

Химические реакции при постоянных T и p в газах или гетерогенные — с участием газовой фазы — удобно бывает расчленять на две части: 1) стандартно-основную реакцию при T и p° , когда реагирующие вещества берутся при T в их стандартных состояниях, т. е. в идеализированно-газовых состояниях, с летучестью $f^\circ = p^\circ = 1 \text{ атм}$; 2) изотермические процессы, переводящие исходные вещества из их идеализированно-газового состояния с давлением p° в реальное состояние с давлением p , а продукты реакции, наоборот, из реального состояния с давлением p в идеальное с давлением p° . В соответствии с этим можно считать, что сродство реакции при неизменных T и p , т. е. величина $A_{T,p} = -\Delta Z_{T,p}$, состоит из двух частей: 1) сродства стандартной реакции (A_T°) при T , отличающегося от стандартного сродства вследствие измененного значения температуры (T вместо $T_0 = 298,16^\circ\text{K}$) и 2) итоговой работы A_{p,f° осуществления реальных состояний (для исходных веществ) и замены реальных состояний стандартными (для продуктов реакции), т. е.

$$A_{T,p} = A_T^\circ + A_{p,f^\circ}, \quad (9.4')$$

что эквивалентно

$$\Delta Z_{T,p} = \Delta Z_{T,f^\circ}^\circ + \Delta [Z_{T,p} - Z_{T,f^\circ}^\circ]. \quad (9.4'')$$

Работа химических сил, как правило, существенно превышает работу сил межмолекулярных взаимодействий. Поэтому в ориентировочных, грубо приближенных расчетах (а в практических приложениях они доминируют) часто пренебрегают величиной A_{p,f° в сравнении с A_T° , если только, конечно, не приходится рассматривать течение реакции при очень больших давлениях — порядка многих сотен или тысяч атмосфер.

Здесь не место обсуждать случаи, когда в опубликованных расчетах напрасно была отброшена величина A_{p,f° или она была определена чрезмерно упрощенно, посредством столь грубых приемов, которые дают в сущности превратное представление об этой величине. Некоторые замечания по этому вопросу будут сделаны в разделе о вычислении летучести.

Нужно сказать, что и величинам A и ΔZ также не повезло в отношении применяемых обозначений и выбора знака. Полный термодинамический потенциал часто вместо Z обозначают через Φ . Некоторые авторы (Улих, Шоттки, Беневитц) для той же величины применяют обозначение G . Хуже, что вместо максимальной работы A многие авторы (в том числе Шоттки, Улих, Планк, Эйкен, Карапетьянц) исследуют противоположную по знаку величину — приращение потенциала ΔZ , поскольку именно оно (как и ΔH) приводится в таблицах. Тогда, понятно, становится неудобным пользоваться термином «сродство»; ведь, действительно, пришлось бы говорить, что исходные вещества вступают в соединение тем интенсивнее, чем меньше их сродство. А это выглядело бы по меньшей мере странно. Некоторые авторы просто не хотят обращать внимание на эту несуразность. Другие обходят затруднение, по возможности совсем не применяя термина («сродство») или же, подобно Улиху, вводят уклончивое наименование величины ($-A$) — «работа реакции» (они имеют в виду «работу, затрачиваемую на проведение реакции», т. е. для реакций образования соединений, как правило, величину отрицательную).

9.2. Формула Кирхгофа и некоторые эмпирические соотношения для теплоемкостей

С изменением температуры изменяются энтальпии веществ, участвующих в реакции, а поэтому изменяется и тепловой эффект реакции. При $p = \text{const}$ изменение энтальпии (а для $v = \text{const}$ соответственно энергии) можно оценить, зная, как теплоемкость C_p (или C_v) зависят от температуры.

Допустим, что интересующая нас химическая система по меньшей мере двухвариантна, т. е. что можно, в частности, изменять ее температуру, сохраняя неизменным суммарное давление (или объем). Допустим также, что явления не осложнены изменением в зависимости от температуры мольных чисел ν_i (вследствие ассоциации или диссоциации молекул). Тогда, дифференцируя (9.2) по T при $p = \text{const}$ (или $v = \text{const}$) и учитывая, что $(\partial H_i / \partial T)_p = (C_p)_i$, а $(\partial U_i / \partial T)_v = (C_v)_i$, получаем формулы Кирхгофа

$$\left(\frac{\partial \bar{Q}_p}{\partial T}\right)_p = - \sum \nu_i (C_p)_i, \quad \left(\frac{\partial \bar{Q}_v}{\partial T}\right)_v = - \sum \nu_i (C_v)_i. \quad (9.5)$$

Здесь, вследствие отрицательного знака перед символом алгебраической суммы, в правой части формул мы имеем сумму теплоемкостей исходных веществ за вычетом теплоемкостей продуктов реакции, причем все теплоемкости умножены на абсолютные значения мольных чисел.

Таким образом, если теплоемкость исходных веществ больше теплоемкости продуктов реакции, то с повышением температуры выделение тепла при реакции возрастает. Как правило, именно это и наблюдается для образования соединений в области не слишком высоких температур. Значительно реже встречается противоположный случай: теплоемкость продуктов реакции оказывается больше теплоемкости исходных веществ; тогда тепловой эффект реакции при повышенной температуре меньше, чем при низкой.

При некоторых реакциях (например, при неполном сгорании углерода в СО) тепловой эффект при повышении температуры сначала убывает, потом, выше 500°K , возрастает.

На первый взгляд может показаться, что случай, когда тепловой эффект не зависит или почти не зависит от температуры, является совершенно исключительным. При этом теплоемкость продуктов реакции должна быть равна теплоемкости исходных веществ. Однако именно такое соотношение теплоемкостей (правда, грубо приближенно) довольно часто наблюдается при комнатных температурах у многих твердых тел, если их рассматривать как соединение элементов, также взятых в твердом состоянии. Это, как известно, было подмечено еще Нейманом в 1831 г. и подробно изучено Коппом в 1864 г. Известно (и в свете формулы Кирхгофа весьма показательно), что Коппу, как и его позднейшим продолжателям, пришлось некоторым элементам приписать инкременты теплоемкостей, существенно отличающиеся от действительных теплоемкостей этих элементов в твердом состоянии. Современные кристаллофизические и кристаллохимические представления в сочетании с формулой (9.5) с достаточной ясностью подсказывают, как можно было бы уточнить правило Неймана — Коппа распределением твердых тел на несколько категорий по их термодинамическому поведению (и, в частности, по однотипной зависимости теплоты образования от температуры). Пожалуй, даже странно, что эта возможность не была использована.

Обстоятельные исследования профессора Харьковского университета А. П. Грузинцева по термодинамике реакций в твердых фазах, опубликованные в 1913—1915 гг., не решили упомянутой задачи. В последующие годы были подмечены некоторые закономерности (в особенности в связи с проверкой теории твердых тел Грюнейзена), но они остались разрозненными.

В практически наиболее важной области газовых реакций (а также и гетерогенных, когда решающую роль играют участвующие в реакции газы) для успешного применения формулы Кирхгофа, очевидно, необходимо знать, как изменяются теплоемкости газов при изменении температуры. Это необходимо также, как пояснено в последующих разделах, для интегрирования уравнений, определяющих химическое сродство и константы равновесия. Исследований как расчетно-теоретических, так и экспериментальных,

определяющих зависимость теплоемкостей разных газов от температуры, было проведено великое множество. Неоднократно создавались авторитетные комиссии для выявления лучших, наиболее точных формул для теплоемкостей. Тем не менее и сейчас все еще не легко сделать правильный выбор. При ближайшем рассмотрении оказывается, что данные разных авторов и даже рекомендуемые значения расходятся довольно значительно. Кроме того, если для решения одного круга задач важно иметь возможно более точную зависимость $(C_p)_i = f_i(T)$, хотя бы она и была сложной, то во множестве других случаев, напротив, важно, чтобы температурные зависимости теплоемкостей выражались, пусть приближенно, но предельно простыми соотношениями. И, наконец, пожалуй, для наиболее частых «сопоставительных расчетов» особенно важно, чтобы температурные функции теплоемкостей для разных газов были, по возможности, однотипными и отличались только значениями коэффициентов при сходных членах. В связи с этим для теплоемкостей при не слишком низких температурах считают удобным применять выражение

$$C_p = a_0 + a_1T + a_2T^2 + \frac{a_{-2}}{T^2}, \quad (9.6)$$

где a_0 , a_1 , a_2 и a_{-2} — индивидуальные постоянные. Для довольно многих газов это выражение оказывается пригодным от комнатных температур до 2000—3000° К. При удачном выборе коэффициентов погрешность составляет обычно десятые доли процента, иногда 1—2%. В относительно небольшом интервале температур (9.6) применимо и для ряда твердых тел. Для некоторых веществ широкие температурные интервалы приходится делить на части и применять в каждой части температурного интервала свой набор коэффициентов. Иначе погрешность в определении теплоемкости может возрасти до 5—8%.

Ниже в табл. 20 приведены коэффициенты (9.6), рекомендованные (при $a_{-2} = 0$) в сводках Келли, Ланге и др. (цитировано по руководству М. Х. Карапетьянца [А—9, стр. 558]). Величина C_p взята при постоянстве нормального давления и считается выраженной в *кал/град·моль*. Пределы применимости коэффициентов с удовлетворительной точностью указаны по абсолютной шкале.

Такие таблицы коэффициентов уравнений $C_p = f(T)$ чрезвычайно упрощают расчет очень многих химических реакций. Но, что касается точности расчетов, то здесь, конечно, не приходится обольщаться: ошибки определения теплоемкостей могут компенсироваться, но могут и накапливаться. К тому же некоторые авторы, стремясь возможно более расширить температурные пределы применимости (9.6), дают такие наборы коэффициентов, которые довольно плохо воспроизводят изменение теплоемкости при нагревании (это замечание справедливо даже для такого простого газа, как окись азота при указанных выше значениях a_0 , a_1 , a_{-2} , рекомендуемых иногда до 2500° К).

Чтобы пояснить применение формулы (9.6) в сочетании с формулой Кирхгофа, выведем уравнение, приближенно определяющее зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Для этого интегрируем выражение (9.5), причем обозначим величину $\sum v_i(a_0)_i$ через Δa_0 и т. д. Получаем

$$\begin{aligned} (\bar{Q}_p)_T \approx (\bar{Q}_p)_{T_0} - \Delta a_0 (T - T_0) - \frac{\Delta a_1}{2} (T^2 - T_0^2) - \\ - \frac{\Delta a_2}{3} (T^3 - T_0^3) + \Delta a_{-2} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right). \end{aligned} \quad (9.7)$$

Если здесь T_0° — стандартная температура, то $(\bar{Q}_p)_{T_0}$ часто отождествляют с тепловым эффектом для веществ, взятых в их стандартном состоянии (\bar{Q}_p°) .

Таблица 20

Коэффициенты уравнения (9.6) для некоторых веществ

Вещество	a_0	$a_1 \cdot 10^3$	$a_2 \cdot 10^{-5}$	Рекомендуемый температурный интервал, °К
<i>Простые вещества в газообразном состоянии</i>				
O ₂	8,27	0,26	-1,88	300—1400
H ₂	8,64	0,20	-1,03	1400—2000
H ₂	6,62	0,81	—	300—2000
Cl ₂	8,28	0,56	—	300—1500
S ₂	8,54	0,28	-0,79	300—1500
P ₂	8,64	0,20	-1,03	300—1500
N ₂	6,66	1,02	—	300—2000
<i>Элементы в твердом состоянии</i>				
С (графит)	2,67	2,62	-1,17	300—4000
	4,10	1,02	-2,10	1100—2000
S (ромб.)	3,58	6,24	—	300—368
Mg	6,14	1,50	-0,78	300—923
Mn (α)	5,70	3,38	-0,38	300—1100
Fe (α)	3,37	7,10	-0,43	300—1033
Na	5,00	5,36	—	300—371
<i>Соединения в газообразном состоянии</i>				
H ₂ O	7,00	2,77	—	300—1700
CO	6,60	1,20	—	300—1500
CO ₂	10,34	2,74	-2,30	300—1500
HCl	6,70	0,84	—	300—1500
SO ₂	10,38	2,54	-1,42	300—1500
NO	7,03	0,92	-0,14	300—1500
CS ₂	13,75	0,49	-3,38	300—1800

Полезно сопоставить расчет по формуле (9.7) с данными опыта. Например, рассмотрим реакцию $C(\text{графит}) + O_2(\text{г}) = CO_2 + \bar{Q}_p$. Учитывая, что в данном случае все мольные числа равны единице, и пользуясь приведенными выше значениями коэффициентов a_0 , a_1 и a_2 , находим

$$\Delta a_0 = 10,34 - 2,67 - 8,27 = -0,60,$$

$$\Delta a_1 = (2,74 - 2,62 - 0,26) \cdot 10^{-3} = -0,14 \cdot 10^{-3},$$

$$\Delta a_2 = (-2,30 + 1,17 + 1,88) \cdot 10^5 = +0,75 \cdot 10^5.$$

Подставим эти значения в (9.7) и учтем, что для стандартных условий тепловой эффект образования двуокиси углерода $\bar{Q}_p^\circ = 94\,052 \text{ кал/моль}$. Тогда для зависимости теплового эффекта образования двуокиси углерода от температуры при нормальном давлении всех веществ получаем в (кал/моль):

$$\bar{Q}_p(\text{CO}_2) \approx 93\,615 + 0,60 \cdot T + 0,07 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0,75 \cdot 10^5 \frac{1}{T}.$$

При $T = 1000^\circ \text{К}$ это дает $\bar{Q}_p \approx 93\,615 + 600 + 70 + 75 \approx 94\,360$, что только на 0,1% меньше наиболее вероятного наблюдаемого значения:

$\bar{Q}_p \approx 94\,460$ кал/моль. Нужно сказать, что для рассмотренной реакции температурное возрастание теплового эффекта невелико; для многих других реакций образования оно во много раз больше.

Для некоторых реакций уравнения $\bar{Q}_p = f(T)$, выведенные аналогичным способом, указывают на существование экстремума и позволяют вычислить температуру, которой соответствует максимум или минимум теплового эффекта. Такова, например, реакция образования CO; тепловой эффект ее минимален при температуре около 480° К.

9.3. Изотермическая теплота и изотермическая работа реакции

В химической термодинамике, кроме теплового эффекта реакций, приходится рассматривать также и совершенно иные тепловые характеристики, о которых, однако, говорят обычно только вскользь, так как вместо них полезнее изучать сопряженные с ними величины работы. Дело в следующем. Каждая реакция при некоторых условиях характеризуется определенной *изотермической* (или, как раньше предпочитали говорить, «скрытой») *теплотой реакции* L . Чтобы эта величина имела определенное значение, собственно, нет необходимости в изотермическом протекании всего химического процесса, во всех его стадиях; достаточно, чтобы одинаковой была температура в начальном и конечном состояниях всех веществ (т. е. исходных веществ до реакции и получившихся веществ после реакции). Величина L определяется сопоставлением связанных энергий TS реагирующих веществ (при одинаковых T) до и после реакции, причем общепринято понимать под L приращение (а не убыль) связанной энергии

$$L = T\Delta S = T \sum \nu_i S_i \quad (9.8)$$

(здесь, как и в формуле (9.2), мольные числа получающихся веществ считаются положительными, а исчезающих — отрицательными).

Хотя для вычисления L и нет необходимости предполагать, что реакция происходит изотермично, но понятно: величина L только тогда точно указывает теплоту, действительно поглощаемую химической системой при реакции, когда во всех стадиях процесс изотермичен (в противном случае фактически поглощаемое системой тепло не измеряется величиной L).

Однако, когда процесс полностью и строго изотермичен? Тогда, когда уравновешено не только наружное давление, развиваемое системой, но уравновешены все внутренние силы, возникающие в рассматриваемых нами сейчас системах вследствие химических причин. Но при такой полной равновесности процесса физически более интересной и с технической точки зрения более важной величиной является изотермическая работа A , производимая внутренними силами системы (т. е. производимая сверх работы расширения), а не получаемая системой теплота L . Поскольку к тому же величины A и L связаны простейшим соотношением (о котором сейчас будет сказано), то, естественно, что вычисляют и исследуют именно величину A , а не L .

Чтобы определить величину A , достаточно при одинаковых T и p сопоставить полный термодинамический потенциал совокупности исходных веществ и совокупности продуктов реакции. Убыль полного термодинамического потенциала Z и определяет наибольшую работу сверх работы расширения, которую система способна произвести в изотермически-изобарном процессе при уравновешивании всех внутренних сил (см. формулу (9.4)). Отсюда очевидна простая связь

$$A = \bar{Q}_p + L. \quad (9.9)$$