

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.

Применяют, конечно, модели и более близкие к действительности. Однако это только тогда уточняет расчеты, когда дополнительные спектроскопические данные достаточно надежны. Переоценивать реальное положение здесь не следует. Нужно учитывать, что для расшифровки оптических наблюдений приходится прибегать к вспомогательным расчетам, которые иногда приводят к серьезным ошибкам. Например, для выявления упругих постоянных предложено более 20 различных формул. Даже для некоторых простых молекул оптические данные о равновесных межъядерных расстояниях противоречивы и иногда расходятся не только в третьей, но даже во второй значащей цифре. Заключение о коэффициентах, характеризующих ангармоничность, взаимосвязь колебаний и вращения и т. п., еще менее достоверны. В такой ситуации загромождение термодинамических таблиц по спектральным данным пятизначным числом не оправдано, так как и четвертая значащая цифра, как правило, остается гадательной. А во многих случаях недостоверна и третья значащая цифра.

Переход от идеальноегазовых состояний к реальным часто сопряжен также с весьма ощутимым нарушением точности вычислений. Естественно, что статистические методы сами по себе, без надежных исходных предпосылок, ничего не могут сказать нам о многообразной и сложной природе межмолекулярных взаимодействий.

Еще незадачливее складывается положение, когда стремятся посредством одних только спектроскопических данных рассчитать константы равновесия химических реакций. Принципиально это возможно, если, во-первых, энергетические уровни молекул реагирующих веществ экспериментально прослежены вплоть до полной термической диссоциации молекул на атомы и если, во-вторых, имеется возможность с достаточной надежностью экстраполировать энергии связи к состоянию при 0° К. На деле, однако, такое спектроскопическое определение энергий химической связи сопряжено с серьезными трудностями и слишком часто приводит к неточным, спорным результатам. Так, например, судя по данным, приведенным в [Б — 7], ошибки определения энергий диссоциации молекул MgH, MgF, CaF, SrF, BaF достигают 25%.

Невозможно, конечно, допускать, чтобы использование таких ненадежных исходных величин искажало расчеты. Поэтому обычно статистические методы применяют в сочетании с результатами чисто термодинамических исследований. Главной опорой здесь служат накопленные в течение многих десятилетий сведения о тепловых эффектах реакций. При этом, как сейчас будет пояснено, приходится экстраполировать тепловые эффекты до 0° К.

В таком общепринятом комплексном применении статистический метод расчета констант равновесия и называют, несколько условно, «точным методом». Его действительная точность зависит от степени достоверности многочисленных исходных данных и, в частности, от точности использованных значений тепловых эффектов.

В итоге вычислений термодинамических функций по статистическому методу получают значения величины, которую разумно было бы называть, *квaziинтeнcиeй*:

$$-\frac{Z - H_0^\circ}{T} = \mathfrak{E}. \quad (9.58)$$

Эту величину, взятую с обратным знаком, часто называют *приведенным термодинамическим потенциалом* и обозначают Φ^* [Б — 10] или Π [Б — 11]. Поскольку сродство и логарифм константы равновесия определяются убылью полного термодинамического потенциала, то очевидно, что, применяя обозначение (9.58), можно написать

$$R \ln K_p = \Delta \mathfrak{E} - \frac{\Delta H_0^\circ}{T}. \quad (9.59)$$

Таким образом, если с удовлетворительной точностью известен тепловой эффект реакции при 0°K , то вычисление константы равновесия реакции сводится к использованию точных таблиц приведенного потенциала. Численно оба члена в формуле (9.59) по порядку величины часто равновелики. Поэтому неточность в определении теплового эффекта реакции сильно сказывается на вычислении логарифма константы равновесия.

Для примера рассмотрим вычисление по (9.59) константы диссоциации моногибрида магния



По таблицам для $T = 2000^\circ \text{K}$ находим

$$\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{Mg}} + \mathcal{E}_{\text{H}} - \mathcal{E}_{\text{MgH}} = 39,99 + 31,88 - 53,41 = 18,44 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

На основании спектроскопических данных $\Delta H_0^\circ = (51\,000 \pm 5000) \text{ кал/моль}$.

Если взять указанное здесь среднее значение, то

$$\lg K_p = \frac{1}{4,57} (18,44 - 25,50) \approx -1,54.$$

Это дает значение $K_p = 0,0289$. Но если правильно нижнее значение $\Delta H_0^\circ = 46\,000 \text{ кал/моль}$, то получилось бы

$$\lg K_p = \frac{1}{4,57} (18,44 - 23,0) \approx -1,0,$$

т. е. $K_p \approx 0,10$, что в 3,5 раза превышает вычисленную выше величину константы диссоциации. Конечно, во множестве случаев применение формулы (9.59) дает несравненно лучшую точность (например, три-четыре значащие цифры в выражении логарифма K_p). Но было бы также ошибочно думать, что приведенный пример представляет собой какое-то особенно редкое исключение. С подобным положением приходится сталкиваться почти всегда, когда энергии диссоциации определены на основании экстраполяции колебательных уровней молекулы.

Постоянную величину в формуле (9.59), т. е. тепловой эффект реакции при 0°K можно вычислить по стандартному тепловому эффекту ($-\Delta H_{298}^\circ$) из тождества

$$\Delta H_{0^\circ \text{K}} = \Delta (H_{298}^\circ - H_0^\circ) - \Delta H_{298}^\circ. \quad (9.60)$$

Приращения энтальпии идеальноегазовых состояний для разных температур (по сравнению с состоянием при 0°K) всегда приводятся в таблицах термодинамических функций, вычисленных по спектроскопическим данным; в выражении (9.60) эти величины для всех компонентов реакции нужны только для $T = 298,16^\circ \text{K}$. Примеры использования (9.60) приведены в монографии Годнева [Б — 11].

Из сказанного выше ясно, что для наиболее полного использования таблиц термодинамических функций важно иметь возможность предвычислять теплоты образования соединений хотя бы при одной какой-либо температуре, например при $T = 298,16^\circ \text{K}$. В некоторых случаях такое предвычисление теплотобразования может быть выполнено по методу однотипных (подобных) реакций, разработанному Киреевым, Питцером, Ремоло Циола и др. Однотипными, по предложению Киреева, называют такие реакции, в которых каждому компоненту одной реакции соответствует сходный (т. е. однотипный) по структуре своих молекул компонент другой реакции и когда к тому же эти однотипные компоненты находятся в одинаковых агрегатных состояниях. Исследовав обширный экспериментальный материал, Киреев установил, что энтропийный эффект у однотипных реакций практически почти одинаков. Например, для 11 реакций диссоциации карбонатов двухвалентных метал-

лов ($MgCO_3$, $CaCO_3$, $PbCO_3$ и т. д.) величина ΔS для $T = 298,16^\circ K$ и $p = 1 \text{ атм}$ заключена в пределах от 12,8 до 11,0 э. е. (это еще с учетом возможных неточностей вычислений и опытов). Вместе с тем значения ΔZ для тех же реакций различаются по величине во много раз и даже могут отличаться по знаку.

Согласно сказанному константы равновесия одноптипных реакций x и y связаны, по Кирееву, соотношением

$$(\ln K_p)_y = (\ln K_p)_x + \frac{(\Delta H_p^\circ)_x - (\Delta H_p^\circ)_y}{RT}. \quad (9.61)$$

Для высших членов гомологического ряда тепловые эффекты одноптипных реакций практически одинаковы. По (9.61) в этих случаях одинаковы и константы равновесия.

Исследования такого рода освещают, как зависят свободные энергии и энтальпии веществ от тех или иных «структурных групп», образующих молекулу вещества. Таблицы, составленные Ремоло Циола, позволяют проследить такую зависимость сродства (логарифма K_p) от важнейших в органической химии структурных групп при температурах от 300 до $1000^\circ K$. Эти таблицы с необходимыми пояснениями их использования воспроизведены в монографии Введенского [Б — 4]. Там же изложен дополненный и развитый Введенским метод чешских исследователей Эрдеша и Черни вычисления термодинамических величин *по подобию*. Введенский так поясняет этот метод на примере вычисления температурной зависимости C_p° четыреххлористого кремния по теплоемкости четыреххлористого углерода. Для CCl_4 найдено

$$C_p^\circ = 28,98 + 1,3 \cdot 10^{-3}T - \frac{2600}{T}. \quad (9.62)$$

Допустим, что для теплоемкости $SiCl_4$ известно только, что она при $300^\circ K$ составляет $C_p^\circ = 21,67 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Находим температуру, при которой теплоемкость CCl_4 равна 21,67. Подставляя это значение вместо C_p° в (9.62) и решая получаемое квадратное уравнение относительно T , находим $T^* = 381,2^\circ K$ (другой корень уравнения — тысячи градусов — отбрасываем как решение, не соответствующее сходству веществ). Заключаем, что для теплоемкости $SiCl_4$ может иметь место уравнение, аналогичное (9.62), если коэффициент при T взять в $381,2/300$ раз больший, а коэффициент в

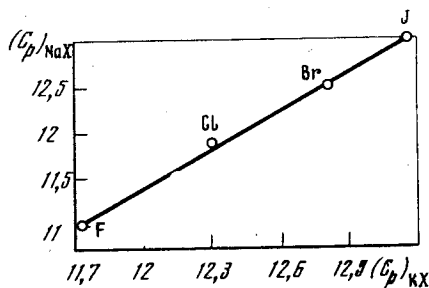


Рис. 33. Взаимосвязь между изобарными теплоемкостями галогенидов кальция и натрия при $25^\circ C$

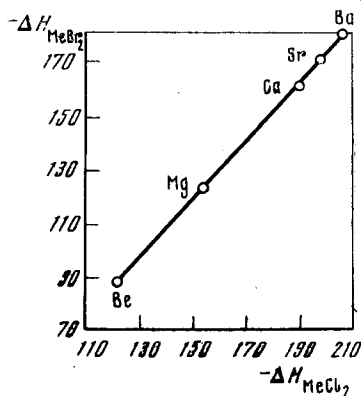


Рис. 34. Взаимосвязь между теплотами образования хлоридов и бромидов элементов подгруппы бериллия при $25^\circ C$

третьем члене — во столько же раз меньший. Таким образом,

$$C_p^\circ \approx 28,98 - 1,66 \cdot 10^{-3}T - \frac{2046}{T}. \quad (9.63)$$

И действительно, уравнение (9.63) с точностью до одной-двух десятых долей процента правильно передает вычисленные по спектроскопическим данным значения теплоемкости четыреххлористого кремния. Введенский показал также, что при вычислении энтропии и Z -потенциала роль исходного уравнения (9.62) могут играть соответствующие, достаточно простые формулы статистической термодинамики. Нужные сведения и таблицы приведены в [Б — 4].

Во многих случаях полезны способы *линейного сравнительного расчета*, подробно изученные Карапетьянцем [А — 10]. На рис. 33 показано, что теплоемкости галогенидов натрия и калия при одинаковой температуре связаны линейно. Зная теплоемкости галогенидов калия при $T = 298,16^\circ \text{K}$, можно вычислить теплоемкости галогенидов натрия по уравнению

$$(C_p)_{\text{NaX}} \approx 1,40(C_p)_{\text{KX}} - 5,40 \quad (\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}).$$

Получающиеся таким образом значения $(C_p)_{\text{NaX}}$ отличаются от истинных не более как на две-три десятые доли процента.

На рис. 34 показана аналогичная связь теплот образования (для $t = 25^\circ \text{C}$) хлоридов металлов подгруппы Ве с бромидами

$$(\Delta H)_{\text{MeBr}_2} \approx A_1(\Delta H)_{\text{MeCl}_2} + B_1 \quad (\text{Me} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}).$$

Карапетьянц выявил шесть разновидностей такого рода линейных соотношений [А — 10]. Этот легкий и эффективный метод расчета с каждым годом получает все более широкое применение.

Приближенным способам вычисления посвящена недавно вышедшая монография В. А. Киреева «Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций» (М., изд-во «Химия», 1970). В ней рассмотрены различные методы вычисления химического равновесия; при этом большое внимание уделено связи термодинамических характеристик веществ с их природой. В книге содержится и справочный материал. Химическая термодинамика органических веществ освещена в книге: G. J. Janz. Estimation of Thermodynamic Properties of Organic Compounds. 2-nd ed., N. Y., Academic Press, 1967; D. R. Stull, E. F. Westrum, Jr., G. G. Sinke. The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds. N. Y., Wiley, 1969. В них изложены методы расчета термодинамических свойств и химического равновесия и включены обширные таблицы, охватывающие основные свойства большого числа органических соединений. Термодинамическому изучению реакций в силикатных системах посвящена книга В. И. Бабушкина, Г. М. Матвеева, О. П. Мчедлова-Петросяна «Термодинамика силикатов». Изд. 2., М., Стройиздат, 1965. Большое внимание равновесиям конденсированная фаза — газ, осложненным химическим взаимодействием, уделено в монографии А. В. Суворова «Термодинамическая химия паробразного состояния» (Л., изд-во «Химия», 1970). (Прим. ред.)