

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).

В несколько более общем случае, когда дифференцирование по T производится при неизменности некоторого параметра x , имеем

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_x - \frac{L}{T} = \sum v_i (C_x)_i. \quad (9.25)$$

Понятно, что формула (9.24), как и (9.5), справедлива только в том случае, если рассматриваемая химическая система по меньшей мере дивариантна, так что изменение температуры изотермически-изобарного процесса возможно без изменения давления. Нужно сказать, что эти формулы иногда пытаются применять к фазовым превращениям чистых веществ: к парообразованию, плавлению, изменению кристаллической модификации вещества. Но в подобных случаях мы имеем дело с моновариантными системами, когда равновесное давление, при котором происходит процесс, полностью определяется температурой системы. Ясно, что в этих случаях условие неизменности давления, приводящее к формулам (9.5) и (9.24), совершенно не совместимо с дифференцированием по температуре. Приведенный пример показывает, что нужно с большой осторожностью рассматривать фазовые превращения как вариант химического процесса.

К теплоте парообразования (или соответственно плавления и т. п.) можно применить аналог формулы Кирхгофа для L , но не в виде (9.24), а (9.25), если неизменность параметра x трактовать как условие, что дифференцирование по температуре производится «вдоль граничных кривых» жидкости и пара. Тогда в правой части формулы будет стоять разность ортобарических теплоемкостей, т. е. теплоемкость насыщенного пара ($C'_{\text{равн}}$) за вычетом теплоемкости равновесной с паром жидкости ($C''_{\text{равн}}$):

$$\left(\frac{\partial L^{\text{исп}}}{\partial T}\right)_x - \frac{L^{\text{исп}}}{T} = C''_{\text{равн}} - C'_{\text{равн}}. \quad (9.26)$$

Формулой (9.26) пользуются чаще всего для вычисления теплоемкости насыщенного пара. Для воды, например, при $T = 373^\circ \text{K}$ $C'_{\text{равн}} \approx 1,01 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$, $L^{\text{исп}} \approx 539 \text{ кал/г}$, так что $L^{\text{исп}}/T \approx 1,44 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$ и $\partial L^{\text{исп}}/\partial T = -0,64 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$. Поэтому $C''_{\text{равн}} = -0,64 - 1,44 + 1,01 \approx -1,07 \text{ ккал/г} \cdot \text{град}$. Теплоемкость насыщенного пара воды отрицательна. Это значит, что теплота, сообщаемая насыщенному пару воды при повышении его температуры на 1° (при $v = \text{const}$, что делает его несколько «перегретым»), меньше теплоты, выделяемой паром в его последующем сжатии до плотности, которая соответствует граничной кривой. В связи с этим в адиабатном процессе конденсация сухого насыщенного пара воды вызывается не его сжатием, а, напротив, его расширением. Такое свойство насыщенных паров наблюдается у довольно многих веществ, в частности у аммиака, кислорода и др.

9.6. О равновесном осуществлении реакций

Вероятно, каждому из нас неоднократно приходилось слышать или читать рассуждения о том, обратима ли та или иная химическая реакция или не обратима. В подавляющем большинстве случаев рассуждения такого рода вызываются небрежным отношением к терминам или возникают по недоразумению.

Прежде всего, о какой именно необратимости — химической или термодинамической — может идти речь? Любая химическая реакция химически обратима. Если, например, экзотермично образуется химическое соединение, то при достаточном повышении температуры происходит распад (термическая диссоциация) этого соединения. Часто при записи химической реакции вместо знака равенства ставят стрелки «туда—обратно», и это разумно,