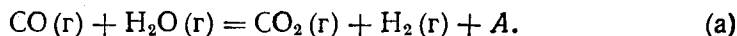


определять константу равновесия, по ней вычислять сродство с тем, чтобы затем исследовать полноту реакции при других условиях. Такие расчеты выполняются тем легче, чем меньше газообразных веществ участвует в реакции и чем проще для них соотношение мольных чисел.

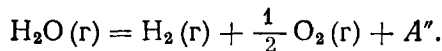
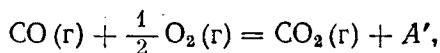
9.12. Вычисление константы равновесия и полноты реакций

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

Пусть, например, требуется определить константу равновесия для водяного газа



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



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

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

В самом деле,

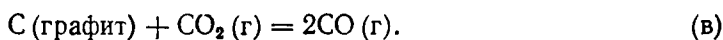
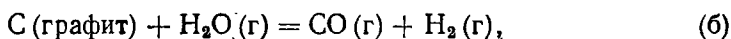
$$K'_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad \text{и} \quad K''_p = \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

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

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

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

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



И действительно,

$$\frac{(K_p)_{(c)}}{(K_p)_{(a)}} = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = (K_p)_{(a)}$$

Отсюда следует, что

$$\lg (K_p)_{(a)} = \lg (K_p)_{(c)} - \lg (K_p)_{(b)}$$

Стало быть, если нам известно, например, что при 1500°K $\lg (K_p)_{(c)} = + 2,779$, $\lg (K_p)_{(b)} = + 3,210$, то $\lg (K_p)_{(a)} = - 0,431$, т. е. $K_p = 0,37$.

Присоединим к ранее рассмотренным примерам более подробный анализ реакции (а). Имея в виду стехиометрическое соотношение компонентов, обозначим полноту реакции при некоторой температуре T через $\lambda_{\text{равн}}$. Когда достигается равновесие системы (а), успевает прореагировать $\lambda_{\text{равн}}$ молей CO и столько же молей H_2O , так что в равновесной смеси эти вещества находятся в количествах $(1 - \lambda_{\text{равн}})$ молей; в этой смеси находятся также образовавшиеся при реакции вещества CO_2 и H_2 , каждое по $\lambda_{\text{равн}}$ молей. Число молей при реакции не изменяется, т. е. $\Delta v = 0$. Поэтому $K_N = K_p = K_c$ и, следовательно,

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2\text{O}}} = \left(\frac{\lambda_{\text{равн}}}{1 - \lambda_{\text{равн}}} \right)^2$$

Отсюда находим, что

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

Приблизительно при 1085°K константа равновесия для водяного газа становится равной 1,0. Следовательно при этой температуре $\lambda_{\text{равн}} = 1/2$, т. е. каждый из четырех компонентов входит в равновесную стехиометрическую смесь в количестве $1/2$ моля, иначе говоря, в концентрации 0,25 мольных долей (в такой же объемной концентрации в 25%). В весовых количествах это составляет на 46 г смеси: 14 г CO , 9 г H_2O , 22 г CO_2 и 1 г H_2 .

При $T = 2000^\circ \text{K}$, как уже было указано, $K_p = 0,177$ и, стало быть, $\lambda_{\text{равн}} = 0,42/1,42 \approx 0,295$. Значит, при 2000°K равновесная двухмольная стехиометрическая смесь содержит приблизительно по 0,3 моля CO_2 и H_2 и по 0,7 моля CO и H_2O . Таким образом, при повышении температуры на 915° выход продуктов реакции в равновесной стехиометрической смеси не возрастает, а, напротив, уменьшается по объемной концентрации от 25 до 15%, содержание же в этой смеси исходных веществ увеличивается до 35%. Качественно вывод, что повышение температуры должно как бы тормозить реакцию (а), можно было предвидеть по неравенствам Ле Шателье (см. стр. 250), так как эта реакция экзотермична, а повышение температуры содействует реакциям эндотермическим.

Итак, изменение давления (поскольку $\Delta v = 0$), согласно (9.33) и (9.35), не влияет на выход продуктов реакции (а). Повышение же температуры существенно уменьшает выход H_2 , но увеличивает содержание CO . Рассмотрим еще, как влияет на соотношение компонентов избыток в начальной смеси водяного пара.

Допустим, что в исходном состоянии взят не один моль H_2O на моль CO , а y молей H_2O . Обозначим новое значение $\lambda_{\text{равн}}$ при 1085°K (когда $K_p = 1$) через x . Теперь к моменту равновесия в смеси будет находиться x молей каждого из продуктов реакции, $(1 - x)$ молей CO и $(y - x)$ молей H_2O , т. е.

$$K_p = 1 = \frac{x^2}{(1 - x)(y - x)}$$

Следовательно,

$$y - xy - x = 0, \quad x = \frac{y}{y + 1}$$

Так, если в начальной смеси на один моль CO взято 10 молей H_2O , то получается $x = \frac{10}{11} = 0,91$. Мы видим, таким образом, что десятикратный избыток одного из исходных веществ приводит в соответствии с законом действующих масс к очень большому увеличению полноты реакции x (вместо 50% при стехиометрическом составе до 91%; для $K_p = 1$). Состав равновесной (11-мольной) смеси в этом случае будет такой:

Вещество	Число молей	Концентрация в мольных долях
H_2O	$10,0 - 0,91 = 9,09$	0,826
CO	$1,0 - 0,91 = 0,09$	0,008
CO_2 }	По 0,91	По 0,083
H_2 }		

Парциальные давления равны произведению мольных долей на суммарное давление смеси. Избыток водяного пара (создающий увеличение парциального давления водяного пара в равновесной смеси от 0,25 до 0,826 p , т. е. в 3,3 раза) приводит по закону действующих масс к тому, что парциальное давление двуокиси углерода оказывается примерно в 10 раз превышающим парциальное давление окиси углерода, тогда как при стехиометрическом соотношении они одинаковы. Но если суммарное давление на смесь оставлено без изменения, то теперь, когда смесь в основном состоит из водяного пара, парциальное давление двуокиси углерода по абсолютной величине оказывается все же в 3 раза меньшим, чем при стехиометрическом составе.

Реакция (а) имеет различные технические применения. Равновесие водяного пара по (а) с добавкой не участвующего в реакции азота создается при газификации угля. Через раскаленный уголь продувают последовательно воздух и водяной пар. Вследствие высокой температуры часть двуокиси углерода диссоциирует, но вместе с тем происходит и дегорание окиси углерода а в двуокись углерода. В то же время окись углерода образуется и вследствие неполного сгорания углерода по реакции (б), в которой одновременно от распада водяного пара образуется водород. В зависимости от цели конверсии (т. е. переработки газов для изменения их состава) стремятся обогатить равновесную смесь водородом или окисью углерода. Очистку от CO_2 производят поглощением водой или щелочными растворами под давлением. Смесь $\text{CO} + \text{H}_2$ является сырьем для синтеза спиртов, бензина и т. д. Избыток водяного пара используется при подготовке смеси водорода с азотом воздуха для синтеза аммиака. Эффективность действия избытка массы водяного пара возрастает при понижении температуры, когда константа равновесия превышает единицу. Вычисление, аналогичное выполненному выше, показывает, что при $K_p = 1,375$ ($T \approx 1000^\circ \text{K}$) десятикратный избыток водяного пара обеспечивает полноту реакции 97%. При высоких температурах эффективность действия избытка массы одного из исходных веществ становится меньше: при $K_p \approx 0,5$ ($T \approx 1350^\circ \text{K}$) полнота реакции для того же значения $y = 10$ составляет 84%.

Качественно такие же соотношения характерны вообще для любых экзотермических реакций при небольшом положительном или отрицательном сродстве (т. е. для той области температур, где константа равновесия $K_p \approx 1 \div 0,1$). Если сродство положительно и велико, то и при стехиометрическом соотношении полнота реакции $\lambda_{\text{равн}}$ более или менее близка к 100%. Если же сродство отрицательно, а по абсолютной величине велико, то это означает, что когда в выражении K_p в числителе стоят вещества, записанные в термохимическом уравнении справа, то K_p представляет собой весьма малую дробь.

На рассмотренном примере реакции (а) сопоставим два приближенных уравнения для зависимости константы равновесия от температуры, получающиеся из (9.17') и (9.17''). Из (9.17'), учитывая, что $A^\circ = 4,57 T \lg K_p$,

имеем

$$\lg K_p \approx \frac{(-\Delta H_{298}^\circ)}{4,57} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{4,57}, \quad (9.54)$$

тогда как из (9.17'')

$$\lg K_p \approx \frac{(-\Delta H_{\text{ср}}^\circ)}{4,57} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{\text{ср}}^\circ}{4,57}. \quad (9.55)$$

По обоим этим уравнениям логарифм константы равновесия выражается прямой линией в диаграмме, где на оси абсцисс отложены обратные значения абсолютной температуры. Но по формуле (9.54) наклон этой прямой и отрезок, отсекаемый ею на оси ординат при $1/T = 0$, определяются соответственно стандартными значениями теплового и энтропийного эффектов реакции. По (9.55) те же величины определяются как средние эффекты для области температур, более или менее близких к T .

Можно предвидеть, что когда изучаемая область температур далека от $298,16^\circ \text{K}$, то (9.54) окажется менее точным соотношением, чем (9.55). Но в какой мере? И не даст ли присоединение к (9.54) третьего и четвертого членов из (9.18) более точный результат, чем двучленная формула (9.55)?

По таблицам стандартных теплот образования и стандартных энтропий находим:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^\circ &= \Delta H_{\text{CO}_2}^\circ - \Delta H_{\text{CO}}^\circ - \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = -94\,052 + 26\,416 + 57\,798 = \\ &= -9838 \text{ кал/моль}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^\circ &= S_{\text{CO}_2}^\circ + S_{\text{H}_2}^\circ - S_{\text{CO}}^\circ - S_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = \\ &= 51,06 + 31,21 - 47,30 - 45,11 = -10,14 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}. \end{aligned}$$

Таким образом, согласно (9.54)

$$\lg K_p \approx \frac{2150}{T} - 2,22. \quad (9.54')$$

Для определения константы в выражении (9.55) воспользуемся тем, что при 1085°K , когда $\Delta H = -8070 \text{ кал/моль}$, как упоминалось, $\lg K_p = 0$ и, стало быть, приблизительно можно принять, что $\Delta S_{\text{ср}}^\circ = 1765/1085 = 1,63$. Поэтому по (9.55)

$$\lg K_p \approx \frac{1765}{T} - 1,63. \quad (9.54'')$$

Сопоставление вычисленных по (9.54') и (9.54'') величин с точными значениями $\lg K_p$ выглядит следующим образом:

$T, ^\circ\text{K}$	900	1085	1300	1500
Точное значение	0,34	1,0	-0,26	-0,43
По (9.54')	0,33	1,0	-0,27	-0,45
По (9.54'')	0,17	-0,24	-0,56	-0,78

Из сопоставления ясно видно, насколько вычисление $\lg K_p$ по средним значениям теплового и энтропийного эффектов (т. е. (9.55) и (9.17'')) точнее, чем вычисление по стандартным значениям (т. е. (9.54) и (9.17')). К такому же выводу приводит аналогичный анализ и других реакций, если формулы сравнивать при температурах порядка 1000°K или выше.

Сравним теперь уравнения (9.55) и (9.17'') не с (9.54) и (9.17'), а с более полным уравнением, которое получается из (9.18):

$$\begin{aligned} \lg K_p &= \frac{-\Delta H_{298}^\circ}{4,57} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{298}^\circ}{4,57} + \\ &+ \frac{1}{4,57} (\Delta a_0 M_0 + \Delta a_1 M_1 + \Delta a_2 M_2 + \Delta a_{-2} M_{-2}). \end{aligned} \quad (9.56)$$

Используя данные табл. 20, находим, что $\Delta a_0 = 3,36$, $\Delta a_1 = -42 \cdot 10^{-3}$, $\Delta a_2 = 0$ и $\Delta a_{-2} = -2,30 \cdot 10^5$. Следовательно, к двум членам формулы (9.54') нужно прибавить

$$\Delta = 0,736 M_0 - 0,092 \cdot 10^{-3} M_1 - 0,50 \cdot 10^5 M_{-2}.$$

Фигурирующие здесь температурные функции M_n берем из табл. 21. Для 900 и 1500° К получается $\Delta_{900} = +0,175$ и $\Delta_{1500} = +0,37$ и соответственно $(\lg K_p)_{900} = 0,345$ и $(\lg K_p)_{1500} = -0,42$.

Совпадение с наиболее точными величинами отличное. Нужно отметить, однако, что если бы в уравнении (9.56) мы пренебрегли хотя бы одним из членов, например последним, результаты вычисления сразу стали бы неудовлетворительными, так как не был бы воспроизведен правильный температурный ход разности теплоемкостей.

В проанализированной реакции состав равновесной смеси практически не зависит от давления. Точнее, состав равновесной смеси и константы K_p и K_c можно считать не зависящими от давления до тех пор, пока газы, участвующие в реакции, по своим свойствам мало отличаются от идеальных газов. При очень больших плотностях косвенная зависимость от давления сказывается на величине коэффициентов летучести, которые вводятся в расчет формулой (9.41).

Обратимся теперь к исследованию такой реакции, когда давление оказывает непосредственное влияние на состав равновесной смеси. В этом случае в реакции должно изменяться число молей: $\sum \nu_i = \Delta \nu \neq 0$. Произведение K_p парциальных давлений в степени мольных чисел при равновесии идеальноегазовой системы по-прежнему остается не зависящим от суммарного давления. Но аналогичное произведение мольных долей, определяющих состав системы, будет в сильной мере зависеть от давления, а именно по (9.33)

$$K_N = K_p p^{-\Delta \nu}.$$

Примером такой реакции может служить хорошо изученный и технически важный процесс — образование аммиака из простых веществ



Здесь число молей уменьшается на единицу ($\Delta \nu = -1$). При полноте реакции $\lambda_{\text{равн}} = x$ и начальном стехиометрическом составе в равновесной смеси содержится: x молей NH_3 , $1/2 (1-x)$ молей N_2 и $3/2 (1-x)$ молей H_2 . Суммарно равновесная смесь содержит $(2-x)$ молей. Следовательно, мольные доли компонентов в ней

$$N_{NH_3} = \frac{x}{2-x}, \quad N_{N_2} = \frac{3/2(1-x)}{2-x}, \quad N_{H_2} = \frac{1/2(1-x)}{2-x}.$$

Поэтому

$$K_N = \frac{N_{NH_3}}{N_{H_2}^{3/2} N_{N_2}^{1/2}} = \frac{x(2-x)}{\frac{3^{3/2}}{4} (1-x)^2} = K_p p.$$

Введем в обозначение

$$\beta = \frac{3^{3/2}}{4} K_p p.$$

Тогда

$$x(2-x) = \beta(1-x)^2,$$

т. е.

$$x^2 - 2x + \frac{\beta}{1+\beta} = 0.$$

Отсюда

$$\lambda_{\text{равн}} = x = 1 - \sqrt{1 - \frac{\beta}{1 + \beta}}$$

(Знак плюс перед радикалом отброшен, так как x не может быть больше единицы.) При малых выходах аммиака ($x \ll 1$) приближенно $x = \frac{1}{2}\beta$.

Например, при 400°C $K_p = 1,355 \cdot 10^{-2}$. Для $p = 1 \text{ атм}$ получается $\beta = 1,762 \cdot 10^{-2}$, что дает для мольной доли аммиака $N_{\text{NH}_3} = \frac{1}{4}\beta = 4,4 \cdot 10^{-3}$. Если при той же температуре в 400°C увеличить давление до 30 атм , то параметр β возрастает в 30 раз и станет равным 0,528. Теперь полнота реакции $x = 0,192$ и $N_{\text{NH}_3} = \frac{x}{2-x} = 0,106$. Для 100 атм (и 400°C) аналогично находим $N_{\text{NH}_3} = 0,249$, а для 600 атм $N_{\text{NH}_3} = 0,546$.

Вычисленные величины выхода аммиака для 1 и 30 атм точно соответствуют найденным экспериментально; для 100 атм наблюдаемый выход аммиака на 1% превышает вычисленный; при 600 атм наблюдаемая концентрация аммиака уже на 19% превышает вычисленную и достигает 0,652. Это объясняется тем, что при давлениях порядка 100 и более атмосфер сказываются отступления от законов идеальных газов.

На примере реакции (а) было показано, как используются для расчета зависимости $\lg K_p = f(T)$ уравнений (9.17'), (9.17'') и (9.18). Когда для анализируемой реакции имеется ряд экспериментальных значений K_p и ставится задача полнее согласовать их с расчетными величинами, то наиболее надежной формой записи $\lg K = f(T)$ считают ту, которая получается непосредственно из (9.17) без каких-либо упрощений:

$$\begin{aligned} \lg K_p = & \frac{(\bar{Q}_p^\circ)}{4,57T} + \frac{I}{4,57} + \frac{\Delta a_0}{R} \lg T + \\ & + \frac{1}{4,57} \left[\frac{\Delta a_1}{2} T + \frac{\Delta a_2}{6} T^2 - \frac{\Delta a_{-2}}{2} \frac{1}{T^2} \right]. \end{aligned} \quad (9.57)$$

Константы $(\bar{Q}_p^\circ)'$ и I в (9.57) могут быть вычислены по соотношениям

$$(\bar{Q}_p^\circ)' = (-\Delta H_{298}^\circ) + \Delta a_0 298 + \frac{\Delta a_1}{2} 298^2 + \frac{\Delta a_2}{3} 298^3 - \Delta a_{-2} \frac{1}{298},$$

$$I = \Delta S_{298}^\circ - \Delta a_0 (1 + \ln 298) - \Delta a_1 298 - \frac{\Delta a_2}{2} 298^2 + \frac{\Delta a_{-2}}{2} \frac{1}{298^2}.$$

Важно, что эти константы могут быть откорректированы по положению прямой для экспериментальных точек в диаграмме $y, 1/T$ (см. стр. 306). В итоге формула (9.57) дает удовлетворительную точность в довольно большом интервале температур.

Для реакции (г) получаем

$$-\Delta H_{298}^\circ = 11\,040 \text{ кал/моль},$$

$$\Delta S_{298}^\circ = S_{\text{NH}_3}^\circ - \frac{3}{2} S_{\text{H}_2}^\circ - \frac{1}{2} S_{\text{N}_2}^\circ = 46,0 - 46,7 - 22,9 = -23,6 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}.$$

Для коэффициентов, определяющих зависимость теплоемкости аммиака от температуры по формуле (9.6), при $p = 1 \text{ атм}$ находим

$$a_0 = 8,29, \quad a_1 = 0,57 \cdot 10^{-3}, \quad a_2 = 5,1 \cdot 10^{-6}, \quad a_{-2} = 0.$$

Если учесть значения коэффициентов в формулах теплоемкости азота и водорода (см. табл. 21), то

$$\Delta a_0 = -4,96, \quad \Delta a_1 = -1,15 \cdot 10^{-3}, \quad \Delta a_2 = +5,1 \cdot 10^{-6}, \quad \Delta a_{-2} = 0.$$

Поэтому

$$(\bar{Q}_p^\circ) = 11\,040 - 4,96 \cdot 298 - 0,576 \cdot 10^{-3} \cdot 298^2 + \\ + 1,7 \cdot 10^{-6} \cdot 298^3 = 9554 \text{ кал/моль},$$

$$I = -23,6 + 4,96 \cdot 6,69 + 1,15 \cdot 10^{-3} \cdot 298 - \\ - 2,55 \cdot 10^{-6} \cdot 298^2 = 9,71 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Корректируя эти значения по положению экспериментальных точек, можно принять, как это сделано в [Е — 11, стр. 215),

$$(\bar{Q}_p^\circ)' = 9500 \text{ кал/моль} \text{ и } I = 9,61 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Тогда по (9.57)

$$\lg K_p = \frac{2080}{T} + 2,10 - 2,50 \lg T - 0,13 \cdot 10^{-3} T + 0,19 \cdot 10^{-6} T^2. \quad (9.57')$$

Это уравнение соответствует следующим значениям константы равновесия K_p реакции (г):

$T, ^\circ\text{K}$	673	873	1000	1273
K_p	$1,35 \cdot 10^{-2}$	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$

На примере реакции (а) было показано, что двучленное уравнение (9.55), содержащее среднетемпературные эффекты, по точности не уступает лучшим многочленным уравнениям. Интересно проверить, справедливо ли это заключение для реакции (г).

Определяя две константы в (9.55) по значениям $\lg K_p$ для 673 и 1243° К, находим

$$\lg K_p = \frac{2865}{T} - 6,13. \quad (9.55')$$

Здесь следует обратить внимание на то, что второй член в (9.55') отрицателен, тогда как в (9.57') он положителен. Это естественно, так как в (9.55) второй член представляет собой средний энтропийный эффект $\Delta S_{\text{ср}}^\circ$, деленный на 4,57. Согласно (9.55') он равен $\Delta S_{\text{ср}}^\circ = -6,13 \cdot 4,57 = -28,0 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$, что на 20% отличается от подсчитанного выше значения ΔS_{298}° . В уравнении же (9.57') второй член представляет собой «условную химическую постоянную для высоких температур» I . При вычислении I преобладающее значение имеет (для рассмотренной реакции и многих других) величина $-\Delta a_0 (1 + \ln 298)$, которая для (г) велика и положительна. Что касается первого члена в (9.55'), то числитель его представляет собой средний тепловой эффект $\Delta H_{\text{ср}}^\circ$, деленный на 4,57. По (9.55') этот средний тепловой эффект равен $13\,100 \text{ кал/моль}$, что также на 20% больше подсчитанного выше стандартного теплового эффекта.

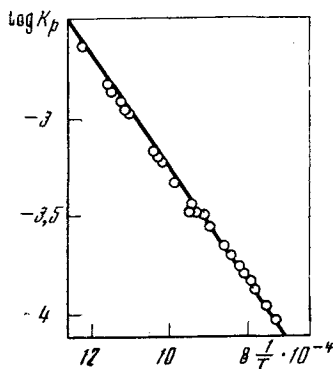


Рис. 32. Зависимость логарифма константы равновесия реакции $\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2 = \text{NH}_3$ от обратной абсолютной температуры

По своему функциональному строению формула (9.55') несравненно проще (9.57'), а по точности они почти одинаковы, что видно из следующего сопоставления:

$T, ^\circ\text{K}$	573	673	873	1000	1273	1500
$\lg K_p$ { по (9.57') . . .	-1,17	-1,87	-2,84	-3,26	-3,88	-4,22
по (9.55') . . .	-1,13	-1,87	-2,84	-3,26	-3,88	-4,22

Некоторое расхождение наблюдается только при $T = 2000^\circ\text{K}$ и выше. По формуле (9.57') при 2000°K $\lg K_p = -4,62$, а по (9.55') — 4,69; но это область температур, где обе формулы становятся ненадежными.

По (9.55') $K_p = 1$ при $T = \frac{2865}{6,13} = 467^\circ\text{K}$. По (9.57') $K_p = 1$ получается при 460°K .

На рис. 32 показано, как располагаются отвечающие экспериментальным данным величины $\lg K_p$ на прямой, положение которой определяется уравнением (9.55').

9.13. О применении точных статистических и приближенных практических методов расчета

В настоящее время наибольшей точностью отличаются экспериментальные данные, получаемые из анализа спектров. На основе этих данных и формул статистической механики вычисляют термодинамические величины идеальное газового состояния веществ и, в частности, энтропии веществ и их Z -потенциалы. Общее представление о том, как это делается, дано в гл. V. Более подробные указания и необходимые вспомогательные таблицы приведены в специальных руководствах [Б — 10, 11, 12].

Вычисление термодинамических величин на основании спектроскопических данных позволяет установить, почему и как термодинамические величины изменяются вследствие изменения температуры. Для ряда простейших по своему строению молекул (например, двухатомных) истинную картину температурного изменения величин можно считать установленной во всех деталях. Для более сложных многоатомных молекул она в общем изучена тоже неплохо. Во всяком случае картина внутримолекулярных движений прояснена достаточно, чтобы упрощения, необходимые при расчете сложных молекул, можно было выбрать обоснованно, без чрезмерного ущерба для точности вычислений.

Но все применения спектроскопических сведений и статистических методов в термодинамике точны постольку, поскольку, во-первых, они относятся к определению температурной зависимости величин и, во-вторых, ограничиваются идеальное газовым состоянием веществ.

Последовательный анализ различных ступеней температурного возбуждения молекул газа приводит (в итоге более или менее трудоемких расчетов) к таблицам, в которых даны значения энтропии, энтальпии и Z -потенциалов при исследованных температурах в сравнении с теми же величинами для того же вещества при 0°K , причем оба сопоставляемых состояния считаются идеальное газовыми, т. е. сопоставляются состояния воображаемые, или, как более принято говорить, «гипотетические».

В указанных пределах (т. е. для температурного изменения величин идеальное газовых состояний) высокой точности расчетов препятствуют следующие упрощения:

- 1) обычно считают, что поступательное, вращательное и колебательное движения совершенно независимы друг от друга,
- 2) межъядерные расстояния в молекулах часто считают не зависящими от интенсивности вращения молекул (модель «жесткого ротатора»);
- 3) картину внутримолекулярных колебаний иногда слишком упрощают, считая колебания гармоничными и независимыми.