *Hilsenrath J., Messinga C. G., Ewans W. H.* Tables of ideal gas thermodynamic functions for 73 atoms and their first and second ions to 10 000° K. AFWL-TDR-64-44, Washington, 1964.
- 22 JANAF. Thermochemical tables, Revised ed., The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, 1963 (III, XIII).
- 23 JANAF. Thermochemical tables. Ed. by D. R. Stull, Clearinghouse of Federal Scientific and Technical Information, Springfield, Va, N-PB — 168—370, 1965 (III, XIII).
- 24 JANAF. Thermochemical tables, Dow Chemical Company, 1965, First addendum, 1966, Second addendum, 1967; Third addendum, 1968. Midland, Michigan (III, XIII).
- 25 Proceedings of the symposium on high temperature — a tool for the future, Berkeley, Calif., June, 1956, Stanford Research Institute, Palo Alto, Calif. (III, XIII).
- 26 *Rossini F. D. e. a.* Selected values of chemical thermodynamic properties. NBS, Circ. N 500, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C. 1952, 1268 p. (III, XIII).
- 27 *Schick H. L.* Thermodynamics of certain refractory compounds, Vol. 1, 2. Academia Press, New York — London, 1966 (III, XIII).
- 28 The chemistry and metallurgy of miscellaneous material. Thermodynamics, New York — Toronto — London, McGraw-Hill, 1950. Papers 3—7 (III, XIII).
- 29 *Wagman D. D., Evans W. H.* Tables of selected values of chemical thermodynamic properties. Series III, U. S. N. B. S., Washington, D. C., 1947—1956 (III, XIII).
- 30 *Wagman D. D. e. a.* Selected values of chemical thermodynamic properties. NBS Tech. Notes, N 270—1 (1965); N 270—2 (1966); N 270—3 (1968), 264 p.; N 270—4 (1969) 141 p., N 270—5 (1971) 37 p.; N 270—6 (1971) 106 p.; N 270—7 (1973) 75 p. Washington, USA (III, XIII).
- 31 *Zwolinski B. J. e. a.* Selected values of properties of chemical compounds. Thermodynamic Research Center Data Project, Texas A and M University, College Station, Tex., 1966.  
См. также (Б2, 4, 12, 14, 27, 34, 42, 43, 54, 61, 62, 85, 86, 92, 104, 105, 108, 115),

### Органические вещества

- 32 *Введенский А. А.* Физико-химические константы органических соединений. Л., Госхимиздат, 1961. 124 с. (III, XIII).
- 33 Физика и химия твердого состояния органических соединений. Т. I. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Пентина. М., «Мир», 1967. 738 с.
- 34 *Cox J. D., Pilcher G.* Thermochemistry of organic and organometallic compounds, London, New York, Academic Press, 1970 (III, XIII).
- 35 *Janz G. J.* Thermodynamic properties of organic compounds, New York, 1967.
- 36 *Rossini F. D. e. a.* Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds. Americ. Petrol. Inst., Pittsburgh, Pa., Carnegie press, 1953, 1050 p. (III, XIII).
- 37 *Scott D. W. Mc Cullough J. P.* The chemical thermodynamic properties of hydrocarbons and related substances. 1—2, Washington. Gov. print. off. 1961 — 1970.
- 38 *Timmermans T.* Physico-chemical constants of pure organic compounds. New York. Elsevier. Vol. I. 1950. 693 p.; Vol. 2, 1965, 482 p.
- 39 *Timmermans J.* The physico-chemical constants of binary system in concentrated solutions. New York, London, Interscience publ. Vol. 1, 1959, 1259 p.; Vol. 2, 1959, 1272 p. Vol. 3, 1960, 1322 p.

40. *Zwolinski B. J.* (Ed.) Selected values of properties of hydrocarbons and related compounds. American Petroleum Institute Research Project 44, Thermodynamics Research Center Data Project, Texas A and M. University, College Station, Tex.; 1966 (III, XIII).  
См. также (БЗ, 4, 9, 10, 32, 34, 41, 47, 54, 55, 58, 61, 72, 105, 115).

#### Отдельные группы веществ

41. *Айвазов Б. В.* и др. Физико-химические константы сераорганических соединений. М., «Химия», 1964. 280 с.
42. *Алемасов В. Е.* и др. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов горения. Т. I. Методы расчета. М., ВИНТИ. АН СССР, 1971. 266 с.
43. *Антонова М. М.* Свойства гидридов. Справочник. Киев, «Наукова думка», 1965, 62 с.
44. *Войтович Р. Ф.* Тугоплавкие соединения. Термодинамические характеристики Киев, «Наукова думка», 1971. 220 с.
45. *Галкин Н. П., Туманов Ю. Н., Бутылкина Ю. П.* Термодинамические свойства неорганических фторидов. Справочник. М., Атомиздат, 1972. 143 с.
46. *Клименко А. П.* и др. Термодинамические свойства легких углеводородов парафинового ряда. Киев, Изд-во АН УССР, 1960. 96 с.
47. *Крестовников А. Н., Шахов А. С.* Физико-химические и термодинамические свойства редких элементов. М., Metallurgizdat, Т. I, 1939; Т. II, 1943 288 с. (III, XIII).
48. *Лебедев Ю. А., Мирошниченко Е. А., Кнобель Ю. К.* Термохимия нитро-соединений. М., «Наука», 1970. 168 с.
49. *Лельчук С. А., Тубьянская В. С.* Физико-химические свойства некоторых кремнийорганических соединений. М., Госхимиздат. 1961. 39 с.
50. *Оболенцев Р. Д.* Физические константы углеводородов жидких топлив и масел. Изд. 2-е. М. — Л., Гостоптехиздат, 1953. 446 с.
51. *Петренко И. Г., Филиппова В. И.* Термодинамика реакций кислородсодержащих органических соединений алифатического ряда. Справочник. М., «Наука», 1970. 172 с.
52. *Петренко И. Г., Филиппова В. И.* Термодинамика реакций превращения углеводородов  $C_1-C_5$ . М., «Химия», 1972. 152 с.
53. *Ривкин С. Л.* Термодинамические свойства воздуха и продуктов сгорания топлив. Изд. 2-е. М. — Л., Госэнергоиздат, 1962. 104 с.
54. *Ривкин С. Л.* Термодинамические свойства газов. Изд. 3-е, М., «Энергия», 1973. 287 с.
55. *Самсонов Г. В.* Бертоллиды. Киев. «Наукова думка», 1966. 110 с.
56. *Самсонов Г. В.* Неметаллические нитриды. М., «Металлургия», 1969. 264 с.
57. *Самсонов Г. В.* Нитриды. Киев, «Наукова думка», 1969. 380 с.
58. *Самсонов Г. В.* Тугоплавкие гидриды (справочник по свойствам и применению). М., Metallurgizdat, 1963.
59. *Самсонов Г. В., Бондарев В. Н.* Германиды. М., «Металлургия», 1968. 220 с.
60. *Самсонов Г. В., Верейкина Л. Л.* Фосфиды. Киев, Изд-во АН УССР, 1961. 128 с.
61. *Самсонов Г. В., Дроздова С. В.* Сульфиды. М., «Металлургия», 1972. 303 с.
62. *Самсонов Г. В., Перминов В. П.* Магнияды. Киев, «Наукова думка», 1971. 343 с.
63. *Синельникова В. С., Подергин В. А., Речкин В. Н.* Алюминиды. Киев, «Наукова думка», 1965. 242 с.

64. *Славинский М. П.* Физико-химические свойства элементов. М., Metallurgizdat, 1952. 764 с.
65. Справочник по расплавленным солям. Пер. с англ. под ред. А. Г. Морачевского. Л., «Химия», Т. 1, 1971, 167 с.; Т. 2, 1972, 156 с.
66. Таблицы термодинамических свойств газов. М. — Л., Госэнергоиздат, 1953. 268 с.
67. Теплофизические свойства веществ. Справочник. Ред. Н. Б. Варгафтик. М. — Л., Госэнергоиздат, 1956. 368 с.
68. Термические свойства кремнийорганических соединений. М., НИИТЭХИМ, 1973. 168 с.
69. *Томановская В. Ф., Колотова Б. Е.* Фреоны. Свойства и применение. Л., «Химия», 1970. 182 с.
70. *Треггер Ю. А., Пименов И. Ф., Гольфанд Е. А.* Справочник по физико-химическим свойствам хлоралифатических соединений. Л., «Химия», 1973. 184 с.
71. *Уикс К. Е., Блок Ф. Е.* Термодинамические свойства 65 элементов, их оксидов, галогенидов, карбидов и нитридов. М., «Металлургия», 1965. 240 с.
72. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. М., Гостоптехиздат. Вып. 1, 1945, 287 с.; вып. 2, 1947, 322 с.; вып. 3. 1951, 69 с.; вып. 4, 1953, 436 с.; вып. 5, 1954, 490 с.; вып. 6, 1957, 735 с. Рекомендуемые значения, 1960—412 с.
73. Физико-химические свойства оксидов. Справочник под ред. Г. В. Самсонова. М., «Металлургия», 1969. 455 с.
74. Физико-химические свойства элементов. Справочник под ред. Г. В. Самсонова, Киев, «Наукова думка», 1965. 807 с.
75. *Филянц М. А., Семенова Е. И.* Свойства редких элементов (справочник). М., Metallurgizdat, 1953. 415 с.
76. *Bride B. J., Helmal S., Ehlers I. G., Gordon S.* Thermodynamic properties to 6000 °K for 210 substances involving the first 18 elements, Washington, 1963.
77. *Edmister W. C.* Applied Hydrocarbon Thermodynamics, Houston, Texas, Gule Publishing Company, 1961, 311 p.
78. *Glassner A.* The thermochemical properties of the oxides, fluorides and chlorides to 2500 °K. Washington off., 1957. 5 p.
79. *Huldgren R., Kelley K. K.* Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys. New York — London, Wiley, 1963, 163 p.
80. *Hultgren R. e. a.* Selected values of thermodynamic properties of elements. Metal Park (Ohio). Amer. Soc. for Metals. 1973. 636 p.
81. *Hultgren R. e. a.* Selected values of thermodynamic properties of binary alloys, Metal Park (Ohio). Amer. Soc. for Metals. 1973. 1435 p.
82. *Kubaschewski O., Evans E. L.* Metallurgical thermochemistry, 3th ed., London, Pergamon Press, 1958. 426 p.
83. *Kubaschewski O., Evans E. L., Alcock C. B.* Metallurgical thermochemistry, 4th ed., Oxford, Pergamon press, 1967. 495 p.
84. *Mills K. C.* Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides. London, Butterworth. 854 p.
85. *Montgomery R. L.* Thermodynamics of rare-earth compounds, Bur. Mines Rep. Invest. 5488, 1959. 23 p.
86. *Rand M. H., Kubaschewski O.* The thermochemical properties of uranium compounds, New York, Interscience, 1963. 96 p.
87. *Rossini F. D. e. a.* Properties of titanium compounds and related substances, Washington, Gov. print, off, 1956, 448 p.



### Отдельные вещества

88. *Васьков Е. Т., Панайотти В. И.* Термодинамические свойства фреона-20. Л., Ленинградский технол. ин-т холодильной промышленности, 1968. 26 с.
89. *Вукалович М. П., Ривкин С. Л., Александров А. А.* Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. М., Изд. стандартов, 1969. 408 с.
90. *Вукалович М. П., Алтунин В. В.* Теплофизические свойства двуокиси углерода. М., Атомиздат, 1965. 455 с.
91. *Загорученко В. А., Журавлев А. М.* Теплофизические свойства газообразного и жидкого метана. М., Стандартгиз, 1969. 236 с.
92. *Калафати Д. Д., Румштитский Л. Э.* Термодинамические свойства углекислого газа. М., МЭИ, 1957. 30 с.
93. *Перельштейн И. И.* Термодинамические свойства шестифтористой серы. М., Госторгиздат, 1961. 47 с.
94. *Перельштейн И. И.* Таблицы и диаграммы термодинамических свойств фреонов 12, 13, 22. М., Всес. научно-исслед. ин-т холод. промышл., 1971. 91 с.
95. Свойства жидкого и твердого водорода. Справочный обзор. М., Стандартгиз, 1969.
96. Термодинамические и транспортные свойства этилена и пропилена. М., Стандартгиз, 1971. 183 с.
97. *Шпильрайн Э. Ж.* и др. Теплофизические свойства щелочных металлов. М., Стандартгиз, 1970. 487 с.
98. *Parker V. B., Wagman D. D., Ewans W.* NBS technical note 270—6. Selected values of chemical thermodynamic properties. Tables for the alkali earth elements, 1971.

### Отдельные свойства

99. *Белоусов В. П., Морщяевский А. Г.* Теплоты смешения жидкостей. Справочник. Л., «Химия», 1970. 253 с.
100. *Виноградов Г. В.* Номограммы пересчета концентраций. М. — Л., Госхимиздат, 1948. 40 с. (VIII).
101. *Гурвич Л. В.* и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. М. — Л., «Наука», 1974. 352 с.
102. *Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В.* Равновесие между жидкостью и паром. Справочное пособие. Кн. 1, 640 с., кн. 2, 641—1426 с., М. — Л., «Наука», 1966.
103. *Латимер В. М.* Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. Пер. с англ. под ред. К. В. Астахова. М., Издательский центр, 1954. 397 с.
- 104\*. *Несмеянов Ан. Н.* Давление пара химических элементов. М., Изд-во АН СССР, 1961. 396 с.
105. *Огородников С. К., Лестева Т. М., Коган В. Б.* Азеотропные смеси. Справочник. Л., «Химия», 1971. 848 с. (X).
106. Справочник по равновесию между жидкостью и паром в бинарных и многокомпонентных системах. Составители: Коган В. Б., Фридман В. М. М. — Л., Госхимиздат, 1957 (X).
107. Справочник по растворимости. Составители: Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. М. — Л., Изд-во АН СССР, т. I, кн. 1, 1961; кн. 2, 1962; т. II, кн. 1, 2, 1963; т. III, кн. 1, 2, 3, 1969—1970 (IX).
108. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Составители: Здановский А. Б., Ляховская Е. И., Шлейфович Р. Э. М. — Л., Госхимиздат, т. I, 1953; т. II, 1954.
- 109\*. *Стэлл Д. Р.* Таблицы давления паров индивидуальных веществ. М., Изд-во иностранной литературы, 1949, 72 с. (VII).

110. *Хорсли Л.* Таблицы азеотропных смесей. Пер. с англ. М., Издательский центр, 1961. 290 с. (X).
111. *Чернобазв Д. О., Животовський А. Г.* Теплоємність газів, Київ, АН УРСР, 1938 (III, XIII).
112. *Чернобазв Д. О., Животовський А. Г.* Константі рівноваги газових реакцій, Київ, АН УРСР, 1939 (XIII).
113. *Яцимирський К. Б., Васильев В. П.* Константы нестойкости комплексных соединений. М., Из-во АН СССР, 1959. 207 с. (XIII).
114. *Coughlin J. P.* Contribution to the data on theoretical metallurgy. XII. Heats and free energies of formation of inorganic oxides. U. S. Bur. Mines Bull., 542, 1954. 80 p.
115. *Horsley L. H.* Azeotropic data, vol. 1, 1952, 328 p.; vol. 2, 1962, 100 p.; vol. 3, 1973, 628 p.
116. *Kelley K. K.* Contributions to the data on theoretical metallurgy, XIII. High temperature heat-content, heat capacity and entropy data for the elements and inorganic compounds. U. S. Bur. Mines Bull., 584, 1960. 232 p.
117. *Kelley K. K., King E. G.* Contribution to the data on theoretical metallurgy. XIV. Entropies of the elements and inorganic compounds, U. S. Bur. Mines Bull. 592, 1961, 149 p.

# ПРИЛОЖЕНИЯ

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Теплоемкости, стандартные теплоты и энергии Гиббса образования и стандартные энтропии некоторых простых веществ, соединений и ионов\*

Вещество	Теплоемкость			$(C_p)_{298}^{\circ}$ кал/(моль·К)	$\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$\Delta G_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$S_{298}^{\circ}$ з. е.
	Коэффициенты уравнения $C_p = \Phi(T)$		Рекомендуемый температурный интервал, К				
	$a$	$b \cdot 10^3$ $-c \cdot 10^{-5}$					
Ag (к)	5,09	2,04	0,36	6,06	0	0	10,17
Al (к)	4,94	2,96	—	5,82	0	0	6,775
As (к)	5,23	2,22	—	5,90	0	0	8,51
As <sub>2</sub> (г)	8,93	—	0,52	8,39	46,3	34,12	57,89
Au (к)	5,66	1,24	—	6,07	0	0	11,33
B (к)	4,01	2,16	1,79	2,65	0	0	1,40
Ba, $\alpha$ (к)	5,69	3,60	—	6,6	0	0	14,5
Be (к)	4,58	2,12	1,14	3,93	0	0	2,28
Bi (к)	4,49	5,40	—	6,22	0	0	13,6
Br (г)	4,68	—	—	4,968	26,73	19,69	41,803

### I. Простые вещества

Ag (к)	5,09	2,04	0,36	6,06	0	0	10,17
Al (к)	4,94	2,96	—	5,82	0	0	6,775
As (к)	5,23	2,22	—	5,90	0	0	8,51
As <sub>2</sub> (г)	8,93	—	0,52	8,39	46,3	34,12	57,89
Au (к)	5,66	1,24	—	6,07	0	0	11,33
B (к)	4,01	2,16	1,79	2,65	0	0	1,40
Ba, $\alpha$ (к)	5,69	3,60	—	6,6	0	0	14,5
Be (к)	4,58	2,12	1,14	3,93	0	0	2,28
Bi (к)	4,49	5,40	—	6,22	0	0	13,6
Br (г)	4,68	—	—	4,968	26,73	19,69	41,803

\* Таблица составлена в основном по данным [Б 34,72; Г 2,16,17].

Вещество	Темпероность				$(C_p)_{\text{эст}}$ кал/(моль·К)	$\Delta H_{\text{эст}}$ ккал/моль	$\Delta C_p$ ккал/моль	$S_{\text{эст}}$ в. е.
	Коэффициенты уравнения $C_p = a + bT + cT^{-2}$		Рекомендуемый температурный интервал, К	$(C_p)_{\text{эст}}$ кал/(моль·К)				
	a	$b \cdot 10^3$						
Br <sub>2</sub> (г)	8,92	0,12	0,30	331—1600	8,617	7,387	0,749	58,645
Br <sub>2</sub> (ж)	18,09	—	—	298—331	18,09	0	0	36,38
C (к), алмаз	2,27	3,06	1,54	298—1200	1,462	0,437	0,677	0,566
C (ж), графит	4,03	1,14	2,04	298—2500	2,04	0	0	1,372
Ca, α (к)	5,31	3,33	—	298—713	6,30	0	0	9,97
Cd, α (к)	5,31	2,94	—	298—594,1	6,22	0	0	12,37
Ce (к)	5,70	3,98	—	298—1027	6,44	0	0	15,3
Cl (г)	5,22	—	—	—	5,22	28,993	25,174	39,455
Cl <sub>2</sub> (г)	8,85	0,16	0,68	298—3000	8,112	0	0	53,293
Co, α (к)	4,74	4,00	—	298—700	5,93	0	0	7,18
Cr (к)	4,16	3,62	0,30	298—2176	5,58	0	0	5,65
Cs (к)	1,96	18,2	—	273—301,5	7,50	0	0	20,16
Cu (к)	5,41	1,50	—	298—1357	5,84	0	0	7,923
D (г)	4,968	—	—	—	4,968	52,985	49,364	29,455
D <sub>2</sub> (г) <sup>a</sup>	6,830	0,210	—	298—1500	6,978	0	0	34,622
F (г)	5,436	—	—	—	5,436	19,00	14,92	37,92
F <sub>2</sub> (г)	8,26	0,60	0,84	298—2000	7,49	0	0	48,45
Fe, α (к)	3,04	7,58	0,60	298—1033	5,97	0	0	6,49
Ga (к)	5,70	0,35	0,13	100—302,9	6,23	0	0	9,82

Ge (κ)	5,98	0,82	0,56	298—1210,4	5,59	0	0	7,44
H (r)	4,968	—	—	—	4,968	52,098	48,582	27,391
H <sub>2</sub> (r)	6,52	0,78	-0,12	298—3000	6,891	0	0	31,195
HD (r) ♂	6,991	-0,274	—	298—1500	6,98	0,082	-0,346	34,345
Hf (κ)	5,61	1,82	—	298—1400	6,15	0	0	10,41
Hg (ж)	6,44	—	-0,19	298—629,9	6,688	0	0	18,14
In (κ)	4,59	6,04	—	298—429,3	6,39	0	0	13,82
Ir (κ)	5,56	1,42	—	298—2727	6,00	0	0	8,48
I (r)	9,59	11,90	—	298—386,8	4,968	25,516	16,78	43,182
I <sub>2</sub> (κ)	8,94	0,14	0,17	298—3000	13,01	0	0	27,76
I <sub>2</sub> (r)	1,34	19,40	—	298—336,4	8,817	14,922	4,629	62,284
K (κ)	1,64	11,10	0,84	298—453,7	7,07	0	0	15,34
Li (κ)	4,97	3,04	-0,04	298—932	5,91	0	0	6,75
Mg (κ)	5,70	3,38	0,37	298—1000	5,95	0	0	7,81
Mn, α (κ)	5,18	1,66	—	298—2890	6,28	0	0	7,65
MnO (κ)	4,968	—	—	—	5,75	0	0	6,85
N (r)	6,83	0,90	0,12	298—3000	4,968	112,981	106,888	96,613
N <sub>2</sub> (r)	4,02	9,04	—	298—371,0	6,961	0	0	45,769
Na (κ)	4,06	7,04	—	298—633	6,75	0	0	12,24
Ni, α (κ)	6,00	1,80	—	633—1725	6,23	0	0	7,14
Ni, β (κ)	7,16	1,00	0,40	298—3000	—	0	—	—
O <sub>2</sub> (r)	9,86	2,46	-1,32	298—2000	7,015	0	0	49,005
Os (κ)	5,69	0,88	—	298—1900	9,38	34,0	38,90	57,08
P (κ), белый	5,70	—	—	273—317	5,9	0	0	7,8
P (κ), красный	4,74	3,90	—	298—800	5,70	0	0	9,82
					5,07	-4,15	-2,847	5,45

Вещество	Теплоемкость			$(C_p)_{298}^{\circ}$ ккал/(моль·К)	$\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$\Delta G_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$S_{298}^{\circ}$ э. е.
	Коэффициенты уравнения $C_p = a + b \cdot 10^3 - c \cdot 10^{-4}$		Рекомендуемый температурный интервал, К				
	a	$b \cdot 10^3$					
P (r)	4,968	—	—	4,968	75,637	66,944	38,788
P <sub>2</sub> (r)	8,643	0,202	1,030	7,66	34,38	24,705	52,09
P <sub>4</sub> (r)	19,27	0,509	2,975	16,05	14,104	5,872	66,89
Pb (к)	5,63	2,33	—	6,32	0	0	15,49
Pd (к)	5,80	1,38	—	6,18	0	0	9,00
Pt (к)	5,80	1,29	—	6,18	0	0	9,93
Rb (к)	3,27	13,1	—	7,38	0	0	18,22
S (к), монокл.	3,56	6,96	—	5,65	0,071	0,090	7,78
S (к), ромб.	3,58	6,24	—	5,42	0	0	7,63
S (r)	8,54	0,28	0,79	5,658	65,222	55,546	40,084
S <sub>2</sub> (r)	8,72	0,16	0,90	7,76	30,477	18,778	54,50
Sb (к)	5,51	1,74	—	6,03	0	0	10,92
Se (к)	3,30	8,80	—	6,06	0	0	10,07
Se (r)	8,73	0,32	0,34	4,976	54,412	44,829	42,212
Se <sub>2</sub> (r)	5,664	0,79	1,04	8,46	33,136	21,186	60,22
Si (к)	5,16	4,34	—	6,45	0	0	4,50
Sn (к), белое	5,16	4,34	—	6,16	-0,5	0,03	12,32
Sn (к), серое	5,71	2,66	—	6,3	0	0	10,55
Zr (к)	5,71	2,66	—	6,3	0	0	12,5

Te (κ)	4,57	5,28	—	298—723	6,16	0	0	11,83
Th, α (κ)	5,17	4,56	—	298—1673	6,53	0	0	12,76
Ti, α (κ)	5,25	2,52	—	298—1155	5,98	0	0	7,32
Tl, α (κ)	5,26	3,46	—	298—507	6,29	0	0	15,34
U, α (κ)	3,87	7,32	-0,49	298—941	6,61	0	0	12,02
V (κ)	4,90	2,58	-0,20	298—2190	5,95	0	0	6,91
W (κ)	10,70	-1,32	4,64	298—3000	5,80	0	0	7,80
Zn (κ)	5,35	2,40	—	298—692,7	6,08	0	0	9,95
Zr, β (κ)	6,65	1,11	0,864	298—1136	6,06	0	0	9,32

## II. Неорганические соединения

AgBr (κ)	7,93	15,40	—	298—703	12,5	-24,06	-23,24	25,6
AgCl (κ)	14,88	1,00	2,70	298—728	12,14	-30,73	-26,25	22,97
AgF (κ)					11,5	-49,2	-44,91	20,0
AgI (κ)	5,82	24,10	—	298—423	13,62	-14,80	-15,86	27,6
AgNO <sub>3</sub> , α (κ)	8,76	45,20	—	273—433	22,24	-29,76	-8,08	33,58
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , (κ)	19,57	24,36	—	298—500	26,88	-120,96	-104,5	40,0
Ag <sub>2</sub> O (κ)	11,13	15,48	—	298—500	15,74	-7,44	-2,69	28,91
Ag <sub>2</sub> S, α (κ)	10,13	26,40	—	298—452	18,29	-7,84	-9,76	34,42
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (κ)	23,1	27,9	—	298—930	31,4	-171,42	-148,10	47,76
AlCl <sub>3</sub> (κ)	13,25	28,00	—	273—465,6	21,75	-168,3	-150,23	26,12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , α (κ), корунд	27,43	3,06	8,47	298—1500	18,89	-400,5	-378,17	12,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · SiO <sub>2</sub> (κ), кварц	41,05	6,98	12,46	298—1500	29,10	-620,1	-584,16	20,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · SiO <sub>2</sub> (κ), селенманит	39,30	8,04	11,02	298—1500	29,3	-618,8	-583,74	22,97
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · SiO <sub>2</sub> (κ), андалузит	41,22	6,24	12,22	298—1600	29,34	-619,6	-584,33	22,28
3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 2SiO <sub>2</sub> (κ), муллит	111,29	13,06	33,22	298—2000	77,94	-1630,0	-1536,35	60,78

Вещество	Теплоемкость			Рекомендуемый температурный интервал, К	$(C_p)_{298}^{\circ}$ кал/(моль·К)	$\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$\Delta G_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$S_{298}^{\circ}$ э. е.
	Коэффициенты уравнения $C_p = a + b \cdot 10^3 - c \cdot 10^{-5}$		Температура, К					
	a	b · 10 <sup>3</sup>						
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (к)	88,09	14,80	27,12		62,0	-822,61	-741,13	57,17
AsCl <sub>3</sub> (r)	19,72	-0,10	1,46	298—2000	18,04	-64,8	-61,68	77,97
AsH <sub>3</sub> (r)	10,07	5,42	2,20	298—2000	9,22	15,87	16,47	53,29
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	8,37	48,6	—	298—548	22,86	-159,2	-140,6	27,89
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (к)					27,85	-221,42	-187,33	25,2
As <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (к)	16,74	97,2			48,7	-319,0	-281,66	55,8
BCl <sub>3</sub> (r)	18,45	0,80	3,28	298—2500	15,0	-96,51	-92,89	69,22
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	15,88	14,81	0,49	298—723	15,00	-304,23	-285,33	12,90
B <sub>4</sub> C (к)	22,99	5,40	10,72	298—1700	12,62			6,48
BaCl <sub>2</sub> (к)	17,00	3,34	—	273—1198	17,96	-205,0	-193,2	29,56
BaCO <sub>3</sub> (к), выветрит	21,50	11,06	3,91	298—1079	20,40	-297,5	-278,4	26,8
BaF <sub>2</sub> (к)	13,98	10,20	—	298—1300	17,02	-286,9	-274,5	23,03
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (к)	30,05	35,70	4,01	298—850	36,18	-237,06	-190,0	51,1
BaO (к)	11,79	1,88	0,88	298—2000	10,82	-139,06	-132,0	16,8
BaSO <sub>4</sub> (к)	33,80	—	8,43	298—1300	24,32	-350,2	-323,4	31,6
BeH <sub>2</sub> (r)	8,69	3,62	3,25	298—1000	6,985	76,77	69,51	42,24
BeO (к)	-89,01	191,98	-53,33	298—503	6,10	-143,1	-136,12	3,38
BiCl <sub>3</sub> (к)				298—800	26	-90,51	-74,84	41
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	24,74	8,00	—		27,13	-138,1	-118,87	36,2



$\text{Bi}_2\text{S}_3$ (к)	23,34	2,30	3,60	298—1000	29,15	-37,2	-36,5	47,9
$\text{CCl}_4$ (г)	6,60	1,24	—	298—2000	19,87	-24,6	-14,50	74,07
$\text{CN}$ (г)	14,90	3,20	2,04	298—2000	6,97	102,28	95,09	48,41
$\text{C}_2\text{N}_2$ (г)	6,79	0,98	0,11	298—2500	13,58	73,89	71,12	57,79
$\text{CO}$ (г)	10,57	2,10	2,06	298—2500	6,968	-26,416	-32,778	47,214
$\text{CO}_2$ (г)	16,051	2,894	2,159	298—1000	8,87	-94,052	-94,259	51,07
$\text{COCl}_2$ (г)	11,33	2,18	1,83	298—1800	13,79	-52,80	-49,42	67,32]
$\text{COS}$ (г)	12,45	1,60	1,80	298—1800	9,92	-33,9	-40,40	55,32
$\text{CS}_2$ (г)	16,40	2,84	2,07	298—1800	10,37	27,74	15,75	56,83
$\text{CaC}_2$ , $\alpha$ (к)	15,40	2,00	—	298—720	14,94	-14,1	-15,32*	16,8
$\text{CaC}_2$ , $\beta$ (к)	24,98	5,24	6,20	720—1300	19,57	-288,45	-269,78	22,2
$\text{CaCO}_3$ (к), кальцит	17,18	3,04	0,50	298—1200	17,35	-191,1	-173,91*	27,2
$\text{CaCl}_2$ (к)	14,30	7,28	0,47	298—1055	16,02	-290,3	-277,7	16,46
$\text{CaF}_2$ , $\alpha$ (к)	11,67	1,08	-1,56	298—1424	10,24	-44,5	-32,6*	10
$\text{CaH}_2$ (к)	36,0	59,296	7,96	298—1800	28,83	-151,79	-144,3	9,50
$\text{CaO}$ (к)	64,42	13,70	16,89	298—1800	50,46	556,0	-527,9	27,3
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (к)	62,28	4,58	12,01	298—1700	50,14	-1009,54	-955,9	48,4
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , $\alpha$ (к), анортит	63,74	8,00	15,12	298—1800	49,10	-857,45	-815,35	49,1
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (к)	31,02	9,76	8,07	298—1700	24,85	-962,9	-904,6	47,4
$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (к), геленит	43,75	11,50	10,69	298—1435	35,16	-485,41	-459,90	25,1
$\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (к)	49,85	8,62	10,15	298—804	41,08	-653,54	-620,59	34,7
$2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (к)	19,07	10,80	—	298—1800	20,91	-700,09	-665,15	40,3
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_3$ (к)	55,87	7,84	15,74	298—700	39,80	-235,71	-214,77	19,93
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (к)				298—1600		-766,2	-724,5	34,2
$\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ (к), двоякисл								

\* Рассчитано автором.

Вещество	Теплоемкость			$(C_p)_{298}^{\circ}$ ккал/(моль·К)	$\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$\Delta G_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$S_{298}^{\circ}$ э. е.
	Коэффициенты уравнения $C_p = \varphi(T)$		Рекомендуемый температурный интервал, К				
	$a$	$b \cdot 10^3$					
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (к)	29,37	36,80	4,13	35,70	-224,00	-177,34	46,2
$\text{CaS}$ (к)	10,20	3,80	—	11,33	-115,3	-114,1	13,5
$\text{CaSO}_4$ (к), ангидрид	16,78	23,60	—	23,82	-342,42	-315,56	25,5
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (к), гипс	21,84	76,00	—	44,5	-483,06	-429,19	46,36
$\text{Ca}_2\text{SiO}_3$ (к), волластонит	26,64	3,60	6,52	20,38	-390,76	-370,30	19,6
$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , $\beta$ (к)	34,87	9,74	6,26	30,74	-551,49	-524,00	30,5
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , $\alpha$ (к)	48,24	39,24	5,00	55,35	-986,2	-929,7	57,6
$\text{CdBr}_2$ (к)				18,32	-75,35	-70,71	33,18
$\text{CdCO}_3$ (к)	14,64	9,60	—	17,84	-180,36	-166,2	23
$\text{CdCl}_2$ (к)	9,78	2,02	—	10,43	-93,40	-82,04	27,55
$\text{CdO}$ (к)					-61,9	-54,81	13,1
$\text{Cd}(\text{OH})_2$ (к)					-134,2	-113,23	22,24
$\text{CdS}$ (к)	12,9	0,90	—	11,31	-37,5	-36,61	17,0
$\text{CdSO}_4$ (к)	18,48	18,5	—	23,81	-223,33	-196,91	29,41
$\text{CrO}_2$ (г)	11,90	1,24	2,07	10,03	25	29,24	61,43
$\text{Cl}_2\text{O}$ (г)	12,71	0,80	1,86	10,85	18,3	22,52	63,63
$\text{CoCl}_2$ (к)	14,41	14,60	—	18,76	-74,1	-63,88	28,21
$\text{CoS}$ (к)	10,60	2,51	—	11,3	-19,8	-20,2	14,9
$\text{CaSO}_4$ (к)				24,67	-212,46	-187,19	28,07

$\text{CrCl}_2$ (к)	17,20	3,90	1,20	298—1000	17,01	-94,56	-85,15	26,09
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ (к)	28,53	2,20	3,736	298—1800	28,38	-272,7	-253,2	19,4
$\text{CsCl}$ (к)	12,18	12,28	4,56	298—740,5	12,54	-103,97	-97,23	24,18
$\text{CuBr}$ (к)	12,80	1,58	—	298—761	13,08	-24,74	-23,80	22,97
$\text{CuCl}$ (к)	5,88	19,20	—	298—703	11,6	-32,81	-28,70	20,8
$\text{CuCl}_2$ (к)	15,42	12,00	—	298—800	17,18	-51,52	-40,07	25,83
$\text{CuI}$ (к)	12,1	2,86	—	298—675	12,9	-16,26	-16,65	23,1
$\text{CuO}$ (к)	11,53	1,88	1,76	298—1400	10,11	-38,72	-30,92	10,19
$\text{CuS}$ (к), ковеллин	10,6	2,64	—	273—1273	11,43	-12,7	-12,80	15,9
$\text{CuSO}_4$ (к)	25,70	4,30	2,15	273—873	23,63	-184,25	-158,17	26,1
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (к)	14,08	5,88	0,76	298—1515	67,2	-544,78	-449,30	71,8
$\text{Cu}_2\text{O}$ (к)	9,38	31,2	—	273—376	15,21	-41,39	-35,98	22,21
$\text{D}_2\text{O}$ (г)					18,24	-19,6	-21,2	28,9
$\text{D}_2\text{O}$ (ж)	12,05	1,24	2,07	298—2000	8,207	-59,561	-56,060	47,381
$\text{F}_2\text{O}$ (г)	11,63	26,8	—	298—885	20,15	-70,411	-58,192	18,14
$\text{FeCO}_3$ (к), сидерит	18,94	2,08	1,17	298—950	10,35	6,0	10,15	59,03
$\text{FeCl}_2$ (к)	11,66	2,00	0,67	298—1500	19,63	-180,0	-162,6	22,97
$\text{Fe}_{0,95}\text{O}$ (к), вюстит					18,25	-81,68	-72,26	28,2
$\text{Fe}(\text{OH})_2$ (к)	5,19	26,40	—	298—411	11,50	-63,64	-58,59	13,74
$\text{FeS}$ , $\alpha$ (к)	10,95	3,80	—	411—1468	23,2	-135,8	-115,57	21
$\text{FeS}$ , $\beta$ (к)	17,88	11,32	3,05	298—1000	12,08	-24,0	-24,09	14,41
$\text{FeS}_2$ (к), пирит					13,0	-21,35	-21,0*	
$\text{FeSO}_4$ (к)	10,72	4,30	—	298—900	14,86	-39,0	-36,29	12,65
$\text{FeSi}$ (к)					24,04	-221,7	-195,93	25,7
					11,6	-18,3	-18,3	11,0

\* Рассчитано автором.

Вещество	Теплосодержание			$(C_p)_{298}^{\circ}$ кал/(моль·К)	$\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$\Delta G_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$S_{298}^{\circ}$ в. е.
	Коэффициенты уравнения $C_p = a + bT + cT^2$		Рекомендуемый температурный интервал, К				
	c	$b \cdot 10^3$					
$\text{FeTiO}_3$ (к), ильменит	27,87	4,46	4,79	23,78	-299,55	-277,05	25,3
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (к), гематит	23,49	18,60	3,55	24,8	-196,5	-171,95	20,9
$\text{Fe}_3\text{SiO}_5$ (к)	36,51	9,36	6,70	31,76	-353,2	-329,11	34,7
$\text{Fe}_3\text{C}$ , $\alpha$ (к)	19,64	20,00	—	25,3	6,0	4,49	25,9
$\text{Fe}_3\text{C}$ , $\beta$ (к)	25,62	3,00	—	—	5,5	4,5*	—
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (к), магнетит	39,92	18,86	10,01	36,04	-267,0	-242,39	34,94
$\text{HBr}$ (г)	6,41	1,24	0,15	6,965	-8,67	-12,75	47,464
$\text{HCN}$ (г)	8,92	3,10	1,12	8,57	32,2	29,7	48,21
$\text{HCl}$ (г)	6,27	1,24	0,30	6,963	-22,06	-22,78	44,644
$\text{HF}$ (г)	6,43	0,82	—	6,964	-64,7	-65,2	41,51
$\text{HI}$ (г)	7,08	1,06	0,34	6,967	6,35	0,425	49,35
$\text{HNO}_3$ (ж)	—	—	—	26,26	-41,62	-19,322	37,20
$\text{H}_2\text{O}$ (г)	7,30	2,46	—	8,025	-57,796	-54,638	45,106
$\text{H}_2\text{O}$ (ж)	12,65	11,38	1,73	17,997	-68,315	-56,703	16,75
$\text{H}_2\text{O}_2$ (ж)	—	—	—	21,35	-44,88	-28,77	26,17
$\text{H}_2\text{S}$ (г)	7,81	2,96	0,46	8,18	-5,0	-8,081	49,16
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (ж)	—	—	—	33,20	-194,6	-164,98	37,50
$\text{H}_2\text{Se}$ (г)	7,59	3,50	0,31	8,28	8	4,71	52,3
$\text{H}_2\text{Te}$ (г)	8,48	2,88	0,74	8,50	23,83	20,36	54,69

HgBr <sub>2</sub> (к)	11,73	16,36	—	298—428	18,2	-40,6	-37,16	42,98
HgCl <sub>2</sub> (к)	17,41	4,00	—	273—403	17,7	-54,55	-43,23	33,47
HgI <sub>2</sub> (к), красн.	8,33	7,37	—	298—769	18,7	-25,2	-24,63	43,99
HgO (к), красн.					10,53	-21,72	-14,02	16,80
HgS (к), красн.					12,0	-13,9	-12,1	19,7
Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (к)					24,7*	-49,49	-43,34	52,03
Hg <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (к)	22,10	7,40	—	273—798	23,88	-132,24	-112,0	43,27
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (к)					23,4	-63,35	-50,38	46,8
Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub> (к)					31,54	-28,9	-26,57	56,23
Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (к)	55,96	19,68	13,96	298—1100	46,12	-177,98	-149,97	47,97
KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (к)	63,83	12,90	17,05	298—1400	12,46	-589,24	-534,29	48,9
KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (к), микроглин.	10,65	4,52	0,49	298—1000	12,26	-94,10	-90,20	22,93
KBr (к)	9,89	5,20	-0,77	298—1043	31,2**	-104,37	-97,70	19,73
KCl (к)	25,92	17,60	—	298—760	23,96	-260,7	243,7*	52,5
KCl·MgCl <sub>2</sub> (к)					11,79	-94,10	-90,20	22,93
KClO <sub>3</sub> (к)	11,27	3,86	0,69	298—500	13,16	-135,6	-128,52	15,92
KF, α (к)					28,10	-78,95	-77,66	24,9
KI (к)					23,01	-198,11	-174,27	41,0
KMnO <sub>4</sub> (к)	14,55	28,40	—	298—401	52,50	-117,76	-93,96	31,81
KNO <sub>3</sub> (к)	36,66	54,80	—	298—671	31,42	-494,09	-451,17	69,6
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (к)	28,77	23,80	4,26	298—856	11,48	-342,66	-314,62	41,96
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , α (к)	10,20	5,21	0,22	298—883	19,9	-97,58	-91,79	14,17
LiCl (к)	14,98	21,20	—	298—525		-115,28	-91,7*	17*
LiNO <sub>3</sub> (к)								

\* Рассчитано автором.

\*\* Вычислено на основании приведенных в таблице коэффициентов.

Вещество	Теплоемкость			$(C_p)_{298}^{\circ}$ кал/(моль·К)	$\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$\Delta G_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$S_{298}^{\circ}$ э. е.
	Коэффициенты уравнения $C_p = a + b \cdot 10^3 - c \cdot 10^{-5}$		Рекомендуемый температурный диапазон, К				
	a	b · 10 <sup>3</sup>					
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (к)	28,43	22,31	6,50	23,00	-290,64	-270,60	21,55
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (к)	18,62	13,80	4,16	28,10	-343,18	-315,67	27,24
MgCO <sub>3</sub> (к), магнезит	18,90	1,42	2,06	18,07	-266,0	-246,02	15,70
MgCl <sub>2</sub> (к)	16,93	2,52	2,20	17,06	-153,35	-141,52	21,42
MgF <sub>2</sub> (к)	10,68	71,20	-1,79	14,72	-268,7	-256,0	13,68
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (к)	10,18	1,74	1,48	33,92	-188,72	-140,63	39,2
MgO (к)	13,04	15,80	—	8,88	-143,70	-135,98	6,44
Mg(OH) <sub>2</sub> (к)				18,41	-221,0	-199,25	15,10
MgSO <sub>4</sub> (к)				23,02	-301,57	-274,26	21,84
MgSiO <sub>3</sub> (к), клиноэнастатит	24,55	4,74	6,28	19,55	-370,11	-349,33	16,19
MgTiO <sub>3</sub> (к)	28,29	3,28	6,53	21,92	-375,50	-354,37	17,80
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (к)	35,81	6,54	8,52	28,24	-520,24	-491,72	22,73
MnCO <sub>3</sub> (к), родохрозит	21,99	9,30	4,69	19,48	-213,9	-197,3	26,98
MnCl <sub>2</sub> (к)	18,04	3,16	1,37	17,43	-115,2	-105,4	28,26
MnO (к)	11,11	1,94	0,88	10,54	-92,0	-86,75	14,27
MnO <sub>2</sub> (к)	16,60	2,44	3,88	12,91	-124,4	-111,3	12,68
MnS (к)	11,40	1,80	—	11,94	-51,01	-52,0	18,7
MnSO <sub>4</sub> (к)	29,26	8,92	7,04	24,02	-269,5	-238,9	26,8
MnSiO <sub>3</sub> (к)	24,62	3,88	6,16	20,66	-315,64	-296,55	21,3

Mn <sub>2</sub> C (κ)	25,26	5,60	4,07	298—1310	22,33	-3,6	-3,75	23,6
NH <sub>3</sub> (r)	7,11	6,00	0,37	298—2000	8,50	-11,04	-3,993	46,04
NH <sub>4</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (κ)	79,77	—	22,80	298—700	54,1	-562,5	-487,48	51,7
NH <sub>4</sub> Cl (κ)	11,80	32,00	—	298—457,7	20,1	-75,10	-48,558	22,9
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> (κ)	10,00	81,00	—	298—417	32,4	-203,2	(-160,3)	28,3
NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> (κ)	—	—	—	—	34,0	-245,10	-289,40	15,0
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (κ)	—	—	—	—	33,3	-345,5	-43,94	36,1
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (κ), повар.	—	—	—	—	44,8	-87,34	-215,43	52,6
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (κ)	24,77	67,20	—	298—600	44,8	-282,09	-215,43	52,6
NO (r)	7,03	0,92	0,14	298—1500	7,14	21,57	20,693	50,33
NO <sub>2</sub> (r)	10,26	2,04	1,61	298—2000	8,96	8,0	12,32	57,40
NOCl (r)	10,73	1,84	1,66	298—2000	10,68	12,54	15,97	62,53
N <sub>2</sub> O (r)	10,92	2,06	2,04	298—2000	9,23	19,6	24,884	52,55
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (r)	20,05	9,50	3,56	298—1000	18,8	2,3	23,522	72,6
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (r)	—	—	—	—	22,7	2,8	27,63	85,0
NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (κ), альбит	61,70	13,90	15,01	298—1400	48,97	-937,15	-883,98	50,2
NaBr (κ)	11,87	2,10	—	273—550	12,28	-86,38	-83,5*	21,8*
NaCl (κ)	10,98	3,90	—	298—1073	12,07	-98,26	-91,79	17,24
NaClO <sub>3</sub> (κ)	13,07	37,00	—	298—528	25,0*	-80,78	-63,21	53,4
NaF (κ)	10,40	3,88	0,33	273—1285	11,20	-137,1	-129,87	12,26
NaHCO <sub>3</sub> (κ)	—	—	—	—	20,94	-226,5	-203,6	24,4
NaI (κ)	12,5	1,62	—	273—936	12,45	-69,46	-68,2*	24,0*
NaNO <sub>3</sub> (κ)	6,34	53,32	—	298—579,2	22,24	-111,54	-87,45	27,85
NaOH (κ)	—	—	—	298—593	14,23	-101,9	-90,87	15,40
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (κ)	27,13	15,62	4,78	298—1127	26,53	-270,26	-250,50	33,17

\* Показано в скобках.

Вещество	Теплоемкость			$(C_p)_{298}^{\circ}$ ккал/(моль·К)	$\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$\Delta C_p^{\circ}$ ккал/моль	$S_{298}^{\circ}$ э. е.
	Коэффициенты уравнения $C_p = \Phi(T)$		Рекомендуемый температурный интервал, К				
	a	$b \cdot 10^3$ — $c \cdot 10^{-6}$					
$\text{Na}_2\text{O}$ (к)	15,70	5,40	—	17,44	-99,40	-90,13	17,99
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ α (к)	14,97	52,90	—	30,50	-330,90	-302,78	35,73
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (к)				140,4	-1033,48	-870,93	140,5
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (к)	31,14	9,60	6,47	26,90	-372,32	-349,78	27,21
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (к)	44,38	16,86	10,67	37,50	-590,1	-555,3	39,37
$\text{Na}_2\text{TiO}_3$ α (к)	25,18	20,72	—	30,02	-379,5	-366,8	29,1
$\text{Na}_3\text{AlF}_6$ (к)	45,95	29,46	2,78	51,6	-790,0	-750,64	57,00
$\text{Na}_4\text{SiO}_4$ (к)				43,79	-497,8	-466,6	46,8
$\text{NiCO}_3$ (к)	17,5	3,6	1,19	20,6	-166	-147,69	20,6
$\text{NiCl}_2$ (к)	-4,99	37,58	-3,89	17,13	-72,7	-61,67	23,44
$\text{NiO}$ (к)				10,59	-57,30	-50,57	9,08
$\text{Ni(OH)}_2$ (к)					-129,90	-109,55	19,1
$\text{NiS}$ (к)	9,25	3,40	—	11,26	-19	-18,37	12,66
$\text{NiSO}_4$ (к)	30,10	9,92	—	23,35	-208,77	-18,55	24,82
$\text{OH}$ (r)	6,45	0,88	-0,38	7,143	9,31	8,18	43,890
$\text{PBr}_3$ (r)	18,154	2,045	0,153	18,2	-31,6	-37,21	83,2
$\text{PCl}_3$ (r)	20,068	0,289	2,706	17,17	-66,8	-62,25	74,50
$\text{PCl}_5$ (r) <sup>a</sup>	4,739	107,328	—	27,0	-87,7	-71,02	87,1
$\text{PF}_3$ (r)	17,18	1,92	3,88	14,3	-228,8	-223,63	65,15



$\text{PH}_3$ (г) г	4,496	14,372	—	298—1500	8,87	1,3	3,2	50,24
$\text{POCl}_3$ (г)	22,12	3,60	2,69	298—1000	20,2	-133,58	-122,59	77,4
$\text{P}_4\text{O}_{10}$ (к)	16,75	108,0	—	298—631	50,6	-713,2	-644,7	54,7
$\text{PbBr}_2$ (к)	18,59	2,20	—	298—761	19,25	-67,5	-63,54	38,66
$\text{PbCO}_3$ (к), церусит	12,39	28,6	—	298—800	20,9	-167,2	-149,59	31,3
$\text{PbCl}_2$ (к)	15,96	8,00	—	298—771	18,4	-86,00	-75,06	32,09
$\text{PbF}_2$ (к)	12,58	17,17	—	298—720	17,7	-161,7	-150,69	27,0
$\text{PbI}_2$ (к)	18,00	4,70	—	298—720	19,4*	-41,88	-41,18	41,91
$\text{PbO}$ (к), желт.	11,08	2,71	0,85	762—1170	10,94	-52,01	-44,98	16,42
$\text{PbO}$ (к), красн.	8,64	7,76	—	298—762	10,95	-52,41	-45,20	15,8
$\text{Pb(OH)}_2$ (к)	12,7	7,80	—	298—1000	15,48	-122,5	-107,85	21
$\text{PbO}_2$ (к), осажда.	10,66	3,92	—	298—900	11,90	-66,10	-52,18	17,19
$\text{PbSO}_4$ (к)	10,96	31,00	-4,20	298—1100	24,67	-24,0	-23,61	21,8
$\text{Pb}_3\text{O}_4$ (к)	31,89	4,20	9,81	298—2000	35,1	-220,04	-194,51	35,51
$\text{SO}$ (г)	11,04	1,88	1,84	298—2000	61,2	-172,9	-144,88	50,5
$\text{SO}_2$ (г)	12,84	19,00	—	298—500	23,3	-620,3	-581,4	84,4
$\text{SO}_2\text{Cl}_2$ (г)	13,90	6,10	3,22	298—1500	7,21	-288,5	-263,67	69,7
$\text{SO}_3$ (г)	10,3	51,1	—	273—346	9,53	0,1	-6,128	53,02
$\text{SbCl}_3$ (к)	19,1	17,1	—	273—929	26,4	-70,96	-71,752	59,29
$\text{Sb}_2\text{O}_3$ (к)	24,2	13,2	—	273—821	18,5	-86,6	-76,207	74,4
$\text{Sb}_2\text{S}_3$ (к), черн.					12,11	-94,61	-88,71	61,35
					28,11	-91,1	-77,07	43,8
					53,5	-240,8	-206,68	29,9
					29,45	-338,7	-298,96	67,4
						-37,7	-37,30	43,4

\* Вычислено на основании приведенных в таблице коэффициентов.

Вещество	Теплоемкость				$(C_p)_{298}^{\circ}$ кал/(моль·К)	$\Delta H_{298}^{\circ}$ кал/моль	$\Delta G_{298}^{\circ}$ кал/моль	$S_{298}^{\circ}$ з. е.
	Коэффициенты уравнения $C_p = a + b \cdot 10^3 - c \cdot 10^{-5}$		Рекомендуемый температурный интервал, К	$(C_p)_{298}^{\circ}$ кал/(моль·К)				
	a	$b \cdot 10^3$						
SeF <sub>6</sub> (г)	5,79	0,56	1,09	26,4	-246	-222,02	75,0	
SiBr <sub>4</sub> (г)	25,19	0,64	1,94	23,2	-100,3	-104,16	90,2	
SiC (к), гексагон.	9,93	1,92	3,66	6,38	-15,0	-14,48	39,4	
SiCl <sub>4</sub> (г)	24,25	1,64	2,75	21,6	-157,15	-147,61	79,1	
SiF <sub>4</sub> (г)	21,95	2,66	4,72	17,6	-385,98	-375,84	67,4	
SiH <sub>4</sub> (г)	11,05	8,78	3,05	10,25	8,31	13,67	48,89	
SiO <sub>2</sub> (к), α-кварц	11,22	8,20	2,70	10,62	-217,72	-204,75	10,00	
SiO <sub>2</sub> (к), β-кварц	14,41	1,94	—	—	—	—	—	
SiO <sub>2</sub> (к), α-кристобаллит	4,28	21,06	—	—	-217,08	-204,17	10,2	
SiO <sub>2</sub> (к), β-кристобаллит	14,40	2,04	—	10,66	-216,4	-203,55	10,4	
SiO <sub>2</sub> (к), α-тридимит	3,27	24,80	—	10,66	-217,27	-204,42	10,4	
SiO <sub>2</sub> (к), β-тридимит	13,64	2,64	—	10,66	-204,8	-191,9	11,2	
SiO <sub>2</sub> , стекло	13,38	3,68	3,45	10,60	-215,94	-203,33	11,2	
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (к)	16,83	23,6	—	23,87	-177,7	-153,6	24,2	
SnCl <sub>2</sub> (к)	16,2	9,26	—	19,0**	-79,1	-73,9*	—	
SnCl <sub>4</sub> (ж)	9,95	3,50	—	39,5	-126,4	-109,4	61,9	
SnO (к)	17,66	2,40	—	10,6	-68,35	-61,40	13,5	
SnO <sub>2</sub> (к)	—	—	5,16	12,6	-138,81	-124,25	12,5	
Sn(OH) <sub>2</sub> (к)	—	—	—	—	-116,93	-117,6	23,1	

$\text{SnS}$ , $\alpha$ (к)	8,53	7,48	-0,9	298-875	11,77	-26,33	-25,87	18,4
$\text{SrCO}_3$ (к)	23,52	6,32	5,08	298-1197	19,46	-294,6	-275,5	23,2
$\text{SrCl}_2$ (к)	15,28	8,09	—	298-940	18,9	-198,2	-187,5	30,0
$\text{SrO}$ (к)	12,34	1,12	1,806	298-1200	10,64	-144,44	-137,3	13,00
$\text{SrSO}_4$ (к)	21,80	13,30	—	298-1500	24,8	-350,82	-323,46	26,5
$\text{ThCl}_4$ (к)	15,84	2,88	1,60	298-2000	15,59	-285,4	-264,0	46,8*
$\text{ThO}_2$ (к)	11,83	0,80	3,58	298-2000	8,11	-293,2	-279,4	14,76
$\text{TiC}$ (к)	25,45	0,24	2,36	298-2000	22,88	-44,5	-43,37	5,80
$\text{TiCl}_4$ (г)	10,57	3,60	1,86	298-1264	9,56	-123,90	-116,89	84,4
$\text{TiO}$ (к)	17,97	0,28	4,35	298-1800	13,20	-225,5	-212,28	8,33
$\text{TiO}_2$ (к), рутил	10,80	4,60	—	298-704	12,17	-48,79	-44,20	12,01
$\text{TiCl}$ (к)	9,95	7,10	—	298-733,2	12,55	-41,2	-39,7	26,59
$\text{TiBr}$ (к)	19,20	1,62	3,957	298-1500	15,33	-259,5	-246,9	28,5
$\text{UO}_2$ (к)	9,18	3,30	1,95	298-1600	7,72	-24,35	-23,95	18,63
$\text{VC}_{0,88}$ (к)	22,99	3,92	1,68	298-900	22,27	-140,0	-123,45	6,61
$\text{VCl}_3$ (к)	29,35	4,76	5,42	298-1800	24,67	-291,29	-272,22	31,3
$\text{V}_2\text{O}_5$ (к)	21,26	3,38	4,42	298-1050	17,60	-201,46	-182,62	23,58
$\text{WO}_3$ , $\alpha$ (к)	9,30	33,00	—	298-780	19,14	-195,52	-176,1	18,14
$\text{ZnCO}_3$ (к), смитсонит	14,50	5,50	—	298-588,6	17,03	-99,20	-88,29	19,7
$\text{ZnCl}_2$ (к)	11,71	1,22	2,18	298-2000	9,62	-83,80	-76,64	26,64
$\text{ZnO}$ (к)	11,77	1,26	1,16	298-1300	10,88	-49,1	-47,97	10,43
$\text{ZnS}$ (к), сфалерит	17,07	20,80	—	298-1000	23,68	-234,55	-207,96	13,80
$\text{ZnSO}_4$ (к)	31,92	—	2,91	298-700	28,65	-234,7	-212,48	26,42
$\text{ZrCl}_4$ (к)								41,35

\* Рассчитано автором.

\*\* Вычислено на основании приведенных в таблице коэффициентов.

Примечания. Коэффициент  $\epsilon$ - $10^6$  уравнения  $C_p = \Phi(T)$  равен: а 0,468; б 0,598; в -119,20; г 40,72.

Вещество	Генерация					$\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$\Delta G_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$S_{298}^{\circ}$ з. е.
	Коэффициент уравнения $C_p = \Phi(T)$			Рекомендуемый интервал, К	$(C_p)_{298}^{\circ}$ кал/(моль·К)			
	a	b·10 <sup>3</sup>	c·10 <sup>6</sup>					

## III. Органические соединения

## Углеводороды

CH <sub>4</sub> (г), метан	3,422	17,845	-4,165	291—1500	8,51	-17,88	-12,146	44,53
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г), ацетилен а	12,13	3,84	—	298—2000	10,53	54,02	49,827	48,00
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г), этилен	2,706	29,160	-9,059	291—1500	10,26	12,54	16,334	52,41
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г), этан	1,375	41,852	-13,827	291—1000	12,59	-20,25	-7,883	54,85
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> (г), метилацетилен	4,41	37,61	14,38		14,50	44,32	46,47	59,30
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (г), пропилен	3,62	36,17	-12,16		14,10	45,92	48,37	58,30
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (г), пропан	2,974	45,024	-11,376	270—510	15,27	4,88	14,99	63,80
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (г), циклопропан					13,27	12,74	24,95	56,75
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (г), пропан	0,410	64,71	-22,582	298—1500	17,57	-24,82	-5,61	64,51
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (г), бутадиев-1,3	2,31	58,28	20,95		19,01	26,33	36,01	66,62
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (г), диметилацетилен					18,63	34,97	44,32	67,71
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (г), бутен-1	5,132	61,760	-19,322	298—1500	20,47	-0,03	17,04	73,04
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (г), цис-бутен-2	2,047	64,311	-19,834	298—1500	18,86	-1,67	15,74	71,90
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (г), транс-бутен-2	4,967	59,961	-18,147	298—1500	20,99	-2,67	15,05	70,86
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> (г), 2-метилпропен	5,331	60,246	-18,140	298—1500	21,30	-4,04	13,88	70,17
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (г), бутан	4,357	72,552	-22,145	298—1500	23,29	-30,15	-4,10	74,12

$C_4H_{10}$ (г), изобутан	2,296	82,407	-38,792	298—1500	23,14	-32,15	-4,99	70,42
$C_4H_{12}$ (г), 2-метилбутан	-0,283	47,936	-26,26	298—1500	28,39	-36,92	-3,54	82,12
$C_5H_{12}$ (г), 2,2-диметилпропан	6,076	98,954	-35,369	298—1500	29,07	-39,67	-3,64	72,23
$C_5H_{12}$ (г), пентан	3,140	100,532	-35,560	298—1500	28,73	-35,00	-2,00	83,40
$C_6H_6$ (г), бензол	-5,04	95,63	-40,6		19,52	19,82	30,99	64,34
$C_6H_6$ (ж)					32,3	11,72	29,72	41,41
$C_6H_{12}$ (г), циклогексан	-7,701	125,675	-41,584	298—1500	25,40	-29,43	7,59	71,28
$C_6H_{12}$ (ж)					37,4	-37,34	6,37	48,84
$C_6H_{14}$ гексан	7,313	104,906	-32,397	298—1500	34,20	-39,96	0,06	92,83
$C_7H_8$ (г), толуол	4,74	113,46	-46,7		24,77	11,95	29,16	76,64
$C_7H_8$ (ж)					37,3	2,87	27,19	52,81
$C_7H_{16}$ (г), гептан	5,401	136,29	-48,771	298—1500	39,67	-44,88	1,91	102,27
$C_8H_8$ (г), стирол					44,56	-2,98	28,61	60,99
$C_8H_{10}$ (г), о-ксилол	4,603	104,476	-33,616	298—1500	31,85	4,54	29,18	84,31
$C_8H_{10}$ (ж)					44,9	-5,84	26,40	58,8
$C_8H_{10}$ (г), м-ксилол	1,956	109,147	-35,583	298—1500	30,49	4,12	28,41	85,49
$C_8H_{10}$ (ж)					43,8	-6,07	25,73	60,27
$C_8H_{10}$ (г), п-ксилол	1,846	108,594	-35,200	298—1500	30,32	4,29	28,95	84,23
$C_8H_{10}$ (ж)					43,9	-5,84	26,28	59,20
$C_8H_{18}$ (г), октан	0,231	155,942	-55,857	298—1500	45,14	-49,82	3,92	111,55
$C_{10}H_8$ (к), нафталин					39,5	18,66	48,05	39,89
$C_{12}H_{10}$ (к), бифенил					47,1	24,02	60,75	49,2
$C_{14}H_{10}$ (к), антрацен					49,7	30,87	68,3	49,58
$C_{14}H_{10}$ (к), фенантрен					56,0	27,76	64,87	50,63

Вещество	Теплоемкость					$\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/моль	$\Delta C_{p,298}^{\circ}$ ккал/моль	$S_{298}^{\circ}$ в. е.
	Коэффициент Уравнения $C_p = f(T)$		Рекомендуемый интервал (T), К	$(C_p)_{298}^{\circ}$ ккал/(моль·К)	$\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/моль			
	a	b·10 <sup>3</sup>						

## Спирты, эфиры, альдегиды, кетоны, кислоты

CH <sub>4</sub> O (г), метанол	4,88	24,78	-5,889	300—700	10,5	-48,27	-39,04	57,3
CH <sub>2</sub> O (ж)					19,15	-57,23	-39,94	30,26
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O (г), этианол	3,578	49,847	16,991	300—1000	15,6	-56,07	-40,17	67,5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (ж)					26,76	-66,19	-41,64	38,48
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O (г), пропанол	-0,62	74,57	25,22		20,82	-61,55	-38,95	77,63
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O (г), изо-пропанол					21,21	-65,15	-41,49	74,07
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O (ж)					39,0	-76,4	-44	43,0
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O (г), диэтиловый эфир					26,89	-60,28	-29,24	81,90
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O (ж)					40,2	-66,8	-29,38	60,5
CH <sub>2</sub> O (г), формальдегид	4,498	13,953	-3,730	291—1500	8,46	-27,7	-26,27	52,26
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O (г), ацетальдегид	7,422	29,029	-8,742	298—1500	13,22	-39,8	-31,86	63,01
C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O (ж), бензальдегид					40,5	-21,3		49,4
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O (г), ацетон	5,371	48,227	-15,182	298—1500	17,90	-52,00	-36,58	70,49
CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (г), муравьиная кислота	7,33	21,32	-8,255	300—700	10,81	-90,58	-83,98	59,45
CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ж)					23,67	-101,7	-86,57	30,82
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (г), уксусная кислота	5,20	46,16	-18,35	300—700	15,9	-103,2	-89,29	67,5
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (ж)					29,5	-115,7	-93,06	38,2

$C_2H_2O_4$  (к), щавелевая кислота  
 $C_7H_6O_2$  (к), бензойная кислота

Галогенсодержащие, азотсодержащие и др.

$CHBr_3$ (г) <sup>б</sup>	18,00	6,20	—	273—600	16,98	10	7,77	79,03
$CHCl_3$ (г)	7,052	35,598	-21,686	273—773	15,68	-24,2	-16,39	70,72
$CHF_3$ (г)	3,616	18,239	-2,035	298—600	12,20	-167,0	-158,77	62,04
$CH_2Br_2$ (г) <sup>б</sup>	14,80	7,60	—	273—600	13,40	1	0,66	70,1
$CH_2ClF$ (г)	4,292	27,025	-10,605	250—600	11,37	-69,5	-63,45	63,16
$CH_2Cl_2$ (г)	4,203	21,633	4,088	250—600	12,18	-22,95	-16,50	64,55
$CH_2F_2$ (г)	10,70	8,50	—	273—1200	10,25	-106,5	-99,92	58,94
$CH_3Br$ (г) <sup>в</sup>	3,562	22,998	-7,541	273—773	10,15	-8,96	-6,70	58,76
$CH_3Cl$ (г)	4,105	24,487	-9,733	298—600	9,74	-20,6	-15,00	56,02
$CH_3F$ (г)					8,96	-59	-53,29	53,25
$CH_3I$ (г)					10,54	3,5	3,91	60,67
$CCl_3F$ (г)					18,65	66,5	57,0	74,02
$CF_4$ (г)					14,61	-222,0	-213,33	62,47
$(NH_2)_2CO$ (к), мочевины					22,26	-79,53	-47,02	25,00
$C_2H_5Cl$ (г)					15,01	-25,7	-13,36	65,99
$C_6H_5Cl$ (ж)					34,8	2,58	21,32	50,0
$C_6H_7N$ (ж), анилин					45,6	7,43	36,63	45,72
$C_6H_5NO_2$ (ж), нитробензол					44,4	3,8	34,95	53,6
$C_6H_5O$ (к), фенол					32,2	-39,44	-12,05	34,42

Примечания. Коэффициенты  $c \cdot 10^{-5}$  уравнения  $Cr = \Phi(T)$  равны: <sup>в</sup> -2,46; <sup>б</sup> -2,50; <sup>в</sup> -2,70

## IV. Ионы

Ион	$\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/г-ион	$\Delta G_{298}^{\circ}$ ккал/г-ион	$S_{298}^{\circ}$ э. е.	Ион	$\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/г-ион	$\Delta G_{298}^{\circ}$ ккал/г-ион	$S_{298}^{\circ}$ э. е.
Ag <sup>+</sup>	25,23	18,43	17,36	HSeO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-122,5	-98,26	33,47
Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	64,3	72,1	48,12	HSeO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-137,7	-108,5	41,34
Al <sup>3+</sup>	-127,0	-117,59	-71,6	H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-217,85	-180,59	28,34
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-212,73	-155,10	-39,98	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-308,29	-268,72	21,9
AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-77,6	-56,17	61,6	Hg <sup>2+</sup>	41,46	39,36	-6,01
Ba <sup>2+</sup>	-125,25	-130,86	2,1	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	41,05	36,71	19,64
Be <sup>2+</sup>	-96,5	-91,1	47,0	In <sup>3+</sup>	-32,5	-23,4	-63,4
Br <sup>-</sup>	-29,02	-24,88	19,9	I <sup>-</sup>	-13,2	-12,35	26,63
BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-19,8	0,44	39,4	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-55,9	-33,81	28,9
CN <sup>-</sup>	36,0	41,01	23,05	I <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-12,2	-12,34	57,71
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-161,84	-126,17	-13,6	K <sup>+</sup>	-60,29	-67,53	24,12
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-193,3	-159,55	19,1	La <sup>3+</sup>	-169,0	-164,0	-50,0
Ca <sup>2+</sup>	-129,7	-132,10	-13,2	Li <sup>+</sup>	-66,55	-68,86	2,5
Ce <sup>3+</sup>	-166,8	-161,5	-48,0	Mg <sup>2+</sup>	-110,36	-108,81	-28,6
Cd <sup>2+</sup>	-18,0	-18,56	-16,95	Mn <sup>2+</sup>	-52,7	-54,96	-16,0
Cl <sup>-</sup>	-39,94	-31,37	13,51	Mn <sup>3+</sup>	-24,0	-20,4	-51
ClO <sup>-</sup>	-26,3	-8,75	7,88	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-127,4	-105,23	46,9
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-15,9	4,1	24,2	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-31,63	-19,00	27,32
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-22,84	-0,05	39,3	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-25,0	-8,86	33,35



$\text{ClO}_4^-$	-29,54	-0,81	43,9	$\text{NO}_3^-$	-49,57	-26,67	35,18
$\text{Co}^{2+}$	-13,53	-12,82	-26,4	$\text{Na}^+$	-57,46	-62,65	14,08
$\text{Cr}^{3+}$	-50,6	-48,74	-75,6	$\text{Ni}^{2+}$	-12,7	-10,89	-30,13
$\text{CrO}_4^{2-}$	-209,23	-172,29	11,0	$\text{OH}^-$	-54,98	-37,60	-2,60
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	-353,45	-307,75	60,7	$\text{PO}_4^{3-}$	-303,90	-242,02	-52,92
$\text{Cs}^+$	-61,68	-69,69	31,6	$\text{Pb}^{2+}$	0,33	-5,83	2,7
$\text{Cu}^+$	17,4	12,0	-10,6	$\text{PtCl}_6^{2-}$	-161	-117	52,6
$\text{Cu}^{2+}$	16,00	15,67	-22,16	$\text{Rb}$	-60,00	-67,77	28,8
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	-33,51	-7,29	28,14	$\text{S}^{2-}$	7,8	20,41	-3,47
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	-82,82	-26,65	67,04	$\text{SO}_3^{2-}$	-153,2	-116,34	11,30
$\text{F}^-$	-79,79	-66,92	-3,35	$\text{SO}_4^{2-}$	-217,73	-178,22	4,3
$\text{Fe}^{2+}$	-20,32	-18,86	-31,28	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	-159	-123,5	0,90
$\text{Fe}^{3+}$	-11,08	-1,08	-73,84	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	-299	-246,3	62
$\text{Ga}^{3+}$	-50,6	-38,74	-76,3	$\text{Sc}^{3+}$	-151,02	-143,7	-63,2
$\text{H}^+$	0	0	0	$\text{Se}^{2-}$	17,7	32,0	-6,70
$\text{HAsO}_4^{3-}$	-217,08	-171,04	1,11	$\text{SeO}_3^{2-}$	-121,3	-86,90	0,61
$\text{HCO}_3^-$	-165,39	-140,26	21,8	$\text{SeO}_4^{2-}$	-143,3	-106,24	14,98
$\text{HCrO}_4^-$	-208,53	-181,16	43,1	$\text{Sn}^{2+}$	-5,83	-6,48	-16,7
$\text{HPO}_4^{2-}$	-307,4	-258,9	-8,0	$\text{Sr}^{2+}$	-133,0	-136,58	-6,5
$\text{HS}^-$	-4,1	2,83	15,38	$\text{Tl}^+$	1,54	-7,75	30,9
$\text{HSO}_3^-$	-150,47	-126,17	30,33	$\text{Tl}^{3+}$	47,0	51,3	-46,0
$\text{HSO}_4^-$	-212,53	-180,92	30,32	$\text{U}^{4+}$	-141,1	-131,5	-82,5
$\text{HSe}^-$	4,2	11,52	16,71	$\text{Zn}^{2+}$	-36,72	-35,17	-25,43

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

**Поправки для приближенного расчета стандартных теплот образования, теплоемкостей и энтропий в идеализированном газообразном состоянии [В 24]**

### А. Свойства основных веществ

Вещество	$\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал/моль	Коэффициенты уравнения $C_p = \Phi(T)$			$S_{298}^{\circ}$ з. е.
		a	b · 10 <sup>3</sup>	c · 10 <sup>6</sup>	
Метан	-17,89	3,79	16,62	-3,24	44,50
Циклопентан	-18,46	-9,02	109,28	-40,23	70,00
Циклогексан	-29,43	-11,53	139,65	-52,02	71,28
Бензол	19,82	-4,20	91,30	-36,63	64,34
Нафталин	36,40	3,15	109,40	-34,79	80,70
Метиламин	-7,10	4,02	30,72	-8,70	57,70
Диметиламин	-7,80	3,92	48,31	-14,09	65,20
Триметиламин	-10,90	3,93	65,85	-19,48	—
Диметиловый эфир	-46,00	6,42	39,64	-11,45	63,70
Формамид	-49,50	6,51	25,18	-7,47	—

### Б. Поправки на замещение первичного атома водорода группами $CH_3$

Основная группа	$\Delta (\Delta H_{298}^{\circ})$ ккал/моль	$\Delta a$	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	$\Delta S_{298}^{\circ}$ з. е.
Метан	-2,50	-2,00	23,20	-9,12	10,35
Циклопентан					
первое замещение	-7,04	1,87	17,55	-6,68	11,24
второе замещение*:					
1,1	-7,55	-0,67	24,29	-10,21	4,63
1,2 (цис)	-5,46	-0,01	22,69	-9,46	6,27
1,2 (транс)	-7,17	0,28	21,97	-9,18	6,43
1,3 (цис)	-6,43	0,28	21,97	-9,18	6,43
1,3 (транс)	-6,97	0,28	21,97	-9,18	6,43
Циклогексан					
первое замещение	-7,56	2,13	18,66	-5,71	10,78
второе замещение*:					
1,1	-6,27	-2,14	25,69	-10,09	5,18
1,2 (цис)	-4,16	-0,65	22,19	-8,84	7,45
1,2 (транс)	-6,03	-0,06	22,59	-2,56	6,59
1,3 (цис)	-7,18	-0,34	21,49	-7,95	6,48
1,3 (транс)	-5,21	0,29	19,29	-7,23	7,86
1,4 (цис)	-5,23	0,29	19,29	-7,23	6,48
1,4 (транс)	-7,13	-0,72	23,79	-9,91	5,13
поправка на увеличение кольца для каждого прибавляемого атома С	-10,97	-2,51	30,37	-11,79	1,28

\* Дополнительная поправка  $\Delta (\Delta H_{298}^{\circ})$  на каждое последующее замещение равна - 7,00 ккал/моль.

Основная группа	$\Delta (\Delta H_{298}^{\circ})$ , ккал/моль	$\Delta a$	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	$\Delta S_{298}^{\circ}$ э. е.
<b>Бензол</b>					
первое замещение	-7,87	0,78	16,68	-5,41	12,08
второе замещение:					
1,2	-7,41	4,27	9,72	-1,87	7,89
1,3	-7,83	0,77	17,46	-6,19	9,07
1,4	-7,66	1,76	13,45	-3,41	7,81
третье замещение:					
1,2,3	-6,83	1,41	12,78	-2,71	9,19
1,2,4	-7,87	1,61	12,72	-2,77	10,42
1,3,5	-7,96	2,41	11,30	-1,90	6,66
<b>Нафталин</b>					
первое замещение	-4,50	0,36	17,65	-5,88	12,00
второе замещение:					
1,2	-6,30	5,20	6,02	-1,18	8,10
1,3	-6,50	1,72	14,18	-3,76	9,20
1,4	-8,00	1,28	14,57	-3,98	7,80
<b>Метиламин</b>	-5,70	-0,10	17,52	-5,35	—
<b>Диметиламин</b>	-6,30	-0,10	17,52	-5,35	—
<b>Триметиламин</b>	-4,10	-0,10	17,52	-5,35	—
<b>Формаид</b> (замещение Н у атома С)	-9,00	6,11	-1,75	4,75	—

В. Поправки на замещение вторичного атома водорода группами  $CN_3$ 

(А)	(В)	$\Delta (\Delta H_{298}^{\circ})$ , ккал/моль	$\Delta a$	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	$\Delta S_{298}^{\circ}$ э. е.
1	1	-4,75	0,49	22,04	-8,96	10,10
1	2	-4,92	1,09	17,79	-6,47	9,18
1	3	-4,42	1,00	19,88	-8,03	9,72
1	4	-5,0	1,39	17,12	-5,88	11,00
1	5	-4,68	1,09	18,71	-7,16	10,76
2	1	-6,31	-0,30	21,74	-8,77	5,57
2	2	-6,33	-0,64	23,38	-9,97	7,15
2	3	-5,25	0,80	19,27	-7,70	6,53
2	4	-3,83	2,52	16,11	-5,88	7,46
2	5	-6,18	0,37	19,25	-7,72	6,72
3	1	-8,22	-0,28	24,21	-10,49	2,81
3	2	-7,00	-0,93	24,73	-8,95	3,87
3	3	-5,19	-3,27	30,96	-14,06	3,99
3	4	-4,94	-0,14	27,57	-10,27	1,88
3	5	-9,20	0,42	16,20	-4,68	1,30
В сложных или эфирах (1—0)	простых	-7,00	-0,01	17,58	-5,33	14,00

(A)	(B)	$\Delta(\Delta H_{298}^{\circ})$ , ккал/моль	$\Delta a$	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	$\Delta S_{298}^{\circ}$ , в. е.
Замена Н в карбоксильной группе на $\text{CH}_3$ с образованием сложного эфира		9,50	0,44	16,63	-4,95	16,70

## Г. Поправки на замещение одинарных связей кратными

Тип кратной связи	$\Delta(\Delta H_{298}^{\circ})$ , ккал/моль	$\Delta a$	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	$\Delta S_{298}^{\circ}$ , в. е.
1=1	32,88	0,21	-8,28	1,36	-2,40
1=2	30,00	1,12	-11,40	3,32	-0,21
1=3	28,23	2,18	-15,62	6,42	-0,11
2=2 (цис)	28,39	-3,57	0,14	1,08	-1,19
2=2 (транс)	27,40	1,27	-12,77	3,88	-2,16
2=3	26,72	-2,02	-10,42	3,83	-0,28
3=3	25,70	-0,41	-15,14	6,39	-0,66
1=1	74,58	4,72	-24,36	6,29	-9,85
2=2	65,50	1,00	-25,70	-9,50	-3,97
1=2	69,52	3,16	-26,37	8,82	-4,19

## Д. Дополнительные поправки для окончательной структуры углеводородов

	$\Delta(\Delta H_{298}^{\circ})$ , ккал/моль	$\Delta a$	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	$\Delta S_{298}^{\circ}$ , в. е.
Дополнительная поправка на каждую длинную боковую цепочку в кольце:					
более 2 С в боковой цепи циклопентана	-0,45	-0,48	1,50	1,15	0,12
более 2 С в боковой цепи циклогексана	0,32	0,76	2,10	1,30	-0,39
более 4 С в боковой цепи бензола	-0,70	0,22	-0,20	0,08	-0,62
Дополнительная поправка на вводимую двойную связь:					
для сопряженных двойных связей	13,16	2,24	1,16	-0,25	-3,74
для чередующихся двойных связей	-4,28	-0,94	3,88	-3,49	-5,12

	$\Delta (\Delta H_{298}^\circ)$ , ккал/моль	$\Delta a$	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	$\Delta S_{298}^\circ$ , э. е.
Дополнительная поправка на вводимую двойную связь: для двойной связи, смежной с аромати- ческим кольцом: в боковой цепи длиной менее 5С в боковой цепи длиной свыше 4С	-2,00 -1,16	1,01 1,01	-3,24 -3,24	1,31 1,31	-2,65 -2,65

В. Поправки на группы, замещающие группу  $\text{CH}_3$ 

Группа	$\Delta (\Delta H_{298}^\circ)$ , ккал/моль	$\Delta a$	$\Delta b \cdot 10^3$	$\Delta c \cdot 10^6$	$\Delta S_{298}^\circ$ , э. е.
-OH (алифатические, ме- та, пара)	-32,70	3,17	-14,86	5,59	2,60
-OH (орто)	-47,70	—	—	—	—
-NO <sub>2</sub>	1,20	6,30	-19,53	10,63	2,00
-CN	39,00	3,64	-13,92	4,53	4,00
-Cl (первый у атома С) *	0	2,19	-18,85	6,26	0
-Br	10,00	2,81	-19,41	6,33	3,00 **
-F	-35,00	2,24	-23,61	11,79	-1,00 **
-I	24,80	2,73	-17,37	4,09	5,00 **
=O (альдегид)	-12,90	3,61	-55,72	22,72	-12,30
-COOH	-87,00	8,50	-15,07	7,94	15,40
=O (кетон)	-13,20	5,02	-66,08	30,21	-2,40
-H	15,80	4,07	-24,96	12,37	5,20
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	32,30	-0,79	53,63	-19,21	21,70
-NH <sub>2</sub>	12,30	1,26	-7,32	2,23	-4,80

\* Поправка  $\Delta (\Delta H_{298}^\circ)$  для каждого последующего атома Cl равна 4,50 ккал/моль.

\*\* К вычисленным поправкам на энтропию галогенов для метильных производных следует прибавлять единицу. Например, энтропия метилхлорида 44,4 (основная группа) + 10,4 (первичное замещение водорода группой -CH<sub>3</sub>) + 0 (замещение хлором) + 1.

### ПРИЛОЖЕНИЕ 3

**Термодинамические величины для одномерного гармонического осциллятора  
(функции Эйнштейна)**

$\frac{\theta}{T}$	$\ln Q_{\text{кол}}$	$C$	$\frac{U-U_0}{T} = \frac{1}{T} \int_0^T C dT$	$S$	$-\frac{G-U_0}{T} = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C dT$
0	—	1,986	1,986	$\infty$	$\infty$
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	1,473	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
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

$\frac{\theta}{T}$	$\ln Q_{\text{кол}}$	$C$	$\frac{U-U_0}{T} - \frac{1}{T} \int_0^T C dT$	$S$	$-\frac{G-U_0}{T} = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C dT$
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	0,148	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
0,80	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

\* Подробнее см. Черноплеков Н. А., ЖФХ, 1951, т. 25, с. 873-883. Значения функций Тарасова для расчета других свойств см. Черноплеков Н. А., ЖФХ, 1953, т. 27, с. 1090-1102

$\frac{\theta}{T}$	$C_2$									
	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

## 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

$\frac{\theta}{T}$	$C_V$	$\frac{\theta}{T}$	$C_V$	$\frac{\theta}{T}$	$C_V$	$\frac{\theta}{T}$	$C_V$	$\frac{\theta}{T}$	$C_V$
16	0,113	19	0,067	22	0,0433	25	0,0296	28	0,0211
17	0,094	20	0,058	23	0,0380	26	0,0262	29	0,0189
18	0,079	21	0,0499	24	0,0335	27	0,0234	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
5	0,702	0,672	0,644	0,619	0,595	0,571	0,548	0,526	0,504	0,483
6	0,462	0,444	0,426	0,409	0,393	0,379	0,366	0,352	0,339	0,326
7	0,313	0,302	0,291	0,281	0,270	0,261	0,252	0,242	0,234	0,227
8	0,220	0,214	0,208	0,202	0,196	0,191	0,186	0,180	0,175	0,169
9	0,164	0,159	0,154	0,149	0,144	0,138	0,134	0,129	0,124	0,120
10	0,1150	0,1108	0,1071	0,1039	0,1010	0,0984	0,0958	0,0932	0,0908	0,0887
11	0,0867	0,0846	0,0825	0,0805	0,0784	0,0764	0,0743	0,0723	0,0705	0,0687
12	0,0672	0,0656	0,0641	0,0626	0,0611	0,0596	0,0581	0,0566	0,0553	0,0540
13	0,0527	0,0515	0,0503	0,0491	0,0481	0,0471	0,0461	0,0451	0,0441	0,0431
14	0,0420	0,0411	0,0403	0,0395	0,0388	0,0380	0,0373	0,0365	0,0358	0,0350
15	0,0343	0,0335	0,0328	0,0320	0,0313	0,0308	0,0303	0,0298	0,0293	0,0288

$\frac{\theta}{T}$	$-\frac{G-U_0}{T} = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T c_V dT$									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	—	15,93	12,02	9,82	8,32	7,20	6,320	5,605	5,011	4,508
1	4,081	3,699	3,368	3,079	2,822	2,593	2,386	2,201	2,033	1,880
2	1,743	1,617	1,503	1,399	1,302	1,214	1,133	1,058	0,990	0,926
3	0,8673	0,8130	0,7627	0,7164	0,6738	0,6330	0,5960	0,5618	0,5293	0,4997
4	0,4713	0,4453	0,4214	0,3989	0,3778	0,3580	0,3392	0,3215	0,3047	0,2888
5	0,2742	0,2608	0,2478	0,2363	0,2253	0,2148	0,2049	0,1953	0,1862	0,1773
6	0,1689	0,1611	0,1539	0,1471	0,1409	0,1352	0,1299	0,1247	0,1197	0,1147
7	0,1098	0,1056	0,1015	0,0975	0,0938	0,0902	0,0869	0,0836	0,0805	0,0777
8	0,0752	0,0731	0,0710	0,0690	0,0670	0,0650	0,0630	0,0610	0,0591	0,0573
9	0,0555	0,0537	0,0519	0,0501	0,0483	0,0466	0,0449	0,0433	0,0417	0,0401
10	0,0386	0,0371	0,0358	0,0348	0,0338	0,0329	0,0320	0,0311	0,0303	0,0296
11	0,0289	0,0282	0,0275	0,0268	0,0261	0,0254	0,0247	0,0241	0,0235	0,0229
12	0,0224	0,0218	0,0213	0,0208	0,0203	0,0198	0,0193	0,0188	0,0184	0,0180
13	0,0175	0,0171	0,0167	0,0164	0,0160	0,0157	0,0154	0,0150	0,0147	0,0144
14	0,0140	0,0137	0,0134	0,0132	0,0129	0,0126	0,0124	0,0122	0,0119	0,0117

## ПРИЛОЖЕНИЕ 5

### Значения характеристических температур для некоторых газов \*

Газ	$\theta$	Газ	$\theta_1$	$\theta_2$	$\theta_3$
Br <sub>2</sub>	461	CCl <sub>4</sub>	341 (2)	440 (3)	630
CO	3085	CH <sub>4</sub>	1870 (3)	2170 (2)	4320 (3)
Cl <sub>2</sub>	801	COS	746 (3)	1230	2936
F <sub>2</sub>	1533	CO <sub>2</sub>	960 (2)	1830	3380
HBr	4200	CS <sub>2</sub>	568 (2)	939	2194
HCl	4130	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	859 (2)	1044 (2)	2838
HF	5790	C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	730 (2)	1060 (2)	1230 (2)
HI	3245	HCN	1020 (2)	2290	4710
H <sub>2</sub>	6130	H <sub>2</sub> O	2290	5730	5510
I <sub>2</sub>	305	H <sub>2</sub> S	1810	3750 (2)	
NO	2705	NH <sub>3</sub>	1357	2336 (2)	4176
N <sub>2</sub>	3350	N <sub>2</sub> O	844 (2)	1842	3195
O <sub>2</sub>	2224	SO <sub>2</sub>	750	1650	1950

\* Температура  $\theta_4$  для CCl<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> равна соответственно 1114 (3), 4400, 4693 (3), 3080, 4776 (2). Температура  $\theta_6$  для C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> равна соответственно 4826 и 3340.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 6

### Значения основных физических постоянных и соотношения между некоторыми величинами (КОДАТА—74)

Величина	СГС и внесистемные	СИ (МКСА)
Число Авогардо, $N_A$	$(6,022045 \pm 0,000031) \cdot 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>	$(6,022045 \pm 0,000031) \cdot 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>
Объем идеального газа в нормальных условиях при 0 °С	22413,6 см <sup>3</sup> /моль 22,4130 л/моль	22,4136 м <sup>3</sup> /моль
Калория термодимическая, кал	$4,18400 \cdot 10^7$ эрг	4,18400 Дж
Атмосфера (физическая), атм	1 013 250 дин/см <sup>2</sup> 760 мм рт. ст.	101 325 Н/м <sup>2</sup>
Бар	$1 \cdot 10^6$ дин/см <sup>2</sup>	$1 \cdot 10^5$ Н/м <sup>2</sup>
Торр	1 мм рт. ст.	133,322 Па

Величина	СГС и внесистемные	СИ (МКСА)
Универсальная газовая постоянная, $R$	(8,31441 ± 0,00026) · · 10 <sup>7</sup> эрг/(моль · К) (1,98717 + + 0,00008) кал/(моль · К) (82,0556 + 0,0035) см <sup>3</sup> · атм/(моль · К)	(8,31441 ± ± 0,00026) Дж/(моль · К)
Постоянная Больцмана, $k = B/N_A$	(1,380662 ± 0,000044) · · 10 <sup>-16</sup> эрг/К	(1,380662 ± 0,000044) · · 10 <sup>-23</sup> Дж/К
Постоянная Планка, $h$	(6,626176 ± 0,000036) · · 10 <sup>-27</sup> эрг/с	(6,626176 ± 0,000036) · · 10 <sup>-34</sup> Дж · с
Заряд электрона, $e$	(1 6021892 ± 0,0000046) · · 10 <sup>-20</sup> эл. м. ед.	(1,6021892 ± 0,0000046) · · 10 <sup>-19</sup> Кл
Постоянная Фарадея, $R \ln x$	(4,80298 ± 0,00007) · · 10 <sup>-10</sup> эл. ст. ед. (9,648456 + + 0,000027) к/г-эка (19,14447 ± 0,00082) · · 10 <sup>7</sup> лг $x$ эрг/(моль · К) (4,57563 ± 0,00019) лг $x$ кал/(моль · К)	(9,648456 ± 0,000027) · · 10 <sup>-4</sup> Кл/моль (19,14447 ± 0,00082) лг Дж/(моль · К)

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсолютные**  
 нуль температур 16, 22, 81, 426  
 температура 28, 29, 81, 84  
 энтропия 424 сл., 430
- Авогадро**  
 закон 127  
 число 28, 96, 131, 498
- Аддитивность**  
 давлений 129  
 — парциальных 128 сл.  
 критических температур 307  
 парциальных объемов 129 сл.  
 теплоемкостей 63 сл., 242  
 энергий связи 47  
 энтальпий 242, 247, 469  
 энтропий 440, 456
- Азеотропные смеси** 286 сл.  
 влияние давления 291  
 — температуры 290 сл.  
 — третьего компонента 290  
 условия образования 286, 288  
 — разделения 295
- Аккумулятор**  
 процессы зарядки и разрядки 22 сл.  
 — термодинамический анализ 385 сл.
- Активности коэффициент** 28, 142, 169 сл., 360 сл., см. также Активность
- газов (фугитивности коэффициент) 142, 168, 480  
 газообразных углеводов 297  
 ионов 376  
 компонента раствора 360, 375  
 неэлектролитов 363 сл., 379  
 электролитов 360, 367 сл., 370 сл.  
 — в смесях 376 сл.
- Активность** 143, 359 сл.  
 ионов 363  
 компонента идеального раствора 241  
 коэффициент см. Активности коэффициент  
 методы расчета 362 сл.
- Активность**  
 неэлектролитов 363 сл.  
 связь с  $P$  и  $T$  362  
 чистого вещества 144  
 электролитов 367 сл., 403, 498 сл.  
*Алексеева* правило прямой средней линии 310 сл.  
*Амага* закон 129
- Бекетова**  
 закон действия масс 380  
 принцип максимальной работы 381
- Бертелло**  
 принцип см. Принцип максимальной работы  
 уравнение 134
- Битти — Бриджмена** уравнение состояния 135 сл.
- Бойля — Мариотта** закон 127
- Больцмана**  
 постоянная 28, 96, 131, 377  
 уравнение 96
- Ван-дер-Ваальса** уравнение состояния 134
- Вант-Гоффа**  
 закон 251  
 принцип подвижного равновесия 476  
 уравнение 390 сл.
- Вариантность** 122, 123
- Вероятность**  
 математическая 93, 131, 132  
 термодинамическая 93 сл., 131 сл., 425
- Вечный двигатель**  
 второго рода 82  
 первого рода 31  
 третьего рода 426
- Взаимные пары** 317, 356 сл.
- Волновое число** 510
- Вращение внутреннее** 507 сл.
- Вревского** законы 288 сл.

Второе начало термодинамики 11,  
77 сл., 410, 426  
аналитическое выражение 86  
обоснование 93 сл.  
сочетание с первым 90, 101  
формулировки 77, 78, 80—82, 87

Газовые смеси 128 сл.  
идеальные 128 сл., 243  
критические параметры 168 сл.  
реальные 137 сл.  
— коэффициент сжимаемости 140,  
156  
— расслаивание 311 сл.

Газы см. Идеальные газы, Реальные газы

Гей-Люссака закон 127

Гельмгольца функция см. Потенциал изохорный

Генри закон 249 сл., 272 сл., 308

Гесса

закон 39 сл., 47, 76, 239, 240, 395,  
399, 421

принцип максимальной работы 381

Гиббса

метод изображения состава 315

парадокс 130

постулат 117

правило фаз 122

химический потенциал 115

энергия см. Энергия Гиббса

Гиббса — Гельмгольца уравнение 105,  
383 сл.

Гиббса — Дюгема уравнения 230 сл.,  
247, 249

Давление 28, 479 сл.

аддитивность 128, 129, 282

влияние на коэффициент активности 141, 144

— на растворимость 250, 271

— на состав азеотропной смеси 291 сл.

— на степень протекания 480 сл.

— на тепловой эффект 163 сл.

— на теплоемкость 91

— — — газов 155, 157, 174, 176

— — — жидкостей 181

— на энтальпию газов 158, 161,  
168 сл., 172, 173

— — — жидкостей 178

— на энтропию газов 160, 174

— — — жидкостей 179

внутреннее 126, 151

газовой смеси 128 сл., 137

зависимость от  $V$  и  $T$  165 сл.

критическое 165, 197 сл., 202 сл.,  
301 сл., 306 сл.

Давление

насыщенного пара см. Давление пара раствора, Давление пара чистого вещества

осмотическое 251

парциальное см. Парциальное давление

приведенное 164

псевдокритическое 167

Давление пара раствора

идеального 245, 282 сл.

неидеального 291 сл.

ограниченно растворимых жидкостей 307 сл.

Давление пара чистого вещества

влияние кривизны поверхности 221 сл.

— общего давления 218 сл.

— природы инертного газа 220

— температуры 188 сл., 192 сл.,  
194 сл.

расчетные уравнения 185, 187, 188,  
190, 191, 194, 420

Дальтона закон 128

Двойные соли 330 сл., 352 сл., 335

Дебая

уравнение теплоемкости 58, 428

функции 58, 566

Дебая — Хюккеля уравнение 377 сл.

Джоуля закон 126

Джоуля — Томсона эффект см. Дроссельный эффект

Диаграммы фазовые

водные 354 сл.

воды 187

однокомпонентные 199 ( $P - V$ );  
185, 187 ( $P - V - T$ )

плавкости (состояния) 255

— изоморфные системы 253

— неизоморфные системы 256, 262,  
264

пространственные 185, 187, 303

растворимости 258, 268

— двух одноионных солей 323,  
328, 329, 331—334, 337

— жидкости в жидкостях 309, 310

— трех жидкостей 339, 341—343

— — — одноионных солей 350, 351,  
354, 355

— четырех солей 356, 357

состав пара — состав жидкости  
289, 296, 308

трехкомпонентные 339, 341—345,  
350, 351, 354, 355

$P - N$  (состав)

— идеальные растворы 283, 284,  
344

— неидеальные растворы 285, 297

— несмешивающиеся жидкости  
313

## Диаграммы фазовые

- ограниченно растворимые жидкости 307, 308, 311
- полностью растворимые жидкости 250, 289, 290, 305
- смеси газов 311
- $P$  —  $T$  186, 188, 300
- $T$  —  $N$  (изобара) 284, 345
- неэоморфные системы 256, 259, 262, 264, 266—268
- несмешивающиеся жидкости 314
- ограниченно растворимые жидкости 308—310
- полностью растворимые жидкости 289, 304
- $T$  —  $P$  —  $N$  259, 267
- $p$  —  $T$  201

Дифференциальные  
дроссельный эффект 150 сл.  
перегонка 294

теплота разбавления 237  
— растворения 236, 254

Дросселирование 149 сл., 179  
Дюлонга и Пти правило 63

## Жидкость

давление насыщенного пара см.

Давление пара  
непрерывный переход в пар 185, 198

поверхностное натяжение 210  
расчет свойств 164 сл., 178, 179, 181, 183

сжимаемость см. Сжимаемость жидкости 179

стандартное состояние 143  
теплоемкость 60 сл., 181 сл., см. также Теплоемкость

теплота парообразования см. Теплота парообразования

Жидкость — газ равновесие 184 сл., 282 сл., 295 сл., 472 сл.

бинарные смеси, растворимые ограниченно 307 сл.

— — — полностью 310

критические явления 302 сл.  
несмешивающиеся жидкости 312 сл.

однокомпонентные системы 184 сл.  
смешивающиеся жидкости 295 сл.  
тройные системы 343 сл.

## Законы см. также Правила

Авогадро 127

Амага 129

Бойля — Мариотта 127

Вант-Гоффа 251

вероятности 97

Вревского 288 сл.

## Законы см. также Правила

Гей-Люссака 127

Генри 249 сл., 272 сл.

Гесса 39 сл., см. также Гесса закон

Дальтона 128

действия масс 380, 388

Джоуля 126

Коновалова

— второй 286

— первый 282, 288

Максвелла — Больцмана 497

Нернста — Шиллова 347

постоянства состава 380

— сумм тепла см. Гесса закон

равновесия фаз см. Правило фаз

распределения 347, 359

Рауля см. Рауля закон

сохранения и превращения энергии 30

тепловой см. Тепловой закон

Идеальные газы 43, 126 сл., 468, 496 сл.

смесь 128 сл., 242, 282 сл.

химическое равновесие 389, 468

чистый газ 126 сл., 499 сл., 517 сл.

Идеальные растворы 241 сл., 254 сл., 270, 292 сл., 469

аддитивность свойств 242

газообразные 243

давление пара 245, 282 сл.

критерий идеальности 241

объем компонента 241

осмотическое давление 251

распределение вещества между

двумя фазами 346

химическое взаимодействие 389 сл., 469 сл.

Изобара реакции 390, см. также Уравнение Вант-Гоффа

Изобарная теплоемкость 52 сл., 155 сл., 174 сл., 537 сл., см. также

Теплоемкость

газов 176

— идеальных 59 сл., 61, 128

— реальных 155, 159

жидкостей 182

зависимость от  $P$  155, 156, 159

— от температуры 55 сл.

парциальная молярная 231, 234 сл.

Изобарно-изотермический потенциал,

Изобарный потенциал см. Энергия Гиббса

Изобарный тепловой эффект реакции 39, 390 сл., 413 сл., см. также

Тепловые эффекты реакций,

Теплота

зависимость от  $P$  43, 163

— от  $T$  66 сл., 391, 413—415

Изобарный тепловой эффект  
методы расчета 68 сл., 385,  
392, 396, 413, 415, 420,  
457

связь с изохорным 39

Изогибра 355

Изотерма 43

идеального газа 130, 143

— — и реального 143

растворимости см. Диаграммы фа-  
зовые растворимости

химической реакции, уравнения  
389

Изохора реакции 390, см. Уравнение  
Вант-Гоффа

Изохорно-изотермический потенциал  
см. Потенциал изохорный

Изохорно-изотропный потенциал  
см. Энергия внутренняя

Изохорный потенциал

см. Потенциал изохорный

Инверсия

дроссельного эффекта 153, 154  
теплоемкости насыщенного пара  
207

Инертный газ 482

Интегральные

дроссельный эффект 150

теплота растворения 245 сл.

Ионная сила 378, 474

правило 375

Ионы

активность 360 сл.

коэффициент активности 367 сл.

стандартного изобарного потен-  
циала изменение 558 сл.

энтропия стандартная 437, 443,  
558 сл.

Испарение

изотермическое

— бинарные системы 263

— тройные системы 322 сл., 328  
сл., 331 сл., 337

— четвертные системы 349 сл.,  
356 сл.

обратное (ретроградное) 301

однократное 293

постепенное 294

*Капустинского*

метод расчета теплот образования  
неорганических веществ 48

— — энтропии ионов 441

постулат 425

*Карно*

теорема 84, 89

цикл 77 сл.

*Карно — Клаузиуса* теорема 78 сл.,  
84, 89

Квантовые числа

вращательное 503

колебательное 508

спиновое 512

электронное 511

*Киреева*

метод расчета равновесия одно-  
типных реакций 437 сл.

— — энтропии 457

уравнение для расчета давления  
пара 196

— — состава неразгонной сме-  
си 288

*Кирхгофа* уравнение 66 сл., см. так-  
же Тепловые эффекты реакции,  
Теплота

*Клапейрона* уравнение см. Уравнение  
Менделеева — Клапейрона

Клапейрона — Клаузиуса уравнение  
184 сл., 219, см. также Давле-  
ние пара чистого вещества

*Клаузиуса* постулат 77; 79

Компоненты 120

Конденсация

капиллярная 221

обратная (ретроградная) 301

однократная 292

при изохорном нагревании 201

*Коновалова*

второй закон 286

первый закон 288

правило 308

уравнение для расчета теплот сго-  
рания 50

Константа(ы) см. также Коэффи-  
циенты, Постоянные, Числа

Генри 250, 272

распределения 282, 306, 346

уравнения состояния Битти —  
Бриджмена 136

фазового равновесия 282, 296 сл.  
химического равновесия 387, 388,

460, см. также Энергии Гиббса  
стандартной изменение

— — влияния величины поверхно-  
сти 483

— — —  $P$  и  $T$  390 сл., 417 сл.,  
419, 450, 467, 469, 470, 517

— — зависимость от состава 467

— — методы расчета 396, 409, 417  
сл., 419 сл.

Концентрация

весовая 225

компонента реагирующей смеси  
389, 469

малорастворимого вещества в  
жидкости 257, 272

молярные доли 224

молярная 225

молярная 225

**Концентрация**  
номограмма для перерасчета 226  
объемная 325  
пара в сжатых газах 220, 244, 280  
процентная 225  
раствора насыщенного 252 сл., 270  
— — идеального 254, 271

**Коэффициент(ы) см. также Констан-**  
**ты, Постоянные, Числа**  
**активности см. Активности коэф-**  
**фициент**  
ангармоничности 508  
виральные 133  
давления 26, 110  
калорические 110  
отклонения 158  
полезного действия машины Кар-  
но 78  
распределения см. Константа фа-  
зового равновесия  
расширения 26, 110  
сжимаемости газов 28, 140, 156,  
166, 168  
— жидкостей 178  
термические 110  
фугитивности см. Активности ко-  
эффициент  
холодильный 83

**Кривые**  
бинодальная 341  
инверсии дроссельного эффекта  
154, 178  
кипения 283  
конденсации 283  
кристаллизации 255, 256  
сублимации 186  
точек складки 338  
эвтоническая 338

**Криогидрат** 260

**Критические**  
давление 134, 197 сл., 201 сл., 301  
сл., 306 сл.  
изотерма 199  
объемы 200 сл.  
опалесценция 200  
параметры 204  
состояние раствора 202  
— чистого вещества 197 сл.  
температура 134, 198 сл., 202 сл.,  
213, 306 сл.  
точка 197, 309  
— растворения 310, 340, 342  
— смеси 302  
явления в бинарных смесях 301 сл.

**Кричевского уравнение для расчета**  
**растворимости газа при высо-**  
**ких давлениях** 277

**Кричевского — Казарновского**  
**уравнение для расчета раствори-**  
**мости газов в жидкостях** 273

**Кричевского — Казарновского**  
**— состояния** 138

**Курнаков**  
физико-химический анализ 252  
эвтоническая точка 324

**Летучесть см. Фугитивность**  
**Ле-Шателле принцип** 124 сл., 245, 391,  
459, 477, 480

**Льюис**  
парциальные мольные величины  
228  
фугитивность 141

**Макросостояние системы** 93, 425  
**Максвелла — Больцмана закон рас-**  
**пределения** 497

**Менделеева — Клапейрона уравнение**  
**состояния** 127, 129, 141, 145,  
187, 219, 251, 359

**Метод(ы)**  
выпрямления 192 сл.  
изображения состава 315, 316  
коэффициентов отклонения 158  
наименьших квадратов 62, 63  
пересечений 233  
средних значений (подбор коэф-  
фициентов уравнений) 63  
функций 15  
циклов 15

**Механический эквивалент теплоты** 30  
**Микросостояние системы** 93, 425  
**Модуль упругости тела** 26  
**Момент инерции** 503, 505

**Насыщенный пар см. Давление пара**  
**Необратимость термодинамическая** 20  
**Нернста**

расчеты газовых и гетерогенных  
реакций 417 сл.  
тепловой закон (теорема) 411  
уравнение для расчета давления  
пара 420, 424  
**Нернста — Шилова закон распределе-**  
**ния** 347

**Обратимость**  
термодинамическая 20, 459  
химическая 459

**Объем**  
аддитивность 129  
критический 201 сл.  
«нулевой» 426  
остаточный 28, 157 сл., 229  
парциальный 128 сл., 241  
— мольный 230, 273  
— — кажущийся 274, 277, 278  
приведенный 28, 165  
расчет 163, 167

**Осмотическое давление** 251



**Пар**  
влажный 200, 283  
— степень сухости 201  
непрерывный переход в жидкость 198,  
перегретый 198, 306, 314

**Параметры**  
критические 200 сл.  
переход от одних к другим (пример) 25  
приведенные 164  
псевдокритические 167  
состояния, уравнения 23 сл.

**Парообразования** теплота 209 сл.  
ассоциированных веществ 212  
зависимость от температуры 209 сл.  
расчетные уравнения 205, 211—213, 216

**Парциальное давление**  
аддитивность 128 сл., 192  
зависимость от состава раствора 245, 282, 294,  
— — — смеси 284  
растворенного газа 250

**Парциальные молярные величины** 228 сл., 242, 247 сл.  
методы расчета 232 сл.

**Парциальный объем** 128

**Первое начало термодинамики** 11, 30 сл.  
круговые процессы 30, 31  
некруговые процессы 31 сл.  
формулировки 31, 37

**Перегонка** 293 сл.  
в равновесии см. Испарение однократное  
простая (дифференциальная) 294

**Планка**  
постоянная 28, 55  
постулат 425, 429 сл.  
функция 110

**Поверхность** ликвидуса 318

**Политермы растворимости** 318  
двух веществ 259, 267  
трех веществ 318, 322, 342

**Постоянная(ые) см. также Константы, Коэффициенты, Числа**  
Больцмана 28, 96, 131  
газовая универсальная 28, 127 сл.  
криоскопическая 257

**Планка** 28, 55  
химические истинные 417, 418, 500 сл.  
— условные 420  
эбуллиоскопическая 270  
экстраполяционные 258

**Постоянно кипящие смеси см. Азеотропные смеси**

**Постулаты**  
Гиббса 117  
Капустинского 425  
Клаузиуса 77, 79  
Планка 425, 429 сл.

**Потенциал(ы)**  
изобарно-изотермический 104  
изобарно-изоэнтропийный 101  
изобарный см. Энергия Гиббса  
изохорно-изотермический 102  
изохорно-изоэнтропийный 101  
изохорный 102 сл., 161  
изоэнтропийные 101  
термодинамические 101  
торможения 507  
химический см. Химический потенциал  
электродные стандартные 473, 475

**Правило(а) см. также Законы**  
Алексеева 310 сл.  
Дюлонга и Пти 63  
ионной силы 375 сл.  
Кобозева 454  
Коновалова 308  
максимальной теплоты см. Принцип максимальной работы  
прямолинейного диаметра 200, 201  
рычага (отрезков) 201, 283 сл., 316, 320 сл., 349  
соединительных прямых 316  
Страуса — Павлевского 306  
Тярясенкова 341  
Томсона 383  
треугольника 315  
Трутона 211  
фаз 122 сл., 184, 218, 252  
— в случае изменения числа параметров 123, 218  
— — тождественного состава фаз 123  
— для бинарных систем 122  
— для однокомпонентных систем 184 сл.  
— для тройных систем 345  
— для четверных систем 351  
фугитивности 243  
Хомутова 386  
центра тяжести 201, 316, 342

**Приведенные**  
давление и температура 28, 164  
объем 165  
теплота 84  
уравнение состояния 206

**Принцип(ы)**  
Бертело см. Принцип максимальной работы  
Ле-Шателье см. Принцип смещения равновесий  
максимальной работы 380 сл., 411 сл.

## Принцип(ы)

- недостижимости абсолютного нуля 426
  - подвижного равновесия Вант-Гоффа 476
  - смещения равновесий 124 сл., 245, 385, 391, 459
  - соответственных состояний 164 сл.
- Процесс(ы) см. также Реакции
- адиабатный 18, 36, 78, 79, 82, 90, 130, 459
  - изобарно-изотермический 104
  - изобарный 35, 36
  - изотермический 103
  - изохорно-изотермический 102
  - изохорный 36, 102
  - изоэнергетический 126
  - изотропный 90
  - круговые 14, 30 сл., 77
  - направление 77, 458 сл.
  - некруговые 31 сл.
  - необратимый 20 сл.
  - неравновесный 19 сл.
  - обратимый 20 сл.
  - изотермический 103
  - псевдоравновесный 20
  - равновесный 18
  - термодинамический 18
  - электродный 473

## Работа 17 сл., 30 сл.

- изотермического процесса 103 сл.
- изотропного процесса 101
- кругового процесса 78
- максимальная 18, 102, 103
- полезная 28, 101
- минимальная 22
- некругового процесса 31 сл.
- необратимого процесса 21 сл., 104, 105
- обратимого процесса 21, 22, 101, 102, 105
- полезная 34, 105
- превращение в теплоту 78
- расширения 19

## Равновесие(я)

- бинарный раствор — чистый компонент 252 сл.
- в однокомпонентных гетерогенных системах 184 сл.
- в системах с ограниченно растворимыми жидкостями 307 сл.
- в тройных системах 315 сл.
- в четверных системах 317 сл., 349 сл.
- газ — газ 310 сл.

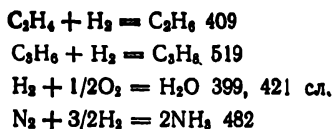
## Равновесие(я)

- газовая смесь — чистый компонент 280 сл.
  - жидкость — газ см. Жидкость — газ равновесие
  - жидкость — жидкость 309 сл.
  - жидкость — твердая фаза 254, 315 сл., 349 сл.
  - заторможенное 458
  - истинное (незаторможенное) 118, 124, 459
  - константа см. Константа химического равновесия, Химическое равновесие
  - критерий 86 сл., 105 сл., 117 сл., 388
  - механическое 121
  - неустойчивое (лабильное) 118 сл.
  - относительное (метастабильное) 119
  - принцип смещения 124 сл.
  - раствор — газ 269 сл., 272 сл.
  - раствор — кристаллический компонент 254 сл., 271
  - раствор — раствор в бинарных смесях 282 сл.
  - термическое 121
  - типы 119
  - условия 101 сл., 117 сл., 121
  - устойчивое (стабильное) 118 сл.
  - фаз 119 сл.
  - химическое см. Химическое равновесие
- ## Равновесные
- выход 480
  - превращения 458 сл., 466 сл., 470 сл., 477
  - процесс 16
  - состояние 18
  - сосуществование фаз 119 сл.
- ## Растворимость
- вещества в сжатых газах 220, 280 сл.
  - газов 272 сл., 310 сл.
  - двойной соли 335, 336
  - жидкостей 307, 339 сл.
  - зависимость от давления 250, 270, 271
  - инконгруэнтная 267, 307
  - компонента газовой смеси 278 сл.
  - конгруэнтная 265, 336
  - политерма 342
  - твердых веществ
  - зависимость от давления 250, 271
  - — от природы растворителя 244
  - — от степени дисперсности 281
  - — — от температуры 254, 255

Раствор(ы) 224 сл.  
 бесконечно разбавленные 246 сл.,  
 257 сл., 270 сл., 278 сл.  
 взаимосвязь между давлением и  
 концентрацией 271 сл.  
 — температура и концентра-  
 цией 252 сл.  
 газообразные см. Газовые смеси  
 идеальные см. Идеальные рас-  
 твторы  
 испарение изотермическое 263, 264,  
 322, 331, 422  
 неидеальный — смесь идеальных  
 газов 285 сл.  
 основные понятия и определения  
 224 сл.  
 парциальное давление компонен-  
 тов 245  
 правильные (регулярные) 246  
 разделение компонентов 293 сл.  
 разноионных солей (взаимные  
 пары) 356 сл.  
 сопряженные 308  
 электролитов 367 сл.  
 Рауля закон 241, 245, 249, 250  
 для газовых смесей 243  
 отклонения отрицательные 285—  
 287  
 — положительные 284, 285, 287  
 Реакции см. также Процессы  
 адиабатные 477  
 в гальваническом элементе 382 сл.  
 в конденсированных системах 409  
 сл.  
 в растворах 469 сл.  
 газовые 417 сл., 467  
 гетерогенные 417 сл., 470 сл.  
 гомогенные 417 сл.  
 диссоциации карбонатов 423  
 изомеризации пентана 520  
 изотермические 477  
 конверсии метана 488 сл.  
 максимальная степень превраще-  
 ния 483, 494 сл.  
 максимальный выход 483  
 направление 458 сл.  
 неосуществимость 463  
 одновременно протекающие 485  
 односторонние, расчет равновесия 457  
 осуществимость 458, 463  
 скорость 495  
 степень протекания (превраще-  
 ния) 476 сл., 494 сл.  
 электрохимические 473  
 $C + CO_2 = 2CO$  471 сл.  
 $CH_4 = C + 2H_2$  394  
 $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$  398, 453  
 $CO + 2H_2 = CH_3OH$  403, 408, 478

Реакции см. также Процессы  $CO +$   
 $+H_2O = CO_2 + H_2$  394 сл., 421 сл.

Реакции



Реальный газ 133 сл.

дросселирование 149 сл.  
 расчет свойств 155 сл., 164 сл.  
 стандартное состояние 142 сл.  
 теплоемкость 157 сл., 174 сл.  
 уравнивание состояния 133 сл., 137  
 фугитивность 141 сл.  
 энтальпия 155, 160, 168 сл.  
 энтропия 160, 174

Ректификация 294 сл.

Розена метод расчета свойств газа  
 158

Свободная энергия 103 сл., см. также  
 Потенциал изохорный

Свойства 14 сл.

интенсивные 14  
 конденсированных фаз вблизи аб-  
 солютного нуля 424  
 парциальные мольные 228 сл.  
 экстенсивные 14, 27, 227

Сжимаемость жидкости 179, 183  
 Системы

вариантность 122, 123  
 гетерогенные 14, 17, 184 сл.  
 — двухкомпонентные 252 сл.  
 — однокомпонентные 184 сл.  
 — трехкомпонентные 315 сл.  
 — четырехкомпонентные 317 сл.,  
 349 сл.

гомогенные 14, 17, 126 сл.  
 двухвариантные 122  
 двухкомпонентные 224 сл.  
 изолированные 13, 22, 86 сл.  
 инвариантные 122  
 инконгруентные 267  
 классификация 13, 14  
 конгруентные 265  
 конденсированные 381, 409  
 макросостояние 93, 425  
 микросостояние 93, 425  
 моновариантные 122  
 неизоморфные 258 сл., 264, 266  
 однокомпонентные 126 сл., 184 сл.  
 равновесное состояние 13  
 термодинамические 13  
 трехкомпонентные 315 сл.

Системы  
четырёхкомпонентные 317 сл., 349 сл.  
Смеси см. также Системы  
азеотропные см. Азеотропные смеси  
газовые см. Газовые смеси  
идеальных газов 128 сл., 243  
неизоморфные 258 сл.  
постоянно кипящие см. Азеотропные смеси  
эвтектические 260  
эвтонические 324  
Состояние(я)  
критическое 197 сл., 301 сл.  
лабильное (неустойчивое) 118 сл.  
макроскопическое 93, 425  
метастабильное 119  
микроскопическое 93, 425  
стандартное см. Стандартное состояние  
устойчивое (стабильное) 118  
Спин ядра 431, 512 сл.  
Спиновые числа (таблица) 512  
Стандартные  
вещество 192  
состояние 42, 142 сл., 147, 360, 362, 401 сл.  
— растворенного вещества 362  
— растворителя 362  
— твердых компонентов 160  
— чистого газа 142, 143  
— чистой конденсированной фазы 143  
тепловой эффект 42 сл., 389 сл.  
теплоемкости 62, 499, 502 сл., 509  
теплоты образования некоторых соединений 45 сл., 537 сл.  
— сгорания 44, 46  
электродные потенциалы 475, 476  
энергия Гиббса 401 сл., 457, 537 сл.  
— изменение см. Энергии Гиббса стандартной изменение, Константа химического равновесия  
энтропия см. Энтропия  
Статистический вес 497 сл.  
уровней вращательных 503  
— колебательных 508  
— электронных 511  
Степень  
дисперсности 281  
диссоциации 360 сл.  
протекания реакций 476 сл., 494 сл.  
Сублимация 188

Сумма состояний 498 сл.  
внутреннего вращения 507  
вращательная 506  
колебательная 509 сл.  
электронная 511 сл.

### Тарасова

уравнение для расчета теплоемкости 58  
функции 59, 565  
Телесный комплекс 119  
Температура 15  
абсолютная 16, 22, 81  
влияние на давление насыщенного пара 188, 192 сл.  
— на растворимость 252 сл.  
— на состав азеотропной смеси 295 сл.  
— на степень протекания реакции 476 сл.  
— на тепловой эффект реакции 42, 43, 66 сл.  
— на э. д. с. 382 сл.  
горения теоретическая 76, 502  
диссоциации 423  
инверсии дроссельного эффекта 151—153  
— равновесной теплоемкости пара 207  
инверсионная 207  
кипения раствора 360 сл.  
— — нормальная 211  
кристаллизации 258  
критическая 134, 211, 306 сл.  
отвердевания 321, 368  
плавления криогидрата (эвтектики) 261  
приведенная 28, 164  
псевдокритическая 167  
стандартная 43  
характеристическая 28, 56, 509  
шкала термодинамическая 81  
— эмпирическая 16  
Теорема(ы)  
Карно 80, 84, 85  
Карно — Клаузиуса 78 сл., 84  
Нернста см. Тепловой закон о вероятности сложного события 96  
о полном дифференциале 24  
Теория «тепловой смерти» вселенной 98 сл.  
Тепловой закон 411 сл.  
как третий закон термодинамики 415  
применение к газовым и гетерогенным реакциям 417 сл.  
— к конденсированным системам 413 сл.

Тепловые эффекты реакций 39 сл., см. также Изобарный тепловой эффект реакции, Теплота зависимость от температуры 42, 66 сл., 208, 395, 413 сл.

изохорные 102

обратимых процессов 92, 102, 105, 386

пря абсолютном нуле 70, 414

расчет 40 сл., 47 сл., 385, 391, 452

стандартные 43 сл.

токообразующего процесса 383

Теплоемкость 39 сл., 52 сл., 174 см. также Изобарная теплоемкость

аддитивность 63 сл., 242

адиабатная 53

аллотропных модификаций 63

атомная 63

газа 59 сл., 64, 499, 504, 507, 564, 568

жидкостей 60 сл., 181 сл.

зависимость от давления 91

— от температуры 54 сл., 502, 509

изобарная см. Изобарная теплоемкость

изотермическая 53

изохорная 53

— идеальных газов 59, 128, 499, 502

истинная 53

кипящей жидкости 213

компонентов идеального раствора 242

— смеси идеальных газов 129

кристаллов 55 сл., 63

насыщенного пара 206 сл.

парциальная мольная 231, 234 сл., 242

растворов 65, 234, 242

расчет по дроссельному эффекту 152

— по экспериментальным данным 155, 158

— сравнительный 65

связь между  $C_p$  и  $C_v$  54, 57, 128, 160

сосуществующих фаз 205 сл.

сплавов 65

средняя 52

стандартная 62, 560

стекол 65

твердых веществ 58, 64 сл.

удельная 64

шлаков 65

элементов 64

Теплоотдатчик 78

Теплоприемник 78

Теплосодержание см. Энтальпия

Теплота 17 сл., 30 сл., см. также Тепловые эффекты реакций

атомизации 47

диссоциации 423

изобарного расширения 110

изомеризации 41

изотермического расширения и сжатия 100

изохорного сжатия 110

испарения см. Парообразования

теплота

конденсации 269

механический эквивалент 30

образования 45 сл., 236

— газообразных веществ 43

— ионов 44

— кристаллических неорганических соединений 45, 47

— органических соединений 45, 48

— таблицы 537 сл.

парообразования см. Парообразования

теплота

плавления 218, 254

превращение в работу 78

приведенная 84

процесса 18

разбавления 237 сл.

растворения 236 сл.

— жидкостей в жидкостях 310

— первая 237

— последняя 237

сгорания 40, 41, 46, 50 сл.

стандартная 51, 52, 537 сл., 560

сублимации 47, 186

фазовых превращений 186, 208 сл., 385 сл.

Теплотворная способность 44

Термодинамика 11, 409

классическая (феноменологическая) 11

общая (физическая) 12

предмет и метод 11 сл.

статистическая 496

техническая 12, 15

химическая 12, 15

Термодинамические величины 107 сл.

вероятность состояния 93 сл., 131 сл., 425

константа равновесия 388

необратимость 20

неустойчивость 461, 462

обратимость 20, 459

параметры состояния 14 сл.

поверхность 17, 112 сл.

потенциалы 101 сл.

свойства 14, 102 сл.

Термодинамические  
шкала температур 16, 81  
Томсона (Кельвина)  
правило 383  
уравнение 221  
Топливный элемент 385  
Точка  
инверсии дроссельного эффекта  
153  
критическая 197 сл., 301  
перитектническая 266  
росы 313  
тройная 186  
фигуративная 17  
эвтектическая 255  
эвтоническая 324  
Третий закон термодинамики см.  
Тепловой закон  
Треугольник состава 315  
Трутона правило 211

Уравнения, см. также Уравнения со-  
стояния  
Антуана 190  
Вольцмана 96  
Вант-Гоффа 390 сл.  
Веннера 440  
Герца 440  
Гиббса — Гельмгольца 105, 390  
Гиббса — Дюгема 230 сл., 247 сл.  
Горбачева 222  
Дебая 58  
Дебая — Хюккеля 377 сл.  
закона действия масс 388  
изобары реакции 390, см. также  
Уравнение Вант-Гоффа  
изотермы реакции 387 сл.  
изохоры реакции 390  
Истмена 440  
Карапетьянца 48, 64, 211, 213,  
442  
Караша 50  
Киреева 196, 288  
Кирхгофа 66 сл., 208  
Клапейрона — Клаузиуса 184 сл.,  
208, 219  
Кобозева 454  
Коновалова 50  
Кричевского 277  
Кричевского — Казарновского 273  
Кудрявцева 211  
Литвинова 292  
Россина 235  
Сторонкина 232  
Стрелкова 442  
Тарасова 58  
теплового баланса 477  
термодинамической поверхности  
112

Уравнения состояния 16 сл., 91, 112,  
135, 200  
Томсона (Кельвина) 221  
Шиллера 221  
Шредера 254  
Эйнштейна 55, 59  
Эренфеста 223  
Яцимирского 440  
Бартлетта 138  
Бертело Д. 134  
Битти 138  
Битти — Бриджмена 135 сл.  
Ван-дер-Ваальса 134, 137, 147  
газовых смесей 138 сл.  
Кричевского 277  
Кричевского — Казарновского 138  
Кричевского — Маркова 139  
Менделеева — Клапейрона 127,  
129, 141, 145  
приведенное 200  
реального газа 133 сл.  
Розена 135

Фаза 14, 120

Фазовые  
диаграмма см. Диаграммы фазо-  
вые  
переходы 222  
— теплота 208 сл.  
пространства 93 сл.  
равновесие 13, 119, 307 сл., 472  
распределение 94

Факторы емкости и интенсивности  
115, 126

Фарадея число 28, 92, 103, 383 сл.,  
473 сл.

Флуктуации 119 сл.

Фугитивность  
газов 141 сл., 160, 168, 273, 467  
— в стандартном состоянии 144  
сл.  
— зависимость от давления 142  
— методы расчета 145 сл., 160, 168  
жидкостей 144, 298  
компонента газовой смеси 229, 243,  
274, 466  
— идеального раствора 241 сл.  
— раствора 250  
конденсированной фазы 144  
растворенного вещества 250, 251,  
274 сл., 278 сл.  
растворителя 249  
углеводородов 298  
Функции  
Дебая 58

## Функции

Планка 110  
распределения см. Сумма состояний  
состояния 32, 33  
Тарасова 59, 565  
характеристические 101, 110 сл.,  
113, 119  
Эйнштейна 57, 60, 564 сл.  
 $\alpha$  145  
 $\Delta$  157  
 $\Sigma$  398

## Характеристические

поверхность 17  
температура 56, 59, 509, 568  
частоты 509  
функции 101, 110 сл., 119

## Химические

инертность 458  
обратимость 459  
постоянные истинные 417, 418  
— условные 420  
потенциал 28, 101 сл., 114 сл., 121,  
184, 244  
сродство 380

## Химическое равновесие

в газовой фазе 389, 467 сл.  
в гетерогенной системе 470 сл.  
в жидкой фазе 469  
влияющие величины поверхности  
483 сл.  
— давления 479 сл.  
— инертного газа 482  
— соотношения реагентов 482  
— температуры 69, 390 сл.,  
476 сл.  
источники ошибок при расчете  
492 сл.

константа см. Константа химического равновесия при одновременном протекании нескольких реакций 485 сл.

расчет квантостатистический  
496 сл., 515 сл.  
— однотипных реакций 457 сл.  
— по абсолютным энтропиям  
445  
— по методу Темкина — Шварцмана 452 сл.  
— по приближенным методам  
449 сл.  
реакций см. Реакции

Цикл Карно 77 сл.

Частота колебаний 28, 55, 512

Числа, см. также Константы, Коэффициенты, Постоянные  
Авогадро 28, 96, 131  
волновое 510  
квантовое см. Квантовое число  
компонентов 120, 123  
симметрии 505  
спиновые 512  
степеней свободы 122, 197, 287  
Фарадея 28, 92, 103

## Шредера уравнение 254

Эвтектика 260 с.

тройная 318

Эвтектические

расплав 260

смесь 260 сл.

точка 255, 266

Эвтоника 357

двойная 355

инконгруэнтная 357

конгруэнтная 358

тройная 355, 358

Эйнштейна

уравнение 55 сл., 59

функции 57, 58, 564

Экстракция 346

Электродвижущая сила гальванического элемента (э. д. с.) 384, 385, 443, 447

Энергии Гиббса изменение

в идеальном растворе 244, 254, 271

в различных процессах 108

зависимость от  $P$  и  $T$  244, 395 сл., 412 сл.

как максимальная полезная работа 104

парциальной мольной 117, 228, 244, 247, 253 сл., 270, 273, 279, 361 сл., 388 сл., 401 сл.

при изотермическом изменении состояния 141 сл.

при химическом взаимодействии 380 сл., 395, 409 сл., 458 сл., 483

Энергии Гиббса стандартной изменения 40 сл., см. также Константа химического равновесия

аддитивность 408 сл.

зависимость от температуры 395 сл., 457

методы расчета 382, 449 сл., 457 сл., 515

при 25° 401, 402, 403, 537

Энергия 14, 30 сл.  
аддитивность 47  
внутренняя 32, 103, 114  
внутримолекулярная (химическая)  
32, 496  
внутриядерная 32  
газа 126, 496, 497, 499, 502, 506  
Гельмгольца 102, см. также По-  
тенциал изохорный  
Гиббса 104 сл., 110, 117, 425,  
501 сл.  
— графическое изображение 112  
— зависимость от  $P$  и  $T$  104  
— идеального газа 501, 502, 505,  
509, 516  
— парциальная мольная 117  
— стандартная 143, 402  
гравитационная 16, 32  
как полный дифференциал 35  
— потенциал 107  
— характеристическая функция  
110, 112 сл.  
кинетическая 32  
механическая 115  
нулевая колебательная 496, 509  
«объемная» 115  
поверхностная 17, 115  
потенциальная 32, 115  
разрыва некоторых связей (таб-  
лица) 48  
«связанная» 103  
связи 47  
смеси идеальных газов 129  
спинов 496

Энтальпия 14, 36 сл., 101, 168, 174  
аддитивность 242  
газа, расчет 155  
— зависимость от давления 43,  
159 сл.  
— — от приведенных  $P$  и  $T$  172  
— изменение при сжатии 173  
— обусловленная внутримолеку-  
лярными степенями свободы  
502  
— — вращательным движением  
506 сл.  
— — колебательным движением  
509 сл.  
— — поступательным движением  
499  
жидкости 179, 180  
зависимость от давления 91  
— от температуры 69 сл., 161,  
412 сл.  
идеального раствора 242  
изменение при изотермическом  
расширении газа 144  
— — — сжатии газа 269

Энтальпия  
— при экзотермических реакциях  
38, 382  
как потенциал 107  
— характеристическая функция  
110  
компонента газовой смеси 129  
конденсированной системы 413 сл.  
образования 40  
относительная 238  
паров 269  
парциальная мольная 236 сл.  
раствора 235 сл.

Энтропийная единица 91

Энтропия 83 сл., 424 сл., см. также  
Энтропия стандартная  
абсолютная 424 сл., 427 сл.  
— расчет равновесия 445 сл.  
аддитивность 464  
газа 160, 175  
жидких соединений 442  
жидкости 179, 181  
зависимость от давления и объема  
91  
и термодинамическая вероятность  
95 сл., 131 сл., 425  
изменение вблизи абсолютного  
нуля 411  
— в изолированной системе 86 сл.  
— в изотермических процессах  
85  
— в необратимых процессах 86  
— в нормальной точке кипения  
213  
— в обратимых процессах 84 сл.  
— в физических процессах 91 сл.  
— в химических реакциях 92  
— и принцип максимальной рабо-  
ты 381  
— как критерий равновесия  
86 сл.  
— при конденсации переохлаж-  
денного пара 132 сл.  
— при парообразовании 211 сл.  
— при плавлении 218  
— при переходе элемента в со-  
стояние идеального газа 457 сл.  
— при растворении 244  
— при смешении идеальных газов  
129  
— расчет 432 сл., 480  
— с изменением молекулярной  
структуры 443  
калориметрическая 431  
компонента идеального раствора  
244  
— смеси идеальных газов 129  
нулевая 429



## Энтропия

приближенные методы расчета  
437 сл.

при сверхвысоком давлении 425  
раствора 429

связь с другими термодинамиче-  
скими параметрами 90 сл.

смеси изотопов 513

спектроскопическая 431

спина 512

Энтропия стандартная 432 сл.

газов, обусловленная внутримоле-  
кулярными степенями свободы  
503

— — вращательным движением  
506 сл.

## Энтропия.

— — поступательным движением  
500

ионов 439, 441

и природа вещества 436 сл.

неорганических соединений 435,  
437 сл., 444 сл.

однотипных соединений 444

органических соединений 442 сл.

таблица значений 433, 537 сл.

ядерного спина 431

## Эффект

дрессельный 150 сл., 159, 160,  
177 сл.

изотопии 513

## Уважаемые читатели! Уважаемые авторы!

Наше издательство специализируется на выпуске научной и учебной литературы, в том числе монографий, журналов, трудов ученых Российской академии наук, научно-исследовательских институтов и учебных заведений. Мы предлагаем авторам свои услуги на выгодных экономических условиях. При этом мы берем на себя всю работу по подготовке издания — от набора, редактирования и верстки до тиражирования и распространения.



URSS

Среди вышедших и готовящихся к изданию книг мы предлагаем Вам следующие:

- ✓ *Золотов Ю. А.* Химики в других областях или на других Олимпах.
- ✓ *Золотов Ю. А.* Кто был кто в аналитической химии в России и СССР.
- ✓ *Золотов Ю. А.* Химики еще шутят.
- ✓ *Горбачев Б. С., Золотов Ю. А., Федин С. Н.* Ученые шутят.
- ✓ *Шноль С. Э.* Герои, злодеи, конформисты отечественной науки.
- ✓ *Меладзе Ген.* Легкомысленные записки ученого с большой дороги: Научный блеф-клуб.
- ✓ *Олейников Н. Н., Муравьева Г. П.* Основные алгоритмы решения задач по химии.
- ✓ *Суздаев И. П.* Электрические и магнитные переходы в нанокластерах и наноструктурах.
- ✓ *Суздаев И. П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов.
- ✓ *Шевченко В. Я.* (ред.) Белая книга по нанотехнологиям: Исследования в области наночастиц, наноструктур и нанокомпозитов в Российской Федерации (по материалам Первого Всероссийского совещания ученых, инженеров и производителей в области нанотехнологий).
- ✓ *Сесслер Дж. Л., Гейл Ф. А., Вон-Сеоб Хо.* Химия анионных рецепторов.
- ✓ *Холанд А.* Молекулы и модели: Молекулярная структура соединений элементов главных групп.
- ✓ *Губин С. П., Ткачев С. В.* Графен и родственные наноформы углерода.
- ✓ *Фримэн Р.* Магнитный резонанс в химии и медицине.
- ✓ *Гоял А.* (ред.) Токонесущие ленты второго поколения на основе высокотемпературных сверхпроводников.
- ✓ *Иванов В. А., Рабинович А. Л., Хохлов А. Р.* (ред.) Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров.
- ✓ *Даминова С. О., Леенсон И. А.* Англо-русский словарь химического лабораторного оборудования.
- ✓ *Даминова С. О., Леенсон И. А.* Англо-русский словарь сокращений в химии.
- ✓ *Грибов Л. А.* Колебания молекул.
- ✓ *Грибов Л. А.* От теории спектров к теории химических превращений.
- ✓ *Грибов Л. А., Баранов В. И.* Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика.

По всем вопросам Вы можете обратиться к нам:  
 тел. +7 (499) 724-25-45 (многоканальный)  
 или электронной почтой URSS@URSS.ru  
 Полный каталог изданий представлен  
 в интернет-магазине: <http://URSS.ru>

Научная и учебная  
литература



# Михаил Христофорович КАРАПЕТЬЯНЦ (1914–1977)

Выдающийся советский химик и педагог, доктор химических наук, профессор Московского химико-технологического института (МХТИ) им. Д. И. Менделеева. Лауреат Сталинской премии в области науки за учебные пособия: «Химическая термодинамика» (1949), «Примеры и задачи по химической термодинамике» (1950). Заслуженный деятель науки и техники РСФСР. В 1938 г. успешно окончил МХТИ (ныне Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева). Позднее стал преподавателем МХТИ; с 1957 г. — профессор.

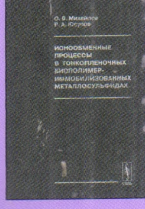
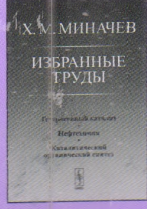
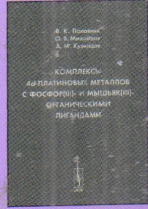
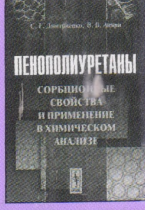
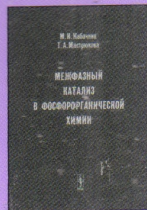
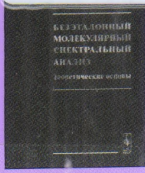
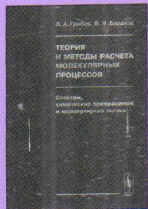
Главные труды М. Х. Карапетьянц относились к исследованиям в области химической термодинамики. В 1953–1965 гг. он совместно с В. А. Киреевым развил общую теорию методов сравнительного расчета физико-химических свойств. В 1960–1970 гг. на основе периодического закона Д. И. Менделеева изучал свойства различных индивидуальных веществ и химических растворов, после чего представил их как систему. Автор десятков монографий, учебников, пособий и справочников по химии, более четырехсот научных статей по геохимии, космохимии, органической химии, химии силикатов и т. п.

Наше издательство предлагает с

Томский госуниверситет 1878



Научная библиотека 00848875



13370 ID 168241



Издательская группа  
**URSS**

Каталог изданий  
в Интернете:  
<http://URSS.ru>

E-mail: [URSS@URSS.ru](mailto:URSS@URSS.ru)

117335, Москва, Нахимовский проспект, 56  
Телефон / факс (многоканальный): +7 (499) 724 25 45

Отзывы о настоящем издании, а также обнаруженные опечатки присылайте по адресу [URSS@URSS.ru](mailto:URSS@URSS.ru). Ваши замечания и предложения будут учтены и отражены на веб-странице этой книги на сайте <http://URSS.ru>