

$\bar{Q}_p \approx 94\,460$  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

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

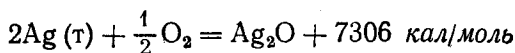
Для стандартно-основных реакций (см. стр. 298) это соответствует равенству

$$A_T^\circ = (-\Delta H_T^\circ) + T\Delta S_T^\circ. \quad (9.10)$$

В таблицах термодинамических величин приводятся стандартные энтальпии и потенциалы образования соединений из простых веществ  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $\Delta Z_{298}^\circ$ ; кроме того, всегда вычисляют и указывают *стандартные энтропии*  $S_{298}^\circ$ , т. е. абсолютные энтропии веществ при  $T_0$  в их стандартных состояниях (по отношению к кристаллическим состояниям тех же веществ при  $0^\circ \text{K}$ ). Не вкралась ли опечатка в приводимые числа и верно ли они согласованы друг с другом, это, пожалуй, всегда проще всего проверить именно посредством формулы (9.9). Например, для рассмотренной выше реакции образования  $\text{CO}_2$   $\bar{Q}_p = -\Delta H^\circ = 94\,052 \text{ кал/моль}$ , стандартная энтропия  $\text{CO}_2$   $S_{\text{CO}_2} = 51,06 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$ , а стандартные энтропии графита и кислорода в тех же единицах 1,36 и 49,00, т. е.  $\Delta S^\circ \approx 0,70$ , и, следовательно,  $L = -TS_0\Delta^\circ \approx 208,4 \text{ кал/моль}$ . Отсюда для стандартного сродства  $A_{298}^\circ$  кислорода и углерода при образовании  $\text{CO}_2$  получаем по формуле (9.9)  $A^\circ \approx \approx 94\,052 + 208 = 94\,260 \text{ ккал/моль}$ . И действительно, табличное значение стандартного потенциала образования  $\text{CO}_2$  составляет  $\Delta Z^\circ = -94,260 \text{ ккал/моль}$ .

Согласно формуле (9.9) сродство  $A$  может быть больше или же меньше, чем тепловой эффект  $\bar{Q}_p$ . Если в экзотермической реакции образования химического соединения энтропия соединения оказывается больше суммарной энтропии исходных веществ, то это означает, что при уравнивании химических сил реакция становится эндотермичной (изотермически поглощенная теплота  $L$  положительна) и тогда работа  $A$  на величину  $L$  превышает убыль энтальпии, т. е. тепловой эффект. К такой категории реакций и относится только что рассмотренный случай образования  $\text{CO}_2$ . Но при уравнивании внутренних сил реакция может остаться экзотермичной ( $L$  отрицательна) и тогда  $A$  на величину  $L$  оказывается меньше теплового эффекта. Именно это чаще всего и наблюдается в реакциях образования соединений.

Например, в реакции



при  $T_0$  стандартная энтропия образующегося соединения составляет (в энтропийных единицах, т. е.  $\text{кал/град} \cdot \text{моль}$ ) 29,09 э. е., тогда как энтропия в стандартном состоянии двух грамм-атомов серебра 20,41 э. е., а энтропия половины моля кислорода 24,50 э. е., т. е. энтропия уменьшается на 15,82 э. е. и, следовательно,

$$L^\circ = T_0\Delta S_{298}^\circ = -15,82 \cdot 298,16 \approx -4720 \text{ кал}$$

Поэтому стандартное сродство в данном случае меньше теплового эффекта и составляет

$$A_{298}^\circ = 7306 - 4720 = 2586 \text{ кал/моль}.$$

Сопоставим сказанное в гл. VII об уравнении Гиббса — Гельмгольца с трактовкой химического сродства  $A$  как превышения максимально возможной работы системы над ее фактической работой расширения при  $T = \text{const}$  и  $p = \text{const}$ , или, что то же, с трактовкой  $A$  как убыли полного термодинамического потенциала (9.4). Из такого сопоставления сразу становится очевидным, что для величины  $A$  уравнение Гиббса — Гельмгольца строго справедливо в его простейшей форме (см. уравнение (7.76'))

$$A = \bar{Q}_p + T \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_p \quad (9.11)$$

(в отличие от полной максимальной работы  $A_{\max}$ , включающей и работу расширения  $p\Delta v$ , когда приходится учитывать оговорки, поясненные на стр. 298).

Здесь, естественно, может возникнуть недоумение: почему при традиционном упоминании по всем разделам термодинамики двух как бы «равноправных» значений изотермической работы — при  $p = \text{const}$  ( $A_p$ ) и  $v = \text{const}$  ( $A_v$ ) сейчас, в области химических приложений, речь идет все время только об изотермически-изобарной работе  $A_p$ , которая всюду здесь для краткости обозначена просто  $A$ . Объясняется это сочетанием двух причин. Во-первых, естественная и практически наиболее важная обстановка химических процессов создается именно условием неизменности давления на систему или сопоставлением всех реагирующих веществ до реакции и после нее не только при одинаковых температурах, но и при одинаковых давлениях. Только при расчете особых случаев реакций взрыва в неизменном объеме приходится вместо обычного условия  $p = \text{const}$  применять условие  $v = \text{const}$ . Что же касается широчайше применяемых реакций в растворах, то хотя для них и допустимо пренебрегать работой изменения объема  $p\Delta v$  (вследствие того, что  $\Delta v$  мало) и для вычисления объемных концентраций удобно считать, что  $v = \text{const}$ , но все эти реакции, строго говоря, поставлены в условия неизменности внешнего давления. Во-вторых, при трактовке химического сродства как ( $A_{\max} - A_{\text{расп}}$ ) условие  $v = \text{const}$  приводит к полной идентичности сродства (обозначим его для этого случая через  $A_v$ ) с максимальной, изотермической работой тоже т о л ь к о в н у т р е н н и х с и л, поскольку в данном случае работа расширения отсутствует.

Понятно, что величина  $A_v$  определяется убылью свободной энергии:  $A_v = -\Delta F$ . Поэтому для  $A_v$  согласно уравнению (7.74') вместо уравнения (9.11) строго справедливо уравнение

$$A_v = \bar{Q}_v + T \left( \frac{\partial A_v}{\partial T} \right)_v, \quad (9.12)$$

а вместо (9.10)

$$A_v = \bar{Q}_v + L_v, \quad (9.13)$$

где  $L_v$  — изотермически-изохорная теплота реакции, равная произведению абсолютной температуры на то приращение энтропии при реакции, которое соответствует неизменности объема системы.

Итак, как величина  $A (= A_p)$ , так и  $A_v$  измеряют работу химических сил при изотермическом течении реакции. К этому нужно добавить, что полный термодинамический потенциал, убыль которого равна  $A$ , только на небольшой член  $p v$  отличается от свободной энергии, убыль которой равна  $A_v$ . Из сказанного иногда поспешно заключают, что  $A_p$  и  $A_v$  — величины столь близкие, что их различием вообще якобы можно пренебрегать. Это, однако, не верно. Конечно, для исходных веществ при одинаковых начальных условиях потенциалы  $Z$  и  $F$  различаются мало (в особенности, если мало давление  $p$  на систему). Но химический процесс может существенно отличаться от процесса при  $v = \text{const}$ . Различаются и состояния равновесия химической системы. Поэтому и конечные состояния получающихся веществ в этих двух процессах будут различаться для реальных фаз весьма заметно.

Только для смеси идеальных газов положение радикально упрощается. Если при реакции в идеальном газовой фазе суммарное число молей не изменяется, то постоянство  $p$  при постоянстве  $T$  приводит также к неизменности суммарного объема. Процесс становится изотермически-изобарно-изохорным, и поэтому величины  $A_p$  и  $A_v$  делаются тождественными.

Когда число молей в газовой реакции изменяется, то величины  $A_p$  и  $A_v$ , понятно, не совпадают. Для идеальных газов соотношение между этими величинами нетрудно установить. Но та же задача становится сложной, если

требуется тщательно учесть реальные термодинамические свойства веществ.

За исключением отдельных, специальных случаев, вычисление изотермически-изохорной работы реакции  $A_v$  мало интересует химиков. Это своеобразно отразилось в том, что не все авторы руководств по химической термодинамике считают нужным говорить о различии величин  $A$  и  $A_v$ . Так, например, даже в таком фундаментальном курсе, как «Химическая термодинамика» Г. Улиха [Е—11], величины  $A$  и  $A_v$  обозначены просто одним символом ( $\bar{K}$ ), и только при весьма внимательном чтении можно понять (из сводки формул перед § 10), что для реакций при  $p = \text{const}$  и  $v = \text{const}$  один и тот же символ  $\bar{K}$  означает все же разные величины.

Думается, однако, что неправильно затушевывать различие величин  $A_p$  и  $A_v$ . Они входят симметрично в некоторые уравнения термодинамики. Но их, так сказать, удельный вес в термодинамике далеко не одинаков, настолько не одинаков, что фактически все внимание уделяется только одной из них — величине  $A (=A_p)$ , которая действительно является удобной мерой химического сродства.

#### 9.4. Зависимость химического сродства от температуры

Для стандартно-основных реакций зависимость сродства  $A^\circ$  от температуры (при неизменности давления) может быть установлена по формуле (9.10). Допустим, например, что для теплоемкостей принято выражение (9.6). Тогда тепловой эффект как функция температуры определяется формулой (9.7). Что же касается изотермической теплоты реакции  $L^\circ = T\Delta S^\circ$ , то, поскольку  $C_p = T(\partial S/\partial T)_p$  (4.8''), интегрируя  $C_p/T$  согласно (9.6), находим

$$S_T^\circ = S_{T_0}^\circ + a_0 \ln \frac{T}{T_0} + a_1(T - T_0) + \frac{a_2}{2}(T^2 - T_0^2) - \frac{a_{-2}}{2} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_0^2} \right), \quad (9.14)$$

откуда для изотермической теплоты реакции  $L$

$$L^\circ = T\Delta S_T^\circ = T \sum \nu_i (S_{T_0}^\circ)_i + \Delta a_0 T \ln \frac{T}{T_0} + \Delta a_1 T (T - T_0) + \frac{\Delta a_2}{2} T (T^2 - T_0^2) - \frac{\Delta a_{-2} T}{2} \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2} \right). \quad (9.15)$$

Теперь, чтобы найти зависимость сродства  $A$  от температуры при каком-либо заданном давлении, остается сложить согласно (9.10) выражения (9.7) и (9.15). При этом введем обозначения  $(\bar{Q}_p)'$  и  $J'$ :

$$\bar{Q}_p^\circ + \Delta a_0 T_0 + \frac{\Delta a_1}{2} T_0^2 + \frac{\Delta a_2}{3} T_0^3 - \frac{\Delta a_{-2}}{T_0} = (\bar{Q}_p)'$$

$$T \left[ \sum \nu_i (S_{T_0}^\circ)_i - \Delta a_0 (1 + \ln T_0) - \Delta a_1 T_0 - \frac{\Delta a_2}{2} T_0^2 + \frac{\Delta a_{-2}}{2} \frac{1}{T_0^2} \right] = T J'. \quad (9.16)$$

Величина  $(\bar{Q}_p)'$  означала бы тепловой эффект при  $0^\circ \text{K}$ , если бы примененное для теплоемкостей выражение (9.16) было справедливо не только при средних и высоких температурах (в интервале от  $T_0 = 298,16^\circ \text{K}$  до  $T$ ), но также и при самых низких температурах, вплоть до  $0^\circ \text{K}$ . Но для низких температур формула (9.6) непригодна. Поэтому  $(\bar{Q}_p)'$  нельзя отождествлять с тепловым эффектом при  $0^\circ \text{K}$ . Это просто эмпирическая константа, зависящая от выбранного выражения для теплоемкостей. Величины  $I$  для реакций образования соединений называют *условными химическими посто-*