

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° 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°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°K . Но для низких температур формула (9.6) непригодна. Поэтому $(\bar{Q}_p)'$ нельзя отождествлять с тепловым эффектом при 0°K . Это просто эмпирическая константа, зависящая от выбранного выражения для теплоемкостей. Величины I для реакций образования соединений называют *условными химическими посто-*

яными при относительно высоких температурах. Эпитет «условные» подчеркивает их отличие от «истинных» химических постоянных, фигурирующих в аналогичных, но теоретически более обоснованных выражениях химического сродства (см. гл. VI).

При введенных обозначениях для зависимости A° от T получается следующее уравнение:

$$A_T^\circ = (\bar{Q}_p^\circ)' + \Delta a_0 T \ln T + \frac{\Delta a_1}{2} T^2 + \frac{\Delta a_2}{6} T^3 - \frac{\Delta a_{-2}}{2} \frac{1}{T} + IT. \quad (9.17)$$

Если исходить из эмпирической зависимости $C_p = f(T)$, несколько отличающейся от (9.6), то это, конечно, соответственно изменяет вид уравнения (9.17), но изменяет его в сущности в деталях. В совокупности уравнения типа (9.17) вместе с соотношением между химическим сродством A° и константой равновесия K_p исторически сыграли решающую роль в развитии химической термодинамики.

Часто уравнение (9.17) применяют в упрощенном виде. А именно предполагают, что для разности теплоемкостей получающихся и исходных веществ величины Δa_1 , Δa_2 , Δa_{-2} пренебрежимо малы, что действительно должно иметь место для веществ с одинаковым видом кривых $C_p = f(T)$. Такое предположение соответствует линейной зависимости теплового эффекта от температуры $\bar{Q}_p = \bar{Q}_p^\circ + \Delta a_0 (T - T_0)$. В реакциях образования хорошо изученных веществ это наблюдается редко (если говорить о температурных интервалах не в десятки градусов, а в 500—1000°). Тем не менее для малоизученных веществ не остается ничего другого, как прибегать к таким крайним упрощениям. Некоторого уточнения можно достигнуть при этом, считая, что Δa_0 изменяется ступенчато при переходе от одного интервала температур к другому. Такой метод расчета A° был разработан и пропагандировался Г. Улихом.

Полезно также обратить внимание, что если бы тепловой эффект вовсе не зависел от температуры в интервале от T_0 до T , то сродство по (9.17) в этом интервале изменялось бы линейно с изменением абсолютной температуры

$$A^\circ \approx \bar{Q}_p^\circ + T \sum \nu_i (S_p^\circ)_i. \quad (9.17')$$

В действительности тепловой эффект реакции почти всегда в той или иной мере изменяется с изменением температуры. Поэтому двучленная формула вида (9.17') оказывается более точной, если для величин \bar{Q}_p и ΔS взять их средние значения, а именно — средние для того интервала температур, в пределах которого мы хотели бы приближенно проследить за изменением сродства по простому двучленному выражению

$$A_T^\circ = (\bar{Q}_p^\circ)_{\text{ср}} + T (\Delta S^\circ)_{\text{ср}}. \quad (9.17'')$$

В практике расчетов две главные константы уравнения (9.17) I и $(\bar{Q}_p^\circ)'$ удобно бывает определять графически. Для этого все члены уравнения (9.17) нужно разделить на T и переписать его так:

$$\frac{A_T^\circ}{T} - \Delta a_0 \ln T - \frac{\Delta a_1}{2} T - \frac{\Delta a_2}{6} T^2 + \frac{\Delta a_{-2}}{2} \frac{1}{T^2} = y = (\bar{Q}_p^\circ)' \frac{1}{T} + I.$$

Очевидно, что если на оси абсцисс отложить обратные значения абсолютной температуры, а на оси ординат — указанные величины y , то получается прямая. Тангенс угла, образуемого этой прямой с осью абсцисс, равен $(\bar{Q}_p^\circ)'$, а отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, равен I . Понятно, что для построения такой диаграммы необходимы по меньшей мере два изменения A° при возможно более различающихся значениях T .

Уравнение (9.17) часто записывают в несколько ином виде, а именно, не обособляя члены, содержащие T_0 , и не вводя величины, обозначенные выше через $(\bar{Q}_p)'$ и I . Нетрудно видеть, что тогда сумму выражений (9.7) и (9.15) можно представить следующим образом:

$$A_T^\circ = (\bar{Q}_p^\circ)_{298} + T(\Delta S^\circ)_{298} + T(M_0\Delta a_0 + M_1\Delta a_1 + M_2\Delta a_2 + M_{-2}\Delta a_{-2}), \quad (9.18)$$

где M_i — температурные функции. Они были вычислены для разных температур M . И. Темкиным и Л. А. Шварцманом и приведены в табл. 21.

Таблица 21

Константы уравнения (9.18)

$T, ^\circ K$	M_0^*	$M_1 \cdot 10^{-3**}$	$M_2 \cdot 10^{-3***}$	$M_{-2} \cdot 10^{5****}$	$T, ^\circ K$	M_0^*	$M_1 \cdot 10^{-3**}$	$M_2 \cdot 10^{-3***}$	$M_{-2} \cdot 10^{5****}$
300	0,000	0,0000	0,0000	0,0000	1700	0,9162	0,5780	0,4424	0,3824
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364	1800	0,9635	0,6265	0,5005	0,3915
500	0,1133	0,0407	0,149	0,0916	1900	1,009	0,6752	0,5619	0,3998
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423	2000	1,0525	0,7240	0,6265	0,4072
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853	2100	1,094	0,7730	0,6948	0,4140
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213	2200	1,134	0,8220	0,7662	0,4203
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521	2300	1,173	0,8711	0,8411	0,4260
1000	0,5088	0,2463	0,1134	0,2783	2400	1,210	0,9203	0,9192	0,4314
1100	0,5765	0,2922	0,1652	0,2988	2500	1,246	0,9696	1,0008	0,4363
1200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176	2600	1,280	1,0189	1,0856	0,4408
1300	0,7019	0,3860	0,2440	0,3340	2700	1,314	1,0683	1,1738	0,44505
1400	0,7595	0,4336	0,2886	0,34835	2800	1,346	1,1177	1,2654	0,4490
1500	0,8141	0,4814	0,3362	0,3610	2900	1,3775	1,1672	1,3603	0,4527
1600	0,8665	0,5296	0,3877	0,3723	3000	1,408	1,2166	1,4585	0,4562

* $(M_0)_T \leq 1600 \cong 0,0007 \cdot T - 0,20$.

$$** M_1 = \frac{(T - 298,2)^2}{2T}$$

$$*** M_2 = \frac{T^2}{6} + \frac{298,2^3}{3T} - \frac{298,2^2}{2} = \frac{T^2}{6} + \frac{8835100}{T} - 44450$$

$$**** M_{-2} = \frac{(T - 298,2)^2}{2 \cdot 298,2^2 \cdot T^2} = \frac{(T - 298,2)^2}{177800 \cdot T^2}$$

Иногда зависимость A от T нужно знать с большей точностью. С этой целью детально исследуют температурное изменение теплоемкостей реагирующих веществ. По результатам таких измерений подчас удобнее проводить графическое интегрирование. В других случаях удается отыскать достаточно совершенную эмпирическую формулу $C_p = f(T)$. Понятно, что тогда вместо уравнения (9.17) нужно применять аналогичное уравнение в общем виде. Его легко получить, повторяя приведенные рассуждения, но не прибегая к формуле (9.6) и не вводя предположений об идеальном газе в состоянии реагирующих веществ.

Из формулы Кирхгофа (9.5) следует, что

$$\bar{Q}_p = \bar{Q}_0 - \int_{T_0}^T \sum v_i (C_p)_i dT.$$

С другой стороны, для определения изотермической теплоты реакции (9.8) из соотношения (4.8'') имеем

$$S_{(T,p)} = S_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT$$

и, стало быть,

$$L = T \sum v_i (S_0)_i + T \int_{T_0}^T \frac{\sum v_i (C_p)_i}{T} dT.$$

(Здесь и далее энтропия при T_0 и p обозначена через S_0 .) Нужно обратить внимание на то, что в только что приведенном выражении для L первый член в правой части не представляет собой изотермическую теплоту реакции L_0 при T_0 и p . Действительно, $L_0 = T_0 \sum v_i (S_0)_i$, тогда как

$$T \sum v_i (S_0)_i = L_0 \frac{T}{T_0} = L_0 + L_0 \frac{T - T_0}{T_0} = L_0 + (T - T_0) \sum v_i (S_0)_i.$$

Следовательно, учитывая (9.9), имеем

$$A = A_0 + (T - T_0) \sum v_i (S_0)_i - \int_{T_0}^T \sum v_i (C_p)_i dT + T \int_{T_0}^T \frac{\sum v_i (C_p)_i}{T} dT. \quad (9.19)$$

Здесь A_0 означает сродство при T_0 и давлении p ; A — сродство при T и том же давлении p .

Это уравнение можно было бы получить прямо из выражения полного термодинамического потенциала (6.11) и определения A как убыли Z . Уравнение (6.11) выведено на основе закона Нернста, и соответственно в нем в качестве нижнего предела интегрирования принята температура 0°K . Но если интервал интегрирования от 0°K до T разбить на две части, от 0°K до T_0 и от T_0 до T , то из уравнения (6.11) следует, что

$$Z_{T, p} = Z_0 - (T - T_0) S_0 + \int_{T_0}^T C_p dT - T \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (9.20)$$

После умножения (9.20) на молярные числа и алгебраического суммирования (с переменной на обратные всех знаков) получаем (9.19). Этот способ обоснования уравнения (9.19) позволяет применить к нему все сказанное на стр. 192 о преобразовании формулы (6.11), или теперь (9.20), к двойным интегралам. Так, руководствуясь формулой (6.12) вместо (6.11), можно написать

$$A = A_0 + (T - T_0) \sum v_i (S_0)_i + T \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2} \int_{T_0}^T \sum v_i (C_p)_i dT. \quad (9.21)$$

Когда известна зависимость теплоемкостей от температуры, то понятно, что удобнее пользоваться (9.19). Но если известна зависимость от температуры энтальпии H_i каждого из реагирующих веществ или же в целом теплового эффекта реакции, то удобнее применять уравнение (9.20), которое согласно уравнению (6.12) можно переписать так (при $p = \text{const}$):

$$A = A_0 + (T - T_0) \sum v_i (S_0)_i - T \int_{T_0}^T \frac{\bar{Q}_p - \bar{Q}_0}{T^2} dT, \quad (9.22)$$

или же

$$A = - \sum v_i (H_0)_i + T \sum v_i (S_0)_i + \sum v_i T \int_{T_0}^T \frac{H_i - (H_0)_i}{T^2} dT. \quad (9.22')$$

Здесь H_i — энтальпия i -го вещества при T и p , а $(H_0)_i$ — она же при T_0 и p ; \bar{Q}_p и \bar{Q}_0 — тепловые эффекты реакции соответственно при T и T_0 .

Во многих руководствах по термодинамике уравнение (9.22) выводится интегрированием уравнения Гиббса — Гельмгольца и приводится в несколько иной записи. Из уравнения Гиббса — Гельмгольца (9.11) следует, что

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_p - \frac{A}{T^2} = - \frac{\bar{Q}_p}{T^2}.$$

Но левая часть здесь представляет производную по температуре от A/T ($p = \text{const}$)

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{A}{T} \right)_p = - \frac{\bar{Q}_p}{T^2}.$$

Интегрируя это соотношение, получаем

$$\left(\frac{A}{T} - \frac{A_0}{T_0} \right)_p = - \int_{T_0}^T \frac{\bar{Q}_p}{T^2} dT. \quad (9.23)$$

Может показаться, что (9.22) и (9.23) разные уравнения. В действительности это лишь различная запись одного и того же уравнения. Убедиться в этом нетрудно¹.

По приведенным выше способам вывода уравнений (9.19) — (9.23) ясно, что нижний предел интегрирования T_0 в этих уравнениях остается произвольным. Чаще всего под T_0 понимают стандартную температуру. Но при желании можно принять $T_0 = 0^\circ \text{K}$; понятно, что тогда и A_0 , H_0 , S_0 , \bar{Q}_0 будут также соответствовать 0°K при давлении p .

9.5. Формула Кирхгофа для изотермической теплоты

Для завершения разбора зависимости от температуры основных величин химической термодинамики \bar{Q}_p , L и A остается сопоставить формулу Кирхгофа (9.5) с аналогичным выражением для изотермически-изобарной теплоты L химического процесса. Дифференцируя $L = T\Delta S$ по T при $p = \text{const}$ и принимая во внимание, что $\Delta S = \sum \nu_i S_i$, получаем

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p = \Delta S + T \sum \nu_i \left(\frac{\partial S_i}{\partial T} \right)_p.$$

Но $T (\partial S / \partial T)_p = C_p$, а $\Delta S = L/T$, следовательно,

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p - \frac{L}{T} = \sum \nu_i (C_p)_i. \quad (9.24)$$

¹ В (9.22) первые два члена можно записать так, как это сделано в (9.22'):

$$A_0 + (T - T_0) \Delta S_0 = \bar{Q}_0 + T \Delta S_0 = \bar{Q}_0 + L_0 \frac{T}{T_0}.$$

Далее, поскольку \bar{Q}_0 не зависит от T , то интеграл в (9.22) можно представить так:

$$-T \int_{T_0}^T \frac{\bar{Q}_p}{T^2} dT + \bar{Q}_0 T \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2}.$$

Второй член здесь равен $-Q_0 T \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) = -\bar{Q}_0 + \bar{Q}_0 \frac{T}{T_0}$. Объединяя эти величины с первыми двумя членами, мы видим, что \bar{Q}_0 сокращается и остается $(\bar{Q}_0 + L_0) \frac{T}{T_0}$ т. е.

$A_0 \frac{T}{T_0}$, что и приводит (9.22) к форме, тождественной (9.23).