

§ 15. Применение третьего закона термодинамики

В соответствии с третьим законом термодинамики термодинамический потенциал, или стандартный термодинамический потенциал реакции, определяемый соотношением

$$\Delta \bar{G} = \Delta \bar{H} - T \Delta \bar{S},$$

можно получить из калориметрических данных. Величина $\Delta \bar{H}$ определяется *теплотой реакции*, величину $\Delta \bar{S}$ можно вычислить, зная теплоемкость, теплоту плавления и теплоту парообразования в интервале температур от 0°K до температуры, при которой происходит реакция, для всех участвующих в реакции веществ. Например, можно использовать формулу

$$S_{\text{газ}}(T, p) = \int_0^{T_f} C_{p, \text{твер}} \frac{dT}{T} + \frac{L_f}{T_f} + \\ + \int_{T_f}^{T_b} C_{p, \text{жидк}} \frac{dT}{T} + \frac{L_v}{T_b} + \int_{T_b}^T C_{p, \text{газ}} \frac{dT}{T}; \quad (4.74)$$

здесь T_f — точка плавления при давлении p ; L_f — теплота плавления; T_b — точка кипения при давлении p ; L_v — скрытая теплота парообразования; $C_{p, \text{твер}}$, $C_{p, \text{жидк}}$, $C_{p, \text{газ}}$ — теплоемкости при постоянном давлении соответствующих фаз, указанных индексами. Полученные таким образом значения $\Delta \bar{S}$, или $\Delta \bar{S}^0$, совпадают со значениями, найденными по температурной зависимости константы равновесия или по э. д. с. элемента. На основании большого числа экспериментальных данных такого рода Нернст и сформулировал третий закон термодинамики. Таким образом, мы можем вычислить постоянные химического равновесия, э. д. с. элемента и т. д. по калориметрическим данным.

Химическая постоянная. Постоянная i в соотношении (4.15а) дает абсолютное значение энтропии идеального газа. Ее называют иногда постоянной давления пара, так как она дает также абсолютное значение давления пара жидкой или твердой фазы. С помощью статистической механики можно получить ее значение, исходя из молекулярной структуры газа. В рамках термодинамики, однако, эта величина представляет собой просто характеризующую данное вещество постоянную, которую следует находить экспериментально. Так как эта постоянная определяет константы равновесия для газовых реакций, ее называют также химической постоянной.