

Я.И. ГЕРАСИМОВ, А.Н. КРЕСТОВНИКОВ.  
А.С. ШАХОВ

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА В ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

I

МЕТАЛЛУРГИЗДАТ • 4980

Я. И. ГЕРАСИМОВ, А. Н. КРЕСТОВНИКОВ, А. С. ШАХОВ

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА В ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

*ТОМ I*

Теоретическое введение  
Термодинамические свойства важнейших газов  
Термодинамика цинка и его важнейших соединений

СПРАВОЧНОЕ РУКОВОДСТВО



ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ЛИТЕРАТУРЫ ПО ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Москва 1960

## АННОТАЦИЯ

Справочник по термодинамическим свойствам цветных и редких металлов и их основных соединений (окислы, сульфиды, хлориды, сульфаты и карбонаты) состоит из 8 томов.

В первый том включен краткий очерк основ химической термодинамики и методов расчета термодинамических величин, справочный материал по термодинамическим свойствам важнейших газов — участников пирометаллургических реакций и данные по термодинамическим свойствам цинка и его важнейших соединений.

Книга предназначена для широкого круга инженеров, научных работников и студентов старших курсов вузов.

## Предисловие

Промышленность цветных и редких металлов в настоящее время испытывает большую потребность в справочных данных по термодинамическим и физико-химическим свойствам цветных и редких металлов и их соединений.

Изданные в 1933—1943 гг. книги Я. И. Герасимова и А. Н. Крестовникова «Химическая термодинамика в цветной металлургии» и А. Н. Крестовникова и А. С. Шахова «Термодинамические и физико-химические свойства редких металлов» устарели и не могут отвечать требованиям современной техники.

Настоящая книга является справочным пособием для инженерно-технических работников предприятий цветной металлургии, научных сотрудников и студентов высших технических учебных заведений. В книге использован материал указанных выше двух книг, однако при этом произведена полная переработка всех приведенных в них данных и добавлен новейший материал, опубликованный за последние годы. Полное издание будет состоять из восьми томов, охватывающих термодинамические и физико-химические свойства всех важнейших, имеющих промышленное значение, цветных и редких металлов, а также железа.

Авторы поставили своей целью создать книгу, которая давала бы возможность:

1) освоить применение термодинамического метода к изучению и расчету пирометаллургических процессов (или восстановить и пополнить имеющиеся навыки);

2) проводить термодинамические расчеты для важнейших соединений цветных и редких металлов;

3) критически рассмотреть и сопоставить имеющиеся в литературе числовые данные по любому частному вопросу с целью их обработки или для постановки новых исследований в области термодинамики металлических соединений или для разрешения теоретических вопросов металлургии.

Для выполнения поставленных задач в первый том справочника включено теоретическое введение, достаточное для ознакомления с основами химической термодинамики и с методами расчета равновесий пирометаллургических реакций с твердыми фазами (главы I и II). Меньшее внимание уделено равновесиям с жидкими фазами переменного состава, для которых необходимы специальные методы расчета, сильно изменяющиеся в зависимости от конкретных условий.

В главе III собраны данные, необходимые для расчетов пирометаллургических реакций с участием любых металлов. Здесь для важнейших газовых реакций собраны уравнения зависимости термодинамических величин от температуры, а также табли-



цы основных термодинамических функций отдельных газов в интервале 270—1500° К (а в ряде случаев до 2500° К).

За теоретическими главами и данными по газам, представляющими введение ко всему восьмитомному изданию в целом, идет справочный материал по одному из наиболее летучих цветных металлов — цинку. В главах IV и V помещены данные по важнейшим соединениям цинка, которые охватывают весь числовой материал, имеющийся в больших справочных изданиях и в журнальной литературе последних лет. По сравнению с первыми изданиями опущены только некоторые старые, неточные данные, однако ссылки на подлинную литературу сохранены. Всюду, где возможно, приводятся рекомендуемые авторами значения основных термодинамических величин. В ряде случаев из имеющихся данных в настоящее время нельзя сделать однозначного выбора наиболее надежной величины; в таких случаях можно рекомендовать, для не очень точных вычислений, пользоваться средним значением из величин, рекомендуемых в различных справочниках.

Для облегчения расчетов во многих случаях приведены значения основных термодинамических параметров соединений и реакций для ряда температур, вычисленные по эмпирическим формулам (также приводимым в тексте).

Справочник не включает данных по фазовым равновесиям в конденсированных системах, в ряде случаев необходимых для термодинамических расчетов. Эти данные следует искать в имеющихся специальных справочниках. Отсутствуют также данные по термодинамическим свойствам жидких и твердых сплавов (активности компонентов) как металлических, так и окисных и сульфидных систем.

Цитированная журнальная и справочная литература приводится в конце книги. Там же дан список монографий, основной учебной и справочной литературы по термодинамике неорганических соединений и металлургических процессов.

План содержания первого тома справочника разработан совместно тремя авторами, которые также просмотрели и обсудили текст этого тома, составленный Я. И. Герасимовым. В подготовке таблиц и проведении многих расчетов деятельное участие принимала М. С. Вендрих.

Авторы выражают свою благодарность рецензентам проф. К. В. Астахову и Н. В. Гудима, чьи многочисленные ценные замечания и советы способствовали улучшению текста книги.

Авторы будут благодарны всем лицам, которые сообщат о замеченных ими недостатках книги и своих пожеланиях по содержанию или оформлению материала. Эти пожелания будут учтены при дальнейшей работе над справочником.

Авторы

### Принятые обозначения важнейших величин

- $A$  — работа процесса; атомный вес;
- $\delta A$  — элементарная работа процесса;
- $A_m$  — максимальная работа процесса (обратимого);
- $A'_m$  — максимальная работа процесса за вычетом работы расширения при постоянном давлении (максимальная полезная работа);
- $C_V, C_P$  — истинная молярная теплоемкость при постоянном объеме или давлении;
- $\bar{C}_V, \bar{C}_P$  — средняя молярная теплоемкость в интервале от 0 до  $t$  при тех же условиях;
- $\bar{\bar{C}}$  — средняя молярная теплоемкость в интервале от  $t_1$  до  $t_2$ ;
- $E$  — электродвижущая сила;
- $F$  — изохорно-изотермический потенциал или, кратко, изохорный потенциал (свободная энергия Гельмгольца);
- $F$  — число Фарадея ( $96493,1 \pm 1,0$  абс · кулон/г-экв или  $23062,4 \pm 1,7$  кал/абс · в · г-экв);
- $G_i$  — весовая доля компонента  $i$ ;
- $J$  — механический эквивалент теплоты;
- $H$  — энтальпия системы;
- $\Delta H = H_2 - H_1$  — прирост энтальпии системы;
- $\Delta H_T^\circ = Q_P$  — тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении и температуре  $T$ ;
- $H_T^\circ - H^\circ$  — прирост энтальпии моля вещества при нагревании от 0 до  $T$  при постоянном давлении;
- $H_T^\circ - H_{298}^\circ$  — то же, при нагревании от 298,16° К (25° С) до  $T$  при постоянном давлении;
- $K_p$  — константа химического равновесия, выраженная через парциальные давления компонентов;
- $K_N$  — то же, через молярные доли;
- $K_c$  — то же, через объемно-молярные концентрации;
- $L$  — теплота фазового превращения для одного грамма вещества;
- $M$  — молекулярный вес;
- $N_i$  — молярная доля компонента  $i$ ;
- $P$  — давление системы;
- $Q$  — теплота процесса;



- $\delta Q$  — элементарная теплота;  
 $S$  — энтропия системы;  
 $\Delta S = S_2 - S_1$  — прирост энтропии системы;  
 $\Delta S_{298}^\circ$  — изменение энтропии для химической реакции при  $P = 1 \text{ ат}$  и  $298,16^\circ\text{K}$  (часто — изменение энтропии для реакции образования химического соединения из элементов в стандартных состояниях);  
 $T$  — температура по абсолютной шкале ( $^\circ\text{K}$ );  
 $U$  — внутренняя энергия системы;  
 $V$  — объем системы;  
 $Z$  — изобарно-изотермический потенциал или, кратко, изобарный потенциал (термодинамический потенциал, свободная энергия Гиббса);  
 $\Delta Z_T^\circ$  — изменение изобарного потенциала для химической реакции в стандартных условиях при температуре в  $^\circ\text{K}$  (изобарный потенциал химической реакции); часто — для реакции образования химического соединения из элементов в стандартных условиях;  
 $a_i$  — активность компонента  $i$  в растворе;  
 $c_i$  — объемно-молярная концентрация компонента;  
 $c_{P, V}$  — истинная удельная теплоемкость при постоянном давлении или объеме;  
 $\bar{c}_{P, V}$  — средняя удельная теплоемкость в интервале от 0 до  $t^\circ$  при тех же условиях;  
 $\bar{c}_{P, V}$  — то же, в интервале от  $t_1$  до  $t_2$ ;  
 $f$  — летучесть реального газа (фугитивность);  
 $f_i$  — парциальная летучесть компонента  $i$  в реальной газовой смеси (парциальная фугитивность);  
 $g_i$  — весовое количество компонента  $i$  в системе;  
 $g$  — химическая постоянная (химическая константа) вещества;  
 $m_i$  — моляльность компонента  $i$  в растворе (число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя);  
 $n_i$  — число молей компонента  $i$  в системе;  
 $P_i$  — парциальное давление компонента  $i$  в системе;  
 $T$  — температура по шкале Цельсия;  
 $V_i$  — парциальный объем компонента  $i$  в системе;  
 $\alpha$  — степень диссоциации;  
 $\alpha_V$  — коэффициент термического расширения;  
 $\Delta$  — обозначение разности свойств системы в двух состояниях;

- $\tau_i$  — коэффициент активности компонента  $i$  в растворе;  
 $\eta$  — коэффициент полезного действия (к. п. д.) цикла;  
 $\lambda$  — химическая переменная;  
 $\mu_i$  — химический потенциал компонента  $i$ ;  
 $\nu_i$  — стехиометрический коэффициент компонента  $i$  в уравнении химической реакции;  
 $\Pi_i$  — символ произведения множителей с текущим индексом;  
 $\Sigma_i$  — символ суммы множителей с текущим индексом;  
 $\Phi$  — сумма состояний, статистическая сумма;  
 $\Phi' = -\frac{Z^\circ - H^\circ}{T}$ ;  
 $\Phi'' = -\frac{Z^\circ - H_{298}^\circ}{T}$ .

## Глава I

# ЗАКОНЫ И ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

### § 1. СОДЕРЖАНИЕ И ГРАНИЦЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика — есть отдел теоретической физики, изучающий взаимные превращения теплоты и других видов энергии. Энергетические превращения всегда сопутствуют материальным изменениям, так как энергия есть мера движения, которое неотделимо от материи. Поэтому область приложения термодинамики охватывает огромное количество физических и химических явлений.

Термодинамика является наукой, которая разрабатывает подлежащие ей проблемы преимущественно методами математической дедукции, опираясь на три основных начала термодинамики. Эти основные начала являются законами природы, которые прочно обоснованы многочисленными наблюдениями и научными исследованиями.

Уравнения термодинамики применимы лишь к материальным системам с большой массой (сравнительно с массами молекул), находящимся при этом в «термодинамическом равновесии» (этот термин будет пояснен ниже). Поэтому ряд проблем физики и химии принципиально не может быть разрешен термодинамическим методом; таковы, например, проблемы химической кинетики, диффузии и тому подобных явлений, связанных с изменениями во времени. Других ограничений для так называемых «чисто термодинамических» уравнений не существует; мало того, с указанным ограничением эти уравнения совершенно точны.

Эти уравнения, обычно дифференциальные, всегда связывают несколько параметров — величин, характеризующих состояние системы, и позволяют вычислить некоторые из этих параметров на основании известных величин для остальных, которые находят в результате опытов. В частности, чисто термодинамическим путем нельзя вычислить объем определенной массы вещества или смеси веществ при заданных температуре, давлении и составе. Эта важнейшая задача разрешается с помощью уравнений состояния для отдельных веществ и смесей. Уравнения состояния характеризуются лишь ограниченной точностью; общая

форма этих уравнений выводится методами статистической физики на основании тех или иных предположений о свойствах молекул и законов их взаимодействия. Значения же параметров полученных уравнений обычно находятся эмпирическим путем. Особенно широко используются наименее точные, но наиболее простые уравнения состояния для идеальных газов, идеальных и предельно разбавленных растворов. Получаемые путем совместного использования чисто термодинамических формул и уравнений состояния «термодинамические» формулы являются приближенными, поскольку они основаны на приближенных уравнениях состояния.

Метод термодинамики, игнорирующий молекулярную структуру вещества и рассматривающий материальный мир как непрерывную среду (макроскопический метод), противоположен методу статистической физики, основанному на представлении о дискретности материи и на некоторых предположениях о механических и физических свойствах молекул (микроскопический метод). Оба метода, взаимно дополняющие друг друга при изучении конкретных проблем, в своих принципиальных основах также не являются в настоящее время оторванными один от другого. Начиная с работ Больцмана и особенно в результате развития квантовой теории установлена тесная связь между основами статистической физики и основами термодинамики, в частности второго закона. В результате этого термодинамика обогатилась новыми, практически очень ценными методами расчета, которые вместе с их теоретическим обоснованием являются содержанием статистической термодинамики.

Основные понятия термодинамики можно рассматривать лишь совместно с изложением первого и второго законов термодинамики. Обычно изложение этих двух законов (а также третьего) и непосредственно вытекающих из них следствий для физических процессов относят к общей термодинамике. Применение тех же законов к тепловым двигателям, холодильным машинам и т. п. рассматривается в технической термодинамике. Наконец, использование метода термодинамики для изучения химических процессов составляет содержание химической термодинамики.

Химическая термодинамика изучает превращения теплоты, связанные с химическими реакциями, и дает важные закономерности для установления направления протекания химических реакций и предельных выходов продуктов реакции в зависимости от условий ее протекания. Эти закономерности и являются основным предметом изучения химической термодинамики. Обычно сюда включаются также фазовые переходы чистых веществ (агрегатные превращения) и смешанных фаз переменного состава растворов (растворение, испарение). Во многих случаях химическая термодинамика дает возможность на

основании ограниченного числа исходных данных вычислить состояние равновесия химической реакции и других процессов при различных условиях их протекания, а также выход полезного продукта реакции. Таким образом, дается возможность выбора оптимальных условий проведения процесса, используемого в химической технологии или металлургии.

В химической термодинамике можно выделить две большие и хорошо разработанные области — правило фаз и учение о химическом равновесии. Первая область — правило фаз — не связана с конкретными уравнениями состояния; поэтому, с одной стороны, правило фаз весьма широко применимо к самым различным равновесным системам (но не ко всем), с другой стороны, оно дает лишь качественную характеристику явлений в системе, количественная характеристика которых должна быть найдена опытным путем.

Учение о химическом равновесии, в противоположность правилу фаз, дает подробное количественное описание системы, но опирается при этом на уравнение состояния; точное совпадение предсказываемых закономерностей с реально наблюдаемыми достигается лишь для тех систем, уравнение состояния которых достаточно изучено (главным образом для газов, близких к идеальным, и разведенных растворов).

Большая часть интересующих нас пирометаллургических реакций (а именно — взаимодействия кристаллических твердых тел и насыщенных жидких растворов с газами, близкими к идеальным) относится к этой области. Поэтому и наше краткое введение в химическую термодинамику будет ограничено выводом основных уравнений для равновесия химических реакций твердых фаз с идеальными газами и растворами и кратким описанием методов использования этих уравнений.

Основная задача в химическом равновесии может быть сформулирована следующим образом: исходя из наименьшего числа данных (взятых непосредственно из опыта или вычисляемых методами статистической физики из данных другого характера) найти численную характеристику равновесного состояния химической реакции (т. е. состав равновесной смеси) при заданных температуре, давлении и начальной концентрации реагирующих веществ. Этим дается возможность решения и обратной задачи, которую ставит практика, а именно — подбор условий, обеспечивающих необходимый выход полезного продукта.

Таким путем можно найти коэффициенты использования того или другого газообразного агента, а также указать наиболее выгодные условия (температура, давление и т. д.) для наиболее полного протекания реакции.

Химическая термодинамика дает возможность проделать подобные вычисления, пользуясь в качестве исходных данных тер-



мическими свойствами веществ, т. е. теплоемкостями и теплотами образования их, и лишь немногими данными по равновесию.

Опытное изучение равновесия, часто весьма затруднительное, не является необходимым после введения в термодинамику третьего закона или так называемого теплового закона Нернста. Применение теплового закона Нернста в наиболее строгом и безупречном виде требует тщательного изучения термических свойств веществ, особенно при низких температурах.

Практически наиболее ценные вычисления состава газовых смесей, коэффициентов использования и т. д. требуют применения уравнения состояния идеальных газов и идеальных растворов или близких к ним газовых и жидких смесей и дополнительного расчета поправок к этим уравнениям. Поэтому все вычисления этого рода ограничены главным образом областью газов при не слишком высоких давлениях (до 100—200 ат).

Соответственно различию в подходе к веществу отличаются и математические выводы молекулярной физики и термодинамики. Не касаясь методов первой (статистической физики), можно охарактеризовать метод термодинамики как метод дифференциальных уравнений и частных производных.

Для более глубокого изучения химической термодинамики следует обратиться к специальным руководствам и монографиям [1—5].

Вопросы приложения химической термодинамики к отдельным химическим процессам, используемым в пирометаллургии, подробно рассматриваются в книгах О. А. Есина и П. В. Гельда [6] и О. Кубашевского и Э. Эванса [7].

## § 2. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика рассматривает изучаемый объект как систему, окруженную внешней средой, от которой она отделена определенной поверхностью раздела; проведение этой поверхности зависит от условий поставленной задачи. Система находится в равновесии с окружающей средой, ее состояние характеризуется большим числом переменных величин, выражающих различные измеримые свойства системы. Всякое изменение этих величин изменяет состояние системы. Системы подобного типа называются термодинамическими; так же называется их состояние и переменные величины, характеризующие это состояние. Эти термодинамические переменные связаны между собой как термодинамическими уравнениями, так и уравнением состояния, и лишь небольшое число их является независимыми переменными или термодинамическими параметрами системы. Численные значения всех параметров системы определяют ее термодинамиче-

ское состояние. В дальнейшем для краткости мы будем говорить просто о системе, состоянии ее и параметрах состояния.

Энергетическое взаимодействие системы с внешней средой выражается в передаче теплоты от системы к среде или обратно, а также в том, что система производит работу (при расширении системы против внешнего давления или при возникновении в результате изменений в системе электрического тока и др.) или работа производится над системой (в случае сжатия системы, подведения электрической энергии извне и др.). Теплота и работа являются различными формами передачи энергии от внешней среды к системе и обратно.

Первый закон термодинамики является выражением закона сохранения и превращения энергии в применении к термодинамическим системам.

По первому закону термодинамики в циклическом процессе (т. е. в том случае, если после ряда изменений система вернулась в первоначальное состояние) работа  $A$ , произведенная системой (или над системой), пропорциональна теплоте  $Q$ , полученной (или отданной) системой:

$$\oint \delta A = I \oint \delta Q. \quad (1)$$

Здесь  $\delta A$  и  $\delta Q$  — бесконечно малые, так называемые элементарные работа и теплота, не являющиеся дифференциалами функций состояния\*;  $I$  — коэффициент пропорциональности, называемый механическим эквивалентом теплоты. Коэффициент  $I$  — это универсальная константа, он не зависит от природы и размеров изучаемой системы, а также от характера кругового процесса. Пользуясь этим коэффициентом, можно работу выражать в единицах теплоты (и наоборот). В дальнейшем мы условимся опускать этот коэффициент, считая, что теплота и работа приведены к одним единицам, а уравнение (1) будем писать так:

$$\oint \delta Q - \oint \delta A = 0. \quad (1a)$$

В результате циклического процесса запас энергии в системе в соответствии с уравнениями (1) или (1a) не изменяется. В нециклических же процессах разность  $\int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta A$  не равна нулю, и энергия системы изменяется.

Совокупность всех видов энергии, имеющих в системе, на-

\* Знак  $\oint$  обозначает интегрирование по замкнутому контуру, т. е. суммирование бесконечно малых величин по пути, начальная и конечная точки которого совпадают.

зывается внутренней энергией системы ( $U$ ). Изменение ее определяется уравнениями:

$$dU = \delta Q - \delta A, \quad (2)$$

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 \delta Q - \int_1^2 \delta A = Q - A. \quad (2a)$$

Из уравнения (1 а) следует, что

$$\oint dU = 0. \quad (3)$$

Это означает, что внутренняя энергия системы является однозначной, непрерывной и конечной функцией ее состояния (т. е. параметров системы, определяющих ее состояние). Дифференциал внутренней энергии есть полный дифференциал. Изменение внутренней энергии не зависит от пути, по которому идет изменение системы, а определяется только ее начальным и конечным состояниями. В изолированной системе, которая не вступает в энергетический обмен с окружающей средой, энергия постоянная, т. е.

$$\text{если } Q = 0 \text{ и } A = 0, \text{ то } U = \text{const.} \quad (3a)$$

Равенства (3) и (3 а), где  $dU$  определяется по уравнению (2), являются эквивалентными выражениями первого закона термодинамики, который в свою очередь следует из более общего закона сохранения энергии в применении к процессам с теплообменом. Термодинамика не дает более конкретных исходных определений теплоты и работы, утверждая только, что существует такой параметр состояния системы (температура), при равенстве которого для различных систем обмен теплоты между ними исключается.

На противопоставлении теплоты и работы основана вся система термодинамики; это противопоставление теряет свой смысл для микросистем, состоящих из немногих молекул. К таким системам первый закон термодинамики неприменим в форме (3) или (3а), хотя закон сохранения энергии остается основным законом и для микромира.

### § 3. ТЕРМОХИМИЯ I. ЗАКОН ГЕССА

Первый закон термодинамики в применении к химическим процессам рассматривается в термохимии — учении о тепловых эффектах химических реакций.

Тепловым эффектом химической реакции называется теплота, поглощенная или выделенная при переходе от чистых исходных веществ к чистым конечным веществам в количествах, указан-

ных в уравнении реакции, при условии отсутствия какой бы то ни было работы, кроме работы расширения (см. § 14). Это — так называемая калориметрическая или неравновесная теплота реакции.

Если процесс сопровождается только работой расширения (т. е. отсутствуют работы электрических, магнитных, поверхностных и других сил), то элементарная работа равна  $PdV$  и уравнение (2) приобретает вид:

$$\delta Q = dU + PdV. \quad (4)$$

При постоянстве объема ( $V = \text{const}$ )

$$dQ_V = dU \text{ или } Q_V = U_2 - U_1, \quad (4a)$$

т. е.  $Q_V$  — тепловой эффект при постоянном объеме<sup>1</sup> равен приросту внутренней энергии системы.

Интегрируя выражение (4) при  $P = \text{const}$ , получаем

$$Q_P = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1).$$

Величина  $U + PV$  является суммой функций состояния системы и поэтому сама также есть функция состояния, называемая энтальпией  $H^*$

$$H = U + PV. \quad (5)$$

Таким образом

$$Q_P = H_2 - H_1. \quad (5a)$$

Так как  $U$  и  $H$  являются функциями состояния системы, изменение которых не зависит от пути процесса, а лишь от начального и конечного состояния системы, то из уравнений (4а) и (5а) следует, что тепловой эффект любого протекающего при постоянном объеме или при постоянном давлении процесса, в том числе химической реакции, не зависит от того, протекает этот процесс в одну стадию или в несколько последовательных стадий. Необходимо при этом сравнивать теплоты реакций при одной и той же температуре и использовать только величины  $Q_V$  или  $Q_P$ .

Указанное положение известно как закон постоянства сумм тепла или закон Гесса (Петербург, 1836—1840). Оно дает воз-

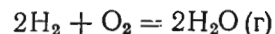
<sup>1</sup> В соответствии с принятой в термодинамике системой знаков будем считать положительным тепловым эффектом поглощенную теплоту, равную в частных случаях приращению функций состояния  $U$  или  $H$ . В книгах Раковского, Киреева и многих других используются величины  $\bar{Q}_V$  и  $\bar{Q}_P$ , имеющие обратный знак:

$$\bar{Q}_V = U_1 - U_2 = -Q_V; \quad \bar{Q}_P = H_1 - H_2 = -Q_P.$$

\* Функция  $H$  нередко называется теплосодержанием; этот термин неудачный и мы его не используем.

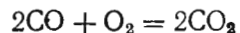
возможность вычислять теплоты той или иной реакции с помощью теплот других реакций. Это особенно ценно для тех реакций, теплоты которых не могут или с трудом могут быть измерены экспериментально.

Рассмотрим пример использования закона Гесса. При 1000° К для реакции I



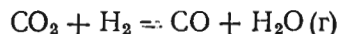
$$Q_{P,I} = \Delta H_I = -118510 \text{ кал.}$$

При той же температуре для реакции II



$$Q_{P,II} = \Delta H_{II} = -135296 \text{ кал.}$$

одна из важнейших в технике газовых реакций III



может быть представлена как разность реакций I и II:

$$2\text{III} = \text{I} - \text{II},$$

следовательно,

$$\Delta H_{III} = \frac{\Delta H_I - \Delta H_{II}}{2} = 8393 \text{ кал.}$$

Теплотой образования химического соединения называется теплота, поглощаемая или выделяемая при образовании одного моля соединения из простых веществ<sup>1</sup>, взятых в тех агрегатных состояниях, которые устойчивы при данной температуре.

Теплота всякой химической реакции может быть, на основании закона Гесса, вычислена как алгебраическая сумма теплот образования всех участников реакции, т. е. как сумма теплот образования продуктов реакции минус сумма теплот образования исходных веществ.

Так, при 1000° К теплоты образования для  $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  соответственно равны — 59255, — 94292 и — 26644 кал/моль. Вычисляя теплоту реакции (III) как алгебраическую сумму теплот образования всех участников реакции, приходим несколько иным путем к полученной выше величине:

$$\Delta H_{III} = -26644 - 59255 + 94292 = 8393 \text{ кал.}$$

Теплоты образования химических соединений, найденные опытным путем или (в большей части) вычисленные по закону Гесса путем сопоставления теплот более сложных реакций и отнесенные к стандартной температуре 25° С = 298,2° К и давлению 1 ат, называются стандартными теплотами образования хи-

<sup>1</sup> Как например, в реакции образования водяного пара (реакция I).

мических соединений. Они собраны в таблицы стандартных величин; используя их так, как показано для разобранных случаев, легко вычислить теплоту любой химической реакции при 25°. У металлургов часто возникает задача вычисления теплот реакции при других, более высоких температурах, которая разрешается с помощью уравнения Кирхгофа (см. ниже).

#### § 4. ТЕРМОХИМИЯ II. ТЕПЛОЕМКОСТИ

Теплоемкостью называется теплота, поглощаемая весовой единицей вещества при нагревании его на 1° при определенных условиях. Необходимо различать следующие теплоемкости.

1. Средняя удельная теплоемкость ( $\bar{c}$ ) — количество теплоты на 1°, которое надо сообщить при нагревании вещества от 0° до  $t$  (в среднем)

$$\bar{c} = \frac{Q}{t}.$$

Если при нагревании объем или давление остаются постоянными, то мы получим теплоемкость при постоянном объеме или теплоемкость при постоянном давлении:

$$\bar{c}_V = \frac{Q_V}{t}; \quad \bar{c}_P = \frac{Q_P}{t}.$$

2. Средняя удельная теплоемкость ( $\bar{\bar{c}}$ ) при нагревании от  $t_1$  до  $t_2$

$$\bar{\bar{c}}_V = \frac{Q_V}{t_2 - t_1}; \quad \bar{\bar{c}}_P = \frac{Q_P}{t_2 - t_1}.$$

3. Истинная теплоемкость ( $c$ ) — предел, к которому стремится средняя теплоемкость при уменьшении температурного интервала до нуля:

$$c_P = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \bar{c}_P = \left( \frac{dQ}{dt} \right)_P,$$

$$c_V = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \bar{c}_V = \left( \frac{dQ}{dt} \right)_V.$$

Обычные калориметрические опыты дают только среднюю теплоемкость, так как опытная разность температур  $t_2 - t_1$  конечна. Современная калориметрическая техника дает возможность измерять теплоемкости твердых тел в пределах одного градуса, десятых долей градуса, а в отдельных случаях даже сотых долей градуса. Эти величины практически могут считаться истинными теплоемкостями.

Истинные теплоемкости газов с несложными молекулами могут быть достаточно точно рассчитаны до очень высоких темпе-

<sup>2</sup> Химическая термодинамика



ратур (4000—6000°) статистическими методами из молекулярных параметров (моменты инерции молекулы, собственные частоты колебаний и т. д.). Для теплоемкостей твердых тел квантовая физика дает уравнения Планка — Эйнштейна, Дебая, Борна, которые удовлетворительно передают ход теплоемкости при низких температурах (ниже комнатной) при условии подбора эмпирических постоянных. При температурах выше комнатных эти уравнения недостаточны. Как для газов, так и для твердых тел широко используются при температурах выше комнатной (25—2000°) эмпирические уравнения в форме степенных рядов, коэффициенты которых подбираются так, чтобы уравнение соответствовало опытным данным (или для газов — величинам, рассчитанным статистическими методами). Уравнения типа (6) можно составить как для средних величин  $\bar{c}_P$  или  $\bar{c}_V$ , так и для истинных  $c_P$  или  $c_V$

$$\bar{c} = a + bt + et^2. \quad (6)$$

Имея такой ряд средней теплоемкости  $\bar{c}$ , легко получить выражение для  $c$  и  $\bar{c}$ :

$$Q = \bar{c}t = \int_0^t c dt \quad (\text{по определению величин } c \text{ и } \bar{c});$$

$$c = \frac{dQ}{dt} = \frac{d(\bar{c}t)}{dt} = a + 2bt + 3et^2 + \dots,$$

$$\bar{c} = \frac{Q}{t_2 - t_1} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} c dt}{t_2 - t_1} = \frac{a(t_2 - t_1) + b(t_2^2 - t_1^2) + e(t_2^3 - t_1^3)}{t_2 - t_1} =$$

$$= a + b(t_2 + t_1) + e(t_2 + t_1 t_2 + t_1^2).$$

Итак, теплоемкости  $\bar{c}$ ,  $c$  и  $c$  как функции температуры связаны между собой определенным образом. Если из опытных данных найдено

$$\bar{c} = a + bt + et^2 + \dots,$$

тогда

$$\bar{c} = a + b(t_2 + t_1) + e(t_1^2 + t_1 t_2 + t_2^2) + \dots,$$

$$c = a + 2bt + 3et^2. \quad (6a)$$

Если дана истинная теплоемкость  $c$  в виде уравнения

$$\bar{c} = a' + b't + e't^2 + \dots,$$

то средняя теплоемкость от 0 до  $t$  находится путем, обратным описанному выше:

$$\bar{c} = \frac{Q}{t} = \frac{\int_0^t c dt}{t} = a' + \frac{b'}{2}t + \frac{e'}{3}t^2 + \dots$$

Использование членов с  $t^3$  в большинстве случаев излишне.

Теплоемкости могут относиться к грамму вещества (удельная теплоемкость  $c$ ) и к граммолекуле (молярная или молекулярная теплоемкость  $C$ ). В зависимости от условий определения теплоемкости для одного и того же вещества могут быть различны. Обычно теплоемкость определяется при постоянном давлении ( $c_P$  или  $C_P$ ), для газов также при постоянном объеме ( $c_V$  или  $C_V$ ).

Метод наименьших квадратов. Если имеется ряд опытных данных для теплоемкостей какого-либо вещества в разных интервалах температур, то уравнение зависимости теплоемкости от температуры в виде степенного ряда, охватывающее с равной, возможно большей точностью наличные данные, получается следующим способом (метод наименьших квадратов), применимым к любым двум рядам величин, связанных неизвестной функциональной зависимостью. Рассмотрим простейший случай линейной связи на примере теплоемкости меди, опытные данные для которой приведены в табл. 1.

Таблица 1

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ МЕДИ

$0 - t^\circ$	$\bar{c}_P$	$\Delta \bar{c}_P$	$\Delta t$	$\Delta \bar{c}_P / \Delta t$
0—100	0,096			
0—200	0,098	0,002	100	0,00002
0—400	0,101	0,003	200	0,000015
0—600	0,105	0,004	200	0,00002
0—800	0,108	0,003	200	0,000015
0—1000	0,112	0,004	200	0,00002

Постоянство величин в последней графе этой таблицы показывает, что зависимость теплоемкости от температуры — линейная, т. е.

$$\bar{c} = a + bt.$$

Подставляя в это уравнение величины  $\bar{c}$  и  $t$ , взятые из опыта, и складывая полученные уравнения с неизвестными  $a$  и  $b$  почленно, приходим к равенству:

$$\Sigma \bar{c} = na + b \Sigma t, \quad (a)$$

где  $n$  — число опытных величин теплоемкостей.

Для нахождения  $a$  и  $b$  необходимы два уравнения; ко второму уравнению приходим, умножая каждое из уравнений  $\bar{c} = a + bt$  на соответствующее  $t$  и складывая полученные уравнения:

$$\Sigma(\bar{c}t) = a\Sigma t + b\Sigma t^2. \quad (б)$$

Вычислив по табл. 1

$$\Sigma \bar{c} = 0,620; \Sigma t = 3100; \Sigma t^2 = 2210000; \Sigma \bar{c}t = 331,0$$

и подставив эти величины в уравнения (а) и (б), находим

$$a = 0,09427; \quad b = 0,0417535,$$

$$\bar{c} = 0,09427 + 0,0417535t.$$

Отсюда истинная теплоемкость меди при  $T^\circ$

$$c = 0,09427 + 0,043507t = 0,09427 + 0,043507 \times \\ \times (T - 273) = 0,08469 + 0,043507T.$$

В последние десятилетия часто пользуются интерполяционными формулами иного вида:

$$C_P = a + bT + eT^{-2}$$

или

$$C_P = a + bT + eT^{1/2},$$

которые имеют также эмпирический характер и полезны в тех случаях, когда опытные кривые обладают значительной кривизной при более низких температурах, но более плоские — при высоких.

### § 5. ТЕРМОХИМИЯ III. УРАВНЕНИЕ КИРХГОФФА

Вопрос о зависимости теплового эффекта процесса от температуры разрешается с помощью первого закона следующим образом. Пусть система в начальный момент состоит из веществ  $A, B, D, \dots$ , взятых в мольных количествах  $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$ . После химических реакций образовались вещества  $A', B', D', \dots$  в мольных количествах  $\nu_1', \nu_2', \nu_3', \dots$ . Если теплоемкости исходных веществ (при постоянном объеме или постоянном давлении)  $C_1, C_2, \dots$  или в общем случае  $C$  а конечных веществ  $C_1', C_2', \dots$  или в общем случае  $C_k$ , то теплоемкость всей системы в начальный момент

$$\nu_1 C_1 + \nu_2 C_2 + \dots = \Sigma \nu_n C_n,$$

в конечный же момент

$$\nu_1' C_1' + \nu_2' C_2' + \dots = \Sigma \nu_k C_k.$$

Систему можно перевести из начального состояния в конеч-

ное двумя путями (при постоянном объеме или постоянном давлении):

1) реакция проводится при температуре  $t$ ; пусть поглощенная при этом теплота равна  $Q$ ; затем нагреваются конечные продукты на  $dt$ , на что потребуется теплота  $(\Sigma \nu_k C_k) dt$ . Весь расход теплоты равен  $Q + \Sigma \nu_k C_k dt$ ;

2) сначала нагреваются исходные вещества на  $dt$ , при этом затрачивается теплота  $\Sigma \nu_n C_n dt$ , затем проводим реакцию при температуре  $t + dt$ , при которой поглощается теплота  $Q + dQ$ , так как теплота реакции зависит от температуры. Весь расход теплоты на этом пути равен

$$Q + dQ + \Sigma \nu_n C_n dt.$$

Пусть процесс перехода системы из начального состояния в конечное (один и тот же для двух путей) протекает или при постоянном объеме или при постоянном давлении; в соответствии с уравнениями (4 а) и (5 а) суммы теплот, поглощенных на обоих путях в указанных двух случаях, равны друг другу:

$$Q + \Sigma \nu_k C_k dt = Q + dQ + \Sigma \nu_n C_n dt,$$

откуда

$$dQ = (\Sigma \nu_k C_k - \Sigma \nu_n C_n) dt.$$

Обозначая

$$\Sigma \nu_k C_k - \Sigma \nu_n C_n = \Delta C_P,$$

получаем

$$\frac{dQ}{dt} = \Delta C_P. \quad (7)$$

Как было сказано выше, уравнение (7) правильно только в двух частных случаях:

$$\left( \frac{\partial Q_P}{\partial t} \right)_P = \Delta C_P, \quad (7a)$$

$$\left( \frac{\partial Q_V}{\partial t} \right)_V = \Delta C_V. \quad (7б)$$

Уравнение Кирхгоффа позволяет вычислить тепловой эффект процесса при любой температуре, исходя из теплоемкостей и из известного теплового эффекта при какой угодно одной температуре; возможность эта часто ограничена (особенно при высоких температурах) недостаточностью данных по теплоемкостям.

Интегрируя выражение (7а) в пределах от  $T_1$  до  $T_2$ , получаем

$$Q_P(T_2) = \Delta H(T_2) = Q_P(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT. \quad (8)$$

Часто полагают  $T_1 = 0$ ; тогда

$$\Delta H(T) = Q_P(T) = Q_{P,0} + \int_0^T \Delta C_P dT. \quad (9)$$

Так как используемые уравнения теплоемкостей являются большей частью эмпирическими и охватывают опытные данные только в известном интервале и обычно при температурах выше комнатной, то константа интегрирования  $Q_{P,0}$  в выражении (9) не имеет значения теплового эффекта при  $0^\circ \text{K}$ .

Пример.

Для реакции:



из таблиц стандартных теплот образования (при  $298^\circ \text{K}$ ) находим:

$$Q_P^{\text{CO}_2} = -94052 \text{ кал}$$

$$Q_P^{\text{CO}} = -26416 \text{ кал}.$$

Отсюда для реакции (IV)  $Q_P = 41220 \text{ кал}$ .

Найдем величину  $Q_P$  для  $1000^\circ \text{K}$ . Теплоемкости участников реакции (IV) выражаются следующими уравнениями:

$$\text{C (графит)} \dots C_P = 1,1 + 4,8 \cdot 10^{-3} T - 1,2 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$\text{CO}_2 \dots C_P = 7,0 + 7,1 \cdot 10^{-3} T - 1,86 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$\text{CO} \dots C_P = 6,5 + 1,0 \cdot 10^{-3} T$$

$$\Delta C_P = 2C_P(\text{CO}) - C_P(\text{CO}_2) - C_P(\text{C}) =$$

$$= 4,9 - 9,9 \cdot 10^{-3} T + 3,06 \cdot 10^{-6} T^2.$$

После интегрирования в пределах от 0 до  $T^\circ$  согласно уравнению (9) получаем

$$Q_T = Q_0 + 4,9T - 4,95 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,02 \cdot 10^{-6} T^3.$$

Подставляя значение  $Q_{298} = 41220 \text{ кал}$ , вычисляем

$$Q_0 = 40174 \text{ кал}; \text{ отсюда } Q_{1000} = 41144 \text{ кал} (\sim 41140 \text{ кал}).$$

## § 6. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Две эквивалентные формулировки дают обобщающий вывод, основанный на многочисленных фактах, в частности на неудачах попыток построения машины, использующей теплоту окружающей среды, — так называемого перпетуум-мобиле второго рода.

1. Невозможно построить машину, единственным результатом действия которой было бы выполнение работы за счет теплоты, отнимаемой у тела с наименьшей температурой (Томсон).

2. Единственным результатом кругового процесса не может

быть перенос теплоты от тела с низшей температурой к телу с высшей температурой (Клаузиус).

Для получения из этих качественных формулировок некоторого количественного результата, приложимого к любым процессам, необходимо сначала рассмотреть процессы в простейшей обратимой идеальной машине — цикле Карно, работающей с идеальным газом.

Под идеальным газом подразумевается газ, который подчиняется уравнению Клапейрона — Менделеева  $PV = nRT$  и внутренняя энергия которого не зависит от объема.

Обратимость процессов, входящих в цикл Карно, является необходимым условием при дальнейших рассуждениях. Обратимым процессом называется такой процесс, при протекании которого в прямом и обратном направлениях (от состояния системы  $A$  к состоянию  $B$  и обратно от  $B$  к  $A$ ) пути изменения системы в прямом и обратном процессах совпадают, т. е. система проходит в прямом и обратном порядке одну и ту же последовательность состояний. Анализ этого определения показывает, что условием обратимости процесса является его равновесность: система должна в любой момент быть бесконечно близка к равновесию.

Равновесным называется состояние системы, в котором она остается бесконечно длительное время и может быть выведена из него лишь внешним воздействием (изменением параметров системы), однако прежнее равновесное состояние восстанавливается при возвращении параметров системы к исходным значениям.

Вернемся к циклу Карно. Этот цикл построен из двух изотерм и двух адиабат (рис. 1). На участке  $AB$  газ, расширяясь при постоянной температуре  $T_1$ , производит работу  $A_1$  и поглощает теплоту  $Q_1 = A_1$ . На участке  $BC$  газ расширяется адиабатически, без поглощения или выделения теплоты с охлаждением от  $T_1$  до  $T_2$ .

На участке  $CD$  газ сжимается изотермически при  $T_2$ , при этом затрачивается извне работа  $A_2$  и выделяется теплота  $Q_2 = -A_2$ . На участке  $DA$  газ сжимается адиабатически, нагреваясь от  $T_2$  до  $T_1$ . Используя формулы для изотермического и адиабатического расширения идеального газа, мы получаем соотно-

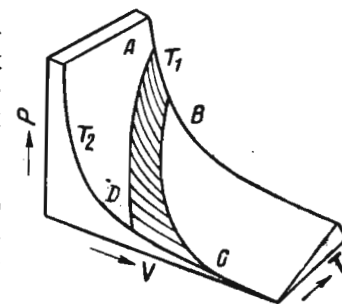


Рис. 1. Цикл Карно в координатах  $P-V-T$



шение между поглощенной теплотой и работой цикла  $A = A_1 - A_2 = Q_1 - Q_2$ .

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Величина  $\eta$  называется коэффициентом полезного действия цикла (к. п. д.).

**Теорема Карно.** Возьмем две машины, работающие по циклу Карно, и заставим эти машины работать между двумя источниками теплоты (нагревателем и холодильником) с температурами  $T_1$  и  $T_2$ , выбрав размеры машин так, чтобы работы, производимые ими за цикл, были одинаковы. Пусть первая машина работает с реальным веществом в прямом направлении, т. е. машина проходит цикл по часовой стрелке, производя работу, отнимая у нагревателя теплоту  $Q_1$  и отдавая холодильнику теплоту  $Q_2$ . Вторая машина, работающая с идеальным газом и обратимо, проходит цикл в обратном направлении, причем затрачивается извне работа  $A'$ , от холодильника отбирается теплота  $Q'_1$  и нагревателю отдается теплота  $Q'_2$ . Очевидно, что для второй машины (при ее работе в прямом направлении):

$$\eta' = \frac{A}{Q'_1} = \frac{Q'_1 - Q'_2}{Q'_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Допустим, что для первой машины

$$\eta = \frac{A}{Q_1} > \eta';$$

тогда

$$Q_1 < Q'_1 \text{ и } Q'_1 - Q_1 = Q'_2 - Q_2 > 0.$$

Таким образом, единственным результатом одновременно го прохождения двумя машинами одного цикла в противоположных направлениях будет передача теплоты  $Q'_2 - Q_2$  от холодильника к нагревателю. Так как этот процесс невозможен по второму закону (вторая формулировка, см. стр. 22), то наше допущение неправильно.

Очевидно, что к. п. д. первой машины должен удовлетворять неравенству:

$$\eta \leq \eta' = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (10)$$

Если процесс с реальным веществом обратим, то, заставив обе машины работать в направлениях, противоположных выбранным в изложенном рассуждении, и повторив это рассуждение, мы приходим к выводу:

$$\eta \geq \eta'. \quad (10a)$$

Очевидно, что выражения (10) и (10a) совместимы только в том случае, если

$$\eta = \eta'. \quad (10б)$$

Таким образом, к. п. д. обратимого цикла Карно не зависит от рода рабочего вещества. Для необратимых циклов в общем случае остается в силе соотношение (10).

Для распространения полученных результатов на другие циклы следует разбить произвольно составленный цикл на бес-

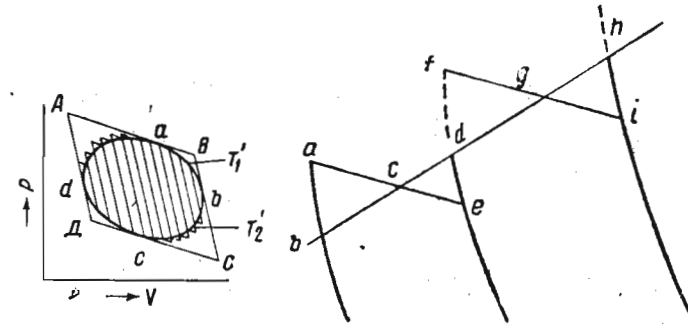


Рис. 2. К доказательству теоремы Карно

конечно большое число бесконечно малых циклов Карно, составленных из двух адиабат, лежащих бесконечно близко одна к другой, и двух бесконечно малых отрезков изотерм (рис. 2). Работа совокупности малых циклов Карно равна, с точностью до бесконечно малой величины первого порядка, работе (т. е. площади) избранного цикла. Теплоты, поглощаемые или выделяемые на участках  $bd, dh, \dots$  цикла, равны теплотам на изотермах  $ae, fi$  с точностью до бесконечно малых второго порядка — площадей  $bac - cde, dfg - ghi, \dots$  Сумма теплот циклов Карно равна, с точностью до бесконечно малой первого порядка, теплоте избранного цикла. Таким образом, сумма циклов Карно эквивалентна в энергетическом отношении избранному циклу.

Для каждого бесконечно малого цикла Карно в соответствии с выражением (10) можно написать

$$\frac{\delta A}{\delta Q_1} = \frac{\delta Q_1 - \delta Q_2}{\delta Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Путем алгебраических преобразований получаем

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} - \frac{\delta Q_2}{T_2} \leq 0.$$

Суммируем эти неравенства для всех малых циклов Карно, составляющих большой цикл

$$\int \frac{\delta Q_1}{T_1} - \int \frac{\delta Q_2}{T_2} \leq 0.$$

Учитывая, что  $\delta Q_2$  имеют отрицательные значения (теплоты выделяются системой), можно объединить оба интеграла в один интеграл по замкнутому контуру

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (11)$$

Для обратимых циклов интеграл бесконечно малых  $\frac{\delta Q}{T}$  (так называемых приведенных теплот) по циклу равен нулю. Следовательно,  $\frac{\delta Q}{T}$  есть полный дифференциал некоторой функции состояния системы  $S$  (энтропия\*)

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} \quad (12)$$

или в интегральной форме

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}. \quad (12a)$$

Используя неравенство (11), легко показать, что

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{необр}}}{T}. \quad (13)$$

Более общее соотношение для любых процессов

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}. \quad (13a)$$

В изолированной системе, для которой исключен теплообмен с окружающей средой ( $Q = 0$ )

$$S_2 - S_1 \geq 0. \quad (14)$$

Энтропия изолированной системы при необратимых процессах возрастает. Если в такой системе протекают обратимые процессы, то энтропия остается постоянной. Убыль энтропии в изо-

\* Смысл и значение величины энтропии станут более ясными читателю после ознакомления с методами расчета численных значений энтропии (см. стр. 30) и со свойствами и применением термодинамических функций  $F$  и  $Z$  (§ 8, 13 и др.).

лированной системе исключается. Система, в которой могут протекать только обратимые процессы, находится в равновесии (см. стр. 23), следовательно, энтропия такой системы не может возрастать, потому что она приняла максимальное значение, возможное для данной изолированной системы. Таким образом, максимум энтропии системы при постоянных внутренней энергии системы  $U$  и ее объеме  $V$  является условием равновесия системы.

### § 7. ТРЕТИЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Уравнение (12a) дает возможность вычислить лишь изменения энтропии системы, сопутствующие процессам, в которых система участвует. Важное положение, не вытекающее из двух законов термодинамики и называемое тепловым законом Нернста, гласит, что при абсолютном нуле все процессы протекают без изменения энтропии, т. е. адиабатически и обратимо:

$$S_2 - S_1 = 0 \text{ при } T = 0. \quad (15)$$

По идущему более далеко постулату Планка, часто называемому третьим законом термодинамики, энтропия однородного чистого кристаллического вещества равна нулю при абсолютном нуле. Постулат Планка дает абсолютное начало отсчета энтропии, так как уравнение (12a) с учетом этого постулата может быть написано следующим образом (для кристаллического тела):

$$S = \int_0^T \frac{\delta Q}{T}. \quad (16)$$

Важное значение третьего закона для количественного применения термодинамики к научным и техническим проблемам будет выяснено в следующей главе.

### § 8. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

В § 3 было установлено, что теплота процесса, в общем случае зависящая от пути процесса, становится равной разности функций состояния в особых случаях (постоянство объема или давления).

Ставя своей целью нахождение аналогичных соотношений для работы процесса, преобразуем уравнения для внутренней энергии (2) и для приведенной теплоты (13):

$$\begin{aligned} \delta Q &\leq T dS, \\ dU &\leq T dS - \delta A. \end{aligned} \quad (17)$$

Интегрируем полученное выражение при постоянной температуре:

$$A \leq T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) = (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2). \quad (18)$$

Правая часть этого выражения представляет собой разность составленную из функций для начального и конечного состояний системы. Эта разность не зависит от пути процесса. Обозначим  $U - TS$  символом  $F$  и назовем эту новую функцию состояния изохорно-изотермическим потенциалом (кратко — изохорным потенциалом) или свободной энергией:

$$F \equiv U - TS. \quad (19)$$

Из выражения (18) видно, что для обратимого изотермического процесса убыль этой функции равна работе процесса, которая в этом случае максимальна ( $A_m$ ), т. е. при  $T = \text{Const}$

$$A_m = F_1 - F_2, \quad (20)$$

$$\delta A = dA_m = -dF. \quad (20a)$$

Элементарная работа  $dA_m$  в данном случае является полным дифференциалом.

Полный дифференциал изохорного потенциала получаем из уравнения (19) с подстановкой равенства (17) и  $dA_m = \delta A = PdV$ :

$$dF = dU - TdS - SdT = -PdV - SdT. \quad (21)$$

Из этого уравнения получаем для частных производных:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S. \quad (21a)$$

Таким образом, энтропия является отрицательным температурным коэффициентом изохорного потенциала. Знание абсолютной величины энтропии системы необходимо для учета изменения  $F$  системы при изменении температуры.

Для необратимых процессов уравнение (21) должно быть заменено неравенством

$$dF < -PdV - SdT.$$

При постоянных  $V$  и  $T$

$$(\partial F)_{V,T} < 0. \quad (22)$$

Таким образом, при самопроизвольных (необратимых) процессах, протекающих при постоянных  $V$  и  $T$ , свободная энергия уменьшается, что служит важным и удобным указанием направления процесса.

При постоянных давлении и температуре удобным указанием направления процесса является изменение другой функ-

ции — изобарного потенциала  $Z$ , который определяется тождеством

$$Z \equiv U - TS + PV \equiv H - TS \equiv F + PV. \quad (23)$$

Полный дифференциал функции  $Z$  получается аналогично предыдущему

$$dZ \leq VdP - SdT.$$

Для обратимого процесса

$$dZ = VdP - SdT, \quad (24)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T = V; \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P = -S. \quad (24a)$$

Для самопроизвольного необратимого процесса при постоянных  $P$  и  $T$  получаем

$$(\partial Z)_{P,T} < 0, \quad (25)$$

т. е. уменьшение изобарного потенциала. Дифференцируя уравнение (23) при постоянных  $P$  и  $T$ , получаем

$$dZ = dU - TdS + PdV \quad (26)$$

или после подстановки из уравнения (17)

$$dZ = -dA_m + PdV; \quad -dZ = dA_m - PdV = dA'_m. \quad (26a)$$

Убыль  $Z$  при постоянных  $P$  и  $T$  равна не полной максимальной работе, как это было для  $F$ , а максимальной работе за вычетом работы расширения. Это — сумма всех видов работы, за исключением работы против внешнего давления (электрическая, магнитная, гравитационная и иные виды работы); условно назовем эту величину полезной работой ( $A'_m$ ).

Важным свойством функции  $Z$  является ее равенство для различных фаз чистого вещества, находящихся в равновесии (при расчете на одно и то же весовое количество). Поскольку при фазовых превращениях обычно не проявляются никакие виды работы, кроме работы расширения, и само превращение протекает обратимо при постоянных  $P$  и  $T$ , интегрирование уравнения (24) приводит в этом случае к

$$Z_2 - Z_1 = \Delta Z = 0. \quad (26b)$$

То же получается из равенства (26), ибо по формуле (17) правая часть уравнения (26) равна нулю.

Функции  $F$  и  $Z$  взаимно дополняют одна другую и используются для определения направления самопроизвольных процессов. Эти функции тесно связаны с работой процесса; их изменения измеряются при определенных условиях этой работой, так же как изменения внутренней энергии и энтальпии



тесно связаны с тепловыми эффектами и измеряются ими при постоянных  $V$  или  $P$ .

Функции состояния  $U$ ,  $H$ ,  $F$  и  $Z$  называются характеристическими, если они выражены через определенные, свойственные каждой из них, переменные, которые называются естественными переменными данной функции. Таковы функции  $U(V, S)$ ;  $H(P, S)$ ;  $F(V, T)$ ;  $Z(P, T)$ . Полные дифференциалы первой характеристической функции  $U$  получают из выражения (17) для обратимого процесса при наличии только работы расширения:

$$dU = -PdV + TdS. \quad (27)$$

Полный дифференциал функции  $H$  получается из уравнения (5) с использованием уравнения (27):

$$dH = VdP + TdS. \quad (28)$$

Полные дифференциалы  $F$  и  $Z$  уже найдены выше (см. уравнения 21 и 24).

Полные дифференциалы четырех функций содержат простейшие коэффициенты. При наличии других видов работы, связанных с наличием внешних полей (электрическое, гравитационное и др.), выражения полных дифференциалов должны быть расширены.

Характеристические функции обладают следующим ценным свойством: любое термодинамическое свойство системы может быть выражено в явной форме через любую характеристическую функцию и ее производные по естественным переменным.

Знание характеристической функции для конкретной системы дает, таким образом, возможность полного термодинамического описания системы. Дифференцирование этих функций приводит к уравнению состояния. Например, дифференцируя характеристическую функцию  $F = f(V, T)$  по объему, мы получаем  $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P = f'(V, T)$ .

Однако характеристические функции мы знаем лишь для предельных, идеальных систем (идеальные газы, идеальные растворы). В общем же случае мы вынуждены использовать дифференциальные уравнения термодинамики для вычисления одних свойств системы из других, даваемых опытом.

## § 9. ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ

Уравнение (12а):

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q (\text{обр})}{T}$$

является исходным для вычисления изменений энтропии при различных процессах, а уравнение (16)

$$S = \int_0^T \frac{\delta Q}{T}$$

позволяет вычислить абсолютную величину этой функции состояния.

Для выяснения зависимости энтропии от объема (или давления) используем уравнение (21). Дифференцируем частные производные (21а) изохорного потенциала по второй переменной:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V; \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right) = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T; \quad (29)$$

приравнивая вторые производные, получаем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (29a)$$

Аналогичным путем с помощью характеристической функции получаем

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (29b)$$

Зависимость энтропии от объема (или давления) легко находится по уравнениям (29а) или (29б), если известна зависимость  $P$  или  $V$  от  $T$  (уравнение состояния). Для идеального газа

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V}. \quad (30)$$

Поэтому после соответствующей замены и интегрирования из уравнений (29а) и (29б) получаем

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} = -R \ln \frac{P_2}{P_1}. \quad (31)$$

Для реальных газов, твердых и жидких тел  $S$  в зависимости от давления вычисляется по уравнению (29б) с помощью коэффициентов термического расширения.

## Изменение энтропии при различных процессах

1. Превращения агрегатных состояний (изотермические процессы):

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q = \frac{Q}{T}. \quad (32)$$

Теплота плавления свинца  $L_{пл} = 5,86 \text{ кал/г}$ , а температура

плавления свинца  $327^{\circ}\text{C}$  ( $600^{\circ}\text{K}$ ). Следовательно, изменение энтропии при плавлении одного грамма свинца

$$\Delta S_{\text{пл}} = \frac{L_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} = \frac{5,86}{600} = 0,00977 \text{ кал/г} \cdot \text{град}.$$

Для одного моля свинца (атомный вес 207,2)

$$\Delta S_{\text{пл}} = 0,00977 \cdot 207,2 = 2,024 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Энтропия измеряется в тех же единицах, что и теплоемкость, т. е. в калориях на градус и моль (или на грамм). Эта единица измерения часто называется энтропийной единицей (э. е.).

2. Нагревание при постоянном давлении (изобарный процесс). По уравнению (16)

$$S_2 - S_1 = \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT. \quad (33)$$

Истинная молярная теплоемкость алюминия может быть выражена уравнением

$$C_P = 5,006 + 0,002564 T.$$

Изменение энтропии при нагревании одного грамм-атома алюминия от 25 до  $600^{\circ}$  равно

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{298}^{873} \frac{C_P}{T} dT = 5,006 \cdot 2,303 \lg \frac{873}{298} + \\ &+ 0,002564 (873 - 298) = 5,382 + 1,474 = 6,856 \text{ э. е.} \end{aligned}$$

3. Смешение двух идеальных газов (изотермически — изобарный процесс). При смешении двух газов в количестве  $n_1$  и  $n_2$  молей при постоянных  $T$  и общем давлении  $P$  каждый газ изменяет свой объем от первоначального до объема смеси, равного сумме исходных объемов газа. Изменение энтропии при смешении является суммой изменений энтропии каждого газа при его расширении:

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2}. \quad (34)$$

При смешении двух молей азота и одного моля водорода (значения температуры и суммарного давления безразличны для

расчета) объемы азота, водорода и смеси находятся в отношениях 2 : 1 : 3, следовательно:

$$\begin{aligned} \Delta S &= 2R \ln 3/2 + R \ln 3/1 = 4,576 (2 \lg 3/2 + \lg 3) = \\ &= 3,79 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}^*. \end{aligned}$$

В результате самопроизвольного необратимого процесса смешения газов в системе, которую можно считать изолированной, исчерпана возможность к изменению. «Активность» системы уменьшилась и этому соответствует возрастание энтропии.

Вычисление энтропии твердого вещества проводится графическим методом — определением площади под кривой  $\frac{C_P}{T} = f(T)$

(для цинка такая кривая изображена в левой части помещенного ниже рис. 3). Переход в жидкое состояние при нормальной температуре плавления связан с приростом энтропии  $\Delta S_{\text{пл}} = \frac{L_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}}$ ,

нагреванию жидкости отвечает прирост энтропии, определяемый графически, как и в случае вычислений изменения энтропии твердого тела при его нагревании.

Для вычисления энтропии газа следует учесть изменение энтропии при изотермическом испарении жидкости с образованием пара, насыщенного при температуре испарения (например, в нормальной точке кипения), а также изменение энтропии при изобарном нагревании пара — газа до более высокой температуры (например, до стандартной  $298,16^{\circ}\text{K}$ ). Прибавляя эти две величины к энтропии жидкости при нормальной температуре кипения, мы получаем энтропию газа при  $298,16^{\circ}\text{K}$  и 1 ат. Таким образом, энтропия газа в стандартном состоянии выразится суммой членов

$$\begin{aligned} S_T &= \int_0^{T_{\text{пл}}} \frac{C_P(T)}{T} dT + \frac{L_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{исп}}} \frac{C_P(\text{ж})}{T} dT + \frac{L_{\text{исп}}}{T_{\text{исп}}} + \\ &+ \int_0^T \frac{C_P(\text{г})}{T} dT. \end{aligned} \quad (35)$$

В общем случае эта сумма включает также члены, учитывающие изменения энтропии при полиморфных превращениях твердого тела  $\left( \frac{L_{\text{превр}}}{T_{\text{превр}}} \right)$ .

\* Напомним численные значения универсальной газовой константы:

$R = 1,9872 \text{ кал/моль} \cdot \text{град} = 0,082054 \text{ л} \cdot \text{атм/моль} \cdot \text{град} = 8,3144 \cdot 10^7 \text{ эрг/моль} \cdot \text{град}$ . При этом 1 кал при термодинамических расчетах равна по определению 4,1840 дж.

Сумма членов правой части уравнения (35) дает энтропию реального газа при данной температуре и давлении 1 ат (если испарение проводилось в нормальной точке кипения). Так как в таблицах стандартных величин дается значение энтропии идеальных газов при 760 мм рт. ст. и 25°, то необходимо ввести поправку — переход от неидеального газа к идеальному. Эта поправка невелика при обычных давлениях и находится с помощью

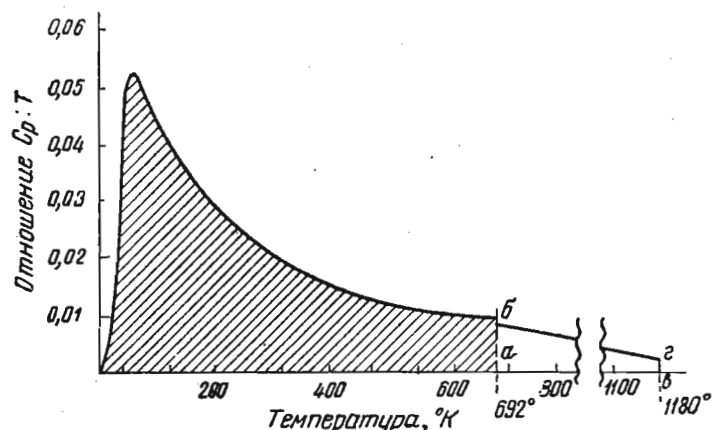


Рис. 3. Графическое вычисление энтропии цинка

уравнения (35) и уравнения состояния реального газа. Необходимо экспериментальное определение теплоемкостей до возможно более низких температур, например до 10°K или, в крайнем случае, до 80°K. В первом случае возможна экстраполяция до 0°K по кубическому закону Дебая, во втором случае экстраполяция проводится по уравнению теплоемкости Дебая или с помощью эмпирических приемов.

Для примера проследим за ходом вычисления энтропии цинка в различных агрегатных состояниях при различных температурах. В табл. 2 даны молярные теплоемкости твердого цинка  $C_p$  кал/г-атом · град и частные  $\frac{C_p}{T}$  при температурах в пределах 10—692° (по абсолютной шкале). Последние величины изображены на рис. 3 как функции  $T$ .

Заштрихованная площадь под кривой слева от ординаты аб равна энтропии твердого цинка:  $S_{692,6} = 15,45$  кал/г-атом · град. Плавление 1 г-атома цинка связано с поглощением 1738,4 кал тепла; следовательно,  $\Delta S_{пл} = \frac{1738,4}{692,6} = 2,51$ . Теплоемкость жидкого цинка равна 7,2 кал/г-атом · град, откуда  $\Delta S (ж) = 7,2 \cdot 2,303 \cdot$

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЦИНКА

Таблица 2

$T$	$C_p$	$\frac{C_p}{T}$	$T$	$C_p$	$\frac{C_p}{T}$	$T$	$C_p$	$\frac{C_p}{T}$
10	0,04	0,004	120	4,94	0,041	340	6,15	0,018
20	0,33	0,016	140	5,19	0,037	380	6,25	0,016
30	1,00	0,033	160	5,40	0,034	420	6,35	0,015
40	1,80	0,045	180	5,60	0,031	460	6,43	0,014
50	2,57	0,051	200	5,77	0,029	500	6,54	0,013
60	3,20	0,053	220	5,87	0,027	540	6,62	0,012
70	3,71	0,053	240	5,94	0,025	580	6,71	0,012
80	4,11	0,051	260	5,99	0,023	600	6,76	0,011
90	4,41	0,049	273	6,02	0,022	692	6,94	0,010
100	4,63	0,046	298	6,06	0,020			

$\lg \frac{T}{692,6}$  и при 1180° K  $\Delta S (ж) = 3,84$  (площадь *аввг* рис. 3). При 1180° K давление насыщенного пара цинка равно 1 ат, а теплота испарения  $L_{исп} = 27935$  кал. Отсюда энтропия испарения при 1180° K:  $\Delta S_{исп} = \frac{27935}{1180} = 23,67$ . Дальнейшее нагревание газообразного цинка ( $C_p = 5$ ) от 1180° до  $T$  связано с увеличением энтропии:  $\Delta S (г) = 5 \cdot 2,303 \cdot \lg \frac{T}{1180}$ ; для 1200°  $\Delta S (г) = 0,08$  э. е. Найдем сумму полученных приростов энтропии цинка от 0°K:

- 1) нагревание твердого цинка в пределах температур 0—692,6°K:  $S_1 = 15,45$  кал/г-атом · град;
- 2) плавление при 692,6° K:  $\Delta S_{пл} = 2,51$  кал/г-атом · град;
- 3) нагревание жидкого цинка в пределах температур 692,6—1180° K:  $\Delta S (ж) = 3,84$  кал/г-атом · град;
- 4) испарение цинка при 1180° K и 0,116 ат:  $\Delta S_{исп} = 23,67$  кал/г-атом · град;
- 5) нагревание паров цинка 1180—1200° K:  $\Delta S (г) = 0,08$  кал/г-атом · град.

Сумма приростов энтропии Zn (г) при 1180° K и 1 ат:  $S_{1180} = 45,55$  кал/г-атом · град.

Статистический расчет энтропии цинка как одноатомного газа дает при 1180° K (см. § 24)

$$S_{1180} = -2,314 + 1,5 \cdot 4,576 \lg 65,38 + \frac{5}{2} 4,576 \lg T = 45,29 \text{ э. е.}$$

## § 10. КАЛОРИМЕТРИЯ

Важнейшие величины химической термодинамики: теплоты реакции, теплоты фазовых превращений и теплоемкости во многих случаях удается определить опытным путем, а именно изме-

рением теплоты, поглощаемой или выделяемой при соответствующих процессах. Из полученных опытных данных вычисляют и значения энтропии. Разработка соответствующих экспериментальных методов и проведение измерений составляет содержание калориметрии.

Теплоты таких процессов, как химические реакции, фазовые превращения (испарение, растворение и т. д.), могут быть также вычислены с помощью термодинамических уравнений из величин, характеризующих равновесие (константы равновесия, давление насыщенного пара, растворимость), а именно из температурного коэффициента этих величин. Этот некалориметрический метод, как правило, менее точен, но необходим во многих случаях, когда прямое калориметрическое определение затруднено или невозможно по следующим причинам: длительность процесса, наличие побочных реакций, высокие температуры, при которых протекает реакция, малая величина теплового эффекта. Следует указать, что теплоемкости простейших газов могут быть вычислены статистическими методами из спектральных данных более точно, чем измерены калориметрически.

Наконец, огромное значение для вычисления теплот различных процессов имеет широко используемый закон Гесса, который позволяет вычислить искомую величину по теплотам других процессов, измеряемым наиболее удобным способом с максимальной точностью.

Основной частью калориметрической установки является калориметр. Типы и формы калориметров разнообразны. В простейшем случае калориметр представляет собой сосуд, наполненный калориметрической жидкостью (или массивное металлическое тело) с известной теплоемкостью и окруженный малопроявляющей теплоту калориметрической оболочкой. Изучаемый процесс проводится так, чтобы теплота процесса по возможности быстро и полностью отдавалась калориметру (или поглощалась от него); основной измеряемой величиной является изменение температуры калориметра  $\Delta T$ . Зная теплоемкость калориметрической системы, т. е. всех частей калориметра, между которыми распределяется поглощаемая теплота (так называемое тепловое значение калориметра  $W$ ), получают измеряемую теплоту  $Q$

$$Q = W \Delta T.$$

Это уравнение справедливо только в отсутствие теплообмена калориметра с окружающей средой. При наличии теплообмена необходимо вводить ряд поправок, самой важной из которых является поправка на теплообмен.

Изменение температуры измеряется термометром. До сих пор в калориметрии широко используются ртутные термометры (специальные, так называемые калориметрические термометры

и термометры Бекмана), позволяющие отсчитывать температуру с точностью до  $\pm 0,0005^\circ$ . В настоящее время в калориметрии широко используются также электрические методы измерения температуры (термометры сопротивления и термоэлементы), позволяющие достичь чувствительности  $10^{-4} - 10^{-5}^\circ\text{C}$ , а в специальных установках — даже  $10^{-7}^\circ\text{C}$ .

Тепловое значение калориметра может быть найдено как сумма теплоемкостей частей калориметрической системы. Это часто не обеспечивает требуемой точности, поэтому калориметр градуируют электрическим током: подают в него через проводник некоторое количество электричества (точно определяемое через силу тока и время) при точно известной разности потенциалов и измеряют соответствующее повышение температуры.

Многочисленные, весьма различные по своему устройству типы калориметров можно разделить на два основных типа — с постоянной температурой (например, ледяной калориметр) и с переменной температурой. При работе с последними проводят эксперимент одним из двух способов: диатермическим (по старой терминологии — изотермическим) или адиабатическим. Для диатермического способа характерен обмен теплотой с калориметрической оболочкой, который необходимо тщательно учитывать. Теплообмен растет с разностью температур калориметра и оболочки (при малых разностях он, по формуле Ньютона, прямо пропорционален этой разности). Поправка на теплообмен особенно велика и вносит большие ошибки при больших разностях температур калориметра и оболочки. При адиабатическом способе работы теплообмен устраняется и поправка не нужна.

Переходя к краткой характеристике методик, остановимся на определении теплот горения органических соединений. Важной частью калориметра в этом случае является калориметрическая бомба, предложенная Бертло для определения теплот горения в кислороде под давлением 20—30 ат. Один из новых вариантов бомбы, разработанный в термической лаборатории химического факультета МГУ, изображен на рис. 4.

В калориметрической бомбе сжигаются органические вещества, металлы, металлические сульфиды, нитриды, хлориды, а также протекают реакции образования нитридов, сульфидов, силицидов и др. Во многих случаях основной трудностью является достижение полноты реакции и определение химического состава продуктов реакции.

Большое значение имеет определение теплот растворения как для изучения свойств растворов, так и для определения теплот образования химических соединений<sup>1</sup>. Так, для определения

<sup>1</sup> Термин «теплота растворения» в калориметрии обычно, хотя и неправильно, распространяют на химические реакции между твердым телом и жидкостью, ведущие к образованию растворов новых веществ, получающихся при реакции.

теплоты образования интерметаллического соединения или сплава, растворяют механическую смесь компонентов и сплав в идентичных условиях в подходящем растворителе; разность теплот растворения в этом случае равна теплоте образования сплава (из

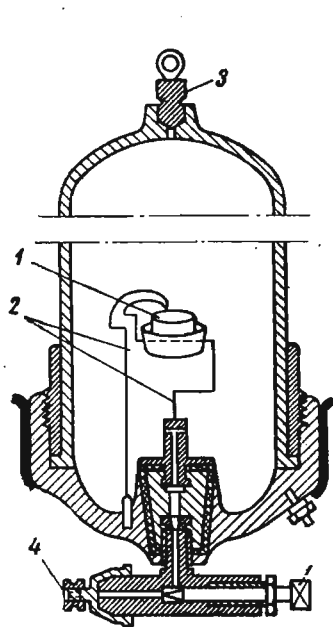


Рис. 4. Калориметрическая бомба МГУ:

1 — брикет исследуемого вещества (на платиновом блюдце); 2 — стержни для подвода электрического тока, который зажигает брикет; 3 — клапан для промывания бомбы кислородом; 4 — клеммы для подвода тока

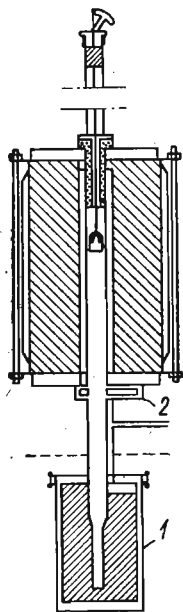


Рис. 5. Установка для определения теплоемкости по методу смешения

компонентов). В качестве «растворителей» используются кислоты, смеси, содержащие бром или йод, растворы хлорного железа. Как растворитель для металлов нередко применяется ртуть.

Определение средней теплоемкости твердых и жидких веществ производится обычно по методу смешения. На рис. 5 изображен калориметр для определения теплоемкости. Калориметр 1 представляет собой позолоченный медный цилиндр с внутренним углублением для приема исследуемого вещества; цилиндр погружен в масляную баню до уровня, обозначенного на рис. 5 пунктирной линией. Над калориметром находится печь, в которой нагревается образец изучаемого вещества в виде массивного

тела, если это металл, или в специальной металлической ампуле, если это порошок или жидкость. Между печью и калориметром находится охлаждаемая водой заслонка 2, которая отодвигается в тот момент, когда нагретое тело падает в калориметр.

Описанным путем определяется прирост энтальпии (или теплосодержание) тела между температурами печи и калориметра  $\Delta H_T^T$ . Серия опытных величин  $\Delta H$  для различных температур печи дает возможность вычислить истинную теплоемкость как функцию температуры. Впрочем, для термодинамических расчетов часто нужны сами величины  $\Delta H$ . Теплоты фазовых превращений (плавления и превращения твердых модификаций) могут быть вычислены из опытных величин энтальпии между температурами выше и ниже температуры превращения.

Широкое применение нашли методы определения истинных (точнее — близких к истинным) теплоемкостей путем непосредственного нагрева. Образец в виде полого цилиндра помещается внутри медного цилиндра, термически изолированного от образца. Оба тела нагреваются с постоянной скоростью в электропечи, а исследуемое тело дополнительно периодически нагревается точно контролируемым током (через специальный нагреватель). Небольшая разность температуры образца и блока (рис. 6) проходит периодически через нуль. В эти моменты теплообмена нет и отношение подаваемой в образец теплоты к приросту его температуры за малый промежуток времени есть величина, близкая к его истинной теплоемкости.

Знание кривой  $C_p = f(T)$  необходимо для вычисления зависимости энтропии тела от температуры. Для вычисления абсолютных энтропий необходимо измерение истинных теплоемкостей до очень низких температур (до 10° K). Низкотемпературная калориметрия более сложна.

Все большее применение, особенно при высоких температурах (до 800°), находят адиабатические калориметры, оболочка кото-

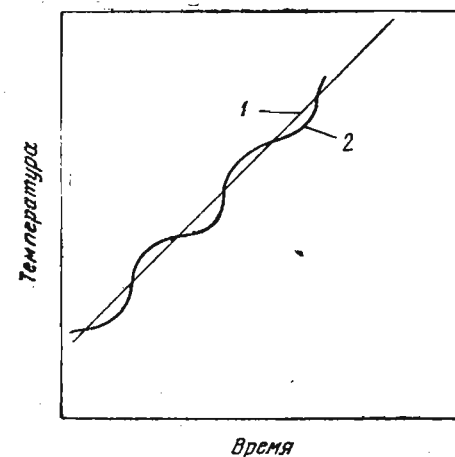


Рис. 6. Кривая время — температура при определении истинной теплоемкости методом непрерывного нагрева:

1 — блок; 2 — образец



рых так же, как и сам калориметр, нагревается с помощью специальных электрических нагревателей так, чтобы разность их температур была очень мала. Регистрируют промежутки времени, необходимые для нагревания калориметрической системы на определенный температурный интервал и одновременно измеряют ход поглощения или выделения теплоты в процессе нагревания. Если разность температур калориметра и оболочки поддерживается достаточно малой (для намеченной точности), то поправка на теплообмен отпадает.

Особые преимущества дает двойной адиабатический калориметр, состоящий из двух (по возможности идентичных) калориметров, в один из которых помещается объект исследования, а во второй — близкое по тепловым свойствам вещество, не испытывающее в изучаемом температурном интервале химических или фазовых изменений, связанных с поглощением или выделением теплоты. Теплота процесса определяется энергией электрического тока, подаваемой во второй калориметр и обеспечивающей постоянное равенство температур обоих калориметров. В таком калориметре можно изучать не только суммарную теплоту процесса, но и (для достаточно медленно идущих процессов) течение его во времени, т. е. кинетику.

Более подробные сведения о калориметрических методах можно получить в книге М. М. Попова [8]. Обзор методик калориметрических измерений, связанных с металлургическими проблемами, см. в книге О. Кубашевского и Э. Эванса [7].

## § 11. УРАВНЕНИЕ КЛАПЕЙРОНА — КЛАУЗИУСА

Система может обладать свойствами, имеющими в любой момент одно и то же значение во всех точках системы; такие системы однородны (гомогенны), они состоят из одной фазы. Система может также состоять из нескольких фаз (многофазная, гетерогенная система). Фазой называется совокупность телесных комплексов, обладающих в каждой точке идентичными составом и термодинамическими свойствами (плотность, температура, давление и др.) и отделенных от других фаз видимой поверхностью раздела. Примером двухфазной системы может служить система раствор — насыщенный пар. В криогидратной точке мы имеем в равновесии четыре фазы: раствор, насыщенный пар, лед и соль; причем последние две фазы обычно состоят из множества отдельных кристаллов — телесных комплексов.

Простейшими многофазными системами являются двухфазные системы чистых веществ в двух агрегатных состояниях (твердое тело — жидкость, твердое тело — пар, жидкость — пар) или модификация  $\alpha$  — модификация  $\beta$  и т. д. Равновесие в таких системах, т. е. равновесные превращения агрегатных состояний, подчиняется уравнению Клапейрона — Клаузиуса.

Как указано в конце § 8, изобарные термодинамические потенциалы двух фаз в этом случае равны ( $Z_1 = Z_2$ ). Будем изменять  $P$  и  $T$  таким образом, чтобы равновесие между фазами сохранилось, т. е. будем двигаться вдоль кривой фазового равновесия в диаграмме  $P—T$ . Тогда новые значения потенциалов также будут равны между собой:

$$Z_1 + dZ_1 = Z_2 + dZ_2, \text{ т. е. } dZ_1 = dZ_2.$$

Но по уравнению (24)

$$dZ_1 = V_1 dP - S_1 dT,$$

$$dZ_2 = V_2 dP - S_2 dT.$$

Следовательно,

$$V_1 dP - S_1 dT = V_2 dP - S_2 dT$$

или

$$(V_2 - V_1) \frac{dP}{dT} = S_2 - S_1. \quad (36)$$

Для обратимого изотермического процесса, каким является рассматриваемое агрегатное превращение, можно воспользоваться уравнением (12а)

$$S_2 - S_1 = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ = \frac{Q}{T}.$$

Обозначив удельную теплоту агрегатного превращения через  $L$ , после соответствующего преобразования уравнений (36) и (12а) получим

$$L = T(V_2 - V_1) \frac{dP}{dT}. \quad (37)$$

Уравнение (37) дает возможность вычисления  $(V_2 - V_1)$  — скачка удельного объема при агрегатном превращении — из теплоты превращения и величины  $\frac{dP}{dT}$  (или вычисления  $\frac{dP}{dT}$  из  $L$  и  $V_2 - V_1$ ).

Для возгонки или испарения при температурах, далеких от критической, в уравнение Клапейрона — Клаузиуса могут быть введены упрощения, приводящие его к интегрируемому виду. Эти упрощения следующие: при температурах, далеких от критической, объем жидкости  $V_1$  ничтожно мал по сравнению с объемом пара  $V_2$  и может быть опущен. Пар при малых давлениях близок к идеальному газу и объем 1 моля его может быть определен по уравнению Клапейрона — Менделеева:

$$V_2 = \frac{RT}{P}.$$

Используя изложенное, получаем

$$\lambda_{\text{исп}} = \frac{RT^2}{P} \cdot \frac{dP}{dT} \quad (38)$$

или

$$\frac{\lambda_{\text{исп}}}{RT^2} = \frac{d \ln P}{dT},$$

где  $\lambda_{\text{исп}} = L_{\text{исп}} \cdot M$  — теплота испарения моля вещества.

Для интегрирования уравнения (38) необходимо знать зависимость теплоты испарения  $\lambda_{\text{исп}}$  от температуры. В небольшом интервале температур можно считать  $\lambda_{\text{исп}}$  постоянной величиной; тогда после интегрирования имеем

$$\ln P = -\frac{\lambda_{\text{исп}}}{RT} + C. \quad (39)$$

При изображении зависимости давления насыщенного пара от температуры в координатах  $\lg P - 1/T$ , мы по уравнению (39) должны получить прямую линию, что обычно бывает при давлениях ниже 100 мм рт. ст. В общей форме интеграл уравнения (38) запишется так:

$$\ln P = -\int \frac{\lambda}{RT^2} dT + j, \quad (39a)$$

где  $j$  — так называемая истинная химическая константа вещества.

Развертывая  $\lambda = f(T)$  в степенной ряд (с использованием закона Кирхгоффа), получаем

$$\ln P = -\frac{\lambda_0}{RT} + a \ln T + bT + eT^2 + \dots + j. \quad (39b)$$

Например, для давления насыщенного пара льда

$$\lg P_{\text{мм}} = \frac{-2445,5645}{T} + 8,2312 \lg T - 0,0167006 T + 1,205 \cdot 10^{-5} T^2 - 6,757169.$$

Для давления пара над жидкостью трудно подобрать степенное уравнение, даже с многими членами. Предложено много эмпирических и полуэмпирических закономерностей, позволяющих предсказывать с известным приближением кривую давления пара жидкости по ее нормальной точке кипения путем сравнения с известной кривой давления пара другой жидкости (правила Дюринга, Рамзая и Юнга, Гильдебранда, уравнения Кистяковского и др.). В качестве эмпирической формулы, которая охватывает опытные кривые давления насыщенного пара в широком интервале температур, в последнее время используется давно предложенное уравнение Антуана:

$$\lg P = \frac{A}{B+t} + C.$$

## § 12. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА

В зависимости от величины измеряемого давления пара и отчасти от температуры методы измерения весьма различны. Кратко рассмотрим несколько методов, удобных для измерения давлений (в разных интервалах).

Давления, равные сотням миллиметров рт. ст., измеряются в статических условиях непосредственно манометром, если пары не взаимодействуют с ртутью и температура опыта невысока. Удобной формой манометра является дифференциальный манометр. На рис. 7 изображен прибор для определения давления насыщенного пара жидкости (тензиометр). В шарике 1 находится исследуемое вещество, а в укороченном манометре 2 — ртуть, которая при горизонтальном положении манометра (для откачки) перемещается в шарик 3. Трубка 4 запаивается. Давление в коленах дифференциального манометра, растущее по мере нагревания в термостате, уравнивается давлением воздуха в трубке 5, которое измеряется нормальным манометром. Если в дифференциальном манометре помещена легкоплавкая смесь солей (например,  $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$ ), то такой прибор может быть использован до  $500^\circ$ .

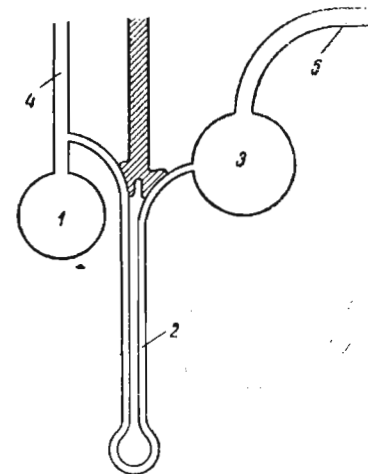


Рис. 7. Тензиометр с дифференциальным манометром

На рис. 8 изображен тензиовидиометр Бильца, в котором исследовались давления диссоциации сульфидов и фосфидов. В кварцевый сосуд 1, находящийся в печи, помещается навеска вещества. Нагреваемая отводная трубка 2 впаяна в сосуд 3, помещенный в другой печи и заполненный инертным газом, давление которого может изменяться и измеряться. Внутри сосуда 3 трубка 2 переходит в тонкостенную полую кварцевую спираль, которая заканчивается тонкой нитью, наблюдаемой в микроскоп. По мере повышения температуры вещества в сосуде 1 давление его пара (или диссоциации) внутри трубки 2 и спирали растет и спираль деформируется. Подбирая давление газа в сосуде 3 так, чтобы спираль пришла в исходное положение, находят равновесное давление паров вещества в сосуде 1.

Динамический метод, применяемый в том же интервале

давлений, состоит в измерении температуры кипения жидкости под заданным давлением. В приборе Фишера и Ральфа (рис. 9) вещество подвешено в ампуле на спиральной пружине и нагревается при постоянном давлении в атмосфере инертного газа. Наблюдение смещения по вертикали указателя А, помещенного на пружине, позволяет установить температуру, при которой начинается кипение вещества (резкий скачок убыли веса).

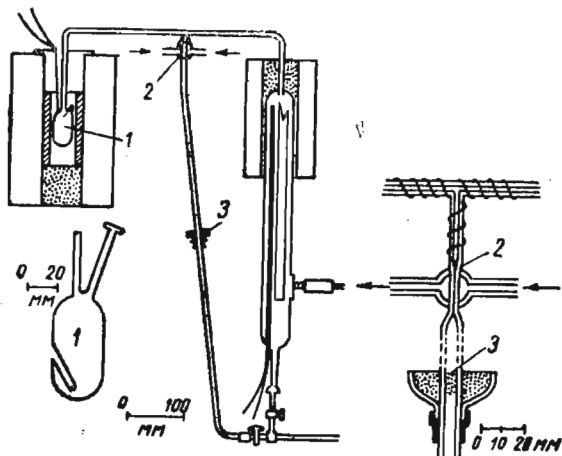


Рис. 8. Тензиевдиометр

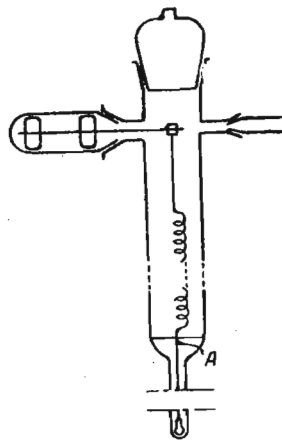


Рис. 9. Прибор для определения давления пара при температуре кипения

Для давлений пара, равных 0,05—10 мм рт. ст. применяется метод насыщения инертного газа (метод переноса) (рис. 10). Сухой инертный газ пропускается через слой жидкости или над лодочкой с твердым веществом в термостате; при этом газ насыщается паром вещества, который затем конденсируется в холодильнике. Убыль веса вещества в термостате или вес возгона дают количество пара, объем же его определяется объемом пропущенного в прибор газа. Если общее давление равно  $P$ , объем (в литрах) пропущенного газа, приведенный к нормальным условиям,  $V$ , масса пара вещества  $G$  и молекулярный вес его  $M$ , то давление насыщенного пара определяется по формуле

$$P_{\text{н.п}} = P \frac{G/M}{G/M + \frac{V}{22,414}} \quad (40)$$

Малые давления пара ( $10^{-4}$ — $10^{-1}$  мм рт. ст.) определяются по методу истечения (эффузии) Кнудсена (рис. 11). Вещество помещено в сосуд, в крышке которого имеется малое отверстие с точно известной площадью  $s$ . Весь прибор термостатируется

и откачивается до глубокого вакуума. Убыль веса вещества связана с истечением его через отверстие и при постоянной разности давлений  $P_{\text{н.п}} - P_0$  (где  $P_{\text{н.п}}$  — давление насыщенного пара внутри сосуда,  $P_0$  — давление вакуума, которым можно пренебречь) пропорциональна времени  $\tau$  и площади отверстия  $s$ . Пары вещества, вышедшие из отверстия, можно конденсировать

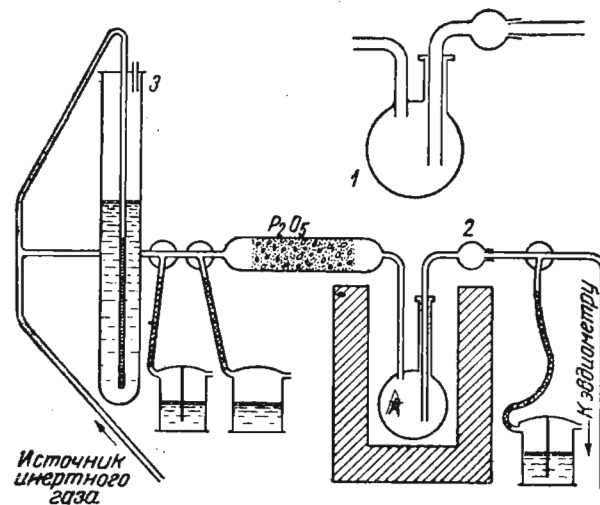


Рис. 10. Прибор для определения давления насыщенного пара методом переноса:

1 — сосуд с твердым веществом; 2 — приемник паров (конденсатор); 3 — манометр с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для определения дополнительного давления потока газа

на охлаждаемой поверхности и затем определить количество конденсата методами количественного анализа. Определив убыль веса сосуда с веществом или количество конденсата  $g$  за время  $\tau$  при температуре  $T$ , вычисляют давление насыщенного пара по формуле

$$P_{\text{н.п}} - P_0 = \frac{g}{s\tau} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (41)$$

где  $M$  — молекулярный вес вещества в парах. Формула (41) выведена, исходя из кинетической теории газов и для малых давлений газа (пара), ниже 0,5 мм рт. ст. Метод истечения может быть использован при высоких температурах.

Метод испарения в вакууме с открытой поверхностью (Лангмюр) применяется к твердым металлам, а также к жидкостям в открытых сосудах. Полированный металл или жидкость в сосуде, поверхность которых точно учитывается, выдерживается в высоком вакууме при определенной температуре и определяет-

ся убыль веса образца или количество возгона, если он улавливается на охлаждаемой поверхности. Формула (41) применима и в данном случае; но так как поверхность тела много больше сечения отверстия в камере эффузии, то здесь можно измерять давления до  $10^{-7}$  мм рт. ст.

Применение радиоактивных изотопов позволяет методом истечения или испарения с поверхности измерять весьма малые давления. Радиоактивный изотоп вводится в исследуемое вещество; после опыта количество возгона определяется радиометрически по количеству изотопа, находящегося в нем.

Более подробно о методах измерения давлений насыщенного пара см. в книге «Физические методы в органической химии» [9].

### § 13. УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ

Уравнения (22) и (25) дают указание о направлении самопроизвольных процессов. Очевидно, что в данной системе такие процессы невозможны, когда свободная энергия ее при постоянных  $V$  и  $T$  принимает наименьшее значение так, что всякое изменение состояния системы (совместимое с постоянством  $V$  и  $T$ ) приводит к увеличению  $F$ . Минимум изохорного потенциала  $F$

$$(\partial F)_{V,T} = 0; \quad (\partial^2 F)_{V,T} > 0, \quad (42)$$

(где  $\partial F$  и  $\partial^2 F$  — частные дифференциалы первого и второго порядков) является условием равновесия системы, находящейся при постоянных объеме и температуре.

Совершенно аналогичным образом мы приходим к условию равновесия при постоянных давлении и температуре, которые являются

$$(\partial Z)_{P,T} = 0; \quad (\partial^2 Z)_{P,T} > 0. \quad (43)$$

Для двух других характеристических функций из уравнений (9а) получаем

$$(\partial U)_{V,S} = 0; \quad (\partial^2 U)_{V,S} > 0; \quad (44)$$

$$(\partial H)_{P,S} = 0; \quad (\partial^2 H)_{P,S} > 0. \quad (45)$$

Наконец, используя уравнение (17) для необратимых процессов:

$$dS > \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV,$$

мы можем составить еще одно условие равновесия:

$$(\partial S)_{V,U} = 0; \quad (46)$$

$$(\partial^2 S)_{V,U} < 0, \quad (47)$$

т. е. в системе, объем и энергия которой постоянны, равновесие наступает тогда, когда энтропия принимает максимальное значение при заданных  $V$  и  $U$ .

Все изложенные условия равновесия являются частными, т. е. каждое из них справедливо в определенных случаях. Так, в равновесной системе жидкость — пар при постоянных давлении и температуре функция  $Z$  минимальна, но энтропия не является максимальной, и при подведении теплоты происходит равновесное испарение, связанное с возрастанием энтропии.

Очевидно, что практически наиболее удобными являются условия, выраженные формулами (42) и (43), так как они связаны с постоянством таких величин, как  $V$ ,  $T$ ,  $P$ , что обычно выполняется для многих процессов или может быть обеспечено при лабораторных исследованиях. Отсюда вытекает большая практическая ценность функций  $F$  и  $Z$  по сравнению с функциями  $U$  и  $H$ , для которых одной из естественных переменных является энтропия. Вычисление изменений изохорного и изобарного потенциалов для тех или иных процессов с целью предсказания направления процесса и положения равновесия является одной из основных конкретных задач химической термодинамики.

### § 14. УРАВНЕНИЕ ГИББСА — ГЕЛЬМГОЛЬЦА

(уравнение максимальной работы)

Из определения функций  $F$  и  $Z$  следует, что при постоянных температуре и объеме:

$$F_2 - F_1 = \Delta F = \Delta U - T \Delta S = Q_V - T \Delta S, \quad (48a)$$

а при постоянных  $T$  и  $P$

$$Z_2 - Z_1 = \Delta Z = \Delta H - T \Delta S = Q_P - T \Delta S. \quad (48b)$$

В первом случае для вычисления  $F$  необходимо измерение теплового эффекта процесса при постоянном объеме и в отсутствие всех других видов работы. При постоянстве давления  $\Delta H = Q_P$  и вычисление изменения функции  $Z$  возможно таким же путем. Произведение  $T \Delta S$  может быть найдено и непосредственным экспериментом, если возможно измерение теплового эффекта для

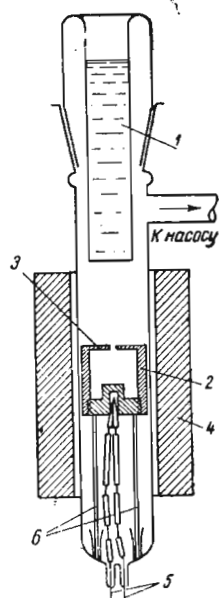


Рис. 11. Прибор для измерения малых давлений насыщенного пара методом истечения:

1 — сосуд Дьюара с жидким азотом (конденсатор); 2 — эффузионная камера; 3 — диафрагма с отверстием; 4 — нагревательная печь; 5 — термopара или термометр сопротивления; 6 — держатель эффузионной камеры

обратимого перехода системы из одного состояния в другое; тогда  $Q_{обр} = T\Delta S$ .

Многие химические процессы удается провести обратимо в гальванических элементах, в которых полезная работа  $A'_m$  (см. уравнение 26а) есть работа электрического тока  $nFE$  в условиях компенсации электродвижущей силы элемента внешней разностью потенциала:

$$\Delta Z = -A'_m = -nFE, \quad (49)$$

где  $n$  — заряд иона,  $F$  — число Фарадея (96493 кулон/г-экв),  $E$  — электродвижущая сила.

Так как

$$\Delta S = S_2 - S_1 = -\left(\frac{\partial Z_2}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial Z_1}{\partial T}\right)_P = -\frac{\partial}{\partial T}(\Delta Z)_P, \quad (50)$$

то по уравнению (49)

$$\Delta S = -nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P. \quad (51)$$

В измерении теплового эффекта  $T\Delta S = Q_{обр}$  гальванического элемента нет надобности, так как из более простых измерений  $E$  при различных температурах вычисляют  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$  и отсюда  $\Delta S$ ; теплота необратимого процесса  $\Delta H = Q_{необр}$  также может быть вычислена по формуле (48б).

Таким образом, измерения полезной работы  $A_m$  по уравнению (49) при нескольких температурах дают возможность вычислить все термодинамические характеристики процесса, в том числе тепловой эффект процесса  $Q_P = \Delta H$ .

Однако в тех многочисленных случаях, когда процесс не может быть проведен обратимо, приходится вычислять  $\Delta S$  как разность энтропий конечного и начального состояний, для чего нужно знать абсолютные энтропии этих состояний.

Этот путь, основанный на применении теплового закона, будет изложен и использован в дальнейшем; здесь же мы познакомимся с иной формой уравнения, связывающего работу  $A_m$  или  $A'_m$  и тепловой эффект  $Q_V$  или  $Q_P$  процесса. Мы получаем это уравнение после замены в уравнениях (48а) и (48б) значения  $\Delta S$  по уравнению (50):

$$\Delta F = \Delta U + T\frac{\partial}{\partial T}(\Delta F)_V, \quad (52a)$$

$$\Delta Z = \Delta H + T\frac{\partial}{\partial T}(\Delta Z)_P. \quad (52b)$$

Используя связь между  $\Delta F$ ,  $\Delta Z$  и работой процесса (см. уравнения 20 и 26а), мы можем уравнения (52) преобразовать так,

что изменения характеристических функций будут заменены измеримыми величинами теплоты и работы процесса:

$$A_m = -\Delta U + T\left(\frac{\partial A_m}{\partial T}\right)_V, \quad (53a)$$

$$A'_m = -\Delta H + T\left(\frac{\partial A'_m}{\partial T}\right)_P. \quad (53b)$$

Уравнения (53а) и (53б) являются двумя формами так называемого уравнения максимальной работы, которое называется также уравнением Гиббса—Гельмгольца. Оно часто используется для вывода других, более частных термодинамических соотношений; для вычисления же максимальной работы и, следовательно,  $\Delta F$  или  $\Delta Z$  оно недостаточно, так как, будучи дифференциальным уравнением относительно  $A$  или  $A'$ , оно должно быть интегрировано, что приводит к появлению неопределенной константы интегрирования.

Представив (53б) в виде

$$T\left(\frac{\partial A'_m}{\partial T}\right)_P - A'_m = \Delta H = Q_P$$

и разделив обе части уравнения на  $T^2$

$$\frac{T\left(\frac{\partial A'_m}{\partial T}\right)_P - A'_m}{T^2} = \frac{Q_P}{T^2},$$

мы получаем производную от дроби  $\left(\frac{A'_m}{T}\right)$

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{A'_m}{T}\right)}{\partial T}\right]_P = \frac{Q_P}{T^2}.$$

Интегрируя, получаем

$$\frac{A'_m}{T} = \int \frac{Q_P}{T^2} dT + \text{const} \quad (54)$$

или, возвращаясь к уравнению (41),

$$\frac{\Delta Z}{T} = -\int \frac{\Delta H}{T^2} dT + \text{const}. \quad (54a)$$

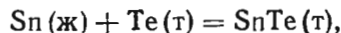
Пути нахождения константы интегрирования и возможность вычисления  $\Delta Z$  из теплового эффекта  $\Delta H = Q_P$  для химических процессов будут рассмотрены в главе II.

Возвращаясь к дифференциальным формам уравнения Гиббса—Гельмгольца (уравнение 52 или 53) отметим, что эти

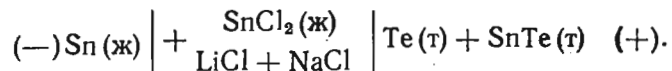


уравнения в дифференциальной форме непосредственно используются при измерении величин  $\Delta Z$  или  $A'_m$  методом электродвижущих сил или иным методом. Метод э. д. с., как уже было указано, применим в тех случаях, когда изучаемый процесс может быть проведен обратимо в гальваническом элементе; в этих случаях справедливо равенство (49).

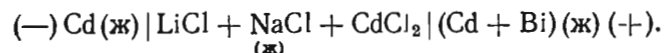
Примером может являться химическая реакция



которая протекает обратимо при высоких температурах в элементе



Таким же путем могут изучаться процессы растворения, например, жидкого кадмия в расплаве  $\text{Cd} + \text{Bi}$



Измерение э. д. с. дает по уравнению (49) непосредственно величину  $\Delta Z$  для реакции образования соединения  $\text{SnTe}$  из элементов или для процесса растворения жидкого кадмия в расплаве  $\text{Cd} + \text{Bi}$  определенного состава. Если измерения э. д. с. проведены при нескольких температурах, то, используя уравнение (526), можно найти все основные термодинамические характеристики процесса. Подставляя в уравнение (526) значение  $\Delta Z$  из уравнения (49), получаем

$$-nFE = \Delta H - TnF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P. \quad (55)$$

Сравнивая с уравнением (486), видим, что последний член уравнения (55) равен  $T\Delta S$ ; следовательно,

$$\Delta S = nF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \approx nF \frac{E_2 - E_1}{T_2 - T_1}. \quad (56)$$

Найдя  $\Delta Z$  и  $\Delta S$  по уравнениям (49) и (56), легко найти  $\Delta H = Q_P$  из уравнения (55). Последняя величина — тепловой эффект в отсутствии электрической работы; он может быть (в принципе) измерен в калориметре при проведении процесса необратимо путем непосредственного взаимодействия исходных веществ (в смеси  $\text{Sn} + \text{Te}$  или  $\text{Cd} + \text{Bi}$ ). Теплота, равная  $\Delta H$ , называется необратимой или калориметрической теплотой процесса. Теплота, поглощаемая при работе гальванического элемента, где процесс протекает обратимо, и равная  $T\Delta S$ , называется обратимой теплотой процесса и определяется последним членом уравнения (55).

О термодинамике растворов и об использовании метода э. д. с. для изучения термодинамики металлургических расплавов будет сказано ниже (см. § 16).

## § 15. ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Для того чтобы распространить уравнения, выведенные в предыдущих параграфах, на системы, включающие фазы переменного состава (растворы), необходимо ввести дополнительные независимые переменные, а именно массы компонентов  $n_1$ ,  $n_2$  и т. д.

Вводя в выражения полных дифференциалов характеристических функций соответствующие дифференциалы  $dn_1$ ,  $dn_2$  и т. д., мы одновременно вводим новые коэффициенты  $\mu_1$ ,  $\mu_2$ ...

$$dU = TdS - PdV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots, \quad (57)$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots, \quad (58)$$

$$dZ = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \quad (59)$$

Аналогичное выражение получается для функции  $H$ .

Коэффициенты  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  и т. д., очевидно являются частными производными характеристических функций по массе компонентов при постоянстве естественных переменных данной функции и остальных масс; они называются химическими потенциалами:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P} = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T,P}. \quad (60)$$

Химический потенциал компонента в системе — это доля изохорного или изобарного потенциала системы, приходящаяся на единицу массы компонента. В дальнейшем мы будем выражать массы компонентов в молях и химические потенциалы будут относиться к одному молю вещества.

Исходя из аддитивности величин  $F$  и  $Z$  в идеальных газовых смесях нетрудно найти зависимость химического потенциала компонента такой смеси от концентрации (или парциального давления). Для чистого идеального газа можно интегрировать при постоянной  $T$  уравнение (21). Подставив  $P = \frac{RT}{V}$ , получаем для моля газа:

$$F_i = F_i^\circ(T) - RT \ln V. \quad (61)$$

Для смеси  $n_1$ ,  $n_2$  и т. д. молей газов, занимающей объем  $V$ ,

$$F = \sum n_i F_i = \sum n_i F_i^\circ - RT \sum n_i \ln \frac{V}{n_i}.$$

Дифференцируя эту строку по  $n_i$  при постоянных  $T$  и  $V$ , получаем

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V,T} = \mu_i = F_i^\circ - RT \ln \frac{V}{n_i} + RT$$

или

$$\mu_i = F_i^\circ + RT + RT \ln \frac{n_i}{V} = F_i^\circ + RT + RT \ln c_i. \quad (62)$$

Таким образом, химический потенциал связан с объемной концентрацией  $c_i$  компонента логарифмической зависимостью и принимает при очень малых концентрациях очень большие отрицательные значения (относительно неизвестного нам нуля шкалы отсчета  $\mu_i$ ).

Так как для идеальных газов

$$c_i = \frac{p_i}{RT} = \frac{N_i P}{RT}; \quad p_i = N_i P, \quad (62a)$$

где  $p_i$  — парциальное давление, а  $N_i$  — мольная доля компонента, то

$$\begin{aligned} \mu_i &= F_i^\circ(T) + RT + RT \ln p_i - RT \ln RT = \\ &= \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i, \end{aligned} \quad (63)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln P + RT \ln N_i \quad (64)$$

или

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln N_i. \quad (64a)$$

Нетрудно показать, что уравнения (63) и (64a) применимы также к идеальным растворам и к предельно разбавленным растворам (для последних температурные члены получают иной смысл). Уравнение (62) применимо только к предельно разбавленным растворам.

Как в идеальных газовых смесях, так и в идеальных растворах можно легко с помощью уравнений (62) — (64) учесть изменения химических потенциалов с изменениями концентраций компонентов. Это позволяет построить простую термодинамическую теорию химических равновесий в таких системах.

Одним из важнейших свойств химических потенциалов  $\mu_i$  является их равенство для какого-либо компонента равновесной системы во всех фазах при условии возможности свободного перемещения этого компонента из одной фазы в другую. Так, например, химические потенциалы воды равны в водном растворе каких-либо веществ и в насыщенном паре этого раствора. Величины  $\mu_{\text{FeO}}$  равны для закиси железа, растворенной в жидком железе и находящейся в жидком шлаке над металлом, когда металл и шлак находятся в равновесии.

Для доказательства этого важного положения достаточно

найти изменение функции  $Z$ , соответствующее переходу  $dn_i$  молей компонента при постоянных  $P$  и  $T$  из одной фазы в другую при равновесии между фазами. Из уравнения (59) следует:

I фаза —  $dn_i$  молей удаляются:  $\partial Z_1 = -\mu_i^I dn_i$ ,

II фаза —  $dn_i$  молей поступают:  $\partial Z_2 = \mu_i^{II} dn_i$ .

Суммарное изменение  $Z$ :

$$P, T = \text{const}; \quad dZ = \partial Z_1 + \partial Z_2 = [\mu_i^{II} - \mu_i^I] dn_i.$$

По уравнению (43)  $(\partial Z)_{P,T} = 0$ , следовательно:

$$\mu_i^{II} = \mu_i^I. \quad (65)$$

Равенство (65) представляет собой обобщение для многокомпонентных систем равенства (266).

## § 16. ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ В РАСТВОРАХ. АКТИВНОСТЬ

Из условия равенства химических потенциалов компонентов в равновесных фазах (уравнение 65) следует, что химические потенциалы какого-либо компонента жидкости в растворе и в насыщенном паре равны между собой. В парообразной фазе потенциал компонента выражается уравнениями (63—64), следовательно, эти уравнения применимы к тому же компоненту и в растворе, равновесном с паром.

Напишем уравнение (63) для компонента в растворе (давление пара компонента —  $p_i$ ) и для того же компонента в виде чистой жидкости (давление пара —  $p_i^\circ$ ) при той же температуре:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i, \quad (66)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i^\circ. \quad (66a)$$

Из этих уравнений получается

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p_i^\circ}. \quad (67)$$

Изменение химического потенциала жидкого вещества при его растворении  $\mu_i - \mu_i^\circ$  определяется отношением давлений его пара. Очевидно, всегда  $\mu_i < \mu_i^\circ$  и  $p_i / p_i^\circ < 1$ .

Идеальными растворами называются такие, в насыщенном паре которых парциальные давления компонентов подчиняются закону Рауля при всех концентрациях и температурах ( $N_i$  — мольная доля компонента в растворе):

$$p_i / p_i^\circ = N_i; \quad (68)$$

следовательно, уравнение (67) для идеального раствора преобразуется в

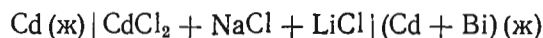
$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln N_i. \quad (69)$$

Идеальный раствор находится в таком же предельном состоянии, как идеальный газ. Для реальных растворов всегда обнаруживаются отклонения от равенства (69). Химические потенциалы в реальных растворах больше или меньше идеального значения; соответственно, отклонения от идеального закона (69) положительные или отрицательные. Имеются, однако, растворы, отклонения которых от идеального закона меньше ошибок опыта или соизмеримы с ними. Такие растворы можно считать идеальными. Так, расплавы Fe—Co или FeO—MnO близки к идеальным.

Возвращаясь к общему уравнению (67), обозначим отношение  $p_i/p_i^\circ$  символом  $a_i$  и назовем эту величину активностью компонента раствора:

$$a_i = p_i/p_i^\circ, \quad \mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i. \quad (70)$$

Очевидно, величина  $a_i$  может быть определена путем измерения давлений пара, но могут быть и другие методы вычисления  $a_i$ , использующие уравнение (70) для определения этой величины. Так, при работе гальванического элемента



протекает процесс растворения кадмия в расплаве Cd + Bi заданного состава, определяемого величиной  $N_{\text{Cd}}$  и остающегося практически постоянным в процессе измерения э. д. с. Вычисляемая из э. д. с. величина  $\Delta Z$  соответствует обратимому переходу грамм-атома кадмия из состояния чистой жидкости ( $\mu_i = \mu_i^\circ$ ;  $a_i = 1$ ) в состояние раствора с известной концентрацией  $N_i$  и определенными, заранее неизвестными  $\mu_i$  и  $a_i$ :

$$-2FE = \Delta Z = \mu_{\text{Cd}} - \mu_{\text{Cd}}^\circ = RT \ln a_{\text{Cd}}. \quad (71)$$

Таким образом, измерение э. д. с. гальванических элементов данного типа дает возможность вычислить активность компонента при различных концентрациях расплава. Найдя величины  $a_{\text{Cd}}$  при разных температурах, легко вычислить и теплоту растворения кадмия в расплаве постоянного состава  $\bar{Q}_{\text{Cd}}$  (так

называемую дифференциальную или парциальную теплоту растворения) и изменение энтропии:

$$\Delta S_{\text{Cd}} = - \left( \frac{\partial \Delta Z}{\partial T} \right)_P = -R \ln a_{\text{Cd}} - RT \left( \frac{\partial \ln a_{\text{Cd}}}{\partial T} \right)_{P, N}. \quad (72)$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{Cd}} = \bar{Q}_{\text{Cd}} = -RT^2 \left( \frac{\partial \ln a_{\text{Cd}}}{\partial T} \right)_{P, N}. \quad (73)$$

Часто вместо активности пользуются как термодинамической характеристикой компонента расплава величиной  $\gamma_i$  — коэффициентом активности компонента:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{N_i}; \quad (74)$$

при наличии положительных отклонений  $\gamma_i > 1$ , для отрицательных отклонений  $\gamma_i < 1$  в идеальных растворах  $\gamma_i = 1$ .

Зависимость активностей компонентов от состава в двухкомпонентном (бинарном) растворе изображается кривыми, для которых характерен линейный участок в интервале малых концентраций. Будем считать компонент с малой концентрацией вторым. В пределах линейной зависимости, очевидно:

$$\gamma_2 = \frac{a_2}{N_2} = \text{const} \leq 1. \quad (75)$$

Этот интервал называется областью закона Генри, по которому

$$P_2 = kN_2; \quad (76)$$

$k$  — константа Генри, постоянна при данной  $T$ .

Вместе с тем всегда для другого компонента, находящегося в избытке, соблюдается закон Рауля, т. е.

$$a_1 = N_1; \quad \gamma_1 = 1. \quad (77)$$

Растворы, для которых справедливы равенства (76) и (77), называются идеально-разбавленными и имеют большое значение в металлургии.

Кроме двух указанных путей вычисления активностей (из давлений пара и из э. д. с.), возможно определение этих величин из кривых затвердевания, т. е. кривых начальных температур выпадения твердого компонента из расплава в зависимости от концентрации второго компонента.

Если величины  $a_i$  или  $\gamma_i$  для одного из компонентов бинарного расплава (или твердого сплава) найдены из опытных данных в некотором интервале концентраций, начиная от чистого компонента, то те же величины для другого компонента могут быть вычислены путем графического интерпретирования уравнения

Гиббса — Дюгема:

$$P, T = \text{const}, d \ln a_2 = - \frac{N_1}{N_2} d \ln a_1 \quad (78)$$

или

$$d \ln \gamma_2 = - \frac{N_1}{N_2} d \ln \gamma_1. \quad (78a)$$

Уравнение Гиббса — Дюгема, являющееся следствием определения химического потенциала, написано здесь в частной форме для бинарного раствора. Оно показывает, что при изменении состава бинарного раствора (при  $T, P = \text{const}$ ) активности и коэффициенты активности компонентов изменяются в противоположном направлении.

Рассмотрим несколько конкретных случаев.

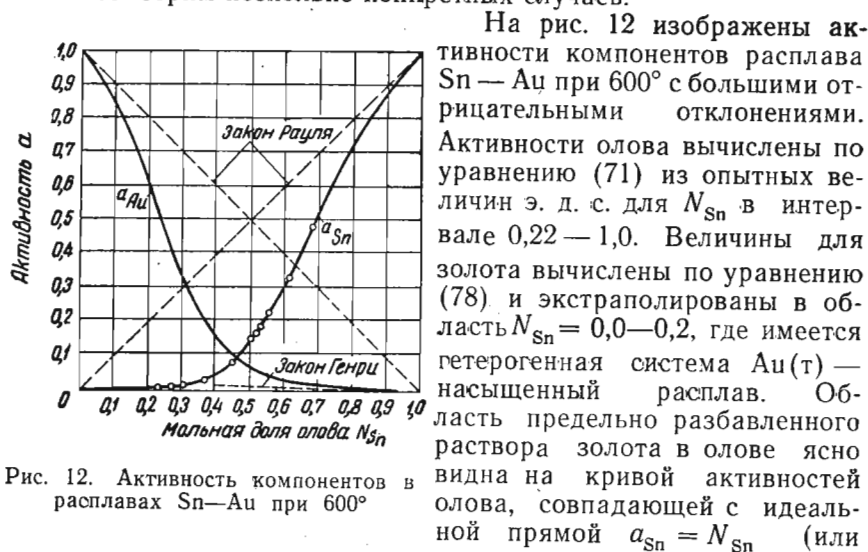


Рис. 12. Активность компонентов в расплавах Sn—Au при 600°

На рис. 12 изображены активности компонентов расплава Sn—Au при 600° с большими отрицательными отклонениями. Активности олова вычислены по уравнению (71) из опытных величин э. д. с. для  $N_{Sn}$  в интервале 0,22—1,0. Величины для золота вычислены по уравнению (78) и экстраполированы в область  $N_{Sn} = 0,0—0,2$ , где имеется гетерогенная система Au(т) — насыщенный расплав. Область предельно разбавленного раствора золота в олове ясно видна на кривой активностей олова, совпадающей с идеальной прямой  $a_{Sn} = N_{Sn}$  (или  $\gamma_{Sn} = 1$  — закон Рауля) в интервале  $N_{Sn} = 0,95—1,00$ . Одновременно для золота  $\gamma_{Au} = a_{Au}/N_{Au} = \text{const}$  (закон Генри); но это отношение не равно единице, а много меньше ее:  $\gamma_{Au} = 0,015$  (пунктирная прямая в нижней правой части диаграммы).

На рис. 13 изображена активность кадмия в расплавах Cd—Pb при 500°. Здесь имеются большие положительные отклонения. Области предельно разбавленных растворов здесь: на стороне кадмия для  $N_{Cd} = 0,98—1,00$  (закон Рауля,  $\gamma_{Cd} = 1$ ), на стороне свинца для  $N_{Cd} = 0,00—0,03$  (закон Генри,  $\gamma_{Cd} = 3$ ).

Активности закиси железа FeO в расплавах FeO—SiO<sub>2</sub> могут быть приближенно оценены на основании диаграммы плав-

кости этой системы и расслаивания в расплавах, богатых FeO, а также из данных по распределению FeO между шлаком и жидким железом. Раствор FeO в жидком железе является предельно разбавленным. На рис. 14 изображена ориентировочная кривая активности FeO при 1600°, из которой видно, что в кислых расплавах имеются отрицательные отклонения, связанные с химическим взаимодействием FeO+SiO<sub>2</sub>, ведущим к образованию Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, распадающегося на ионы Fe<sup>2+</sup> и SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. В расплавах, богатых железом, преобладает положительное отклонение, которое приводит к расслаиванию в интервале 2—47% (мольных) FeO.

Примером предельно разбавленного раствора является раствор FeO в жидком железе. Растворимость жидкого FeO в Fe (ж) определяется уравнением:

$$\ln N_{FeO} = - \frac{6320}{T} + 1,278.$$

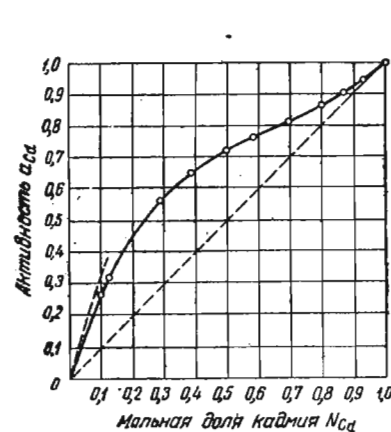


Рис. 13. Активность кадмия в расплавах Cd—Pb при 500°

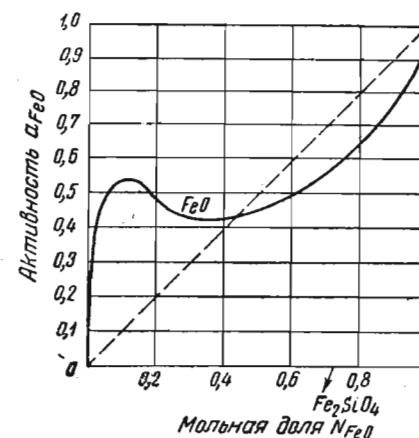


Рис. 14. Активность FeO в расплавах FeO—SiO<sub>2</sub> при 1600°

При 1600°  $N_{FeO} = 0,00805$ , где активность FeO практически равна активности жидкой FeO, с которой металлическая фаза находится в равновесии. Таким образом,  $a_{FeO} = 1$  и  $\gamma_{FeO} = \frac{a_{FeO}}{N_{FeO}} = \frac{1}{0,00805} = 124,2$ . На рис. 15 схематически изображена зависимость активности FeO от состава в расплаве Fe—FeO. Как показали измерения константы равновесия FeO+H<sub>2</sub> (см. главу II, § 19), в области ненасыщенных растворов FeO ( $N_{FeO} < 0,008$ ), активность FeO пропорциональна концентрации. Следо-

вательно,  $\gamma_{\text{FeO}}$  постоянен, раствор предельно разбавлен и значение  $\gamma_{\text{FeO}}$  для насыщенного раствора, найденное выше, сохраняется во всем интервале  $N_{\text{FeO}} < 0,008$ .

Часто (в разбавленных растворах) невозможно найти активности растворимого вещества по сравнению с чистым жидким компонентом. В этих случаях полагают постоянную величину  $\gamma$  растворенного компонента равной 1, а активность — равной концентрации, т. е. рассматривают формально предельно разбавленный раствор как идеальный. В случае FeO—Fe и ему подобных это равноценно тому, что концентрации FeO в растворе выражаются в относительных единицах  $\frac{N_{\text{FeO}}}{N_{\text{FeO}}(\text{нас.})}$  и раствор считают идеальным.

Введение в расплав FeO—Fe углерода приводит к снижению активности FeO. В присутствии 1% C  $\gamma_{\text{FeO}}$  снижается до 0,55 от своей величины в расплаве FeO—Fe.

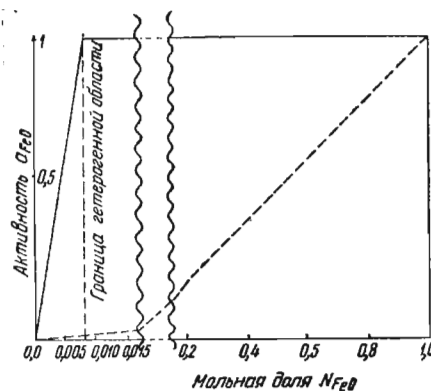


Рис. 15. Активность FeO в расплавах Fe—FeO при 1600°

закономерностей в свойствах растворов, вытекающих из законов молекулярных взаимодействий. Возвращаясь к разобранным выше примерам, можно указать на разрабатываемую в последние десятилетия многими исследователями ионную теорию солевых и окисных расплавов, согласно которой в расплавах окислы и соли полностью диссоциированы на простые и комплексные ионы. Если рассчитывать мольные доли отдельных ионов, относя количество ионов каждого сорта к сумме всех ионов данного знака (катионов или анионов), то многие расплавы приближаются в значительной мере к идеальным, чем при обычном расчете<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> О ионной природе металлургических шлаков см. [10—12].

В другом рассмотренном случае, а именно для металлических расплавов Fe—O—C при более глубоком изучении закономерностей можно предположить наличие в этих расплавах в равновесии с газовой фазой, содержащей CO и CO<sub>2</sub>, окиси углерода, растворенной в железе наряду с растворенными карбидом Fe<sub>3</sub>C и закисью FeO. Таким образом, реальная концентрация этих последних меньше аналитической, и кажущееся уменьшение активности FeO в присутствии C объясняется просто.



## Глава II

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА.  
УЧЕНИЕ О ХИМИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ

## § 17. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Если в системе протекает химическая реакция, то изменения масс компонентов связаны между собой соотношениями, вытекающими из химического уравнения реакции. Напишем это уравнение в общем виде

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots = \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \dots$$

Здесь  $A_1, A_2, A'_1, A'_2, \dots$  — обобщенные обозначения веществ — участников реакции;  $\nu_1, \nu_2, \dots$  — стехиометрические коэффициенты, указывающие относительные числа реагирующих молекул.

Когда реакция протекла настолько, что вступили во взаимодействие массы компонентов, указанные в уравнении реакции, то изменения масс, очевидно, выражаются величинами, подписанными под обозначениями веществ:

$$\begin{array}{ccccccc} A_1 & A_2 & A_3 \dots & A'_1 & A'_2 & A'_3 & \dots \\ -\nu_1 & -\nu_2 & -\nu_3 \dots & \nu'_1 & \nu'_2 & \nu'_3 & \dots \\ dn_1 & dn_2 & dn_3 \dots & dn'_1 & dn'_2 & dn'_3 & \dots \end{array}$$

Если же в реакцию вступили бесконечно малые массы, указанные в третьей строчке, то эти величины пропорциональны конечным массам  $-\nu_1, -\nu_2, +\nu'_1$  и т. д.

Этот ряд отношений мы приравняем дифференциалу некоторой новой переменной, а именно химической переменной  $\lambda$ . Эта величина указывает, во сколько раз вступившие в реакцию количества веществ больше или меньше количеств, указанных в уравнении реакции. Величина  $\lambda$  носит также название числа пробегов реакции.

Очевидно, что эта переменная достаточна для отражения хода реакции и заменяет собой переменные массы как единственная независимая переменная для химического превращения:

$$\begin{aligned} dn_1 &= -\nu_1 d\lambda, & dn'_1 &= \nu'_1 d\lambda, \\ dn_2 &= -\nu_2 d\lambda, & dn'_2 &= \nu'_2 d\lambda. \end{aligned} \quad (1)$$

Теперь мы можем заменить дифференциалы масс в уравнении для  $dZ$  (см. уравнение 59 на стр. 51):

$$dZ = VdP - SdT + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots \quad (2)$$

$$\begin{aligned} dZ &= VdP - SdT - \mu_1 \nu_1 d\lambda - \mu_2 \nu_2 d\lambda - \dots + \\ &+ \mu'_1 \nu'_1 d\lambda + \mu'_2 \nu'_2 d\lambda + \dots = VdP - SdT + \\ &+ \sum (\mu_i \nu_i) d\lambda. \end{aligned} \quad (3)$$

Знак  $(\sum)$  показывает алгебраическую сумму, в которую входят с положительным знаком величины продуктов реакции, а с отрицательным — величины исходных веществ.

Из уравнения (3) легко получить выражение для частной производной изобарного потенциала системы по «химической переменной»  $\lambda$ , характеризующей протекание реакции.

$$\left( \frac{\partial Z}{\partial \lambda} \right)_P = \sum \nu_i \mu_i. \quad (4)$$

Когда в результате реакции достигнуто химическое равновесие, то при постоянных давлениях и температуре функция  $Z$  должна быть минимальной (см § 8), т. е. достигается значение  $\lambda$ , отвечающее минимуму функции  $Z = f(\lambda)$ , для которого

$$\left( \frac{\partial Z}{\partial \lambda} \right)_{P,T} = 0 \quad (4a)$$

и реакция прекращается.

Сопоставляя это условие равновесия с уравнением (3), получаем условие химического равновесия.

$$\sum_i (\mu_i \nu_i) = 0. \quad (5)$$

Для количественного использования этого общего условия необходимо знать зависимость химического потенциала от концентрации. Для идеальных смесей следует использовать уравнения (I-62—64). Возьмем уравнение (63); после подстановки в уравнение (5) получаем

$$\sum_i (\mu_i^{\circ'} \nu_i) + RT \sum_i \nu_i \ln p_i = 0$$

или

$$\sum_i \nu_i \ln p_i = - \frac{\sum_i \mu_i^{\circ'} \nu_i}{RT} = G(T). \quad (6)$$

Но величины  $\mu_i^{\circ'}$  являются функциями только температуры, следовательно, правая часть этого уравнения есть функция только температуры и при данной  $T$  — постоянная величина.

Преобразуем левую часть уравнения (6) в логарифм произведения:

$$\sum \nu_i \ln p_i = \ln \prod_i (p_i^{\nu_i}) = \ln \frac{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \dots}{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \dots} = G(T)$$

или

$$\frac{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2}}{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2}} = e^{G(T)} = K_p. \quad (7)$$

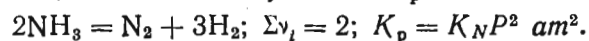
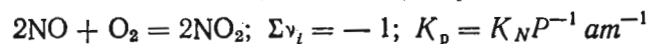
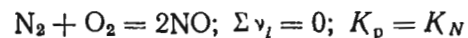
Очевидно, что величина  $e^{G(T)}$  так же, как и  $G(T)$ , зависит только от температуры и не зависит от давления и мольных долей компонентов. Следовательно, отношение парциальных давлений в степенях  $\nu$ , составленное для всех компонентов реакции в равновесной смеси так, как это записано в уравнении (7), обладает свойством не зависеть (в смеси идеальных газов) от давления и относительных количеств веществ в исходной смеси. Это отношение парциальных давлений в равновесной смеси мы называем константой равновесия.

Использование констант равновесия для подсчета состава равновесных смесей и выходов реакции будет конкретизировано несколькими примерами, данными в конце следующего параграфа.

Величины констант равновесия имеют различные размерности, зависящие от типа уравнения реакции и равные давлению в различных положительных и отрицательных степенях. Подставляя в уравнение (7) парциальные давления из уравнения (I-62a) или выводя закон действующих масс, исходя из уравнения (I-64a) вместо уравнения (3), мы получаем

$$K_p = \prod_i (p_i^{\nu_i}) = \prod_i (N_i^{\nu_i}) P^{\sum \nu_i} = K_N P^{\sum \nu_i}, \quad (8)$$

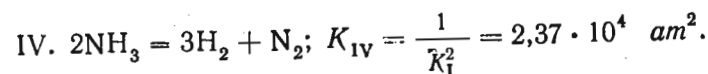
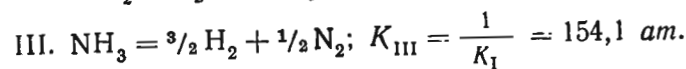
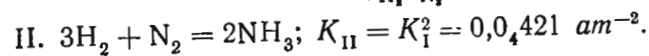
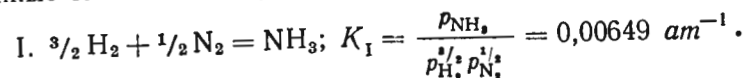
где  $K_N$  — константа равновесия, выраженная через мольные доли, не имеющая размерности, но зависящая от давления:  $\sum \nu_i$  — алгебраическая сумма стехиометрических коэффициентов. Показатель  $\sum \nu_i$  определяет размерность константы  $K_p$ . Так, для реакций:



Обычно константы  $K_p$  выражаются в атмосферах в той или иной степени.

В каждом конкретном случае следует обращать внимание на то, как написано уравнение химической реакции, для которого составлена константа. Для одной и той же реакции в зависимости

от того, в каком направлении и для какого числа молей она написана, константы равновесия имеют совершенно различные численные значения. Например, при 450°:



Пользуясь соотношениями для идеального газа

$$p_i = c_i RT = N_i RT,$$

можно в уравнении (7) заменить  $p_i$  на  $N_i$  или  $c_i$ . В первом случае мы получаем уравнение (8), а во втором

$$K_p = \frac{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots}{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots} (RT)^{\sum \nu_i} = K_c (RT)^{\sum \nu_i}. \quad (9)$$

Константа  $K_c$  как и  $K_p$  не зависит от давления. Для газовых равновесий наиболее удобна и широко используется константа  $K_p$ , позволяющая непосредственно установить связь между концентрацией продукта реакции и давлением.

Константы  $K_N$  и  $K_c$  используются при изучении равновесий в жидких растворах.

Величины  $K_p$  и  $K_c$  для одной и той же реакции различаются между собой при  $\sum \nu_i \neq 0$ .  $K_N$  отличается от  $K_p$  при том же условии и дополнительном условии, что  $P \neq 1$ . Поэтому использование одной из этих величин вместо другой в расчетах равновесия приведет к совершенно неверным результатам.

## § 18. ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

В неравновесной системе, в которой протекает химическая реакция, термодинамический потенциал не имеет минимального значения и условие химического равновесия (4a) не выполняется:

$$P, T = \text{const.} \quad \left( \frac{\partial Z}{\partial \lambda} \right)_{P, T} = \sum (\mu_i \nu_i) < 0.$$

Подставляем в это неравенство вместо химических потенциа-

лов  $p_i$  их выражения через парциальные давления (для идеальных газов) по уравнению (I-63) (см. стр. 52).

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial \lambda}\right)_{P,T} = \sum \nu_i \mu_i = \sum \nu_i \mu_i^0 + RT \sum \nu_i \ln p_i^0 \quad (10)$$

где  $p_i^0$  — парциальные давления участников реакции в любой момент протекания реакции.

Эти величины называются начальными парциальными давлениями. Подставив в это уравнение  $\sum \nu_i \mu_i^0$  из уравнения (6), а затем  $G(T)$  из уравнения (7), получаем

$$\begin{aligned} \sum \nu_i \mu_i &= -RTG(T) + RT \sum \nu_i \ln p_i^0 = \\ &= -RT \ln K_p + RT \sum \nu_i \ln p_i^0. \end{aligned} \quad (11)$$

Представим себе реакцию протекающей в системе с очень большой массой; в этом случае мы можем ввести в реакцию  $\nu_1, \nu_2, \dots$  молей компонентов без заметного изменения концентраций  $N_1, N_2, \dots$  и парциальных давлений  $p_1, p_2, \dots$ . При этом химические потенциалы компонентов в соответствии с уравнениями (62) — (64) остаются в течение реакции постоянными, поэтому в уравнении (10) можно производную  $\left(\frac{\partial Z}{\partial \lambda}\right)_{P,T}$  заменить отношением конечных разностей и положить затем  $\Delta \lambda = 1$ :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Z}{\partial \lambda}\right)_{P,T} &= \left(\frac{\Delta Z}{\Delta \lambda}\right)_{P,T} = \Delta Z_{\Delta \lambda=1} = \sum \nu_i \mu_i = \\ &= -RT \ln K_p + RT \sum \nu_i \ln p_i^0. \end{aligned} \quad (12)$$

$\Delta Z$  — это изменение изобарного потенциала реакционной смеси, соответствующее взаимодействию  $\nu_1, \nu_2$  и т. д. молей исходных веществ с образованием  $\nu'_1, \nu'_2$  и т. д. молей конечных веществ при заданных и постоянных давлениях  $p_i^0$  всех компонентов реакции. Будем называть величину  $\Delta Z$  изобарным потенциалом реакции<sup>1</sup>.

Часто эта величина называется также свободной энергией химической реакции (при постоянном давлении).

Очевидно, что в зависимости от заданных значений  $p_i^0$  величина  $\Delta Z$  может принимать для рассматриваемой реакции любые

<sup>1</sup> Очевидно, процесс, которому соответствует величина  $\Delta Z$ , возможен только в абстракции, так как при постоянных парциальных давлениях он может протекать лишь в смеси с бесконечно большой массой. Из уравнения (12) видно, что  $\Delta Z$  равно изменению функций  $Z$  вдоль касательной и кривой  $Z = f(\lambda)$  и характеризует количественно тенденцию к реакции в смеси данного состава или «химическое сродство» реакции в этой смеси.

значения от  $-\infty$  до  $+\infty$ , становясь равной нулю, когда начальные давления равны равновесным.

Условия равновесия (см. § 13) требуют уменьшения функции  $Z$  для самопроизвольного процесса при постоянных  $P$  и  $T$ ; следовательно, если  $p_i^0$  таковы, что  $\Delta Z < 0$  по уравнению (12), то реакция в системе идет самопроизвольно, если же  $\Delta Z > 0$ , то реакция в избранном направлении невозможна и идет обратная реакция, для которой, очевидно,  $\Delta Z < 0$ .

При сравнении реакций и комбинировании их (см. ниже) в качестве числовой термодинамической характеристики каждой реакции берется стандартный изобарный потенциал реакции  $\Delta Z^0$ , который относится к случаю равенства каждого начального парциального давления единице.  $\Delta Z^0$  может относиться к любой температуре:

$$\Delta Z^0 = -RT \ln K_p = \sum \nu_i \mu_i^0. \quad (13)$$

Стандартная свободная энергия однозначно связана с константой равновесия, эти величины вычисляются одна из другой (при указании температуры).

В таблицах обычно приводятся значения  $\Delta Z_{298}^0$  для стандартной температуры  $25^\circ\text{C}$  ( $298^\circ\text{K}$ ). Эти величины преимущественно называются стандартными изобарными потенциалами реакции (или стандартными свободными энергиями), хотя этот термин может применяться к любым величинам, удовлетворяющим уравнению (13), независимо от значений температуры.

Чем более отрицательны значения  $\Delta Z^0$ , тем больше выход продукта реакции с участием газов. Однако и положительные величины  $\Delta Z^0$  указывают не на невозможность газовой реакции, а лишь на незначительный или очень малый выход, так как в смесях, составленных из исходных газов, величина  $\Delta Z$  (не  $\Delta Z^0$ ) равна для всех реакций  $-\infty$ , и все реакции могут протекать. Но  $\Delta Z$  становится равным нулю и равновесие достигается при очень малых (или даже ничтожных) концентрациях продуктов реакции в тех случаях, когда  $\Delta Z^0$  положительно и велико, а  $K_p$  очень мала.

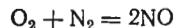
В зависимости от стехиометрических коэффициентов уравнения реакции, одной и той же величине  $\Delta Z^0$  отвечают различные выходы, которые могут быть практически приемлемыми даже при заметной положительной величине  $\Delta Z^0$ .

Подобно тому, как могут складываться и вычисляться химические уравнения реакций, а также их теплоты, те же операции производятся со стандартными изобарными потенциалами реакции, взятыми при одной и той же температуре (с целью получения величины  $\Delta Z^0$  для результирующей реакции).

Все уравнения данного и предыдущего параграфов, начиная с уравнения (6), вполне точно применимы лишь к смесям иде-

альных газов, а с практически достаточной точностью — к реальным газам при давлениях меньше 50—100 ат.

Пример 1. Для реакции образования окиси азота



дано  $\Delta Z_{2675^\circ\text{K}}^\circ = 15425$  кал. Найти процент NO в равновесной смеси, получаемой из воздуха при 2675°K. Найти состав смеси  $\text{N}_2 + \text{O}_2$ , дающей максимальный выход.

По уравнению (13)

$$K_p = 10^{-\frac{\Delta Z^\circ}{4,574T}} = 3,5 \cdot 10^{-3} =$$

$$= \frac{p_{\text{NO}}^2}{p_{\text{N}_2} p_{\text{O}_2}} = \frac{N_{\text{NO}}^2}{N_{\text{N}_2} N_{\text{O}_2}}$$

Заменяя  $p_i = N_i P$ , приходим к выражению, не содержащему давления, которое не влияет на положение равновесия этой реакции (в связи с тем, что  $\Sigma \nu = 0$  в данном случае).

Полагая мольные доли кислорода и азота в исходной смеси равными  $a$  и  $b = 1 - a$ , мольную долю образовавшейся NO =  $x$ , получаем (см. уравнение реакции):

$$K_p = \frac{x^2}{\left(a - \frac{x}{2}\right) \left(b - \frac{x}{2}\right)}$$

Решая уравнение относительно  $x$ , получаем

$$x = -\frac{K_p(a+b)}{4-K_p} + \sqrt{\frac{K_p^2(a+b)^2}{(4-K_p)^2} + \frac{4abK_p}{4-K_p}}$$

В данном случае  $K_p \ll 1$ , поэтому

$$\frac{K_p^2}{(4-K_p)^2} < \frac{4abK_p}{4-K_p}$$

Так как  $a + b = 1$  (по условию), то

$$x = \sqrt{K_p ab} - \frac{K_p}{4} \quad (a)$$

Подставляя для воздуха  $a = 0,208$ ;  $b = 0,792$ , получаем

$$x = 0,023 \text{ (или 2,3\%)}$$

Полагая далее  $a$  и  $b$  в уравнении (а) переменными, находим производную  $\frac{dx}{da}$  и приравниваем ее нулю; получаем минимум для  $x$

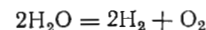
$$x = \sqrt{K_p a(1-a)} - 0,25K_p, \quad (б)$$

$$\frac{dx}{da} = -\frac{1}{2} \frac{K_p(1-2a)}{\sqrt{K_p a(1-a)}} = 0, \quad (в)$$

откуда  $a = 0,50$ , следовательно,  $x = 0,029$  (или 2,9%).

Максимальный выход получается для смеси равных объемов азота и кислорода и мало отличается от получаемого из воздуха.

Пример 2. Для диссоциации водяного пара



$$1 - \alpha \quad \alpha \quad \alpha/2$$

дано  $\Delta Z_{1000^\circ\text{K}}^\circ = 91470$ . Найти степень диссоциации водяного пара  $\alpha$  при 1 ат и при 0,001 ат.

Из одного моля  $\text{H}_2\text{O}$  получаются (в результате диссоциации) количества молей, указанные под уравнением реакции; сумма их равна  $1 + \frac{\alpha}{2}$ .

Парциальные давления равновесной смеси

$$p_{\text{H}_2} = N_{\text{H}_2} P = \frac{\alpha}{1 + \frac{\alpha}{2}} P = \frac{2\alpha}{2 + \alpha} P;$$

$$p_{\text{O}_2} = N_{\text{O}_2} P = \frac{\alpha}{2 + \alpha} P; \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = N_{\text{H}_2\text{O}} P = \frac{2(1 - \alpha)}{2 + \alpha} P$$

по условию  $\Sigma p_i = P$ .

Составляем константу равновесия  $K_p$  для диссоциации  $\text{H}_2\text{O}$  и подставляем в нее полученные выше выражения для парциальных давлений:

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{\alpha^3 P}{(2 + \alpha)(1 - \alpha)^2} \quad (a)$$

Величину  $K_p$  находим по уравнению (13):

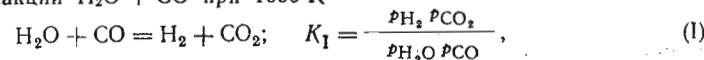
$$\lg K_p = -\frac{\Delta Z^\circ}{4,575T} = -20,003; \quad K_p = 0,99 \cdot 10^{-20}.$$

Пренебрегая  $\alpha \ll 1$ , упрощаем уравнение (а):

$$K_p = \frac{\alpha^3 P}{2}, \quad (б)$$

откуда при  $P = 1$  ат,  $\alpha = 2,7 \cdot 10^{-7}$ ;  
при  $P = 0,001$  ат,  $\alpha = 2,7 \cdot 10^{-6}$ .

Пример 3. Степень диссоциации водяного пара при 1000° K и 0,1 ат равна  $5,83 \cdot 10^{-7}$ . Изобарный потенциал образования моля углеродного ангидрида из  $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$  при 1000° K  $\Delta Z^\circ = -47890$  кал. Найти состав равновесной смеси для реакции  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$  при 1000°K



если начальная смесь состояла из равных объемов  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}$ .

Так же, как в примере 2, по данной степени диссоциации находим константу диссоциации  $\text{H}_2\text{O}$ :



$$K_{II} = \frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{\alpha^3 P}{2} = \frac{5,83^3 \cdot 10^{-21} \cdot 0,1}{2} = 0,99 \cdot 10^{-20}.$$

Из  $\Delta Z_{1000}^\circ$  для образования  $\text{CO}_2$  находим  $K_p$  (см. пример 2):



$$\lg K_{III} = \lg \frac{p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = - \frac{\Delta Z_{1000}^\circ}{4,575T} = \frac{47890}{4,575 \cdot 1000} = 10,467.$$

$$K_{III} = 2,93 \cdot 10^{10}.$$

Уравнение реакции (I) получается путем сложения уравнений реакций (II) и (III):

$$I = 1/2 II + III; \quad \Delta Z_I^\circ = 1/2 \Delta Z_{II}^\circ + \Delta Z_{III}^\circ. \quad (a)$$

В соответствии с этим между константами равновесия этих реакций существует соотношение

$$K_I = K_{II}^{1/2} K_{III}, \quad (б)$$

как это легко показать и непосредственным комбинированием констант. Следовательно,

$$K_I = \sqrt{0,99 \cdot 10^{-20}} \cdot 2,93 \cdot 10^{10} = 2,916.$$

Если концентрации  $H_2$  и  $CO_2$  в равновесной смеси (I) обозначить через  $x$ , то по условиям задачи

$$K_I = \frac{x^2}{(0,5-x)^2} = 2,916; \quad \text{откуда } x = 0,315.$$

Равновесная смесь содержит 31,5%  $H_2$ ; 31,5%  $CO_2$  и по  $(0,5-x) \cdot 100 = 18,5\%$   $CO$  и 18,5%  $H_2O$ .

Несколько иной путь решения задачи заключается в комбинировании стандартных изобарных потенциалов. Для реакции (II)

$$\Delta Z_{II}^\circ = -RT \lg K_{II} = -4,575 \cdot 1000 - \lg 0,99 \cdot 10^{-20} = 91470.$$

На основании уравнения (б) находим

$$\Delta Z_I^\circ = 1/2 \Delta Z_{II}^\circ + \Delta Z_{III}^\circ = 45735 - 47890 = -2155,$$

откуда

$$\lg K_I = - \frac{\Delta Z_I^\circ}{4,575T} = \frac{2155}{4575} = 0,471; \quad K_I = 2,916.$$

Пример 4 Найти выход вещества при  $300^\circ$  для реакций:

- I.  $A + B = C$ ,
- II.  $A + B = 2C$ ,
- III.  $A + B = 3C$ ,

если для всех трех реакций  $\Delta Z_{573^\circ K}^\circ = 2620$  кал. По уравнению (13) находим, что для всех реакций  $\lg K_p = -1$  и  $K_p = 0,1$ .

Полагая степень превращения исходных веществ в эквимольной смеси  $A + B$ , равной  $x$ , составляем константы равновесия:

$$K = \frac{x(2-x)}{(1-x)} \cdot \frac{1}{P}; \quad K_{II} = \frac{4x^2}{(1-x)^2}; \quad K_{III} = \frac{27x^3}{(2+x)(1-x)^2}.$$

Для  $K_p = 0,1$  и  $P = 1$  получаем

$$x_I = 0,046; \quad x_{II} = 0,136; \quad x_{III} = 0,18,$$

$x$  — это степень превращения; молярные доли  $N$  в равновесных смесях равны:

$$N_I = \frac{x}{2-x} = 0,0236; \quad N_{II} = x = 0,136; \quad N_{III} = \frac{3x}{2+x} = 0,248.$$

## § 19. ИЗОБАРНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ ГАЗОВЫХ РЕАКЦИЙ

Условие, выраженное уравнением (5), применимо к любым химическим равновесиям, в том числе и к равновесиям реакций с участием газообразной фазы и твердых и жидких фаз. Примером может служить реакция:



Для газообразных участников реакции химические потенциалы выражены уравнением (I-63) (стр. 52); для твердых фаз  $FeO$  и  $Fe$ , имеющих постоянный состав, химические потенциалы зависят от температуры

$$\mu_t = \mu_t^\circ(T). \quad (14)$$

Сумму  $\sum \nu_i \mu_i$  в уравнении (5) можно представить состоящей из двух сумм: для газообразных компонентов ( $г$ ) и для твердых ( $т$ ). Подставляем в уравнение (5) химические потенциалы газов из уравнения (I-63 см. гл. I), а твердых тел из уравнения (14):

$$\sum \nu_{гt} \mu_{гt} + \sum \nu_{тт} \mu_{тт} = \sum \nu_{гг} \mu_{гг}^\circ + RT \sum (\nu_{гг} \ln p_{гг}) + \sum \nu_{тт} \mu_{тт}^\circ = 0,$$

$$\sum \nu_{гг} \ln p_{гг} = \ln K_p = - \frac{\sum \nu_{гг} \mu_{гг}^\circ + \sum \nu_{тт} \mu_{тт}^\circ}{RT} = f(T). \quad (15)$$

Таким образом, в константу равновесия входят давления только газообразных участников реакции.

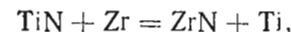
Влияние природы твердых веществ на термодинамические характеристики реакции (например, на величину константы равновесия) отражено в сумме членов  $\sum \nu_{тт} \mu_{тт}$ , постоянной при данной температуре.

Давления насыщенного пара твердых фаз, даже если они значительны, не входят в константу равновесия, если в уравнении реакции записаны твердые компоненты. Например, для реакции восстановления водородом  $FeO$



$$K_p = p_{H_2O} / p_{H_2}.$$

Если участниками реакции являются только твердые и жидкие тела постоянного состава, например чистые твердые вещества



то изобарный потенциал реакции  $\Delta Z^\circ$  не может быть выражен через константу равновесия, которое для реакций данного типа отсутствует (или возможно только при одной определенной температуре). Величина  $\Delta Z^\circ$  равна изменению изобарного потенциала при переходе от чистых исходных к чистым конечным ве-

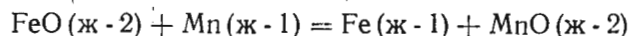


ществам. Знак величины  $\Delta Z^0$  при данной температуре определяет направление реакции; последняя идет до конца в том направлении, которое соответствует отрицательному значению  $\Delta Z^0$ . Реакция в обратном направлении при данной температуре невозможна без сочетания с другими реакциями, сопровождающимися уменьшением  $Z$ .

Пирометаллургические реакции нередко протекают с участием жидких фаз переменного состава — металлических расплавов и жидких шлаков. Эти фазы, особенно шлаки, являются сложными многокомпонентными смесями, которые, как правило, не подчиняются законам идеальных растворов или предельно разбавленных растворов.

Для последних эти законы приближенно справедливы лишь в отдельных случаях, например для расплавов Fe — Mn, Fe — Co и для закисных шлаков типа FeO — MnO. Растворы FeO или FeS в Fe (ж) являются предельно разбавленными.

Выражение для константы равновесия реакции раскисления стали марганцем, которая протекает между двумя жидкими фазами (металл — ж-1 и шлак — ж-2):



получается путем преобразования уравнений (I-64a) и (5) (уравнение (I-63) неприменимо к растворам):

$$K = \frac{N_{\text{Fe}} N_{\text{MnO}}}{N_{\text{Mn}} N_{\text{FeO}}} \quad (16)$$

Обозначая мольную долю Fe в расплаве Fe — Mn через  $x$ , а мольную долю FeO в расплаве FeO — MnO через  $y$ , получаем

$$K = \frac{x(1-y)}{y(1-x)} \quad (17)$$

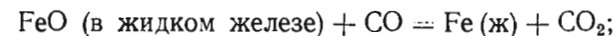
Стандартный изобарный потенциал гетерогенной газовой реакции определяется уравнением (13). Для газообразных участников реакции сохраняются условие равенства всех начальных давлений (порознь) единице. Твердые и жидкие тела постоянного состава берутся в состоянии чистых веществ при внешнем давлении, равном 1 ат. Следует учитывать, что в литературе используются различные единицы концентрации веществ, растворенных в жидких металлах.

Рассмотрим растворы FeO в жидком железе. Мольная доля FeO (ж) в насыщенном растворе в жидком железе мала; при 1600° растворимость FeO:  $N_{\text{FeO}}(\text{нас.}) = 0,0080$ , что соответствует 1,028% (вес.) FeO и 0,229% O. Для ненасыщенных растворов FeO в жидком железе при малых концентрациях закиси можно считать пропорциональными между собой величины

$$N_{\text{FeO}} = 127,5 [\% \text{FeO}] \approx 28,6 [\% \text{O}].$$

Условно квадратные скобки указывают на концентрации в металлическом расплаве, круглые скобки — на концентрации в шлаке.

Рассмотрим реакцию



$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} N_{\text{Fe}}}{p_{\text{CO}} N_{\text{FeO}}}.$$

Здесь  $N_{\text{Fe}} \approx 1$ . Используя указанные соотношения между разными мерами концентрации FeO, получаем

$$K'_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} [\% \text{FeO}]}; K''_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} [\% \text{O}]},$$

где величины  $K'_p$  и  $K''_p$  численно не равны  $K_p$  и должны быть различаемы.

В общем случае, когда металлургические расплавы неидеальны, выражения типа (16) и (17) могут быть сохранены, если вместо мольных долей компонентов ввести в константу равновесия активности компонентов  $a_i$ :

$$K_{p,a} = \prod_r (p_r^{\nu_r}) \cdot \prod_k (a_k^{\nu_k}), \quad (18)$$

где  $p_r$  — давления газообразных участников реакции;

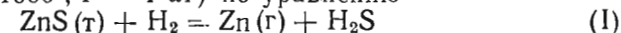
$a_k$  — активности компонентов конденсированных фаз-растворов, участвующих в реакции.

Активности являются как бы термодинамическими концентрациями; они зависят от  $T$ ,  $P$ ,  $N_i$  и подбираются так, чтобы уравнение (6a) сохраняло свое значение, а следовательно, и все вытекающие из него уравнения для  $K_p$  и  $\Delta Z^0$ .

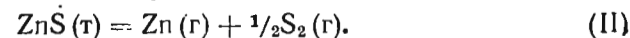
Для ознакомления с методами расчета активностей и их использования следует обратиться к курсам химической термодинамики и специальным монографиям [6, 11, 13].

### Примеры расчета равновесия для гетерогенных газовых реакций

При восстановлении твердого сернистого цинка в токе водорода в печи ( $t = 1000^\circ$ ,  $P = 1$  ат) по уравнению



образующийся газообразный цинк конденсируется в выходной трубке; выходящая из трубки газовая смесь содержит 0,105%  $\text{H}_2\text{S}$  (по объему). Предполагая, что при охлаждении газовой смеси и конденсации цинка равновесие (I) не сместилось налево, вычислить давление и изобарный потенциал диссоциации  $\text{ZnS}$ :



Дополнительно дается константа диссоциации  $\text{H}_2\text{S}$  при  $1000^\circ$ :

$$\text{H}_2\text{S} = \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{S}_2; \quad K_p = \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{S}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{S}}} = 0,09. \quad (\text{III})$$

Обозначим через  $p'_{\text{H}_2\text{S}}$  и  $p'_{\text{H}_2}$  парциальные давления  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{H}_2$  в охлажденной газовой смеси, подвергавшейся анализу. Так как  $p'_{\text{H}_2\text{S}} = 1,05 \cdot 10^{-3}$  и мало, то  $p'_{\text{H}_2} \approx 1$  и отношение  $\frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p'_{\text{H}_2}} =$

$= \frac{n_{\text{H}_2\text{S}}}{n_{\text{H}_2}} \approx 1,05 \cdot 10^{-3}$  ( $n_{\text{H}_2\text{S}}$  и  $n_{\text{H}_2}$  — числа молей). Этой же величине равно отношение числа молей и отношение парциальных давлений  $\frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{H}_2}}$  в равновесной смеси при высокой температуре, где смесь  $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2$  разбавлена парообразным цинком и где  $p_{\text{H}_2\text{S}} = p_{\text{Zn}}$ . Так как  $p_{\text{H}_2} \approx 1$ , то  $p_{\text{H}_2\text{S}} = 1,05 \cdot 10^{-3}$ , а константа равновесия реакции (I):

$$K_I = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}} p_{\text{Zn}}}{p_{\text{H}_2}} \approx p_{\text{H}_2\text{S}}^2 = (1,05)^2 \cdot 10^{-6}.$$

Комбинируя  $K_I$  с  $K_{\text{III}}$ , получаем

$$K_{\text{II}} = K_I \cdot K_{\text{III}} = p_{\text{Zn}} p_{\text{S}_2}^{1/2} = 1,1 \cdot 10^{-6} \cdot 0,09 = 1 \cdot 10^{-7}.$$

При диссоциации  $\text{ZnS}$  в отсутствие газов в глубоком вакууме для парциальных давлений диссоциации  $\text{ZnS}$  по уравнению (II) имеем

$$p_{\text{Zn}} = 2p_{\text{S}_2}.$$

При этих условиях  $K_{\text{II}} = 1 \cdot 10^{-7} = 2 p_{\text{S}_2}^{3/2}$ ;  $p_{\text{S}_2} = 1,25 \cdot 10^{-5}$  ат;  $p_{\text{Zn}} = 2,5 \cdot 10^{-5}$  ат = 0,018 мм рт. ст.

Изобарный потенциал диссоциации  $\text{ZnS}$  при  $1000^\circ$

$$\Delta Z_{1273}^\circ = -4,575 \cdot 1273 \lg 10^{-7} = 41070 \text{ кал/моль}.$$

## § 20. ЗАВИСИМОСТЬ ИЗОБАРНОГО ПОТЕНЦИАЛА РЕАКЦИИ И КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Зависимость стандартного изобарного потенциала реакции от температуры определяется общим уравнением (I-54a) (стр. 49):

$$\Delta Z^\circ = -T \int \frac{Q_p}{T^2} dT + IT \quad (19)$$

и по уравнению (13)

$$\ln K_p = \int \frac{Q_p}{RT^2} dT + C, \quad (20)$$

где  $C = -I/R$ .

Для интегрирования уравнений (19) и (20) в широком интервале температур необходимо знать зависимость теплоты реакции от температуры. В небольшом интервале температур можно считать  $Q_p$  постоянной; тогда, интегрируя в пределах от  $T_1$  до  $T_2$ , получаем

$$\frac{\Delta Z_{T_2}^\circ}{T_2} - \frac{\Delta Z_{T_1}^\circ}{T_1} = -Q_p \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}; \quad (21)$$

$$\lg \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = \frac{Q_p (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}. \quad (22)$$

Сохраняя форму неопределенного интеграла и используя постоянство  $Q_p$ , мы получаем из уравнений (19) и (20):

$$\Delta Z^\circ = Q_p + IT = \Delta H^\circ + IT; \quad (23)$$

$$\ln K_p = -\frac{Q_p}{R} \frac{1}{T} + C = \frac{A}{T} + C, \quad (24)$$

где

$$A = -\frac{Q_p}{R}.$$

При использовании уравнений (23) и (24) следует помнить, что они применимы для ограниченного температурного интервала, в котором  $Q_p \approx \text{const}$ .

Уравнение (22) дает возможность вычислить тепловой эффект на основании двух значений константы равновесия при различных  $T$ ; вычислив  $Q_p$ , можно затем путем интерполяции или неглубокой экстраполяции вычислять константы равновесия при иных температурах.

При использовании уравнений (19) и (20) в широком интервале температур приходится учитывать зависимость температуры, которая выражается уравнением (см. уравнение I-7a):

$$\left( \frac{\partial Q_p}{\partial T} \right)_p = \sum \nu_i C_{p,i} = \Delta C_p$$

Интеграл суммы теплоемкостей можно представить в виде степенных рядов различного вида, например:

$$Q_p = Q_{p_0} + AT + BT^2 + DT^3 + \dots \quad (25)$$

или

$$Q_p = Q'_{p_0} + A'T + B'T^2 + D'T^{-2} \dots \quad (25a)$$

или

$$Q_p = Q''_{p_0} + A''T + B''T^2 + D''T^{-1} \dots \quad (25b)$$

(см. ниже численные примеры).

Для определения теплоемкостей можно пользоваться уравнением (I-9), несколько преобразовав его

$$Q_p = Q_p(T_0) + \sum \nu_i \int_{T_0}^T C_{p_i} dT = Q_p(T_0) + \sum \nu_i \Delta H_i, \quad (26)$$

где  $\Delta H_i = H_i(T) - H_i(T_0)$  — прирост энтальпии компонента газовой смеси или чистого твердого вещества между  $T_0$  и  $T$ . Величины  $\Delta H_i$  для различных  $T$  могут быть найдены графическим интегрированием кривых  $C_p$  от некоторой стандартной температуры  $T_0$ , а для газов — также путем статистических расчетов (см. § 23).

Подставляя уравнения (25), (25а), (25б) и (26) в уравнение (20) и интегрируя, получаем соответственно:

$$\ln K_p = -\frac{Q_{p_0}}{RT} + \frac{A}{R} \ln T + \frac{B}{R} T + \frac{D}{2R} T^2 + \dots + C; \quad (27)$$

$$\ln K_p = -\frac{Q'_{p_0}}{RT} + \frac{A'}{R} \ln T + \frac{B'}{R} T - \frac{D'}{2R} T^{-2} + \dots + C'; \quad (27a)$$

$$\ln K_p = -\frac{Q''_{p_0}}{RT} + \frac{A''}{R} \ln T + \frac{B''}{R} T - \frac{D''}{2R} T^{-3/2} + \dots + C''; \quad (27б)$$

$$\ln K_p = -\frac{Q_{p_0}(T_0)}{RT} + \sum \frac{\nu_i}{R} \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_i}{T^2} dT + C'''. \quad (27в)$$

Для вычисления  $C$ ,  $C'$ ,  $C''$  или  $C'''$  по этим уравнениям требуется знать, кроме термических данных ( $Q_{p_0}$ ,  $A$ ,  $B$  и т. д.), хотя бы одну константу равновесия при какой-либо температуре. Расчеты по уравнению (27в) требуют также графического интегрирования по температуре величин  $\frac{\Delta H_i}{T^2}$  для каждого участника реакции или вычисления этих величин из статистических сумм для газов (см. § 23).

Зависимость стандартных изобарных потенциалов реакции

\* Величины  $C$ ,  $C'$ ,  $C''$  должны совпадать между собой, однако практически они могут несколько различаться в связи с тем, что подбор коэффициентов в уравнениях (25) с различной точностью удовлетворяет опыту в интервале от  $T_0$  до  $T$ .

от температуры выражается уравнением (19) аналогично тому, как уравнение (27) получено из уравнения (20):

$$\Delta Z^\circ = Q_{p_0} - AT \ln T - BT^2 - \frac{D}{2} T^3 + \dots + IT; \quad (28)$$

$$\Delta Z^\circ = Q'_{p_0} - A'T \ln T - B'T^2 + \frac{D'}{2} T^{-1} + \dots + I'T; \quad (28a)$$

$$\Delta Z^\circ = Q''_{p_0} - A''T \ln T - B''T^2 + \frac{2D''}{3} T^{-1/2} + \dots + I''T; \quad (28б)$$

$$\Delta Z^\circ = Q_p(T_0) - T \sum \nu_i \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_i}{T^2} dT + \dots + I'''T^*. \quad (28в)$$

Уравнения (27) или (28) дают возможность вычислить константы равновесия  $K_p$  или стандартные изобарные потенциалы реакции  $\Delta Z^\circ$  для любой температуры в пределах применимости уравнений для теплоемкостей или при наличии опытных данных для  $\Delta H_i$ . Однако необходимо знать константы интегрирования  $C$  или  $I$ , для чего надо знать из опыта  $K_p$  или  $\Delta Z^\circ$  хотя бы для одной температуры.

Третий закон термодинамики дает возможность вычислить величины  $K_p$  и  $\Delta Z^\circ$  только из теплоты реакции и теплоемкостей. Этот путь вычисления очень прост, если известны абсолютные энтропии участников реакции. Тогда

$$-RT \ln K_p = \Delta Z^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = \Delta H^\circ - T \sum (\nu_i S_i^\circ). \quad (29)$$

Для вычисления  $K_p$  и  $\Delta Z^\circ$  при температуре  $T$  необходимо

\* Уравнения (28в) и (27в) имеют практическое значение в тех случаях, когда для компонентов реакции есть серия опытных величин  $\Delta H_i$  — приростов энтальпий от комнатной температуры  $T_0$  до различных  $T$ , но нет алгебраического уравнения, связывающего эти величины с температурой. В этом случае, графически изображая величины  $\frac{\Delta H_i}{T^2}$  для каждого участника и графически интегрируя эти величины, можно вычислять  $\ln K_p$  или  $\Delta Z^\circ$  в интервале температур, для которого известны  $\Delta H_i$ . Нетрудно показать, интегрируя выражение (19) в пределах от  $T$  до  $T_0$  с подстановкой в уравнение (26), что константа интегрирования  $I'''$  в этом случае равна

$$I''' = \frac{\Delta Z^\circ_{T_0}}{T_0} - \frac{\Delta H^\circ_{T_0}}{T_0} = -\frac{\Delta S^\circ_{T_0}}{T_0}.$$

Величина же интеграла в уравнении (28в) для компонента  $i$ , если  $T_0 = 0$

$$\int_0^T \frac{\Delta H_i}{T^2} dT = \frac{U_{i,0} - Z_{i,T}}{T}.$$

знать тепловой эффект реакции и энтропии участников при той же температуре. Если используются статистические методы, то необходимо иметь опытные данные для расчета теплового эффекта при любой одной температуре, а  $\Delta H_i$  и  $S_i^\circ$  вычислить для заданных температур из статистических сумм (см. § 23). Если имеются величины стандартных энтропий для  $25^\circ$ , вычисленные из теплоемкостей при низких температурах («по третьему закону») [см. уравнение (35) в гл. I], а теплоемкости при высоких температурах могут быть выражены степенными рядами, то целесообразно найти значение  $\Delta Z^\circ$  при  $25^\circ$  ( $298^\circ \text{K}$ ) по уравнению (29) и, подставив  $\Delta Z_{298}^\circ$  и  $T = 298$  в одно из уравнений (28), найти константу  $I$  или  $I'$ ,  $I''$ . Тогда эти уравнения могут служить для вычисления  $\Delta Z^\circ$  и  $K_p$  при любых температурах (в пределах применимости степенных рядов).

Пример 1. При равновесии водорода с углем



молярная доля  $\text{CH}_4$  при  $1300^\circ$  и 1 ат в равновесной смеси равна 0,00146. Даны теплоемкости:

$$\text{для графита: } C_P = 1,1 + 0,0048 T - 0,0512 T^2;$$

$$\text{для } \text{H}_2: C_P = 6,5 + 0,0009 T;$$

$$\text{для } \text{CH}_4: C_P = 7,5 + 0,005 T.$$

Даны также теплоты сгорания при комнатной температуре и постоянном давлении:

$$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2; \Delta H_{11}^\circ = -94052 \text{ кал}; \quad (\text{б})$$

$$\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O (ж)}; \Delta H_{111}^\circ = -68317 \text{ кал}; \quad (\text{в})$$

$$\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O (ж)}; \Delta H_{1V}^\circ = -212796 \text{ кал}. \quad (\text{г})$$

Найти функциональную зависимость  $\Delta Z_1^\circ$  от  $T$ , значения  $\Delta Z^\circ$  при  $700$  и  $1000^\circ$ , равновесный выход  $\text{CH}_4$  при  $700^\circ$  и 10 ат.

Комбинируя реакции (б-г), получаем

$$a = b + 2v - g;$$

$$\Delta H_a^\circ = \Delta H_b^\circ + 2 \Delta H_v^\circ - \Delta H_g^\circ = -17890 \text{ кал}.$$

Суммируем теплоемкости

$$\Delta C_P = \sum \nu_i C_{P_i} = -6,6 - 0,0016 T - 0,0512 T^2.$$

По закону Кирхгофа

$$\Delta H_T^\circ = Q_T = Q_0 - 6,6 T - 0,0008 T^2 + 0,054 T^3. \quad (\text{А})$$

Подставляя  $Q_{298} = -17890$ , получаем  $Q_0 = -15680$ , а по уравнению (54а)

$$\Delta Z_T^\circ = -15680 + 6,6 T \ln T + 0,0008 T^2 - 0,054 T^3 + IT. \quad (\text{Б})$$

При  $1300^\circ$  ( $1573^\circ \text{K}$ ) и 1 ат

$$K_p = \frac{N_{\text{CH}_4}}{N_{\text{H}_2}^2} = \frac{N_{\text{CH}_4}}{(1 - N_{\text{CH}_4})^2} = \frac{0,00146}{0,99854^2} = 0,00146;$$

$$\Delta Z_{1573}^\circ = -4,575 \cdot 1573 \cdot \lg 0,00146 = 20400.$$

Подставляя величину  $\Delta Z_{1573}^\circ$  в уравнение (Б), находим  $I = -26,35$ .

Итак

$$\Delta Z^\circ = -15680 + 6,6 T \ln T + 0,0008 T^2 - 0,054 T^3 - 26,35 T;$$

$$\Delta Z_{700}^\circ = -3573; \Delta Z_{1000}^\circ = 4090.$$

Находим выход  $\text{CH}_4$  при  $700^\circ \text{K}$  и 10 ат:

$$\lg K_p = 1,116; K_p = 13,06,$$

отсюда

$$K_p = \frac{N_{\text{CH}_4}}{(1 - N_{\text{CH}_4})^2} \cdot \frac{1}{10} = 13,06;$$

следовательно,  $N_{\text{CH}_4} = 0,916$ .

Пример 2. Даны стандартные абсолютные энтропии: для графита —  $S_{298}^\circ = 1,36$ , для  $\text{H}_2$  —  $S_{298}^\circ = 31,2$ , для  $\text{CH}_4$  —  $S_{298}^\circ = 44,50$ . Используя данные предыдущего примера, найти значение константы  $I$  и  $\Delta Z_{700}^\circ$ .

По уравнению (29)

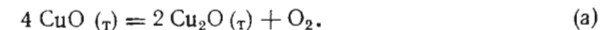
$$\Delta Z_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - 298 \Delta S_{298} = -17890 - 293 (S_{\text{CH}}^\circ$$

$$- 2S_{\text{H}_2}^\circ - S_{\text{C}}^\circ) = -17890 + 298 \cdot 19,28 = -12140.$$

Подставляя в уравнение (Б) предыдущего примера, получаем  $I = -26,15$ .

Для  $700^\circ$  вычисляем:  $\Delta Z^\circ = -3430 \text{ кал}$ .

Пример 3. Вычислить давления диссоциации  $\text{CuO}$  при  $600$ — $1100^\circ$ :



Теплоемкости:

$$\text{CuO} \dots C_P = 8,34 + 7,1 \cdot 10^{-3} T$$

$$\text{Cu}_2\text{O} \dots C_P = 14,34 + 6,2 \cdot 10^{-3} T.$$

$$\text{O}_2 \dots C_P = 6,5 + 1,1 \cdot 10^{-3} T$$

Теплоту реакции находим комбинированием стандартных величин теплот образования  $\Delta H_{298}^\circ$  из таблиц: для  $\text{CuO (т)}$   $\Delta H_{298}^\circ = -37100$ ; для  $\text{Cu}_2\text{O (т)}$

$$\Delta H_{298}^\circ = -39840 \text{ кал/моль}.$$

Теплота реакции (а) равна  $68720 \text{ кал}$ .

Составляем функцию  $\sum \nu_i C_{P_i} = f(T)$ :

$$\sum \nu_i C_{P_i} = 1,82 - 15,0 \cdot 10^{-3} T,$$

$$Q_P = Q_{P_0} + 1,82 T - 7,5 \cdot 10^{-3} T^2. \quad (\text{А})$$

Подставляя в (А)  $Q_{P,298} = 68720$ , получаем  $Q_{P_0} = 68850$ .

Сочетая уравнения (А) и (19), получаем

$$\Delta Z^\circ = 68850 - 1,82 T \ln T + 7,5 \cdot 10^{-3} T^2 + IT. \quad (\text{Б})$$

Подставляем в уравнение (29) величины энтропий участников реакции из таблиц стандартных величин и величину  $\Delta H_{298}^0$ .

$$\text{для CuO } S_{298}^0 = 10,4;$$

$$\text{для Cu}_2\text{O } S_{298}^0 = 24,1;$$

$$\text{для O}_2 \quad S_{298}^0 = 49,03;$$

$$\Delta Z_{298}^0 = 68720 - 55,63 \cdot 298 = 52140 \text{ кал.}$$

Используя эту величину, вычисляем в уравнении (Б):  $I = -45,2$ .

Другой путь нахождения констант  $\Delta H_0^0$  и  $I$  уравнения (Б) заключается в подстановке в это уравнение опытных данных по равновесным давлениям  $\text{O}_2$ , например при  $1005^\circ$   $p_{\text{O}_2} = 40$  мм рт. ст., следовательно,

$$\Delta Z_{1278,2}^0 = -4,575 \cdot 1278,2 \lg \frac{40}{760} = 7484 \text{ кал.}$$

Имея ряд экспериментальных величин давления диссоциации  $\text{CuO}$ , следует вычислить  $\Delta Z^0$  и  $f(T)$ , а затем подобрать константы  $\Delta H_0$  и  $I$ , в линейном уравнении:

$$\Delta Z^0 + 1,82T \ln T - 7,5 \cdot 10^{-3} T^2 = f(T) = \Delta H_0 + IT. \quad (\text{В})$$

Вычисленные величины:

$$\Delta H_0 = 68925 \text{ кал; } I = -44,6$$

хорошо согласуются с полученными путем использования третьего закона.

Давления диссоциации  $\text{CuO}$  вычисляются по уравнению:

$$\lg p_{\text{O}_2} = -\frac{\Delta Z^0}{4,575 T} = -\frac{15080}{T} + 0,91 \lg T - 1,64 \cdot 10^{-3} T + 9,8. \quad (\Gamma)$$

В табл. 3 сравниваются опытные величины  $\lg p_{\text{O}_2}$  и вычисленные по уравнению (5).

Таблица 3  
ДАВЛЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ  $\text{CuO}$

Температура $^\circ\text{C}$	$\lg p_{\text{O}_2}$	
	опытные	вычисленные по формуле
600	-6,066	-6,16
700	-4,368	-4,48
800	—	-3,20
900	-1,928	-2,14
1000	-1,289	-1,27

Значительное сокращение арифметических операций при точном подсчете величин изобарного потенциала реакции по уравнениям типа (28) или (28а) достигается приемом, разработанным М. И. Темкиным и Л. А. Шварцманом.

Ниже дается вывод уравнения (30), которое предложено Темкиным и Шварцманом. Применение этого уравнения суще-

ственно облегчает арифметические расчеты.

Возьмем определенный интеграл в пределах от 298 до  $T^\circ \text{K}$  от выражения (I-54а) (стр. 49). После подстановки

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \sum \nu C_p dT$$

получаем

$$\begin{aligned} \frac{\Delta Z_T^0}{T} - \frac{\Delta Z_{298}^0}{298} &= - \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} (\Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \sum \nu C_p dT) = \\ &= \frac{\Delta H_{298}^0}{T} - \frac{\Delta H_{298}^0}{298} - \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \sum \nu C_p dT. \end{aligned}$$

Перегруппировываем члены:

$$\begin{aligned} \Delta Z_T^0 &= (\Delta Z_{298}^0 - \Delta H_{298}^0) \frac{T}{298} + \Delta H_{298}^0 - \\ &- T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \sum \nu C_p dT = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \sum \nu C_p dT. \end{aligned}$$

Подставляем теперь в подынтегральное выражение эмпирический степенной ряд

$$\sum C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \dots + \Delta nT^n$$

и проводим первое интегрирование:

$$\begin{aligned} \Delta Z_T^0 &= \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \left[ \Delta aT + \frac{\Delta bT^2}{2} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\Delta cT^3}{3} + \dots + \frac{\Delta n}{n+1} T^{n+1} \right]. \quad (\text{а}) \end{aligned}$$

Подставив пределы в выражение под интегралом, найдя затем определенный интеграл и собрав члены с общими множителями  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ , получаем

$$\begin{aligned} \Delta Z_T^0 &= \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - T \left[ \Delta a \left( \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right) + \right. \\ &\quad + \Delta b \cdot 1/2 \left( T - 2 \cdot 298 + \frac{298^2}{T} \right) + \frac{\Delta c}{2 \cdot 3} \left( T^2 - 3 \cdot 298^2 + \right. \\ &\quad \left. + \frac{2 \cdot 298^3}{T} \right) + \dots + \frac{\Delta n}{n+1} \left( \frac{T^n}{n} - \frac{(n+1) 298^n}{n} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{298^{n+1}}{T} \right) \Bigg] = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - T (\Delta a M_0 + b M_1 + \\ &\quad + \Delta c M_2 + \dots + \Delta n M_n), \quad (\text{30}) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} M_0 &= \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1; \\ M_n &= \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298 \cdot 2^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298^n}{n}. \end{aligned}$$

Выражение для  $M_n$  справедливо и для члена с  $n = -2$ . Коэффициенты  $M_0, \dots, M_n$  уравнения (30) зависят только от температуры, они могут быть заранее вычислены при различных значениях  $T$ . Использование таблицы величин  $M_0, \dots, M_n$  позволяет заменить интегрирование уравнения (а) для любого конкретного случая с известными  $\Delta a, \Delta b, \Delta c$  действиями умножения и сложения.

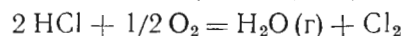
Величины коэффициентов  $M_0, M_1, M_2$  и  $M_{-2}$  для температур в пределах 300—2500° К даны в табл. 4.

Таблица 4

КОЭФФИЦИЕНТЫ  $M_0, M_1, M_2$  И  $M_{-2}$  ДЛЯ РАСЧЕТОВ ПО МЕТОДУ  
ТЕМКИНА И ШВАРЦМАНА

$T, ^\circ\text{K}$	$M_0$	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_{-2} \cdot 10^5$	$T, ^\circ\text{K}$	$M_0$	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_{-2} \cdot 10^5$
300	0,000	0,0000	0,0000	0,0000	1500	0,8141	0,4814	0,3362	0,3610
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364	1600	0,8665	0,5296	0,3877	0,3723
500	0,1133	0,0407	0,0149	0,0916	1700	0,9162	0,5780	0,4424	0,3824
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423	1800	0,9635	0,6265	0,5005	0,3915
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853	1900	1,009	0,6752	0,5619	0,3998
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213	2000	1,0525	0,7240	0,6265	0,4072
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521	2100	1,094	0,7730	0,6948	0,4140
1000	0,5088	0,2463	0,1134	0,2783	2200	1,134	0,8220	0,7662	0,4203
1100	0,5765	0,2922	0,1652	0,2988	2300	1,173	0,8711	0,8411	0,4260
1200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176	2400	1,210	0,9203	0,9192	0,4314
1300	0,7019	0,3860	0,2440	0,3340	2500	1,246	0,9696	1,0008	0,4363
1400	0,7595	0,4336	0,2886	0,34835					

Применим изложенную схему расчета к реакции



при 1000° К.

Уравнения теплоемкости компонентов реакции находим в § 27 (см. стр. 119). Для алгебраической суммы теплоемкостей получаем

$$\sum \nu C_p = -2,26 + 1,52 \cdot 10^{-3} T + 0,94 \cdot 10^{-5} T^2.$$

Там же (стр. 108 и 111) можно найти величины:

$$\Delta H_{298}^\circ = -13730; \Delta S_{298}^\circ = -15,30.$$

Подставляя эти величины в уравнение (30) и используя данные табл. 4, получаем

$$\begin{aligned} \Delta Z_{1000}^\circ &= -13730 + 1000 \cdot 15,30 - 1000(-2,26 \cdot 0,5088 + \\ &+ 1,52 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2463 \cdot 10^3 + 0,94 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2783 \cdot 10^{-5}) = \\ &= -13730 + 15300 - 3410 = -1840 \text{ кал.} \end{aligned}$$

## § 21. РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ С ПОМОЩЬЮ ФУНКЦИЙ $\Phi'$ И $\Phi''$ (приведенных потенциалов)

В связи с развитием статистических методов расчета термодинамических величин для газов (см. § 24) и накоплением численных данных для этих величин при различных температурах, сведенных в таблицы, в последнее время широко применяется метод вычисления констант равновесия и изобарных потенциалов реакции путем прямого комбинирования табличных величин для всех участников реакции. Этот метод может быть использован и для реакций с участием конденсированных фаз. Обычно в таблицах даются особые термодинамические функции  $\Phi'$  или  $\Phi''$ , которые используются для указанных расчетов.

Этот метод может быть рассмотрен исходя из уравнения (27в) (см. стр. 74), в котором константа  $C'''$  представляется лишь аддитивной величиной. Оказывается необходимым знание лишь одной постоянной величины, характеризующей данный химический процесс, а именно теплоты реакции  $Q_p(T_0)$  при какой-либо температуре (например,  $Q_0$  или  $Q_{298}$ ); сумма остальных членов уравнения (27в) может быть представлена как алгебраическая сумма величин (функций температуры) всех участников реакции ( $C''' = \sum \nu_i C_i'''$ ):

$$\ln K_p = -\frac{Q_p(T_0)}{RT} + \frac{1}{R} \sum_i \left( \int_{T_0}^T \frac{H_i - H_i(T_0)}{T^2} dT + C_i''' \right). \quad (\text{а})$$

Для каждого вещества путь к вычислению величины, стоящей в этом уравнении в скобках, легко находится путем преобразования уравнения (29) (стр. 75):

$$\begin{aligned} R \ln K_p &= -\frac{\Delta Z^\circ}{T} = -\frac{\Delta H^\circ}{T} + \Delta S^\circ = - \\ &= -\frac{\Delta H_T^\circ - \Delta H_{T_0}^\circ}{T} + \Delta S^\circ - \frac{\Delta H_{T_0}^\circ}{T}. \end{aligned} \quad (\text{б})$$

Первые два члена уравнения (б) можно представить как алгебраическую разность значений некоторой функции  $\Phi$  для всех участников реакции:

$$-\frac{\Delta(H_T^\circ - H_{T_0}^\circ)}{T} + \Delta S^\circ = \Delta \left\{ -\frac{H_T^\circ - H_{T_0}^\circ}{T} + S^\circ \right\} = \Delta \Phi, \quad (\text{в})$$

где  $\Phi = -\frac{H_T^\circ - H_{T_0}^\circ}{T} + S^\circ$  есть однозначная функция состояния вещества и может быть легко вычислена, если известны прирост энтальпии вещества от  $T_0$  до  $T$  и абсолютная энтропия  $S^\circ$ .



Полагая  $T_0$  равным  $0^\circ \text{K}$  или  $298^\circ \text{K}$ , получаем функции  $\Phi'$  и  $\Phi''$ . Первая функция может быть численно найдена непосредственно статистическим методом из молекулярных параметров, а вторая:

$$\Phi'' = \Phi' + \frac{H_{298}^\circ - H_0^\circ}{T}$$

Имея таблицы величин  $\Phi'$  или  $\Phi''$ , мы можем вычислить  $\lg K_p$  и  $\Delta Z^\circ$  интересующей нас реакции по уравнению (6), из которого следует

$$R \ln K_p = 4,575 \lg K_p = \Delta \Phi'' - \frac{\Delta H_{298}^\circ}{T} = \Delta \Phi' - \frac{\Delta H_0^\circ}{T} \quad (31)$$

В дополнение к величинам  $\Phi'$  или  $\Phi''$  необходимо знать только  $\Delta H_0^\circ$  (или  $\Delta H_{298}^\circ$ ); такое разделение функций удобно потому, что  $\Phi'$  и  $\Phi''$  для простых газов и хорошо термически изученных твердых тел находятся с большой точностью, тогда как  $\Delta H_{298}^\circ$  определяется из калориметрических данных, нередко менее точных. Таким образом, всякий успех в определении величины  $\Delta H_{298}^\circ$  может быть использован для несложных перерасчетов  $\ln K_p$  без перестройки таблиц величин  $\Phi''$ .

В качестве примера рассчитаем равновесие диссоциации  $S_2 = 2S$  при  $1200^\circ \text{K}$  и равновесие  $\alpha\text{-ZnS} + \text{CO} = \text{COS} + \text{Zn}(\text{г})$  при  $1000^\circ \text{C}$ .

Для первой реакции в табл. 15 и 9 (стр. 100 и 104) находим значения  $\Phi'$  для  $S_2$  и  $S$  при  $1200^\circ \text{K}$ , равные соответственно 58,06 и 42,247. Отсюда  $\Delta \Phi' = 2 \cdot 42,247 - 58,06 = 26,43$ . Теплота реакции  $S_2 = 2S$ , отнесенная к  $0^\circ \text{K}$ , равна разности теплот образования  $S_2$  и  $2S$  из ромбической серы; используя величины  $\Delta H_0^\circ$ , указанные в таблицах 9 и 15, получаем  $\Delta H_0^\circ = 2 \cdot 53200 - 29935 = 76465$ . По уравнению (31):

$$4,575 \lg K_p = \Delta \Phi' = \frac{\Delta H_0^\circ}{T} = 26,43 - \frac{76465}{1200} = -37,29;$$

$$\lg K_p = \lg \frac{P \alpha^2}{1 - \alpha^2} = -8,002.$$

Здесь  $\alpha$  — степень диссоциации  $S_2$ . При  $P = 0,001 \text{ ат}$   $\alpha = 0,0031$ .

Проводя расчет для реакции  $\alpha\text{-ZnS} + \text{CO} = \text{Zn}(\text{г}) + \text{COS}$ , используем функцию  $\Phi''$ . Для  $\text{CO}$  и  $\text{COS}$  соответствующие величины при  $1000^\circ \text{C}$  находим в табл. 18Б и 22Б (стр. 107 и 110). Величины  $\Phi''$  для  $\text{Zn}(\text{г})$  и  $\alpha\text{-ZnS}$  находим в табл. 49 (стр. 150) и в табл. 63 (стр. 164).

Алгебраическая сумма  $\Delta \Phi''$  равна +4,793 для  $1000^\circ \text{C}$ . Теплота реакции  $\alpha\text{-ZnS} + \text{CO}$  при  $25^\circ$  находится как алгебраическая сумма теплот образования всех участников реакции. Для  $\text{Zn}(\text{г})$  следует взять теплоту возгонки при  $25^\circ$  (см. стр. 145).



$$\Delta H_{298}^\circ = -48500 - 26416 + 31190 - 32800.$$

Для реакции (А):  $\Delta H_{298}^\circ = -73306$ .

Находим  $\lg K_p$

$$R \ln K_p = 4,575 \lg K_p = \Delta \Phi'' - \frac{\Delta H_{298}^\circ}{T} = 4,793 - \frac{73306}{1273} = -52,79.$$

При  $P = 1 \text{ ат}$

$$\lg K_p = \lg \frac{p_{\text{Zn}} p_{\text{COS}}}{p_{\text{CO}}} \approx \lg p_{\text{Zn}} p_{\text{COS}} = \lg p_{\text{Zn}}^2 = -\frac{52,79}{4,575} = -11,53,$$

откуда

$$p_{\text{Zn}} = p_{\text{COS}} \approx 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ ат} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ мм рт.ст.}$$

## § 22. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Если мы располагаем данными для теплового эффекта реакции, а также стандартными энтропиями и теплоемкостями компонентов при комнатной температуре, но не знаем хода теплоемкостей при возрастании температуры, то возможны следующие приближенные методы расчета равновесия.

Первое приближение. Предполагается, что  $\Delta C_p = 0$ , т. е.

$$\Delta H^\circ = Q_p = \text{const}; \quad \Delta S^\circ = \text{const}.$$

Тогда

$$\Delta Z_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ. \quad (32)$$

Второе приближение. Предполагается, что  $\Delta C_p = \sum \nu_i C_{p_i} = \text{const}$ . Тогда

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta C_p (T - 298);$$

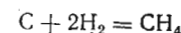
$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = \Delta S_{298}^\circ + \Delta C_p \ln \frac{T}{298};$$

$$\Delta Z_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ + \Delta C_p \left( T - 298 - T \ln \frac{T}{298} \right). \quad (33)$$

Преобразуя трехчлен, стоящий в скобках, получаем

$$\Delta Z_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ + \Delta C_p T \left( 1 - \frac{298}{T} + 2,30 \lg \frac{298}{T} \right). \quad (34)$$

Пример 1. Найти указанными в этом разделе способами значения  $\Delta Z_T^\circ$  для реакции



при температурах 700, 1000,  $1573^\circ \text{K}$ .

$$\Delta S_{298}^{\circ} = -19,28; \quad \Delta C_{p(298)} = 6,97.$$

Первое приближение. По уравнению (32)

$$\Delta Z_{700}^{\circ} = -17890 + 700 \cdot 19,28 \approx -4390 \text{ кал};$$

$$\Delta Z_{1000}^{\circ} = 1390 \text{ кал}; \quad \Delta Z_{1573}^{\circ} = 12440 \text{ кал}.$$

Расхождение с точными величинами велико (см. стр. 77).

Второе приближение. По уравнению (34)

$$\Delta Z_{700}^{\circ} = -3020 \text{ кал}; \quad \Delta Z_{1000}^{\circ} = 4930 \text{ кал}; \quad \Delta Z_{1573}^{\circ} = 21790 \text{ кал}.$$

В данном случае расхождение с точным (в пределах точности уравнений теплоемкостей) расчетом достигает 1300 кал при 1573° и 550 кал при 700°.

### § 23. О ПРИМЕНЕНИИ ТЕПЛОВОГО ЗАКОНА (третьего закона термодинамики) ДЛЯ РАСЧЕТА ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИИ

В § 20 был кратко изложен метод вычисления изобарных потенциалов реакции и констант равновесия с использованием теплового закона Нернста (см. уравнение 29). Этот метод является наиболее прямым и простым при использовании третьего закона термодинамики. Он может быть применен непосредственно для любых температур, если тепловой эффект реакции и энтропии всех участников реакции вычисляются (каждая величина отдельно) для заданной температуры на основании стандартных величин из таблиц с помощью закона Кирхгоффа (для  $Q_p$ ) и уравнения (I-35) (см. стр. 33) для энтропии каждого участника реакции. Более простой с точки зрения вычислений путь, уже описанный выше, заключается в нахождении (без применения теплового закона) уравнения для  $\Delta Z^{\circ} = f(T)$  типа (28а) — (28б) и вычислении константы ( $I$ ,  $I'$  или  $I''$ ) путем подстановки в уравнение (28) значения  $\Delta Z^{\circ}$  для одной температуры (обычно стандартной — 298,2° K).

Описанный путь расчета приложим к равновесиям с участием твердых, жидких и газообразных веществ, поскольку третий закон дает возможность вычислить  $S^{\circ}_T$  для веществ в любом агрегатном состоянии. Иной метод применения теплового закона Нернста к расчетам химических равновесий использовался в первые десятилетия после установления теплового закона.

Первоначальная формулировка этого закона, данная Нернстом в 1906 г. и эквивалентная уравнению (I-15) (стр. 27), имеет следующий вид:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial A'}{\partial T} \right)_P = - \lim_{T \rightarrow 0} \left( \frac{\partial Q_p}{\partial T} \right)_P = 0. \quad (35)$$

Это — так называемый постулат о касательной.

Так как  $A' = -\Delta Z^{\circ}$ , то, дифференцируя уравнения (28), (28а) — (28в), можно показать, что константы интегрирования

$I$ ,  $I'$  для реакций с твердыми фазами равны нулю, если интеграл в уравнении (24а) берется от абсолютного нуля, т. е. степенные ряды в уравнениях (25) приложимы вплоть до самых низких температур:

$$I = 0. \quad (36)$$

Для эмпирических степенных рядов это не выполняется и, чтобы использовать этот результат ( $I = 0$ ), необходима искусственная перестройка уравнений для теплоемкостей; проще использовать графические интегралы для энтальпий в уравнении (28в).

Применяя тепловой закон Нернста к реакциям с участием газов, можно получить для констант интегрирования  $C$ ,  $C''$  ... следующий общий результат:

$$C = \sum_i j_i, \quad (37)$$

где  $j$  — «химическая константа», т. е. константа интегрирования в уравнении давления насыщенного пара компонента  $i$

$$\ln p_i = - \int \frac{\lambda_i}{RT^2} dT + j \quad (38)$$

(см. § 11, уравнение I-39а). Суммирование в уравнении (37) проводится только для газообразных участников реакции. Величины  $j$  можно определить путем нахождения интеграла в уравнении (38) от температур, очень близких к абсолютному нулю, что трудно достижимо. В последнее время статистическая термодинамика разработала методы расчета величин  $j$  из молекулярных параметров для простейших молекул. Все же вычисление констант равновесия и изобарных потенциалов реакции с использованием уравнений (35) и (37) связано с рядом неудобств и уступает методу абсолютных энтропий (уравнение (29)). Поэтому в настоящее время химические константы в термодинамических расчетах химических равновесий не используются. В связи с недостатком данных для низких температур, не позволяющим вычислить истинные химические константы (особенно в период установления теплового закона), Нернст предложил приближенную формулу для расчета констант газовых реакций. Интеграл уравнения (I-38) (стр. 41) Нернст представил в форме

$$\lg P = - \frac{\lambda_0}{4,575} + 1,75 \lg T - \frac{\epsilon}{4,575} + j'. \quad (39)$$

Здесь  $\lambda_0$ ,  $\epsilon$  и  $j$  уже не имеют того значения, которое они имели в уравнении (I-39б) (на стр. 42) и являются эмпирическими константами, подобранными для наличных опытных значений  $P$ . Значения  $j'$  (условные химические константы) для многих веществ близки к 3. Используя уравнение (39), Нернст придал интегралу в уравнении (20) эмпирическую форму:

$$\lg K_p = -\frac{Q_p}{4,575} + \Sigma \nu \cdot 1,75 \lg T + \frac{\Sigma \varepsilon}{4,575 T} + \Sigma \nu j'. \quad (40)$$

Это — так называемая приближенная формула Нернста; при дальнейшем ее упрощении  $Q_p$  полагается равным  $Q_p$  при комнатной температуре, член с  $\Sigma \varepsilon$  опускается, а условные химические константы приравниваются для всех веществ величине 3:

$$\lg K_p = \frac{Q_p}{4,575 T} + \Sigma \nu \cdot 1,75 \lg T + \Sigma \nu \cdot 3. \quad (41)$$

Приближенные уравнения Нернста (40) и особенно (41) широко применялись к металлургическим реакциям. Между тем вычисляемые по уравнению (41) величины, в отдельных случаях согласующиеся с опытом, часто на один, два и даже три порядка отличаются от опытных значений. В настоящее время уравнения Нернста не используются даже для приближенных расчетов.

#### § 24. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН ИЗ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ДАННЫХ СТАТИСТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Развитие квантовой теории атома и молекулы позволило в последнее время сильно продвинуться вперед в истолковании молекулярных спектров и на основании спектроскопических данных составить для одно- и двухатомных (а в ряде случаев и для трехатомных и четырехатомных) газов энергетические спектры молекул. Таким образом, стало возможным указать значения энергии газовой молекулы в различных состояниях возбуждения, колебания и вращения по сравнению с нулевой энергией низшего энергетического уровня.

Если энергию молекулы в энергетическом состоянии  $i$  (сверх энергии в низшем энергетическом состоянии) обозначить через  $\varepsilon_i$ , а квантовый вес состояния (его относительную вероятность) — через  $g_i$ , то сумма

$$\Phi = \Sigma g_i e^{-\varepsilon_i/kT}, \quad (42)$$

составленная для всех энергетических уровней молекулы, называется суммой состояний или статистической суммой и играет важную роль в статистической термодинамике. Она находится для любой температуры на основании вычисляемых из спектров величин  $\varepsilon_i$  и указываемых квантовой механикой молекул величин  $g_i$ . Эта сумма является функцией температуры.

Число молекул  $n_i$ , находящихся на энергетическом уровне  $i$ , по отношению к числу молекул на низшем уровне  $n_0$  определяется известным уравнением Больцмана

$$n_i = n_0 g_i e^{-\varepsilon_i/kT}. \quad (43)$$

Суммируя  $n_i$  для всех уровней, получаем полное число молекул, т. е. грамм-молекулы — число Авогадро  $N_A$ :

$$N_A = n_0 \Sigma g_i e^{-\varepsilon_i/kT} = n_0 \Phi. \quad (44)$$

Таким образом, сумма состояний равна отношению полного числа молекул к числу их на низшем энергетическом уровне. Она отражает в то же время общее число возможных для молекулы данного вещества энергетических состояний с учетом вероятности каждого состояния относительно наинизшего нулевого энергетического уровня.

Для вычисления энергии газа сверх нулевой энергии необходимо найти энергию всех молекул уровня  $i$ , равную  $n_i \varepsilon_i$ , и просуммировать эту энергию для всех уровней:

$$U - U_0 = \Sigma_i n_i \varepsilon_i \quad (45)$$

или после замены  $n_i$  из уравнения (43)

$$U - U_0 = n_0 \Sigma_i g_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (46)$$

Подставив  $n_0$  из уравнения (44), получим

$$U - U_0 = \frac{N_A \Sigma g_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{\Sigma g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}. \quad (47)$$

Дифференцируя  $\Phi$  по  $T$  (уравнение 42), получаем

$$\frac{d\Phi}{dT} = \Sigma g_i \frac{\varepsilon_i}{kT^2} \cdot e^{-\varepsilon_i/kT}$$

или

$$kT^2 \frac{d\Phi}{dT} = \Sigma g_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT}. \quad (48)$$

Подставив в уравнение (47) уравнение (42) и правую часть уравнения (48), получим

$$U - U_0 = \frac{N_A k T^2}{\Phi} \cdot \frac{d\Phi}{dT} = RT^2 \frac{d \ln \Phi}{dT}. \quad (49)$$

Так как по известной термодинамической формуле (I—27) на стр. 30.

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T},$$

то

$$S = \int_0^T \frac{dU}{T} + S_0. \quad (50)$$

Дифференцируем уравнение (49) по  $T$ , подставляем значение  $dU$  в уравнение (50) и после интегрирования получаем:

$$S = S_0 + R \ln \Phi \Big|_{\Phi_0}^{\Phi} + RT \frac{d \ln \Phi}{dT} \Big|_{T_0}^T. \quad (51)$$

При  $T_0 = 0$ ,  $\Phi_0 = g_0$ , в то же время  $g_0$  равно относительной вероятности наинизшего (и единственного в данном случае) энергетического состояния. Поэтому термодинамическая вероятность состояния вещества при  $0^\circ \text{K}$   $W_0 = g_0$  и в соответствии с уравнением Больцмана:

$$S_0 = R \ln \Phi_0; \quad \left( RT \frac{d \ln \Phi}{dT} \right)_{T_0} = 0.$$

Уравнение (51) принимает следующий вид:

$$S = R \ln \Phi + RT \frac{d \ln \Phi}{dT}. \quad (52)$$

Таким образом, знание величин  $\Phi$ , вычисляемых из спектральных данных, дает возможность вычислить  $U$  и  $S$  газа по уравнениям (49) и (52), а следовательно, и других термодинамических величин.

Конкретные пути вычисления энергии, энтальпии, энтропии газа и других термодинамических функций по уравнениям (49) и (50) сводятся к нахождению  $\Phi$  и не могут быть рассмотрены в пределах данной книги. Ограничимся некоторыми общими указаниями.

Величину  $\Phi$  и термодинамические функции, определяемые по уравнениям (49) и (52), следует находить отдельно для различных форм движения (поступательное, вращательное и колебательное движения, электронное возбуждение, спин); полученные величины  $\Phi$  перемножают, а величины термодинамических функций — складывают.

Для поступательного движения квантовая механика дает уравнение:

$$\Phi = V \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2},$$

откуда по уравнению (50) получаем (для моля газа)

$$S = R \ln \frac{V (2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 N_A} + \frac{5}{2},$$

а после подстановки констант (при  $P = 1$ ):

$$S = -2,314 + \frac{3}{2} R \ln M + \frac{5}{2} R \ln T. \quad (53)$$

( $M$  — молекулярный вес газа).

Это так называемое уравнение Закура — Тетроде, которое дает полную энтропию для одноатомных газов и энтропию поступательного движения для многоатомных газов.

Для нахождения  $\Phi$  вращательного движения приходится суммировать при  $200\text{--}400^\circ \text{K}$  по уравнению (46) до 15—18 членов, отвечающих уровням вращения, или с небольшой ошибкой пользоваться интегралом

$$\Phi = \frac{8\pi^2 I kT}{h^2},$$

где  $I$  — момент инерции молекулы (для многоатомных молекул — средний геометрический).

Для комнатных температур часто достаточно учитывать лишь низший вибрационный уровень; при  $1000^\circ \text{K}$  приходится принимать в расчет несколько уровней.

Расхождение энтропий водорода, вычисленных из теплоемкостей (по третьему закону) и по уравнению (53), на 4,39 энтропийных единиц связано с наличием для обыкновенного водорода энтропии смещения двух модификаций (орто и пара) и так называемой энтропии спина, которая не учитывается при вычислении энтропии по третьему закону из теплоемкости обыкновенного водорода. После учета энтропии спина расхождение устраняется.

В большей части изученных случаев согласие величин энтропии для простых молекул, полученных двумя указанными путями, превосходное (исключение составляют  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ , где имеются расхождения в 0,7—1,0 э. е., приписываемые неполной ориентровке молекул в кристалле при наинизших температурах).

Для более подробного ознакомления со статистическими методами расчета термодинамических величин следует обратиться к книгам [2, 14—17].

## § 25. ПРАВИЛО ФАЗ

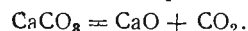
Познакомиться с правилом фаз, иметь ясное представление о входящих в него величинах и его применимости необходимо для понимания диаграмм состояния (фазовых диаграмм) различных систем, которые отображают условия равновесного сосуществования различных твердых, жидких и газообразных фаз, входящих в систему. Знать диаграммы систем из металлов, окислов, сульфидов очень важно для понимания пирометаллургических процессов.

Важнейшие для практики диаграммы рассматриваются в современных учебниках и учебных пособиях по теории металлургических процессов и по металлургии отдельных групп металлов. Здесь будут рассмотрены лишь понятия, необходимые для установления правила фаз, дан краткий вывод этого правила, рассмотрено его применение.

Правило фаз связывает число компонентов, составляющих систему, с числом входящих в нее фаз и числом степеней свободы. Компонентами системы являются некоторые из химически индивидуальных составных частей системы, которые могут быть изолированы в виде чистых веществ. Для определения числа компонентов системы необходимо либо определить число составных частей и вычесть число уравнений реакций, протекающих между этими составными частями (полученная разность определяет число независимых составных частей, т. е. компонентов), либо непосредственно подыскать наименьшее число составных частей, достаточное для образования каждой фазы системы.

Выбор компонентов для правила фаз не существенен; важно число компонентов в данной системе.

Пр и м е р. Система состоит из  $\text{CaCO}_3$  и продуктов его диссоциации  $\text{CaO}$  и  $\text{CO}_2$ ; число составных частей — 3, между ними протекает одна реакция:



Следовательно, число компонентов — 2. Действительно, из наличных трех фаз (твердые  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaO}$  и газообразная  $\text{CO}_2$ ) две ( $\text{CO}_2$  и  $\text{CaO}$ ) состоят из одного компонента каждая, а третья ( $\text{CaCO}_3$ ) из продукта их соединения, т. е. для построения системы достаточно двух компонентов —  $\text{CaO}$  и  $\text{CO}_2$ .

Под фазой мы подразумеваем совокупность частей системы, имеющих в каждой точке одни и те же термодинамические свойства (плотность, коэффициенты расширения и сжатия, теплоемкость, изобарный потенциал и др.) и отделенных от других частей видимыми поверхностями раздела <sup>1</sup>. Фаза может состоять из химического индивидуума или быть смесью газов, раствором, смешанными кристаллами (твердым раствором), но она должна быть однородной. При этом размеры отдельных тел, составляющих фазу (например, отдельные кристаллы вещества, капли жидкости), должны быть не слишком малы, т. е. такими, чтобы однородность их сохранялась в подавляющей части объема каждой фазы, чего нет в коллоидных частицах, где поверхностный слой частиц, обладающий особыми свойствами, составляет значительную часть всего объема диспергированной фазы.

Вывод правила фаз основан на следующем положении: химический потенциал компонента, могущего свободно переходить из одной фазы системы в другую, имеет одно и то же значение во всех фазах системы, находящейся в термодинамическом равновесии.

Обозначив компоненты индексами внизу ( $\mu_1, \mu_2, \mu_3 \dots$ ), а фа-

<sup>1</sup> Определение может быть расширено на случай систем во внешнем поле (например, поле тяжести); в этом случае свойства фазы могут изменяться непрерывно и закономерно от точки к точке.

зы — индексами наверху ( $\mu'_1, \mu''_1, \mu'''_1 \dots$ ), записываем условие равновесия:

$$\left. \begin{aligned} \mu_1' &= \mu_1'' = \mu_1''' = \dots = \mu_1^k \\ \mu_2' &= \mu_2'' = \mu_2''' = \dots = \mu_2^k \\ . &. . . . . \\ \mu_n' &= \mu_n'' = \mu_n''' = \dots = \mu_n^k \end{aligned} \right\} \quad (54)$$

Равенства (54) легко выводятся из уравнений (I-43) (стр. 46) и (2) (стр. 61) для функции  $Z$ . Из этого вывода следует, что наличие скачка некоторых интенсивных свойств фаз на их границах (давление, электростатический потенциал) нарушает равенство (54); например, осмотическое давление на границе фаз при наличии полупроницаемой перегородки, скачок потенциала на границе электрод — раствор и др. К таким системам правило фаз в его обычной формулировке неприменимо. Отсюда следует, что равенство давлений во всех частях системы обязательно, тем более это должно быть в отношении температуры, так как наличие градиентов или скачков температуры несовместимо с равновесным состоянием системы:

$$\begin{aligned} P' &= P'' = P''' = \dots = P_K; \\ T' &= T'' = T''' = \dots = T_K. \end{aligned}$$

Химический потенциал каждого компонента в каждой фазе является функцией давления, температуры и концентраций компонентов в данной фазе:

$$y_i^k = f[T, P, N_1^k, N_2^k \dots N_{n-1}^k].$$

В общем случае число концентраций в фазе равно  $(n-1)$ , так как концентрация последнего компонента находится как разность. Общее число независимых переменных, от которых зависят величины  $\mu_i^k$ , равно  $2+k(n-1)$ ; здесь две переменные — давление и температура. Число же уравнений, связывающих эти величины через их функции  $\mu$  (уравнения 54), равно  $n(k-1)$ . Так как число совместимых уравнений должно быть равно или меньше числа переменных, то

$$n(k-1) \leq 2 + k(n-1),$$

откуда

$$k \leq 2 + n. \quad (55)$$

Если в формуле (55) имеется знак неравенства, то число уравнений меньше числа переменных и найти численное значение  $P$ ,  $T$  и всех концентраций будет невозможно, если не уста-

новить произвольно (в известных пределах) значения нескольких переменных. Таким образом, система сохраняет несколько степеней свободы, т. е. ее равновесное состояние при данном сочетании фаз может сохраняться при независимом изменении нескольких параметров, остальные параметры будут при этом изменяться однозначно, как функции независимо изменяемых переменных. Число степеней свободы  $f$ , очевидно, равно разности числа переменных и числа уравнений, т. е.

$$f = 2 + n - k. \quad (56)$$

Равенства (56) и (55) и выражают правило фаз, которое широко применимо к равновесным системам в определенных, обсужденных выше границах. Так как конкретные уравнения (54) для большинства систем неизвестны, то мы не можем вычислить количественно параметры фаз равновесной системы. Правило фаз предсказывает лишь число фаз, соответствующих разным типам равновесий в различных системах.

В работах Н. С. Курнакова и его учеников показаны возможности, заключенные в правиле фаз, и проведено глубокое обобщение геометрических свойств диаграмм, изображающих как фазовые равновесия, так и равновесные гомогенные системы. Н. С. Курнаковым развито учение о физико-химическом анализе как широко приложимом научном методе. Школе Н. С. Курнакова принадлежат многочисленные исследования фазовых равновесий в разнообразных металлических, окисных и солевых системах, многие из которых имеют первостепенное значение для теории металлургических процессов [18, 19, 25].

Более подробное изложение правила фаз и его применений можно найти в монографиях [18—25].

Фазовые диаграммы для конкретных систем имеются в специальных обзорных изданиях: по металлам — [26—27], по окислам — [28—29]. Кроме того, фазовые диаграммы многих окисных и сульфидных систем приводятся в учебных пособиях и монографиях по теории металлургических процессов, например в книгах А. Н. Вольского, С. Т. Ростовцева, Г. Шенка, Ф. Зауэрвальда и др.

### Глава III

#### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВАЖНЕЙШИХ ГАЗОВ

В этой главе дается основной числовой материал по термодинамическим свойствам важнейших газов — участников реакций восстановления, окисления, сульфирования и хлорирования цветных металлов и их соединений. Этому же вопросу посвящена обширная литература. Ниже будет приведен табличный материал и лишь те уравнения для теплоемкостей газов, теплот и изобарных потенциалов газовых реакций, которые используются в настоящем справочнике. В литературе можно найти различные эмпирические уравнения зависимости от температуры той или иной термодинамической величины, причем эти уравнения с разной, а иногда и с приблизительно одинаковой точностью охватывают опытные данные в том или ином интервале температур. Естественно, что в небольших интервалах могут с успехом применяться совсем простые уравнения, для широких же интервалов температур необходимы уравнения с большим числом членов. Выбор уравнения для теплоемкости газа или изобарного потенциала газовой реакции в целях использования его при металлургических расчетах более или менее безразличен, если уравнение точно до 1—2% в интересующем интервале температур. Следует, однако, помнить, что нередко можно встретить уравнения, составленные на основании незначительного числа опытных данных неизвестной точности, а иногда и без экспериментальных данных, по аналогии с уравнениями для других подобных веществ. Точность таких уравнений можно оценить лишь очень приблизительно, а вне некоторого небольшого температурного интервала уравнение такого типа может быть совершенно неверным.

Приведенные общие соображения не касаются основных технически важных газов, которые хорошо изучены. В настоящее время для всех двухатомных и многих простейших многоатомных газов имеются надежные данные по теплоемкостям и энтропиям, в интервале от комнатной температуры до нескольких тысяч градусов, вычисленные статистическими методами из молекулярных параметров, которые в свою очередь найдены из спектральных данных. Вычисленные таким путем теплоемкости и эн-



тропии важнейших газов точны до десятых и даже сотых долей процента. Нельзя подобрать уравнения, которые с такой же точностью отражали бы эти величины в широком интервале нескольких тысяч градусов. Поэтому при термодинамических расчетах в последнее время распространилась практика непосредственного использования таблиц величин теплоемкостей, энтальпий, изобарных потенциалов и величин  $\Phi'$  и  $\Phi''$ , подсчета соответствующих алгебраических сумм этих величин и дальнейшего вычисления констант равновесия и выходов продуктов.

Однако для технических расчетов в ограниченном интервале температур использование эмпирических уравнений температурной зависимости различных термодинамических величин вполне допустимо и приводит к достаточно точным результатам, если эти уравнения согласуются с лучшими статистическими данными с необходимой для технического расчета степенью точности. Отметим, что для многих газовых реакций сравнительно менее надежными остаются величины теплот реакции. Они далеко не всегда достаточно точно находятся из спектроскопических данных (через энергии диссоциации), и для теплот реакции в основном используются калориметрические данные или, реже, величины, рассчитанные из данных по равновесиям. По этой причине более надежные величины энтальпий и энтропий газов комбинируются для важных газовых реакций так, чтобы получаемые надежные величины могли быть в дальнейшем использованы в сочетании с любыми новыми более точными величинами теплот реакции:

$$\begin{aligned}\Delta \Phi' &= -\frac{\Delta Z^\circ - \Delta H_0^\circ}{T} = -\frac{\Delta (H - H_0^\circ)}{T} + \Delta S_T = \\ &= R \ln K_p + \frac{\Delta H_0^\circ}{T} \\ \Delta \Phi'' &= -\frac{\Delta Z^\circ - \Delta H_{298}^\circ}{T} = -\frac{\Delta (H^\circ - H_{298}^\circ)}{T} + \Delta S_T = \\ &= R \ln K_p + \frac{\Delta H_{298}^\circ}{T};\end{aligned}$$

Здесь знак  $\Delta$  обозначает алгебраическую сумму величин для участников химической реакции (см. § 21, стр. 81).

## § 26. ТАБЛИЦЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВАЖНЕЙШИХ ГАЗОВ

Ниже приводятся таблицы основных термодинамических величин важнейших газов, а именно: теплоемкости, энтальпии, энтропии и функций  $\Phi'$  и  $\Phi''$ , рассчитанных статистическим мето-

дом. Для всех газов упомянутые данные приводятся для округленных значений температур по абсолютной шкале; эти данные заимствованы в основном из справочника американского нефтяного института [30] (дополнительные источники данных для некоторых газов указаны в тексте).

Для части газов термодинамические данные приводятся также для округленных значений температур по шкале Цельсия. Эти данные вычислены нами на основе таблиц из книги М. П. Вукаловича и др. [16]. В этом издании приводятся величины  $C_p$ ,  $H_T - H_{273}$  и  $S_T^\circ - S_{273}^\circ$ ; основываясь на этих величинах и данных [30] для  $C_p$  и  $S$  при комнатных температурах, мы вычислили величины  $H_T - H_0$  и  $S_T^\circ$ .

Функции  $\Phi'$  и  $\Phi''$  вычислены нами на основании приводимых величин энтальпий и энтропий.

Таблица данных для каждого газа состоит из двух частей: А — округленные температуры по абсолютной шкале и Б — округленные температуры по шкале Цельсия. В связи с использованием двух основных источников данные таблицы А и Б для 0 и 25°С иногда незначительно расходятся, что несущественно для металлургических расчетов.

Следует указать и другие издания, содержащие большой числовой материал по термодинамическим свойствам газов, рассчитанный статистическим методом из молекулярных постоянных [31—33]. Естественно, что точность и надежность данных возрастала с течением времени. Однако различия между результатами, полученными для одноатомных и основных двухатомных газов к концу 30-х годов, и лучшими современными данными при температурах ниже 1500° не существенны для пирометаллургических расчетов.

Необходимые при использовании функций  $\Phi'$  и  $\Phi''$  (ст. § 21 стр. 81) значения  $\Delta H_0^\circ$  или  $\Delta H_{298}^\circ$  для образования газообразного соединения из элементов приводятся в начале таблицы свойств каждого газа.

В таблицах этого раздела величины  $C_p$ ,  $S_T^\circ$ ,  $\Phi'$  и  $\Phi''$  даны в кал/моль·град, остальные величины — в кал/моль. Стандартная температура 298,16°К для краткости в индексах указана как 298°. Для округленных температур в °К соответствующие величины в °С указаны для краткости без десятых и сотых долей градуса (следовало бы вычесть 0,16°). То же для величин °К, соответствующих округленным значениям °С. Впрочем, введение поправки  $\pm 0,16^\circ$  несущественно для металлургических расчетов.

Таблица 5

УГЛЕРОД С (ГРАФИТ).  $M = 12,011$  $\Delta H_0^\circ = 0$ ;  $\Delta H_{298}^\circ = 0$ ;  $\Delta Z_{298}^\circ = 0$ 

Темпе- ратура	$C_p$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ$	$\Phi' = -\frac{Z^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\Phi'' = -\frac{Z^\circ - H_{298}^\circ}{T}$
°K						
273	1,790	203,4	-48,2	1,199	0,455	1,375
298	2,066	251,6	0	1,361	0,5172	1,361
300	2,083	255,3	3,7	1,374	0,5227	1,362
400	2,851	502,8	251,2	2,081	0,824	1,453
500	3,496	821,0	569,4	2,788	1,146	1,649
600	4,03	1 198,2	946,6	3,474	1,477	1,896
700	4,43	1 622	1 370	4,127	1,810	2,270
800	4,75	2 082	1 830	4,740	2,138	2,453
900	4,98	2 569	2 317	5,314	2,459	2,740
1000	5,14	3 075	2 823	5,846	2,771	3,023
1200	5,42	4 130	3 878	6,807	3,365	3,575
1400	5,67	5 242	4 990	7,663	3,919	4,099
1500	5,76	5 814	5 562	8,057	4,181	4,349
1750	5,93	7 280	7 028	8,96	4,80	4,94
2000	6,06	8 780	8 528	9,76	5,37	5,50
2250	6,16	10 305	10 053	10,48	5,90	6,01
2500	6,26	11 850	11 598	11,13	6,39	6,49

Таблица 6

АТОМНЫЙ КИСЛОРОД О.  $M = 16,000$  $\Delta H_0^\circ = 58586$ ;  $\Delta H_{298}^\circ = 59159$ ;  $\Delta Z_{298}^\circ = 54994$ 

Темпе- ратура	$C_p$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ$	$\Phi' = -\frac{Z^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\Phi'' = -\frac{Z^\circ - H_{298}^\circ}{T}$
°K						
А						
273	5,260	1 476	-131	38,010	32,608	38,490
298	5,236	1 607	0	38,469	33,0778	38,469
300	5,234	1 617	10	38,501	33,111	38,468
400	5,134	2 135	528	39,991	34,654	38,671
600	5,049	3 152	1 545	42,054	36,801	39,479
800	5,015	4 158	2 551	43,501	38,304	40,312
1000	4,999	5 159	3 552	44,618	39,459	41,066
1200	4,989	6 158	4 551	45,529	40,397	41,737
1400	4,984	7 155	5 548	46,298	41,187	42,335
1500	4,982	7 653	6 046	46,641	41,539	42,610
1750	4,979	8 898	7 291	47,409	42,325	43,243
2000	4,978	10 143	8 536	48,074	43,003	43,806
2250	4,976	11 387	9 780	48,663	43,602	44,317
2500	4,983	12 632	11 025	49,185	44,132	44,775
°C						
Б						
0	5,272	1 475	-131	38,009	32,609	38,488
25	5,2364	1 606	0	38,469	33,083	38,469
200	5,089	2 507	901	40,849	35,551	38,945
400	5,030	3 518	1 912	42,631	37,404	39,790
600	5,005	4 571	2 965	43,936	38,700	40,540
800	4,991	5 521	3 915	44,967	39,822	41,318
1000	4,984	6 518	4 912	45,819	40,699	41,960
1200	4,979	7 514	5 908	46,546	41,445	42,535
1400	4,976	8 510	6 904	47,180	42,093	43,053
1500	4,975	9 007	7 401	47,469	42,389	43,295
1600	4,975	9 505	7 899	47,742	42,667	43,525
1800	4,974	10 500	8 894	48,246	43,181	43,956
2000	4,976	11 495	9 889	48,704	43,647	44,353
2200	4,979	12 495	10 889	49,124	44,071	44,721
2400	4,985	13 485	11 879	49,511	44,466	45,067
2500	4,989	13 985	12 379	49,695	44,652	45,231

Таблица 7

АТОМНЫЙ АЗОТ N.  $M = 14,008$ 

$$\Delta H_0^\circ = 85120; \Delta H_{298}^\circ = 85565; \Delta Z_{298}^\circ = 81471$$

Темпе- ратура	$C_P$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ$	$\Phi' = -\frac{Z^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\Phi'' = -\frac{Z^\circ - H_{298}^\circ}{T}$
°K						
А						
273	4,968	1 357	-124	36,182	31,215	36,635
298	4,968	1 481	0	36,615	31,647	36,615
300	4,968	1 490	9	36,645	31,677	36,615
400	4,968	1 987	506	38,074	33,106	36,809
600	4,968	2 981	1 500	40,089	35,121	37,589
800	4,968	3 974	2 493	41,518	36,550	38,402
1000	4,968	4 968	3 487	42,627	37,659	39,140
1200	4,968	5 961	4 480	43,532	38,564	39,798
1400	4,968	6 955	5 474	44,298	39,330	40,388
1500	4,968	7 452	5 971	44,641	39,673	40,660
1750	4,968	8 694	7 213	45,407	40,439	41,285
2000	4,969	9 936	8 455	46,070	41,102	41,843
0220	4,971	11 179	9 698	46,407	41,439	42,097
2550	4,978	12 422	10 941	47,180	42,211	42,804
°C						
Б						
0	4,96	1 356	-124	36,180	31,216	36,634
25	4,96	1 480	0	36,615	31,651	36,615
200	4,96	2 349	869	38,907	33,941	37,075
400	4,96	3 342	1 862	40,657	35,691	37,890
600	4,96	4 335	2 855	41,949	36,989	38,679
800	4,96	5 328	3 848	42,974	38,009	39,388
1000	4,96	6 321	4 841	43,822	38,857	40,019
1200	4,96	7 314	5 834	44,547	39,582	40,586
1400	4,96	8 306	6 826	45,178	40,213	41,098
1500	4,96	8 803	7 323	45,466	40,501	41,336
1600	4,96	9 299	7 819	45,738	40,773	41,563
1800	4,966	10 292	8 812	46,243	41,278	41,992
2000	4,968	11 286	9 806	46,699	41,734	42,385
2200	4,973	12 276	10 796	47,118	42,154	42,753
2400	4,982	13 276	11 796	47,506	42,539	43,093
2500	4,988	13 776	12 296	47,688	42,723	43,255

Таблица 8

АТОМНЫЙ ВОДОРОД H

 $M = 1,008$ 

$$\Delta H_0^\circ = 51620; \Delta H_{298}^\circ = 52089; \Delta Z_{298}^\circ = 48575$$

Темпе- ратура	$C_P$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ$	$\Phi' = -\frac{Z^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\Phi'' = -\frac{Z^\circ - H_{298}^\circ}{T}$
°K						
А						
273	4,968	1 357	-124	26,959	21,996	27,413
298	4,968	1 481	0	27,393	22,425	27,393
300	4,968	1 490	9	27,423	22,455	27,393
400	4,968	1 987	506	28,852	23,884	27,587
600	4,968	2 981	1 500	30,867	25,899	28,367
800	4,968	3 974	2 493	32,296	27,328	29,181
1000	4,968	4 968	3 487	33,404	28,436	29,917
1200	4,968	5 962	4 480	34,310	29,432	30,577
1400	4,968	6 955	5 474	35,076	30,108	31,166
1500	4,968	7 452	5 971	35,419	30,451	31,438
1750	4,968	8 694	7 213	36,185	31,217	32,063
2000	4,968	9 936	8 455	36,848	31,880	32,621
2250	4,968	11 178	9 697	37,433	32,465	33,123
2500	4,968	12 420	10 939	37,957	32,987	33,582
°C						
Б						
0	4,968	1 357	-124	26,958	21,990	27,423
25	4,968	1 481	0	27,393	22,426	27,393
200	4,968	2 350	870	29,688	24,721	27,849
400	4,968	3 344	1 863	31,437	26,469	28,670
600	4,968	4 338	2 857	32,731	27,763	29,459
800	4,968	5 331	3 850	33,755	28,787	30,168
1000	4,968	6 325	4 844	34,604	29,636	30,799
1200	4,968	7 319	5 838	35,330	30,362	31,367
1400	4,968	8 312	6 831	35,963	30,995	31,880
1500	4,968	8 809	7 328	36,250	31,282	32,117
1750	4,968	10 051	8 570	36,905	31,937	32,669
2000	4,968	11 293	9 812	37,485	32,517	33,168
2250	4,968	12 535	11 254	38,003	33,035	33,543
2500	4,968	13 777	12 496	38,472	33,504	33,966

Таблица 9

АТОМНАЯ СЕРА S.  $M = 32,066$ 

$$\Delta H_0^\circ = 53200; \Delta H_{298}^\circ = 53740; \Delta Z_{298}^\circ = 44060$$

(по данным [30])

Температура °K	$C_P$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ$	$\Phi' = \frac{Z^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\Phi'' = \frac{Z^\circ - H_{298}^\circ}{T}$
273	5,684	1 449	-142	39,684	34,380	40,203
298	5,6584	1 591	0	40,086	34,750	40,086
400	5,5534	2 162	571	41,736	36,329	40,309
600	5,3398	3 251	1 660	43,945	38,527	41,178
800	5,2107	4 304	2 713	45,461	40,081	42,070
1000	5,1316	5 338	3 747	46,615	41,276	42,868
1200	5,0928	6 361	4 770	47,547	42,247	43,572
1400	5,0693	7 377	5 786	48,330	43,061	44,197
1600	5,0618	8 390	6 799	49,007	43,763	44,758
1800	5,0678	9 402	7 811	49,603	44,379	45,264
2000	5,0852	10 417	8 826	50,138	44,929	45,727

Таблица 10

АТОМНЫЙ ХЛОР Cl.  $M = 35,457$ 

$$\Delta H_0^\circ = 28610; \Delta H_{298}^\circ = 29012; \Delta Z_{298}^\circ = 25192$$

(по данным [30, т. 3])

Температура °K	$C_P$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ$	$\Phi' = \frac{Z^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\Phi'' = \frac{Z^\circ - H_{298}^\circ}{T}$
273	5,195	1 369	-130	39,011	33,998	39,487
298	5,220	1 499	0	39,457	34,429	39,457
400	5,370	2 039	540	41,014	35,916	39,664
600	5,445	3 124	1 625	43,213	38,006	40,708
800	5,389	4 209	2 710	44,773	39,512	41,386
1000	5,313	5 279	3 780	45,967	40,689	42,187
1200	5,248	6 335	4 836	46,930	41,651	42,900
1400	5,196	7 379	5 880	47,735	42,464	43,535
1600	5,156	8 414	6 915	48,167	43,167	44,104
1800	5,125	9 442	7 943	49,031	43,786	44,618
2000	5,100	10 464	8 965	49,570	44,338	45,086

Таблица 11

КИСЛОРОД O<sub>2</sub>.  $M = 32,00$ 

$$\Delta H_0^\circ = 0; \Delta H_{298}^\circ = 0; \Delta Z_{298}^\circ = 0$$

Температура	$C_P$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ$	$\Phi' = \frac{Z^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\Phi'' = \frac{Z^\circ - H_{298}^\circ}{T}$
°K						
А						
273	6,989	1 895	-175	48,392	41,454	49,033
298	7,017	2 070	0	49,030	42,061	49,003
300	7,019	2 082	12	49,048	42,106	49,008
400	7,194	2 792	722	51,093	44,112	49,288
500	7,429	3 524	1 454	52,723	45,675	49,815
600	7,670	4 279	2 209	54,100	46,968	50,420
700	7,885	5 057	2 987	55,286	48,071	51,029
800	8,064	5 856	3 786	56,364	49,044	51,632
900	8,212	6 670	4 600	57,322	49,911	52,212
1000	8,335	7 497	5 427	58,194	50,697	52,767
1200	8,530	9 184	7 114	59,730	52,077	53,802
1400	8,676	10 905	8 835	61,061	53,272	54,750
1500	8,739	11 776	9 706	61,659	53,808	55,188
1650	8,888	13 981	11 911	63,017	55,028	56,211
2000	9,030	16 218	14 148	64,213	56,104	57,139
2250	9,168	18 493	16 423	65,284	57,065	57,985
2500	9,302	20 800	18 730	66,257	57,937	58,765
°C						
Б						
0	6,992	1 900	-175	48,390	41,405	49,031
25	7,017	2 075	0	49,031	42,073	49,030
100	7,136	2 605	530	50,551	43,570	49,131
200	7,360	3 330	1 255	52,274	45,238	49,622
300	7,603	4 078	2 003	53,708	46,594	50,215
400	7,824	4 850	2 775	54,950	47,746	50,827
500	8,013	5 642	3 567	56,046	48,748	51,433
600	8,169	6 452	4 377	57,030	49,641	52,017
700	8,299	7 275	5 200	57,924	50,450	52,581
800	8,408	8 110	6 035	58,740	51,182	53,116
900	8,499	8 956	6 881	59,493	51,858	53,627
1000	8,578	9 810	7 735	60,192	52,485	54,015
1200	8,775	11 540	9 465	61,453	53,619	55,028
1400	8,837	13 290	11 215	62,571	54,628	55,870
1600	8,952	15 070	12 995	63,575	55,529	56,639
1800	9,063	16 880	14 805	64,488	56,347	57,347
2000	9,173	18 700	16 625	65,329	57,103	58,018
2200	9,281	20 540	18 465	66,106	57,799	58,642
2400	9,385	22 410	20 335	66,832	58,449	59,227

Таблица 12

АЗОТ  $N_2$ .  $M = 28,016$   
 $\Delta H_0^\circ = 0$ ;  $\Delta H_{298}^\circ = 0$ ;  $\Delta Z_{298}^\circ = 0$

Темпе- ратура	$C_p$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ$	$\Phi' = -\frac{Z^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\Phi'' = -\frac{Z^\circ - H_{298}^\circ}{T}$
°K	А					
273	6,959	1 898	-174	45,160	38,211	45,797
298	6,960	2 072	0	45,767	38,817	45,767
300	6,961	2 085	13	45,809	38,859	45,766
400	6,991	2 782	710	47,818	40,861	46,043
500	7,070	3 485	1 413	49,385	42,415	46,559
600	7,197	4 198	2 126	50,685	43,688	47,142
700	7,351	4 925	2 853	51,805	44,769	47,725
800	7,512	5 669	3 597	52,797	45,711	48,301
900	7,671	6 428	4 356	53,692	46,550	48,852
1000	7,816	7 202	5 130	54,509	47,306	49,379
1200	8,063	8 793	6 721	55,955	48,629	50,354
1400	8,253	10 425	8 353	57,215	49,768	51,249
1500	8,330	11 254	9 182	57,786	50,284	51,665
1750	8,486	13 357	11 285	59,085	51,452	52,637
2000	8,602	15 495	13 423	60,225	52,478	53,514
2250	8,690	17 660	15 588	61,245	53,397	54,317
2500	8,759	19 839	17 767	62,164	54,228	55,057
°C	Б					
0	6,954	1 897	-174	45,158	38,214	45,795
25	6,960	2 071	0	45,767	38,822	45,767
100	6,974	2 593	522	47,329	40,380	45,930
200	7,039	3 293	1 222	48,991	42,033	46,408
300	7,154	4 002	1 931	50,351	43,370	46,983
400	7,309	4 725	2 654	51,513	44,493	47,570
500	7,464	5 464	3 393	52,535	45,459	48,147
600	7,624	6 218	4 147	53,452	46,320	48,703
700	7,772	6 988	4 917	54,287	47,106	49,234
800	7,906	7 772	5 701	55,054	47,811	49,740
900	8,025	8 569	6 498	55,764	48,457	50,225
1000	8,130	9 376	7 305	56,424	49,059	50,686
1200	8,303	11 079	8 948	57,624	50,142	51,55
1400	8,436	12 697	10 626	58,689	51,098	52,341
1600	8,538	14 397	12 326	59,647	51,957	53,068
1800	8,620	16 107	14 036	60,518	52,747	53,751
2000	8,686	17 837	15 766	61,315	53,467	54,382
2200	8,740	19 587	17 516	62,050	54,129	54,969
2400	8,786	21 337	19 266	62,731	54,747	55,525

Таблица 13

ВОДОРОД  $H_2$ .  $M = 2,016$   
 $\Delta H_0^\circ = 0$ ;  $\Delta H_{298}^\circ = 0$ ;  $\Delta Z_{298}^\circ = 0$

Темпе- ратура	$C_p$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ$	$\Phi' = -\frac{Z^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\Phi'' = -\frac{Z^\circ - H_{298}^\circ}{T}$
°K	А					
273	6,835	1 853	-171	30,615	23,833	31,241
298	6,892	2 024	0	31,211	24,423	31,211
300	6,895	2 036	12	31,253	24,465	31,213
400	6,974	2 731	707	33,250	26,422	31,483
500	6,993	3 429	1 405	34,809	27,950	31,999
600	7,008	4 129	2 105	36,085	29,203	32,577
700	7,035	4 831	2 807	37,167	30,265	33,157
800	7,078	5 537	3 513	38,108	31,186	33,717
900	7,139	6 248	4 224	38,946	32,004	34,031
1000	7,217	6 966	4 942	39,704	32,738	34,762
1200	7,404	8 427	6 403	41,033	34,010	35,697
1400	7,610	9 929	7 905	42,190	35,098	36,544
1500	7,713	10 694	8 670	42,720	35,590	36,940
1750	7,958	12 654	10 630	43,928	36,697	37,854
2000	8,175	14 672	12 648	45,005	37,669	38,681
2250	8,364	16 739	14 715	45,978	38,538	39,438
2500	8,526	18 850	16 826	46,868	39,328	40,138
°C	Б					
0	6,835	1 850	-172	30,610	23,838	31,239
25	6,892	2 022	0	31,211	24,430	31,211
100	6,957	2 541	519	32,722	25,912	31,331
200	6,984	3 239	1 217	34,385	27,541	31,814
300	6,998	3 937	1 915	35,724	28,856	32,385
400	7,021	4 638	2 616	36,852	29,962	32,966
500	7,060	5 343	3 321	37,826	30,918	33,532
600	7,116	6 051	4 029	38,688	31,757	34,074
700	7,189	6 767	4 745	39,465	32,512	34,589
800	7,278	7 490	5 468	40,172	33,191	35,077
900	7,373	8 223	6 201	40,824	33,813	35,538
1000	7,472	8 965	6 943	41,432	34,390	35,977
1200	7,680	10 479	8 457	42,535	35,420	36,793
1400	7,882	12 040	10 018	43,527	36,331	37,538
1600	8,064	13 638	11 616	44,427	37,144	38,223
1800	8,227	15 260	13 238	45,253	37,893	38,866
2000	8,373	16 920	14 898	46,017	38,573	39,462
2200	8,504	18 610	16 588	46,728	39,203	40,028
2400	8,620	20 320	18 298	47,395	39,793	40,548

Таблица 14

ХЛОР  $\text{Cl}_2$ .  $M = 70,914$ 

$$\Delta H_0^\circ = 0; \Delta H_{298}^\circ = 0; \Delta Z_{298}^\circ = 0$$

Температура, °K	$C_p$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ$	$\Phi' = -\frac{Z^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\Phi'' = -\frac{Z^\circ - H_{298}^\circ}{T}$
273	8,00	1 992	-201	52,585	45,292	53,318
298	8,11	2 194	0	53,291	45,934	53,291
300	8,12	2 209	15	53,341	45,979	53,291
400	8,44	3 038	844	55,725	48,130	53,615
500	8,62	3 891	1 697	57,630	49,847	54,236
600	8,74	4 761	2 567	59,213	51,278	54,935
700	8,82	5 640	3 446	60,568	52,511	55,645
800	8,88	6 525	4 331	61,750	53,594	56,336
900	8,92	7 414	5 220	62,798	54,560	56,998
1000	8,96	8 309	6 115	63,741	55,432	57,626
1200	9,02	10 108	7 914	65,379	56,956	58,784
1400	9,06	11 914	9 720	66,773	58,263	59,830
1500	9,08	12 822	10 628	67,399	58,851	60,314

Таблица 15

ДВУХАТОМНАЯ СЕРА  $\text{S}_2$ .  $M = 64,132$ 

$$\Delta H_0^\circ = 29935; \Delta H_{298}^\circ = 29860; \Delta Z_{298}^\circ = 18430$$

(по данным [30], т. 3)

Температура, °K	$C_p$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ$	$\Phi' = -\frac{Z^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\Phi'' = -\frac{Z^\circ - H_{298}^\circ}{T}$
273	7,60	1 949	-192	53,56	46,826	54,66
298	7,76	2 141	0	54,51	47,33	54,51
300	7,77	2 154	13	54,55	47,37	54,51
400	8,14	2 952	811	56,85	49,47	54,83
500	8,39	3 780	1 639	58,69	51,13	55,41
600	8,54	4 626	2 485	60,23	52,52	56,09
700	8,65	5 488	3 347	61,56	53,72	56,78
800	8,73	6 360	4 219	62,73	54,78	57,46
900	8,79	7 236	5 095	63,76	55,72	58,10
1000	8,84	8 120	5 979	64,69	56,57	58,71
1200	8,90	9 888	7 747	66,30	58,06	59,84
1400	8,94	11 676	9 535	67,68	59,34	60,87
1500	8,96	12 570	10 429	68,30	59,92	61,35

Таблица 16

ГИДРОКСИЛ ОН.  $M = 17,008$ 

$$\Delta H_0^\circ = 10000; \Delta H_{298}^\circ = 10060; \Delta Z_{298}^\circ = 8930$$

Температура	$C_p$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ$	$\Phi' = -\frac{Z^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\Phi'' = -\frac{Z^\circ - H_{298}^\circ}{T}$
А						
°K						
273	7,164	1 927	-179	43,264	36,211	43,919
298	7,141	2 106	0	43,888	36,824	43,888
300	7,139	2 119	13	43,923	36,859	43,880
400	7,074	2 830	724	45,978	38,904	44,168
600	7,053	4 241	2 135	48,840	41,772	45,282
800	7,150	5 658	3 552	50,877	43,804	46,437
1000	7,333	7 106	5 000	52,491	45,385	47,491
1200	7,551	8 593	6 487	53,847	46,686	48,441
1400	7,772	10 127	8 021	55,029	47,795	49,300
1500	7,875	10 909	8 803	55,568	48,295	49,699
1750	8,110	12 908	10 802	56,798	49,422	50,625
2000	8,308	14 960	12 854	57,894	50,414	51,467
2250	8,474	17 057	14 951	58,881	51,300	52,236
2500	8,614	19 193	17 087	59,781	52,104	52,946
Б						
°C						
0	7,163	1 927	-179	43,262	36,208	43,917
25	7,141	2 106	0	43,888	36,825	43,888
100	7,081	2 638	532	45,472	38,403	44,046
200	7,046	3 343	1 237	47,112	40,047	44,498
300	7,045	4 048	1 942	48,482	41,420	45,094
400	7,071	4 753	2 647	49,622	42,560	45,690
500	7,128	5 463	3 357	50,622	43,556	46,280
600	7,206	6 179	4 073	51,512	44,435	46,848
700	7,304	6 905	4 799	52,312	45,217	47,381
800	7,412	7 640	5 534	53,042	45,923	47,885
900	7,524	8 386	6 280	53,712	46,564	48,359
1000	7,635	9 145	7 039	54,322	47,139	48,793
1200	7,849	10 698	8 592	55,432	48,170	49,600
1400	8,041	12 287	10 181	56,422	49,078	50,337
1600	8,210	13 907	11 801	57,322	49,898	51,022
1800	8,356	15 567	13 461	58,162	50,653	51,669
2000	8,481	17 247	15 141	58,952	51,365	52,291
2200	8,591	18 957	16 851	59,692	52,027	52,879
2400	8,689	20 697	18 591	60,362	52,620	53,407



Таблица 17

ОКИСЬ АЗОТА NO.  $M = 30,008$ 

$$\Delta H_0^\circ = 21477; \Delta H_{298}^\circ = 21600; \Delta Z_{298}^\circ = 20719$$

Температура	$C_p$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ$	$\Phi' = -\frac{Z^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\Phi'' = -\frac{Z^\circ - H_{298}^\circ}{T}$
°K	А					
273	7,148	2015	-179	49,765	42,390	50,420
298	7,137	2194	0	50,339	42,980	50,339
300	7,134	2207	13	50,384	43,028	50,341
400	7,162	2921	727	52,436	45,134	50,619
500	7,289	3644	1450	54,048	46,760	51,148
600	7,468	4381	2187	55,392	48,090	51,747
700	7,657	5137	2943	56,557	49,219	52,353
800	7,833	5910	3716	57,589	50,202	52,944
900	7,990	6700	4506	58,520	51,075	53,514
1000	8,126	7506	5312	59,370	51,864	54,058
1200	8,342	9152	6958	60,872	53,245	55,074
1400	8,498	10839	8645	62,170	54,428	55,995
1500	8,560	11694	9500	62,760	54,964	56,427
1750	8,682	13850	11656	64,088	56,174	57,427
2000	8,771	16030	13836	65,252	57,237	58,334
2250	8,840	18232	16038	66,290	58,187	59,162
2500	8,895	20450	18256	67,225	59,045	59,923
°C	Б					
0	7,106	2020	-178	49,715	42,321	49,663
25	7,137	2198	0	50,339	42,968	50,339
100	7,146	2734	536	51,944	44,618	50,508
200	7,245	3453	1255	53,651	46,354	50,999
300	7,418	4186	1988	55,058	47,755	51,590
400	7,603	4937	2739	56,254	48,930	52,196
500	7,784	5706	3508	57,329	49,949	52,792
600	7,946	6493	4295	58,286	50,850	53,368
700	8,087	7295	5097	59,158	51,662	53,921
800	8,209	8110	5912	59,958	52,401	54,450
900	8,311	8936	6738	60,694	53,077	54,951
1000	8,399	9772	7574	61,377	53,702	55,428
1200	8,537	11466	9268	62,612	54,829	56,321
1400	8,644	13180	10982	63,706	55,829	57,143
1600	8,724	14920	12722	64,688	56,723	57,897
1800	8,788	16680	14482	65,605	57,560	58,620
2000	8,843	18440	16242	66,384	58,272	59,239
2200	8,884	20210	18012	67,134	58,963	59,852
2400	8,921	21990	19792	67,828	59,602	60,424

Таблица 18

ОКИСЬ УГЛЕРОДА CO.  $M = 28,011$ 

$$\Delta H_0^\circ = -27202; \Delta H_{298}^\circ = -26419; \Delta Z_{298}^\circ = -32808$$

Температура	$C_p$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ$	$\Phi' = -\frac{Z^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\Phi'' = -\frac{Z^\circ - H_{298}^\circ}{T}$
°K	А					
273	6,961	1899	-174	46,694	39,742	47,331
298	6,965	2073	0	47,301	40,350	47,301
300	6,965	2086	13	47,343	40,391	47,300
400	7,013	2784	711	49,352	42,393	47,575
500	7,120	3490	1417	50,927	43,947	48,093
600	7,276	4210	2137	52,238	45,222	48,677
700	7,451	4945	2872	53,373	46,308	49,270
800	7,624	5700	3627	54,379	47,254	49,845
900	7,787	6471	4398	55,287	48,097	50,400
1000	7,932	7257	5184	56,117	48,860	50,933
1200	8,168	8868	6795	57,584	50,194	51,922
1400	8,349	10521	8448	58,860	51,345	52,826
1500	8,419	11358	9285	59,436	51,864	53,246
1750	8,561	13482	11409	60,745	53,041	54,226
2000	8,665	15636	13563	61,896	54,078	55,115
2250	8,744	17813	15740	62,921	55,004	55,926
2500	8,806	20008	17935	63,845	55,842	56,671
°C	Б					
0	6,956	1897	-172	46,692	39,744	47,321
25	6,965	2069	0	47,301	40,363	47,301
100	6,989	2594	525	48,886	41,914	47,459
200	7,081	3297	1228	50,534	43,566	47,939
300	7,220	4012	1943	51,905	44,906	48,516
400	7,398	4743	2674	53,080	46,034	49,108
500	7,573	5492	3423	54,117	47,015	49,690
600	7,739	6257	4188	55,048	47,883	50,252
700	7,888	7039	4970	55,895	48,662	50,788
800	8,019	7834	5765	56,673	49,373	51,301
900	8,134	8642	6573	57,393	50,026	51,790
1000	8,233	9460	7391	58,062	50,631	52,252
1200	8,393	11124	9055	59,275	51,724	53,128
1400	8,514	12817	10748	60,352	52,691	53,929
1600	8,608	14527	12458	61,318	53,561	54,668
1800	8,682	16254	14185	62,195	54,355	55,353
2000	8,741	17997	15928	62,998	55,080	55,992
2200	8,790	19757	17688	63,737	55,750	56,586
2400	8,832	21517	19448	64,422	56,373	57,147

Таблица 19

МОНООКИСЬ СЕРЫ SO (г).  $M = 48,066$ 

$$\Delta H_0^\circ = -2827; \Delta H_{298}^\circ = -2815; \Delta Z_{298}^\circ = -9052$$

(по данным, рассчитанным группой сотрудников Института горючих ископаемых АН СССР)

Температура, °K	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ$	$\Phi' = -\frac{Z^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\Phi'' = -\frac{Z^\circ - H_{298}^\circ}{T}$
273	1 906	-183,5	52,419	45,442	53,091
298	2 089	0	53,060	46,054	53,060
400	2 842	753	55,232	48,126	53,350
600	4 415	2 326	58,413	51,055	54,536
800	6 074	3 985	60,796	53,204	56,065
1000	7 782	5 693	62,702	54,920	57,009
1200	9 520	7 431	64,285	56,352	58,093
1400	11 277	9 188	65,639	57,584	59,076
1500	12 161	10 072	66,249	58,142	59,534
1600	13 046	10 957	66,821	58,667	59,973
1800	14 827	12 738	67,870	59,633	60,793
2000	16 620	14 531	68,814	60,504	61,549
2200	18 418	16 329	69,671	61,299	62,249
2400	20 225	18 136	70,455	62,028	62,898
2500	21 128	19 039	70,824	62,373	63,208

Таблица 20

ХЛОРИСТЫЙ ВОДОРОД HCl.  $M = 36,465$ 

$$\Delta H_0^\circ = -22019; \Delta H_{298}^\circ = -22064; \Delta Z_{298}^\circ = -22769$$

(по данным [30, т 3])

Температура, °K	$C_P$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ$	$\Phi' = -\frac{Z^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\Phi'' = -\frac{Z^\circ - H_{298}^\circ}{T}$
273	6,95	1 891	-174	44,124	37,201	44,761
298	6,96	2 065	0	44,617	37,692	44,617
300	6,96	2 078	13	44,661	37,735	44,618
400	6,97	2 774	709	46,656	39,721	44,884
500	7,00	3 473	1 408	48,224	41,278	45,408
600	7,07	4 177	2 112	49,506	42,545	45,986
700	7,17	4 888	2 723	50,603	43,620	46,713
800	7,29	5 611	3 546	51,568	44,554	47,136
900	7,42	6 347	4 282	52,434	45,382	47,676
1000	7,56	7 095	5 030	53,222	46,127	48,192
1200	7,81	8 633	6 558	54,624	47,430	49,151
1400	8,04	10 220	8 155	55,847	48,547	50,022
1500	8,14	11 030	8 935	56,405	49,052	50,428

Таблица 21

ДВУОКИСЬ УГЛЕРОДА CO<sub>2</sub>.  $M = 44,011$ 

$$\Delta H_0^\circ = -93968; \Delta H_{298}^\circ = -94052; \Delta Z_{298}^\circ = -94260$$

Температура	$C_P$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$H_0^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ$	$\Phi' = -\frac{Z^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\Phi'' = -\frac{Z^\circ - H_{298}^\circ}{T}$
А						
°K						
273	8,595	2 019	-219	50,299	42,909	51,099
298	8,874	2 238	0	51,061	43,555	51,061
300	8,894	2 254	16	51,116	43,601	51,063
400	9,871	3 195	957	53,815	45,828	51,423
500	10,662	4 223	1 985	56,113	47,767	52,143
600	11,311	5 323	3 085	58,109	49,238	52,967
700	11,849	6 481	4 243	59,894	50,635	53,823
800	12,300	7 690	5 452	61,507	51,895	54,692
900	12,678	8 939	6 301	62,979	53,047	55,978
1000	12,995	10 222	7 984	64,331	54,109	56,347
1200	13,49	12 874	10 636	66,747	56,019	57,884
1400	13,85	15 611	13 373	68,857	57,706	59,305
1500	13,99	17 004	14 766	69,817	58 481	59,973
1750	14,3	20 545	18 307	72,00	60,26	61,54
2000	14,5	24 140	21 902	73,92	61,85	62,97
2250	14,6	27 788	25 550	75,64	63,29	64,29
2500	14,8	31 480	29 242	77,20	64 61	65,50
Б						
°C						
0	8,565	2 016	-217	50,298	42,9180	51,092
25	8,874	2 233	0	51,061	43,572	51,061
100	9,603	2 926	693	53,129	45,290	51,272
200	10,435	3 930	1 697	55,508	47,202	51,919
300	11,110	5 008	2 775	57,573	48,836	52,732
400	11,670	6 148	3 915	59,405	50,272	53,589
500	12,137	7 339	5 106	61,054	51,562	54,450
600	12,528	8 573	6 340	62,554	52,782	55,293
700	12,856	9 843	7 610	63,930	53,816	56,110
800	13,131	11 142	8 909	65,201	54,819	56,899
900	13,364	12 466	10 233	66,382	55,756	57,660
1000	13,560	13 186	11 583	67,483	56,632	58,385
1200	13,87	16 556	14 323	69,485	58,247	59,763
1400	14,099	19 356	17 123	71,266	59,698	61,032
1600	14,268	22 196	19 963	72,867	61,018	62,210
1800	14,395	25 066	22 833	74,324	62,234	63,310
2000	14,487	27 946	25 713	75,652	63,359	64,341
2200	14,550	30 856	28 623	76,876	64,400	65,262
2400	14,584	33 766	31 533	78,009	65,378	66,213

Таблица 22

СЕРООКИСЬ УГЛЕРОДА COS.  $M = 60,077$ 

$$\Delta H_0^\circ = -32835; \Delta H_{298}^\circ = -32800; \Delta Z_{298}^\circ = -48410$$

Температура	$C_P$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ$	$\Phi' = \frac{Z^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\Phi'' = \frac{Z^\circ - H_{298}^\circ}{T}$
(по данным [34])						
А						
°К						
298	9,92	2 364	0	55,34	47,41	55,34
300	9,94	2 382	18	55,40	47,45	55,34
400	10,95	3 434	1 070	58,41	49,82	55,74
500	11,66	4 564	2 200	59,93	51,80	56,53
600	12,21	5 760	3 396	63,11	53,51	57,65
700	12,64	7 008	4 644	65,03	55,02	58,40
800	12,98	8 290	5 926	66,74	56,38	59,33
900	13,26	9 597	7 233	68,28	57,62	60,24
1000	13,49	10 934	8 570	69,69	58,75	61,12
1200	13,84	12 662	10 298	72,18	60,79	63,60
1400	14,08	16 458	14 094	74,34	62,58	64,27
1500	14,17	17 859	15 495	75,31	63,40	64,98
1600	14,25	19 274	16 910	76,22	64,17	65,65
1800	14,38	22 512	20 148	77,91	65,60	66,12
Б						
°С						
0	9,62	2 120	-244	54,48	47,72	55,37
25	9,92	2 364	0	55,34	47,41	55,34
100	10,70	3 138	774	57,65	49,24	55,58
200	11,49	4 250	1 886	60,28	51,30	56,30
300	12,06	5 429	3 065	62,54	53,07	57,19
400	12,53	6 660	4 296	64,53	54,64	58,15
500	12,87	7 930	5 566	66,29	56,03	59,09
600	13,17	9 230	6 866	67,87	57,30	60,01
700	13,42	10 562	8 198	69,30	57,45	60,88
800	13,62	11 912	9 548	70,62	59,52	61,72
900	13,79	13 280	10 916	71,85	60,53	62,55
1000	13,93	14 670	12 306	72,99	61,47	63,32
1100	14,05	16 070	13 706	74,05	62,35	64,07
1200	14,14	17 480	15 116	75,04	63,18	64,78

Таблица 23

ВОДЯНОЙ ПАР  $H_2O$  (г).  $M = 18,016$ 

$$\Delta H_0^\circ = -57107; \Delta H_{298}^\circ = -57798; \Delta Z_{298}^\circ = -54636$$

Температура	$C_P$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ$	$\Phi' = \frac{Z^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\Phi'' = \frac{Z^\circ - H_{298}^\circ}{T}$
А						
°К						
273	8,001	2 168	-200,3	44,407	36,475	45,140
298	8,025	2 368	0	45,106	37,165	45,106
300	8,026	2 382	14	45,154	37,214	45,107
400	8,185	3 194	826	47,490	39,505	45,425
500	8,415	4 025	1 657	49,344	41,293	46,030
600	8,677	4 882	2 514	50,903	42,766	46,713
700	8,959	5 771	3 403	52,269	44,024	47,408
800	9,254	6 690	4 322	53,490	45,128	48,088
900	9,559	7 635	5 267	54,599	46,116	48,747
1000	9,861	8 608	6 240	55,618	47,010	49,378
1200	10,413	10 630	8 262	57,451	48,593	50,566
1400	10,909	12 753	10 385	59,078	49,969	51,660
1500	11,134	13 848	11 480	59,830	50,598	52,177
1750	11,62	16 683	14 315	61,571	52,038	53,391
2000	12,01	19 630	17 262	63,137	53,322	54,506
2250	12,32	22 666	20 298	64,562	54,488	55,541
2500	12,56	25 770	23 402	65,863	55,555	56,502
Б						
°С						
0	8,001	2 160	-200	44,404	36,497	45,136
25	8,025	2 360	0	45,106	37,191	45,106
100	8,134	2 967	606	46,885	38,937	45,261
200	8,351	3 790	1 430	48,850	40,840	45,828
300	8,607	4 637	2 277	50,470	42,380	46,498
400	8,883	5 512	3 152	51,875	43,687	47,193
500	9,173	6 415	4 055	53,124	44,827	47,879
600	9,473	7 347	4 987	54,258	45,845	48,711
700	9,781	8 311	5 951	55,303	46,763	49,188
800	10,091	9 305	6 945	56,274	47,603	49,802
900	10,393	10 330	7 970	57,185	48,330	50,391
1000	10,682	11 384	9 024	58,046	49,104	50,958
1200	11,205	13 570	11 210	59,641	50,449	52,032
1400	11,656	15 860	13 500	61,094	51,615	53,025
1600	12,040	18 230	15 870	62,434	52,702	53,962
1800	12,368	20 680	18 320	63,674	53,699	54,838
2000	12,642	23 180	20 820	64,834	54,637	55,675
2200	12,881	25 730	23 370	65,904	55,501	56,455
2400	13,084	28 325	25 965	66,914	56,318	57,201

Таблица 24

СЕРОВОДОРОД  $\text{H}_2\text{S}$ .  $M = 34,082$ 
 $\Delta H_0^\circ = -4130$ ;  $\Delta H_{298}^\circ = -4815$ ;  $\Delta Z_{298}^\circ = -7898$   
 (по данным [30, т. 3])

Температура	$C_P$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ$	$\Phi' = -\frac{Z^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\Phi'' = -\frac{Z^\circ - H_{298}^\circ}{T}$
А						
°K						
273	8,11	2181	-204	48,59	40,61	49,34
298	8,19	2385	0	49,17	41,17	49,17
300	8,20	2400	15	49,21	41,21	49,16
400	8,53	3236	851	51,61	43,52	49,49
500	8,93	4105	1720	53,55	45,34	50,11
600	9,35	5022	2637	55,22	46,85	50,83
700	9,78	5978	3593	56,69	48,15	51,56
800	10,21	6976	4591	58,03	49,31	52,29
900	10,62	8019	5634	59,26	50,35	53,00
1000	11,00	9100	6715	60,37	51,29	53,68
1200	11,64	11364	8979	62,46	52,99	54,98
1400	12,16	13748	11363	64,29	54,47	56,17
1500	12,37	14970	12585	65,14	55,16	56,75
Б						
°C						
0	8,07	2180	-202	48,44	40,46	49,18
25	8,12	2382	0	49,15	41,16	49,15
100	8,34	3000	618	50,95	42,91	49,29
200	8,70	3852	1470	52,97	44,83	49,86
300	9,12	4742	2360	54,67	46,40	50,55
400	9,55	5676	3294	56,17	47,74	51,28
500	9,97	6650	4268	57,53	48,93	52,01
600	10,37	7670	5288	58,77	49,99	52,71
700	10,75	8725	6343	59,91	50,94	53,39
800	11,08	9820	7438	60,98	51,87	54,02
900	11,38	10937	8555	61,98	52,66	54,69
1000	11,65	12090	9708	62,92	53,42	55,29
1100	11,88	13268	10886	63,81	54,15	55,88
1200	12,08	14456	12074	64,65	54,84	56,45

Таблица 25

ДВУОКСИД СЕРЫ  $\text{SO}_2$ .  $M = 64,066$ 
 $\Delta H_0^\circ = -70360$ ;  $\Delta H_{298}^\circ = -70960$ ;  $\Delta Z_{298}^\circ = -71750$   
 (по данным [30, т. 3])

Температура	$C_P$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ$	$\Phi' = -\frac{Z^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\Phi'' = -\frac{Z^\circ - H_{298}^\circ}{T}$
А						
°K						
273	9,30	2284	-235	58,60	50,24	59,46
298	9,53	2519	0	59,27	50,82	59,27
300	9,54	2538	19	59,33	50,87	59,27
400	10,39	3536	1017	62,20	53,36	59,66
500	11,12	4610	2072	64,60	55,38	60,46
600	11,71	5760	3222	66,69	57,09	61,32
700	12,17	6958	4420	68,52	58,59	62,22
800	12,53	8192	5654	70,18	59,94	63,11
900	12,82	9459	6921	71,67	61,16	63,98
1000	13,03	10750	8212	73,03	62,28	64,82
1200	13,35	13392	10854	75,44	64,28	66,40
1400	13,57	16100	13562	77,52	66,02	67,69
1500	13,65	17460	14922	78,46	66,82	68,51
Б						
°C						
0	9,28	2280	-235	58,58	50,23	59,44
0	9,51	2515	0	59,40	50,96	59,40
25	10,13	3251	736	61,58	52,87	59,61
100	10,88	4302	1787	64,09	55,00	60,31
200	11,52	5424	2909	66,23	56,77	61,15
300	12,00	6600	4085	68,12	58,32	62,05
400	12,35	7820	5305	69,81	59,70	62,95
500	12,63	9066	6551	71,33	60,95	63,83
600	12,84	10344	7829	72,72	62,09	64,68
700	13,00	11632	9117	73,98	63,14	65,48
800	13,14	12945	10430	75,14	64,11	66,25
900	13,24	14260	11745	76,22	65,02	66,99
1000	13,32	15590	13075	77,23	65,88	67,72
1100	13,39	16920	14405	78,17	66,68	68,39
1200						

Таблица 2

СЕРОУГЛЕРОД  $\text{CS}_2$  (г).  $M = 76,143$ 

$$\Delta H_0^\circ = 27330; \Delta H_{298}^\circ = 27550; \Delta Z_{298}^\circ = 15550$$

(по данным [34])

Темпера- тура	$C_P$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ$	$\Phi' = -\frac{Z^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\Phi'' = -\frac{Z^\circ - H_{298}^\circ}{T}$
°K	А					
273	10,63	2 280	-269	55,90	47,55	54,81
298	10,91	2 550	0	56,84	48,29	56,84
300	10,93	2 570	20	56,90	48,33	56,83
400	11,85	3 720	1 170	60,19	50,90	57,27
500	12,52	4 940	2 390	62,91	53,04	58,13
600	13,00	6 210	3 660	65,24	54,89	59,14
700	13,37	7 530	4 980	67,27	56,51	60,16
800	13,65	8 890	6 340	69,08	57,97	61,16
900	13,86	10 260	7 710	70,70	59,30	62,13
1000	14,02	11 650	9 100	72,16	60,51	63,06
1200	14,26	14 480	11 930	74,74	62,67	64,80
1400	14,42	17 350	14 800	76,96	64,57	66,39
1500	14,48	18 800	16 250	77,97	65,44	67,14
1600	14,53	20 260	17 710	78,91	66,25	67,90
1800	14,61	23 150	20 600	80,61	67,75	69,17
°C	Б					
0	10,63	2 280	-269	55,90	47,55	54,81
25	10,91	2 549	0	56,84	48,29	56,84
100	11,62	3 395	846	59,35	50,25	57,08
200	12,35	4 596	2 047	62,21	52,50	57,88
300	12,87	5 856	3 307	64,63	54,41	58,86
400	13,27	7 164	4 615	66,72	56,08	59,86
500	13,57	8 505	5 956	68,59	57,59	60,89
600	13,80	9 876	7 327	70,25	58,94	61,86
700	13,97	11 268	8 718	71,75	60,17	62,79
800	14,11	12 670	10 121	73,12	61,31	63,69
900	14,22	14 090	11 541	74,39	62,38	64,55
1000	14,32	15 510	12 961	75,56	63,38	65,38
1100	14,40	16 950	14 401	76,65	64,31	66,16
1200	14,46	18 400	15 851	77,67	65,18	66,91

Таблица 27

ХЛОРИСТАЯ СЕРА  $\text{SCl}_2$  (г).  $M = 102,980$ 

(по данным [35], основанным на величинах моментов инерции, вычисленных из электронографических данных, и на частотах колебаний, вычисленных по эмпирической формуле; эти данные не точны, более точных в настоящее время нет)

$$\Delta H_0^\circ = -7250; \Delta H_{298}^\circ = -7400; \Delta Z_{298}^\circ = -9334$$

Темпера- тура °K	$C_P$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ$	$\Phi' = -\frac{Z^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\Phi'' = -\frac{Z^\circ - H_{298}^\circ}{T}$
273	12,41	2 775	-312	66,78	56,62	67,92
291	12,53	2 981	-106	67,57	57,33	67,93
298	12,58	3 087	0	67,87	57,57	67,87
400	13,10	4 382	1295	71,62	60,67	68,38
500	13,38	5 728	2641	74,67	63,21	69,39
600	13,53	7 061	3974	77,11	65,34	70,49
700	13,63	8 415	5328	79,18	67,16	71,57
800	13,69	9 784	6697	80,99	68,76	72,62
900	13,74	11 148	8061	82,59	70,21	73,63
1000	13,77	12 525	9438	84,07	71,55	74,63

Таблица 28  
ТРЕХОКИСЬ СЕРЫ  $\text{SO}_3$  (г).  $M = 80,066$ 

$$\Delta H_0^\circ = -93070; \Delta H_{298}^\circ = -94450; \Delta Z_{298}^\circ = -88500$$

(по данным [30, т. 3])

Темпера- тура °K	$C_P$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ$	$\Phi' = -\frac{Z^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\Phi'' = -\frac{Z^\circ - H_{298}^\circ}{T}$
273	11,50	2 475	-295	60,34	51,24	61,42
298	12,10	2 770	0	61,18	51,89	61,18
300	12,13	2 799	29	61,28	51,95	61,18
400	14,06	4 100	1 330	65,01	54,76	61,69
500	15,66	5 590	2 820	68,32	57,14	62,68
600	16,90	7 224	4 454	71,30	59,26	63,88
700	17,86	8 960	6 190	73,98	61,18	65,14
800	18,61	10 784	8 014	76,42	62,94	66,40
900	19,23	12 672	9 902	78,65	64,57	67,65
1000	19,76	14 630	11 860	80,71	66,08	68,85
1200	20,61	18 672	15 902	84,39	68,83	71,14
1400	21,28	22 862	20 092	87,61	71,28	73,26
1500	21,58	25 005	22 235	89,07	72,40	74,25

Таблица 29

ФОСГЕН  $\text{COCl}_2$  (г).  $M = 98,925$ 

$$\Delta H_0^\circ = -52300; \Delta H_{298}^\circ = -52500; \Delta Z_{298}^\circ = -49250$$

(Статистические расчеты [36], см. также [37])

Температура °K	$C_P$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ$	$\Phi' = -\frac{Z^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\Phi'' = -\frac{Z^\circ - H_{298}^\circ}{T}$
298	14,51	3 285	0	69,17	58,16	69,17
300	14,53	3 310	25	69,26	58,22	69,17
400	15,77	4 830	1 545	73,61	61,53	69,75
500	16,61	6 449	3 164	77,25	64,35	70,92
600	17,23	8 138	4 853	80,32	66,75	72,23
700	17,71	9 890	6 605	83,10	68,87	73,66
800	18,07	11 680	8 395	85,40	70,82	74,91
900	18,38	13 537	10 252	87,70	72,65	76,31
1000	18,59	15 353	12 068	89,49	74,14	77,42

Таблица 30

ОДНОХЛОРИСТАЯ (ПОЛУХЛОРИСТАЯ) СЕРА

 $\text{S}_2\text{Cl}_2$  (г).  $M = 135,046$ 

$$\Delta H_0^\circ = -5650; \Delta H_{298}^\circ = -5790; \Delta Z_{298}^\circ = -8980$$

(по данным [38])

Температура °K	$C_P$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ$	$\Phi' = -\frac{Z^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\Phi'' = -\frac{Z^\circ - H_{298}^\circ}{T}$
298	17,57	4 082	0	79,24	62,55	79,24
300	17,59	4 113	31	79,34	65,63	79,32
400	18,57	5 924	1 842	84,57	69,76	83,45
500	19,12	7 815	3 733	88,77	73,14	86,83
600	19,47	9 738	5 656	92,28	76,05	89,74
700	19,68	11 690	7 608	95,29	78,60	92,29
800	19,81	13 672	9 590	98,11	81,02	94,71
900	19,87	15 651	11 569	100,27	82,88	96,57
1000	19,91	17 650	13 568	102,39	84,74	98,43

Таблица 31

МЕТАН  $\text{CH}_4$ .  $M = 16,043$ 

$$\Delta H_0^\circ = -15987; \Delta H_{298}^\circ = -17889; \Delta Z_{298}^\circ = -12140$$

Температура	$C_P$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ$	$\Phi' = -\frac{Z^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\Phi'' = -\frac{Z^\circ - H_{298}^\circ}{T}$
°K						
А						
273	8,297	2 190	-210	43,76	35,74	44,53
298	8,536	2 397	0	44,50	36,46	44,50
300	8,552	2 413	16	44,55	36,51	44,50
400	9,736	3 323	926	47,17	38,86	44,86
500	11,133	4 365	1 968	49,18	40,75	45,54
600	12,546	5 549	3 152	51,64	42,39	46,39
700	13,88	5 871	4 474	53,68	43,86	47,29
800	15,10	8 321	5 924	55,61	45,21	48,21
900	16,21	9 887	7 490	57,45	46,47	49,13
1000	17,21	11 560	9 163	59,21	47,65	50,05
1200	18,88	15 170	12 773	62,50	49,86	51,86
1400	20,18	19 090	16 693	65,51	51,88	53,59
1500	20,71	21 130	18 733	66,93	52,84	54,44
°C						
Б (по данным [30а])						
0	8,297	2 190	-210	43,76	35,74	44,53
25	8,536	2 400	0	44,50	36,45	44,50
100	9,382	3 069	669	46,46	38,24	44,67
200	10,755	4 073	1 673	48,84	40,23	45,30
300	12,167	5 219	2 819	51,04	41,93	46,12
400	13,524	6 506	4 106	53,11	43,44	47,01
500	14,774	7 919	5 519	55,06	44,82	47,92
600	15,912	9 452	7 052	56,93	46,10	48,85
700	16,941	11 097	8 697	58,71	47,31	49,77
800	17,853	12 870	10 470	60,38	48,39	50,62
900	18,670	14 730	12 330	62,00	49,44	51,49
1000	19,393	16 640	14 240	63,55	50,48	52,36
1200	20,566	20 580	18 180	66,51	52,54	54,17



Таблица 32

ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ УГЛЕРОД  $\text{CCl}_4$  (г).  $M = 153,839$ 

$$\Delta H_0^\circ = -25000; \Delta H_{298}^\circ = -25500; \Delta Z_{298}^\circ = -15480$$

(Статистические расчеты [37])

Темпера- тура °K	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ$	$\Phi' = -\frac{Z^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\Phi'' = -\frac{Z^\circ - H_{298}^\circ}{T}$
298	4 145	0	74,19	60,29	74,19
350	5 203	1058	77,46	62,60	74,44
400	6 282	2137	80,34	64,64	75,00
500	8 542	4397	85,38	68,30	76,59
600	10 892	6747	89,65	71,50	78,41

Таблица 33

ХЛОРИСТЫЙ СУЛЬФУРИЛ  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (г).  $M = 134,980$ 

$$\Delta H_0^\circ = -84730; \Delta H_{298}^\circ = -86200; \Delta Z_{298}^\circ = -75630$$

(по данным [36])

Темпера- тура °K	$C_P$	$H_T^\circ - H_0^\circ$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$S_T^\circ$	$\Phi' = -\frac{Z^\circ - H_0^\circ}{T}$	$\Phi'' = -\frac{Z^\circ - H_{298}^\circ}{T}$
298	18,51	3840	0	74,45	61,57	74,45
300	18,55	3875	35	74,56	61,65	74,44
323	19,06	4304	464	75,94	62,62	74,51
380	20,14	5436	1596	79,17	64,87	74,97
400	20,46	5846	2006	80,19	65,58	75,18
450	21,16	7323	3483	83,63	67,36	75,89

## § 27. ЭМПИРИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ТЕПЛОТ И ИЗОБАРНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ВАЖНЕЙШИХ ГАЗОВЫХ РЕАКЦИИ

Основная часть уравнений этого параграфа заимствована из сводок Келли [39], особенно для сернистых соединений [40]. Уравнения для окислов углерода и водяного пара, также в основном базирующиеся на сводках Келли, взяты в той форме, которая им придана в справочнике Ланге [41], а для  $\text{HCl}$  — в справочнике Фихте [42]. Эти авторы [41, 42], используя более новые материалы по газовым равновесиям, изменили уравнения так, чтобы было достигнуто большее согласие с лучшими исследованиями по равновесиям. Большое число данных из сводок Келли можно найти также в книге Э. В. Брицке и А. Ф. Капустинского [43]. Подробный анализ реакций образования окислов углерода и водяного пара приведен О. А. Есиным и П. В. Гельдом [6].

Дополнительные ссылки даны в тексте. Стандартная температура 298,16° K в индексах записана для краткости как 298°.

Углерод ( $\beta$ -графит)

$$C_P = 2,67 + 2,62 \cdot 10^{-3} T - 1,17 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$S_{298}^\circ = 1,372 \pm 0,05 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Кислород  $\text{O}_2$ 

$$C_P = 8,27 + 0,26 \cdot 10^{-3} T - 1,88 \cdot 10^5 T^{-2} (3\%; 80 - 1700^\circ);$$

$$S_{298}^\circ = 49,02 \pm 0,01 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Окись углерода  $\text{CO}$ 

$$C_P = 6,60 + 1,20 \cdot 10^{-3} T (3\%; 0 - 1680^\circ);$$

$$S_{298}^\circ = 47,28 \pm 0,01 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Двуокись углерода  $\text{CO}_2$ 

$$C_P = 10,34 + 2,74 \cdot 10^{-3} T - 2,30 \cdot 10^5 T^{-2}$$

(3%; 30 — 1200°);

$$S_{298}^\circ = 51,08 \pm 0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

 $\text{C}$  (графит) +  $\frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}$ 

(I)

$$\Delta H_T^\circ = -25610 - 0,21T - 0,78 \cdot 10^{-3} T^2 - 2,11 \cdot 10^5 T^{-1}; (1a)$$

$$\Delta Z_T^\circ = -25610 + 0,48T \lg T + 0,78 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,06 \cdot 10^5 T^{-1} - 24,45T; (16)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -26450; \Delta Z_{298}^\circ = -32830; \Delta S_{298}^\circ = 21,42.$$

Таблица 34

МОЛЬНАЯ ДОЛЯ СО В РАВНОВЕСНОЙ СМЕСИ В ЗАВИСИМОСТИ  
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

Давление ат	Температура, °C								
	600	650	700	750	800	850	900	950	1000
0,035	0,995								
0,001	0,990	0,997							
0,005	0,981	0,986							
0,01	0,930	0,972	0,991						
0,025	0,826	0,937	0,979	0,992					
0,050	0,732	0,886	0,959	0,985	0,994	0,998			
0,075	0,662	0,845	0,935	0,977	0,990	0,996			
0,10	0,617	0,807	0,924	0,970	0,988	0,994	0,998		
0,20	0,497	0,704	0,835	0,943	0,976	0,990	0,994	0,999	
0,40	0,385	0,594	0,780	0,894	0,954	0,979	0,990	0,995	0,9997
0,50	0,356	0,560	0,745	0,876	0,943	0,974	0,988	0,994	0,9997
0,60	0,339	0,507	0,721	0,836	0,935	0,964	0,986	0,993	0,998
0,80	0,296	0,453	0,660	0,826	0,916	0,961	0,981	0,990	0,997
1,00	0,270	0,439	0,638	0,796	0,898	0,951	0,976	0,989	0,997



$$\Delta H_T^\circ = -93590 - 0,61T - 0,07 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,75 \cdot 10^5 T^{-1}; \quad (2a)$$

$$\Delta Z_T^\circ = -93590 + 1,40T \lg T + 0,07 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,38 \cdot 10^5 T^{-1} - 5,20T; \quad (26)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -94030; \quad \Delta Z_{298}^\circ = -94230; \quad \Delta S_{298}^\circ = 0,68.$$



$$\Delta H_T^\circ = -67980 - 0,40T + 0,71 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,36 \cdot 10^5 T^{-1}; \quad (3a)$$

$$\Delta Z_T^\circ = -67980 + 0,92T \lg T - 0,71 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,68 \cdot 10^5 T^{-1} + 19,25T; \quad (36)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -67580; \quad \Delta Z_{298}^\circ = -61400; \quad \Delta S_{298}^\circ = -20,74.$$



$$\Delta H_T^\circ = 42370 + 0,19T - 1,49 \cdot 10^{-3} T^2 - 3,47 \cdot 10^5 T^{-1}; \quad (4a)$$

$$\Delta Z_T^\circ = 42370 - 0,44T \lg T + 1,49 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,74 \cdot 10^5 T^{-1} - 43,70T; \quad (46)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = 41130; \quad \Delta Z_{298}^\circ = 28570; \quad \Delta S_{298}^\circ = 42,16.$$

Термодинамические характеристики равновесия реакции (IV):

$t, ^\circ C$	600	650	700	750	800	850	900	950	1000
$T, ^\circ K$	873	923	973	1023	1073	1123	1173	1223	1273
$\Delta Z_T^\circ$	4017	1908	-207	-2305	-4407	-6494	-8592	-10666	-13732
$\lg K_p$	-1,006	-0,461	0,046	0,492	0,897	1,264	1,601	1,905	2,358
$K_p$	0,0986	0,346	1,113	3,105	7,889	18,37	39,90	80,35	228,0

Водород  $H_2$

$$C_P = 6,62 + 0,81 \cdot 10^{-3} T \quad (3\%; \quad 0 - 2700^\circ).$$

$$S_{298}^\circ = 31,23 \pm 0,01 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Водяной пар  $H_2O$  (г)

$$C_P = 7,00 + 2,77 \cdot 10^{-3} T \quad (3\%; \quad 0 - 1600^\circ);$$

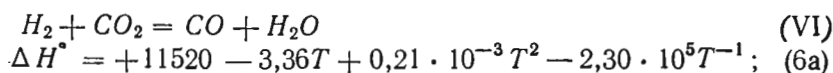
$$S_{298}^\circ = 45,17 \pm 0,05 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$



$$\Delta H_T^\circ = -56460 - 3,76T + 0,92 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,94 \cdot 10^5 T^{-1}; \quad (5a)$$

$$\Delta Z_T^\circ = -56460 + 8,66T \lg T - 0,92 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,47 \cdot 10^5 T^{-1} - 14,62T; \quad (56)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -57810; \quad \Delta Z_{298}^\circ = -54760; \quad \Delta S_{298}^\circ = -10,54.$$



$$\Delta Z_T^\circ = +11520 + 7,74T \lg T - 0,21 \cdot 10^{-3} T^2 -$$

$$- 1,15 \cdot 10^5 T^{-1} - 33,87T; \quad (66)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = +9770; \quad \Delta Z_{298}^\circ = +6730; \quad \Delta S_{298}^\circ = +10,20.$$

Сера ромбическая  $S(p)$

$$C_P = 3,58 + 6,24 \cdot 10^{-3} T \quad (0 - 96^\circ);$$

$$S_{298}^\circ = 7,64 \pm 0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Сера газообразная  $S_2$

$$C_P = 7,75 + 0,888 \cdot 10^{-3} T \quad (300 - 1500^\circ);$$

$$S_{298}^\circ = 54,41 \pm 0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$



$$\Delta H_T^\circ = 15680 + 0,295T - 2,90 \cdot 10^{-3} T^2; \quad (7a)$$

$$\Delta Z_T^\circ = 15680 - 0,68T \lg T + 2,90 \cdot 10^{-3} T^2 - 19,31T; \quad (76)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = 15510; \quad \Delta Z_{298}^\circ = 9680; \quad \Delta S_{298}^\circ = 19,56.$$



$$\Delta H^\circ = 51300 + 1,235T - 0,222 \cdot 10^{-3} T^2; \quad (8a)$$

$$\Delta Z_T^\circ = 51300 - 2,845T \lg T + 0,222 \cdot 10^{-3} T^2 - 4,75T; \quad (86)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = 51650; \quad \Delta Z_{298}^\circ = 47805; \quad \Delta S_{298}^\circ = 12,895.$$

Учет диссоциации  $S_2$  на атомы имеет некоторое значение только при температурах выше  $2000^\circ$  и давлениях  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  ат.

Сероводород  $H_2S$

$$C_P = 7,15 + 3,32 \cdot 10^{-3} T \quad (0 - 1500^\circ);$$

$$S_{298}^\circ = 49,15 \pm 0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$



$$\Delta H^\circ = -19405 - 3,345T + 1,0325 \cdot 10^{-3} T^2; \quad (9a)$$

$$\Delta Z_T^\circ = -19405 + 7,705T \lg T - 1,0325 \cdot 10^{-3} T^2 - 12,51T; \quad (96)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -20310; \quad \Delta Z_{298}^\circ = -17542; \quad \Delta S_{298}^\circ = -9,285.$$



$$\Delta H_T^\circ = -3725 - 3,05T - 1,865 \cdot 10^{-3} T^2; \quad (10a)$$

$$\Delta Z_T^\circ = -3725 + 7,02T \lg T + 1,865 \cdot 10^{-3} T^2 - 31,82T; \quad (106)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -4800; \quad \Delta Z_{298}^\circ = -7865; \quad \Delta S_{298}^\circ = 10,28.$$

Двуокись серы  $SO_2$

$$C_P = 11,40 + 1,414 \cdot 10^{-3} T - 2,045 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$S_{298}^\circ = 59,40 \pm 0,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Трехокись серы  $SO_3 \quad (r)$

$$C_P = 12,10;$$

$$S_{298}^\circ = 61,18.$$

Моноокись серы  $SO \quad (r)$

$$C_P = 6,99 + 1,40 \cdot 10^{-3} T \quad (2\%; \text{ до } 1500^\circ)$$

$$S_{298}^\circ = 53,06.$$



$$\Delta H_T^\circ = 10030 - 0,725T - 2,484 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,938 \cdot 10^5 T^{-1} \quad (11a)$$

$$\Delta Z_T^\circ = 10030 + 1,67T \lg T + 2,48 \cdot 10^{-3} T^2 -$$

$$- 0,469 \cdot 10^5 T^{-1} - 28,34T; \quad (116)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = 9280; \quad \Delta Z_{298}^\circ = 2875; \quad \Delta S_{298}^\circ = 21,52.$$



$$\Delta H_T^\circ = -6740 - 0,51T + 0,415 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,938 \cdot 10^5 T^{-1}; \quad (12a)$$

$$\Delta Z_T^\circ = -6740 + 1,175T \lg T - 0,415 \cdot 10^{-3} T^2 -$$

$$- 0,469 \cdot 10^5 T^{-1} - 4,22T. \quad (126)$$

Значение суммы членов с  $T$  в формуле (12a) при температурах  $800$ — $1200^\circ\text{C}$  очень мало ( $\Delta C_P \approx 0$ ), поэтому уравнения (12a и 126) можно с успехом заменить более простыми:

$$\Delta H_T^\circ = -6550;$$

$$\Delta Z_T^\circ = -6550 - 1,35T. \quad (12b)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -6550; \quad \Delta Z_{298}^\circ = -6950; \quad \Delta S_{298}^\circ = 1,35; \quad (12r)$$

$$\Delta Z_{1000}^\circ = -7900; \quad \lg K_P = 1,723.$$



$$\Delta H_T^\circ = -86315 - 0,745T + 0,356 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,168 \cdot 10^5 T^{-1}; \quad (13a)$$

$$\Delta Z_T^\circ = -86315 + 1,715T \lg T - 0,356 \cdot 10^{-3} T^2 +$$

$$+ 0,084 \cdot 10^5 T^{-1} + 12,15T. \quad (136)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -86450; \quad \Delta Z_{298}^\circ = -81430; \quad \Delta S_{298}^\circ = -16,835.$$



$$\Delta H_T^\circ = -70635 - 0,45T - 2,542 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,168 \cdot 10^5 T^{-1}; \quad (14a)$$

$$\Delta Z_T^\circ = -70635 + 1,035T \lg T + 2,542 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,084 \cdot 10^5 T^{-1} - 7,16T; \quad (146)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -70940; \Delta Z_{298}^\circ = -71750; \Delta S_{298}^\circ = 2,73.$$



$$\Delta H_T^\circ = -107915 - 1,745T + 0,356 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,168 \cdot 10^5 T^{-1} \quad (15a)$$

$$\Delta Z_T^\circ = -107915 + 4,02T \lg T - 0,356 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,084 \cdot 10^5 T^{-1} + 25,59T; \quad (15b)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -108350; \Delta Z_{298}^\circ = -97325; \Delta S_{298}^\circ = -36,98.$$



Комбинируя уравнения (12г) и (13б), получаем:

$$\Delta H_T^\circ = -79765 - 0,745T + 0,356 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,168 \cdot 10^5 T^{-1}; \quad (16a)$$

$$\Delta Z_T^\circ = -79765 + 1,715T \lg T - 0,356 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,084 \cdot 10^5 T^{-1} + 13,5T; \quad (16b)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -79900; \Delta Z_{298}^\circ = -74480; \Delta S_{298}^\circ = -18,17.$$



$$\Delta H_T^\circ = -92235 - 1,45T - 2,544 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,168 \cdot 10^5 T^{-1}; \quad (17a)$$

$$\Delta Z_T^\circ = -92235 + 3,34T \lg T + 2,544 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,084 \cdot 10^5 T^{-1} + 6,28T. \quad (17b)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -92840; \Delta Z_{298}^\circ = -87645; \Delta S_{298}^\circ = -17,42.$$



$$\Delta H_T^\circ = -21600 - 1,0T; \quad (18a)$$

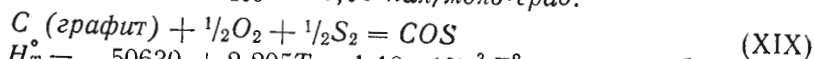
$$\Delta Z_T^\circ = -21600 + 2,305T \lg T + 13,44T; \quad (18b)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -21900; \Delta Z_{298}^\circ = -15895; \Delta S_{298}^\circ = -20,145.$$

Сероводород  $H_2S$

$$C_P = 12,89 + 0,83 \cdot 10^{-3} T - 3,60 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$S_{298}^\circ = 55,34 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$



$$\Delta H_T^\circ = -50630 + 2,205T - 1,18 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,492 \cdot 10^5 T^{-1}; \quad (19a)$$

$$\Delta Z_T^\circ = -50630 - 5,08T \lg T + 1,18 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,746 \cdot 10^5 T^{-1} + 12,65T. \quad (19b)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -49575; \Delta Z_{298}^\circ = -50250; \Delta S_{298}^\circ = 2,26.$$



$$\Delta H_T^\circ = -25020 + 2,415T - 0,40 \cdot 10^{-3} T^2 + 3,60 \cdot 10^5 T^{-1}; \quad (20a)$$

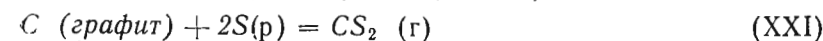
$$\Delta Z_T^\circ = -25020 - 5,56T \lg T + 0,40 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,80 \cdot 10^5 T^{-1} + 37,10T; \quad (20b)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -23125; \Delta Z_{298}^\circ = -17420; \Delta S_{298}^\circ = -19,16.$$

Серовуглерод  $CS_2$  (г)

$$C_P = 13,75 + 0,49 \cdot 10^{-3} T - 3,38 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$S_{298}^\circ = 56,84 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$



$$\Delta H_T^\circ = 26320 + 3,92T - 7,30 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,211 \cdot 10^5 T^{-1}; \quad (21a)$$

$$\Delta Z_T^\circ = 26320 - 9,03T \lg T + 7,30 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,106 \cdot 10^5 T^{-1} - 17,04T; \quad (21b)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = 27580; \Delta Z_{298}^\circ = 15600; \Delta S_{298}^\circ = 40,20.$$

Хлор  $Cl_2$

$$C_P = 8,28 + 0,56 \cdot 10^{-3} T \text{ (1,5\%; 0 — 1723}^\circ)$$

$$S_{298}^\circ = 53,31 \pm 0,01 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Хлористый водород  $HCl$

$$C_P = 6,70 + 0,84 \cdot 10^{-3} T \text{ (1,5\%; 0 — 1723}^\circ);$$

$$S_{298}^\circ = 44,66 \pm 0,01 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

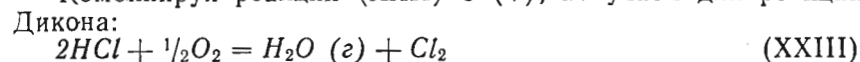


$$\Delta H_T^\circ = -21820 - 0,75T + 0,08 \cdot 10^{-3} T^2; \quad (22a)$$

$$\Delta Z_T^\circ = -21820 + 1,73T \lg T - 0,08 \cdot 10^{-3} T^2 - 7,36T; \quad (22b)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -22040; \Delta Z_{298}^\circ = -22750; \Delta S_{298}^\circ = 2,38.$$

Комбинируя реакции (XXII) с (V), получаем для реакции



$$\Delta H_T^\circ = -12820 - 2,26T + 0,76 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,94 \cdot 10^5 T^{-1}; \quad (23a)$$

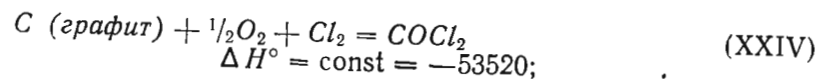
$$\Delta Z_T^\circ = -12820 + 5,20T \lg T - 0,76 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,47 \cdot 10^5 T^{-1} + 0,10T; \quad (23b)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -13730; \Delta Z_{298}^\circ = -9170; \Delta S_{298}^\circ = -15,30.$$

Фосген  $COCl_2$  (см. [34, 43])

$$C_P = 14,51;$$

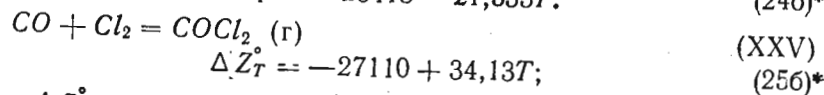
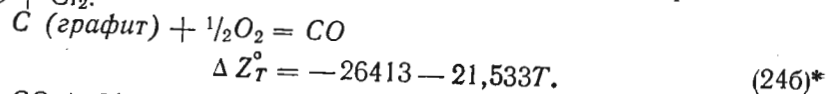
$$S_{298}^\circ = 69,17.$$



$$\Delta Z_T^\circ = -53520 + 12,6T; \quad (24a)$$

$$\Delta Z_{298}^\circ = -49760; \Delta S_{298}^\circ = 12,6.$$

Имея в виду незначительную точность уравнения (24a) для  $COCl_2$ , мы комбинируем его с упрощенным уравнением для  $\Delta Z^\circ$  образования  $CO$  с целью получения данных для равновесия  $CO + Cl_2$ :



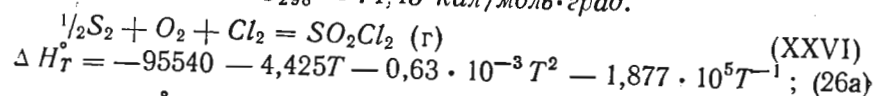
$$\Delta Z_{298}^\circ = -16900; \Delta H_{298}^\circ = -27100, \Delta S_{298}^\circ = -34,2.$$

Уравнение (256) имеет незначительную точность.

Хлористый сульфур  $SO_2Cl_2 (г)$  (по расчетам [43])

$$C_p = 18,51;$$

$$S_{298}^\circ = 74,45 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$



$$\Delta Z_T^\circ = -95540 + 10,19T \lg T + 0,63 \cdot 10^{-3} T^2 -$$

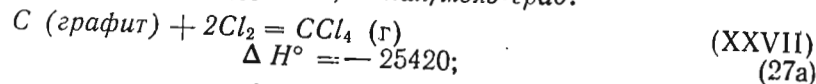
$$- 0,938 \cdot 10^5 T^{-1} + 15,24T; \quad (266)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -97550; \Delta Z_{298}^\circ = -83740; \Delta S_{298}^\circ = 46,31.$$

Четыреххлористый углерод  $CCl_4 (г)$

$$C_p = 8,536;$$

$$S_{298}^\circ = 74,17 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$



$$\Delta Z_T^\circ = -25420 + 33,3T; \quad (276)^{**}$$

$$\Delta Z_{298}^\circ = -15480; \Delta S_{298}^\circ = -33,3.$$

\* Составлено нами на основании данных Рибо [34] для 0—700°.

\*\* Составлено нами по данным [34] для 0—350°.

## Глава IV

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНКА И ЕГО ВАЖНЕЙШИХ СОЕДИНЕНИЙ

#### § 28. ЦИНК

Кристаллическая структура, плотность, температура плавления, поверхностное натяжение

Тип структуры — АЗ. Пространственная группа  $D_{6h}^4$  (гексагональная плотная упаковка).

Параметры решетки (в  $\text{кХ}$ ) при 25°, экстраполированные к абсолютно чистому металлу [44]:

$$a_0 = 2,6594_9 \pm 0,048; \quad c_0 = 4,9368_8 \pm 0,0001;$$

$$\frac{c_0}{a_0} = 1,85631 \pm 0,00010.$$

Для цинка чистотой 99,99% при 18° [45, 46]:

$$a_0 = 2,659_1; \quad c_0 = 4,935; \quad \frac{c_0}{a_0} = 1,856_0;$$

$$d_{\text{рент}} = 7,130.$$

Оуен и Иейтс [47] измерили параметры решетки цинка при 20—400° (табл. 35). Уравнения зависимости  $a_0$ ,  $c_0$  и  $V$  от температуры:

$$a_0 = 2,6582(1 + 13,04 \cdot 10^{-6} t + 13,95 \cdot 10^{-9} t^2 - 43,89 \cdot 10^{-12} t^3 +$$

$$+ 109,7 \cdot 10^{-15} t^4);$$

$$c_0 = 4,9290(1 + 58,06 \cdot 10^{-6} t + 42,27 \cdot 10^{-9} t^2 -$$

$$- 155,54 \cdot 10^{-12} t^3 + 135,5 \cdot 10^{-15} t^4);$$

$$V = 15,080(1 + 86,15 \cdot 10^{-6} t + 74,33 \cdot 10^{-9} t^2 - 326,08 \cdot 10^{-12} t^3 +$$

$$+ 524,9 \cdot 10^{-15} t^4).$$

Аллотропия цинка. Многочисленные указания на фазовые аллотропные превращения цинка (модификации  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ ) не нашли подтверждения в более поздних работах, в том числе в исследованиях кристаллической структуры. Следует считать, что металлический цинк высокой чистоты существует лишь в од-

Таблица 35

ПАРАМЕТРЫ РЕШЕТКИ Zn (ПО УРАВНЕНИЮ ОУЕНА И ИЕЙТСА)

Температура °C	Параметры решетки Å		Атомный объем Å³	Плотность $d_p$ г/см³
	$a_0$	$c_0$		
0	2,6582	4,9290	15,080	7,198
20	—	—	15,104	7,186
200	—	—	15,358	7,067
410	2,6789	5,0472	15,686	6,920
419,5	—	—	15,698	6,914

ной кристаллической модификации (см., однако, данные Лашенко, Поппема и Йегера на стр. 140).

Плотность. Плотность металла, охлажденного в тигле, 7,132 г/см³; при закалке литьем плотность мало изменяется; при прокатке возрастает до 7,14 г/см³ [48]. Бингем [49] нашел, что полностью отожженные при температуре ниже 170° цинковые листы имеют плотность при 20° в пределах 7,07—7,09 г/см³, а плотность листов, отожженных выше 170°, находится в пределах 7,15—7,16 г/см³. Фримен, Силлерс и Брант [50] нашли, что плотность литых закаленных стержней при 20° равна 7,131—7,134 г/см³, независимо от температуры отжига (20—342°).

Коэффициент термического расширения твердого цинка. Из параметров кристаллической решетки, найденных Оуеном и Иейтсом [47] при 20—410°, вычислено:  $\bar{\alpha}_V = 9,35 \cdot 10^{-5}$  (для интервала 20—100°) и  $\bar{\alpha}_V = 9,81 \cdot 10^{-5}$  (для интервала 0—410°). (См. также [50, 52, 53, 63]).

Коэффициент изотермического сжатия. Относительное сжатие монокристаллов цинка по данным Бриджмена [54] подчиняется уравнению:

$$B = -\frac{\Delta V}{V} = a \cdot 10^{-6} P - b \cdot 10^{-12} P^2,$$

где  $P$  — давление, ат;

$a$  и  $b$  — коэффициенты (при 30°  $a = 1,687$ ,  $b = 8,08$ ; при 75°  $a = 1,76$ ,  $b = 11,35$ ).

Адамс, Вильямсон и Джонсон [55] для литого цинка при 20° в интервале давлений 0—9870 ат нашли для коэффициента изотермического сжатия  $\beta = -\frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ :

$$\beta \cdot 10^6 = 1,76.$$

По Ричардсу [56] при 20° в интервале 99—493 ат  $\beta \cdot 10^6 = 1,7$  (см. также [63]).

Плотность жидкого цинка приведена в табл. 36.

Таблица 36

ПЛОТНОСТЬ ЖИДКОГО ЦИНКА

$t, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$	Литературный источник	$t, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$	Литературный источник
419	6,92	[57]	574	6,72	[57]
419	6,562	[59]	574	6,387	[59]
419,5	6,92	[60]	600	6,81	[57]
451	6,521	[59]			
455	6,87	[57]	619	6,351	[59]
477	6,53	[58]	661	6,65	[57]
494	6,468	[59]	672	6,3095	[58]
510	6,79	[57]	800	6,57	[57]
539	6,427	[59]	800	6,57	[58]
543	6,47	[58]	918	6,53	[57]

На основании данных Паскаля и Жуньо [57] можно составить уравнение:

$$V_t = 0,1445 [1 + 2,17 \cdot 10^{-4} (t - 419) - 1,98 \cdot 10^{-7} (t - 419)^2] \text{ см}^3/\text{г},$$

а на основании данных Хогнеса [58] уравнение:

$$d = 6,59 - 0,00097 (t - 419)$$

или

$$V_t = 0,152 [1 + 1,47 \cdot 10^{-4} (t - 419)].$$

По данным Паскаля и Жуньо, коэффициент расширения жидкого цинка  $d = 2,17 \cdot 10^{-4}$  (419°) и  $0,66 \cdot 10^{-4}$  (800°), по данным Хогнеса  $d_V$  постоянен и равен  $1,47 \cdot 10^{-4}$  (см. также [61—63]).

Изменение объема при плавлении цинка. По данным Зегера и Аша [61], изменение объема при плавлении цинка равно  $0,0059 \text{ см}^3/\text{г}$  или  $0,38 \text{ см}^3/\text{г-атом}$  (см. также [63]).

Плотность газообразного цинка при давлениях меньше одной атмосферы можно считать достаточно близкой к плотности одноатомного идеального газа. При изучении спектров отмечено наличие в парах цинка двухатомных молекул  $\text{Zn}_2$ , концентрация которых не определена. Ранние исследования плотности пара цинка приводят к величинам, большим чем идеальные, для одноатомного газа (табл. 37), но точность их невысока и эти данные не приходится использовать в расчетах.

Температура плавления. С достаточной точностью температура плавления цинка установлена равной 419,45° [68], обычно принимается 419,5°.



Таблица 37

ПЛОТНОСТЬ ГАЗООБРАЗНОГО ЦИНКА

Температура °C	Плотность г/л	Плотность идеального одноатомного газа г/л	Литератур- ный источ- ник*
1280	0,573	0,513	[64]
1400	0,508—0,498	0,476	[65]
1700	0,473	0,404	[66]

\* См. также [67]

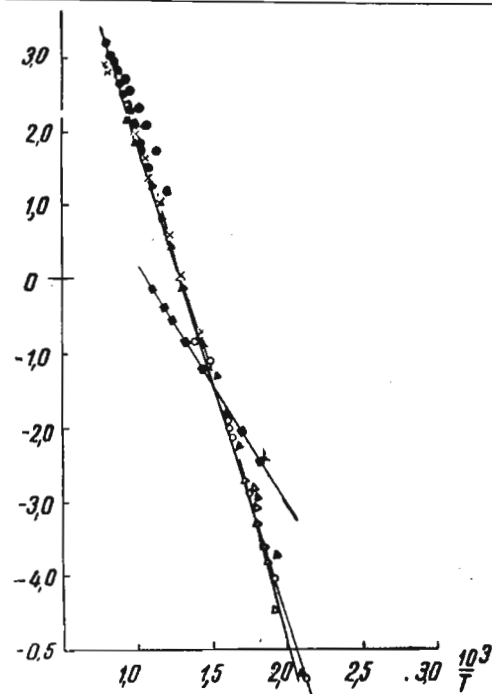


Рис. 16. Давление насыщенного пара цинка:

△ — Мак-Кинли, Венс [88]; □ — Баур-Бруниер [85];  
 ○ — Колмен, Эджерсон [86]; ● — Дженкинс [83];  
 ■ — Смирнов, Детков [98]; ▲ — Ричардс [92];  
 × — Брауне [81]; ⊕ — Декер [77]

ка (табл. 39а), выполненные с применением радиоактивных индикаторов методом эффузии [411] и методом изотопного обмена [412]. Данные [411] несколько ниже, а данные [412] несколько выше результатов работ [86—88].

Таблица 38

ПОВЕРХНОСТНОЕ  
НАТЯЖЕНИЕ

t, °C	σ, дин/см
510	785
550	778
600	768
640	761

Поверхностное натяжение. По данным Хогнеса [58], поверхностное натяжение жидкого цинка характеризуется величинами, приведенными в табл. 38 (см. также [69—73]).

**Давление насыщенного пара**

Давление насыщенного пара цинка или температуры его кипения измеряли многие авторы (см. табл. 39).

На рис. 16 приведены данные из восьми основных работ по давлению насыщенного пара цинка в координатах  $\lg P - 10^3/T$ . Данные различных авторов удовлетворительно согласуются между собой, кроме величин Декера и Смирнова и Деткова.

В последнее время были опубликованы результаты измерения давления пара твердого цинка

Таблица 39

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ЦИНКА

Температура		Давление мм рт. ст.	Литературный источник	Температура		Давление мм рт. ст.	Литературный источник
°C	°K			°C	°K		
148,7	421,9	0,0,513	[88]	321,0	594,2	0,0,428	[87]
160,7	433,9	0,0,116	[88]	323,3	596,5	0,0,405	[86]
169,4	442,6	0,0,330	[88]	324,0	597,2	0,0,630	[92]
182,9	456,1	0,0,589	[88]	324,8	598,0	0,0,407	[86]
192,9	466,1	0,0,140	[88]	327,8	601,0	0,0,658	[87]
200,0	473,2	0,0,439	[86]	328,6	601,8	0,0,604	[87]
201,2	474,4	0,0,329	[88]	330,4	603,6	0,0,503	[79]
210,5	483,7	0,0,501	[88]	332,7	605,9	0,0,539	[79]
224,4	497,6	0,0,183	[88]	336,1	609,3	0,0,834	[87]
234,1	507,3	0,0,225	[88]	338,4	611,6	0,0,949	[88]
245,9	519,1	0,0,378	[88]	339,4	612,6	0,0,786	[86]
248,0	521,2	0,0,200	[79, 92]	340,3	613,5	0,0,766	[86]
250,0	523,2	0,0,102	[86]	341,3	614,5	0,0,773	[79]
250,7	523,9	0,0,936	[88]	344,0	617,2	0,0,130	[92]
256,8	530,0	0,0,120	[79]	344,7	617,9	0,0,117	[87]
258,0	531,2	0,0,106	[88]	345,0	618,2	0,0,981	[86]
262,8	536,0	0,0,171	[88]	345,7	618,9	0,0,126	[87]
265,2	538,4	0,0,264	[88]	350,0	623,2	0,0,120	[86]
267,0	540,2	0,0,500	[92]	353,0	626,2	0,0,137	[88]
268,0	541,0	0,0,170	[79]	355,6	628,2	0,0,156	[86]
271,5	544,7	0,0,363	[88]	355,6	628,2	0,0,150	[86]
271,8	545,0	0,0,273	[88]	356,2	629,2	0,0,154	[86]
277,4	550,6	0,0,348	[88]	357,1	630,3	0,0,188	[87]
280,0	553,2	0,0,420	[79]	363,2	636,2	0,0,182	[79]
281,4	554,6	0,0,551	[88]	382,0	655,2	0,0,050	[92]
282,7	555,9	0,0,560	[88]	400,0	673,2	0,0,0757	[86]
285,9	559,1	0,0,510	[79]	401,0	674,2	0,0,0930	[92]
286,0	559,2	0,0,130	[92]	419,4	692,6	0,143	[92]
287,3	560,5	0,0,646	[88]	419,4	692,6	0,153	[81]
288,7	561,9	0,0,665	[88]	419,4	692,6	0,144	[86]
289,7	562,9	0,0,974	[88]	420,0	693,2	0,163	[92]
291,4	564,6	0,0,840	[79]	439,0	712,2	0,285	[92]
295,4	568,6	0,0,867	[88]	458,0	731,2	0,478	[92]
295,4	568,6	0,0,102	[88]	477,0	750,2	0,779	[92]
299,9	573,1	0,0,152	[88]	490,0	763,9	1,069	[81]
300,0	573,2	0,0,906	[88]	496,0	769,2	1,240	[92]
300,0	573,2	0,0,137	[86]	516,0	789,2	1,930	[92]
300,5	573,7	0,0,122	[79]	535,0	808,2	2,930	[92]
302,2	575,4	0,0,150	[86]	554,0	827,2	3,700	[98]
302,4	575,6	0,0,152	[86]	554,0	827,2	4,380	[92]
304,2	577,4	0,0,194	[87]	554,5	827,7	3,687	[81]
305,0	578,2	0,0,290	[92]	562,0	835,2	4,200	[98]
307,4	580,6	0,0,172	[88]	565,0	838,2	15,000	[77]
309,9	583,1	0,0,238	[88]	573,0	846,2	6,410	[92]
311,7	584,9	0,0,213	[79]	588,8	862,0	9,051	[81]
312,4	585,6	0,0,277	[87]	590,0	863,2	9,700	[98]
316,9	590,1	0,0,299	[86]	590,2	863,4	9,180	[82]

Продолжение табл. 39

Температура		Давление мм рт. ст.	Литера- турный источник	Температура		Давление мм рт. ст.	Литера- турный источник
°C	°K			°C	°K		
592,0	865,2	9,230	[91]	745,0	1018,2	115,70	[98]
592,0	865,2	48,000	[77]	745,0	1018,2	96,73	[92]
611,0	884,2	14,840	[92]	750,0	1023,2	122,00	[83]
616,0	889,2	15,000	[98]	756,0	1029,2	134,00	[98]
624,0	897,2	87,00	[77]	758,0	1031,2	99,00	[74]
625,0	898,2	16,00	[83]	758,0	1031,2	135,00	[83]
627,5	900,7	18,51	[82]	758,0	1031,2	140,00	[98]
629,5	902,7	19,00	[83]	760,0	1033,2	284,00	[77]
630,0	903,2	19,00	[92]	764,0	1037,2	123,0	[92]
641,1	914,3	23,02	[81]	766,0	1039,2	200,00	[85]
641,2	914,4	23,00	[98]	772,0	1045,2	101,00	[74]
643,0	916,2	112,00	[77]	775,0	1048,2	172,00	[83]
649,0	922,2	26,35	[92]	778,5	1051,7	183,00	[83]
650,0	923,2	28,00	[83]	783,0	1056,2	155,00	[92]
650,2	923,4	28,10	[98]	783,0	1056,2	189,50	[98]
653,0	926,2	15,00	[80]	783,5	1056,7	190,50	[98]
654,0	927,2	29,30	[98]	787,2	1060,4	204,00	[98]
656,5	929,7	31,0	[98]	792,0	1065,2	347,00	[77]
665,8	939,0	35,38	[82]	897,0	1070,2	229,00	[83]
667,0	940,2	143,00	[77]	800,0	1073,2	240,00	[83]
668,0	941,2	34,70	[92]	802,0	1075,2	166,00	[74]
672,5	945,7	40,00	[98]	802,0	1075,2	195,00	[92]
675,0	948,2	26,00	[74]	802,0	1075,2	244,00	[83]
675,0	948,2	42,00	[83]	812,0	1085,2	278,00	[98]
682,0	955,2	49,00	[85]	815,0	1088,2	392,00	[77]
683,0	956,2	50,00	[85]	816,0	1089,2	300,00	[85]
684,0	957,2	28,00	[74]	816,5	1089,7	289,80	[98]
686,0	959,2	48,00	[83]	819,5	1092,5	304,20	[98]
686,6	959,8	49,58	[82]	821,0	1094,2	342,00	[92]
687,0	960,2	45,35	[92]	822,0	1095,2	313,00	[83]
690,0	963,2	51,90	[98]	825,0	1098,2	326,00	[83]
693,0	966,2	54,00	[98]	830,0	1103,2	239,00	[80]
694,0	967,2	185,00	[77]	831,0	1104,2	427,00	[77]
699,0	972,2	35,00	[74]	833,0	1106,2	264,00	[74]
700,0	973,2	60,00	[83]	836,0	1109,2	356,20	[81]
700,3	973,5	60,500	[98]	838,0	1111,2	379,40	[98]
706,0	979,2	58,82	[92]	838,5	1111,7	381,00	[98]
709,0	982,2	68,00	[83]	840,0	1113,2	300,00	[92]
710,0	983,2	41,00	[74]	843,0	1116,2	402,00	[98]
718,8	992,0	78,00	[98]	844,5	1117,2	401,00	[83]
719,0	992,2	78,00	[98]	850,0	1123,2	427,00	[83]
719,5	992,7	79,00	[98]	859,0	1132,2	369,00	[92]
720,0	993,2	75,75	[92]	860,0	1133,2	472,00	[83]
720,4	993,6	81,42	[81]	864,0	1137,2	375,00	[74]
725,0	998,2	85,00	[83]	865,0	1138,2	493,50	[98]
728,0	1001,2	234,00	[77]	865,5	1138,7	502,40	[98]
731,0	1004,2	101,00	[85]	867,0	1140,2	509,00	[98]
732,0	1005,2	65,00	[74]	868,0	1141,2	512,00	[83]
737,0	1010,2	101,00	[83]	870,0	1143,2	317,00	[80]
740,0	1013,2	64,00	[80]	872,0	1145,2	531,00	[77]

Продолжение табл. 39

Температура		Давление мм рт. ст.	Литера- турный источник	Температура		Давление мм рт. ст.	Литера- турный источник
°C	°K			°C	°K		
873,0	1146,2	425,00	[74]	906,9	1180,1	765,2	[81]
875,0	1148,2	557,00	[83]	907,0	1180,2	760,00	[84]
876,0	1149,2	379,00	[80]	907,2	1180,4	764,20	[80]
878,0	1151,2	451,00	[92]	911,0	1184,2	695,00	[77]
880,0	1153,2	589,00	[83]	914,0	1187,2	720,00	[77]
884,0	1157,2	475,00	[74]	915,0	1188,2	663,00	[92]
884,0	1157,2	579,00	[77]	918,5	1191,7	853,00	[83]
885,0	1158,2	468,00	[80]	919,0	1192,2	760,00	[77]
885,5	1158,7	631,00	[98]	919,0	1192,2	653,00	[74]
889,5	1162,7	653,00	[83]	925,0	1198,2	758,00	[80]
896,0	1169,2	625,00	[77]	925,0	1198,2	908,00	[83]
897,0	1170,2	548,00	[92]	930,0	1203,2	760,00	[92]
898,0	1171,2	702,00	[75]	933,0	1206,2	768,00	[74]
900,0	1173,2	557,00	[74]	934,5	1207,7	992,00	[83]
900,0	1173,2	717,00	[83]	937,5	1210,7	1020	[83]
903,0	1176,2	738,00	[98]	946,0	1219,2	1104	[83]
904,0	1177,2	749,00	[83]	946,0	1219,2	1120	[80]
904,2	1177,4	747,00	[98]	950,0	1223,2	1145	[83]
905,0	1178,2	668,00	[77]	965,5	1238,7	1305	[83]
905,7	1178,9	760,00	[78]	975,0	1248,2	1426	[83]
906,0	1179,2	700,00	[83]	982,0	1255,2	1517	[83]
906,6	1179,8	765,8	[80]	982,5	1255,7	1517	[83]

Таблица 39а

## ДАВЛЕНИЕ ПАРА ТВЕРДОГО ЦИНКА

Темпера- тура, °K	Давление мм рт. ст.	Темпера- тура, °K	Давление мм рт. ст.	Темпера- тура, °K	Температура мм рт. ст.	Темпера- тура, °K	Давление мм рт. ст.
Данные [411]				Данные [412]			
522	$5,34 \cdot 10^{-5}$	591	$2,36 \cdot 10^{-3}$	493	$5,39 \cdot 10^{-5}$	552	$7,20 \cdot 10^{-4}$
524	$7,02 \cdot 10^{-5}$	614	$6,67 \cdot 10^{-3}$	505	$7,14 \cdot 10^{-5}$	566	$9,62 \cdot 10^{-4}$
543	$2,01 \cdot 10^{-4}$	639	$1,76 \cdot 10^{-2}$	513	$7,26 \cdot 10^{-5}$	593	$5,28 \cdot 10^{-3}$
555	$3,44 \cdot 10^{-4}$	646	$2,47 \cdot 10^{-2}$	528	$1,95 \cdot 10^{-4}$	608	$1,49 \cdot 10^{-2}$
572	$9,49 \cdot 10^{-4}$	665	$4,71 \cdot 10^{-2}$	538	$2,65 \cdot 10^{-4}$	633	$1,63 \cdot 10^{-2}$

Уравнения зависимости давления насыщенного пара цинка от температуры по собственным данным дали Барус [74], Декерт [77], Эджерсон [79], Брауне [81], Родебуш и Диксон [82], Колмен и Эджерсон [86], Мак-Кинли и Венс [88]. Уравнения, основанные на различных термодинамических данных других

авторов, составили Миллар [89], Майер [90], Хильдебрандт [91], Ричардс [92], Ван Лимпт [93], Хенглиян [94], Келли [95], Дитчберн и Джильмор [99].

Уравнение Брауне [81]:

$$\lg P_{\text{мм}} = 12,046 - 1,147 \lg T - \frac{6655}{T} (\pm 0,3\%; 419 - 850^\circ).$$

Уравнение Майера [90], содержащее данные Брауне (точки кипения), Родебуша и Диксона, Хейкока и Ламплофа в интервале 496—1437°:

$$\lg P_{\text{мм}} = -\frac{6883}{T} - 0,050 \lg T - 3,277 \cdot 10^{-4} T + 9,4181.$$

Уравнение Келли [95] для жидкого цинка

$$\lg P_{\text{атм}} = -\frac{6754,5}{T} - 1,318 \lg T - 6,01 \cdot 10^{-5} T + 9,843.$$

Уравнение Дитчберна и Джильмора [99] для жидкого цинка.

$$\lg P_{\text{мм}} = -\frac{6697}{T} - 1,2 \lg T + 12,247 (692 - 1250^\circ\text{K}; 5\%)$$

охватывает данные Брауне, Дженкинса, Баура и Бруннера.

Уравнения Колмена и Эджертон [86]:

$$\lg P_{\text{мм}} = -\frac{6787,8}{T} + 8,972 (302 - 357^\circ) \text{ и}$$

$$\lg P_{\text{мм}} = -\frac{6812,6}{T} + 2,5 \lg T - 2,949 \cdot 10^{-3} T +$$

$$+0,874 \cdot 10^{-6} T^2 + 3,268 \text{ (тот же интервал)}.$$

Величины по обоим уравнениям практически совпадают.

Уравнение Дитчберна и Джильмора [99] для твердого цинка:

$$\lg P_{\text{мм}} = -\frac{6750}{T} + 8,916 (600 - 692^\circ\text{K}, \pm 10\%; 500 -$$

$$-692^\circ\text{K}, \pm 20\%).$$

С указанной точностью это уравнение охватывает опытные данные Эджертон, Родебуша и Диксона, Колмена и Эджертон.

Уравнение Мак-Кинли и Венса [88]

$$\lg P_{\text{мм}} = -\frac{7198}{T} + 9,664 (150 - 350^\circ).$$

Уравнение Несмеянова, Иофа, Стрельникова и Фирсова [411]

$$\lg P_{\text{мм}} = -\frac{7039,5}{T} + 9,265.$$

Уравнение Несмеянова и Ильичевой [412]

$$\lg P_{\text{мм}} = -\frac{63519}{T} + 8,3425.$$

Уравнение Берроу, Додсворта и др. [413]  
(для твердого цинка)

$$\lg P_{\text{мм}} = 9,8253 - 0,1923 \lg T -$$

$$-0,2623 \cdot 10^{-3} T - 6862,5 T^{-1},$$

(для жидкого цинка)

$$\lg P_{\text{мм}} = 12,4480 - 1,2742 \lg T - 6676,4 T^{-1}.$$

Сглаженные величины давления паров цинка из книги Стелла [96] и по уравнению Дитчберна и Джильмора [99] приведены в табл. 40.

Таблица 40

ДАВЛЕНИЯ ПАРОВ ЦИНКА ПО ДАННЫМ СТЕЛЛА [96] И ПО УРАВНЕНИЮ ДИТЧБЕРНА И ДЖИЛЬМОРА [99]

[96]			[99]		
температура		давление мм рт. ст.	температура		давление мм рт. ст.
°C	°K		°C	°K	
487	760	1	217	490	10 <sup>-5</sup>
558	831	5	250	523	10 <sup>-4</sup>
593	866	10	294	567	10 <sup>-3</sup>
632	905	20	346	619	10 <sup>-2</sup>
673	946	40	408	681	10 <sup>-1</sup>
700	973	60	489	762	1
736	1009	100	594	867	10
788	1061	200	724	1007	10 <sup>2</sup>
844	1117	400	906	1179	760
907	1180	760	924	1197	~10 <sup>3</sup>
			1237	1510	~10 <sup>4</sup>

Для вычисления давления насыщенного пара твердого цинка следует использовать уравнение Мак-Кинли и Венса, основанное на наиболее точных данных, а для жидкого цинка — уравнение Келли. Вычисленные по этим уравнениям величины даны в табл. 41.

#### Теплоемкость, теплоты плавления и испарения

Теплоемкость твердого цинка. Нернст [100], Поллитцер [101], Гриффитс и Гриффитс [102], Клузиус и Хартек [103], Кезом [104] и другие авторы определяли теплоемкость в столь узких интервалах температур, что она может считаться истинной теплоемкостью.

Таблица 41

ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ЦИНКА ПО УРАВНЕНИЯМ МАК-КИНЛИ И ВЕНСА [88] (ТВЕРДЫЙ ЦИНК), КЕЛЛИ [95] (ЖИДКИЙ ЦИНК) И МАЙЕРА [97] (ЖИДКИЙ ЦИНК, ЭКСТРАПОЛЯЦИЯ ВЫШЕ 914°)

Температура		Давление мм рт. ст.	Температура		Давление мм рт. ст.
°C	°K		°C	°K	
Мак-Кинли и Венс					
150	423	$4,406 \cdot 10^{-8}$	750	1023	$1,231 \cdot 10^3$
200	473	$2,780 \cdot 10^{-6}$	800	1073	$2,335 \cdot 10^3$
250	523	$8,071 \cdot 10^{-5}$	850	1123	$4,162 \cdot 10^3$
300	573	$1,271 \cdot 10^{-3}$	900	1173	$7,052 \cdot 10^3$
350	623	$1,300 \cdot 10^{-2}$	950	1223	$1,141 \cdot 10^3$
400	673	$9,419 \cdot 10^{-2}$	1000	1273	$1,759 \cdot 10^3$
Келли					
420	693	$1,545 \cdot 10^{-1}$	950	1223	$1,172 \cdot 10^3$
450	723	$3,684 \cdot 10^{-1}$	1000	1273	$1,828 \cdot 10^3$
500	773	1,353	1100	1373	$4,013 \cdot 10^3$
550	823	4,298	1200	1473	$7,842 \cdot 10^3$
600	873	$1,136 \cdot 10$	1300	1573	$1,396 \cdot 10^4$
650	923	$2,763 \cdot 10$	1400	1673	$2,308 \cdot 10^4$
700	973	$6,056 \cdot 10$	1500	1773	$3,564 \cdot 10^4$
Майер					

Ниже 4° K имеются совпадающие данные Кезома и Энде [408] и Силвиди и Даунта [160], при 4—20° совпадают данные Кезома и Энде [408] и Смита [158]. Результаты Кезома и Кока [409], по-видимому, неточны. Эти авторы так же, как Смит [158], не приводят численных данных, а лишь графики опытных величин. Результаты Клузиуса и Хартека [103] несколько выше величин Кезома и Энде [408] и Смита [158] при 12° K и на 15% ниже при 20° K. Выше 25° K данные Клузиуса и Хартека хорошо согласуются с более точными данными [408] и новейшими данными [158]. Величины стандартной энтропии твердого цинка, основанные на результатах Клузиуса и Хартека, не изменяются заметно при учете новейших данных по теплоемкостям.

Большинство авторов вычисляли истинные теплоемкости из своих опытных данных для средних теплоемкостей. Обе категории величин включены в сводную табл. 42. В табл. 42а собраны данные для средних теплоемкостей твердого цинка, расположенные по возрастающим средним величинам температурного интервала. При небольших интервалах (особенно при повышенных

Таблица 42

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТВЕРДОГО ЦИНКА

Температура		Теплоемкость		Автор	Литературный источник
°C	°K	удельная	атомная		
-271,456	1,544	—	0,328	Силвиди, Дант	[160]
-271,220	1,780	—	0,387		
-270,521	2,479	—	0,698		
-270,119	2,881	—	0,923		
-269,578	3,422	—	1,280		
-269,333	3,667	—	1,520		
-268,988	4,012	—	1,780		
-260,72	12,48	—	0,1050		
-260,25	12,95	—	0,1140		
-259,85	13,35	—	0,1284		
-258,99	14,21	—	0,149 <sub>4</sub>		
-258,75	14,45	—	0,164 <sub>5</sub>		
-258,50	14,70	—	0,168 <sub>6</sub>		
-258,00	15,20	—	0,229 <sub>0</sub>		
-256,80	16,40	—	0,232 <sub>8</sub>	Клузиус, Хартек	[103]
-256,45	16,75	—	0,253 <sub>5</sub>		
-255,47	17,73	—	0,293 <sub>0</sub>		
-254,90	18,30	—	0,341 <sub>5</sub>		
-254,62	18,58	—	0,344 <sub>4</sub>		
-252,11	20,09	—	0,421 <sub>0</sub>		
-253,05	20,15	—	0,425 <sub>5</sub>		
-252,46	20,74	—	0,463		
-251,30	21,90	—	0,537		
-246,70	26,50	—	0,899		
-243,10	30,10	0,0144	0,940		
-242,9	30,3	—	1,184	Е. И. Гриффитс и Е. Гриффитс	[102]
-240,1	33,1	0,0191	1,250		
-238,9	34,1	—	1,516		
-238,9	34,3	—	1,320		
-236,9	36,3	—	1,71		
-234,3	38,9	—	1,872		
-231,6	41,6	—	1,66		
-229,5	43,7	0,0332	2,17		
-229,3	43,9	—	2,258		
-224,0	49,2	—	2,619		
-219,0	54,0	—	2,915		
-211,4	61,8	—	3,25		
-210,4	62,8	—	3,392		
-209,2	64,0	—	3,51		
-206,1	67,1	0,0532	3,48	Поллитцер	[101]
-205,2	68,0	—	3,595		
-204,1	69,1	—	3,71		
-201,4	71,8	—	3,750		
-198,1	75,1	—	3,945		

Продолжение табл. 42

Температура		Теплоемкость		Автор	Литературный источник
°C	°K	удельная	атомная		
-193,0	80,1	0,0626	4,040	Гриффитс, Гриффитс	[102]
-193,1	80,1	—	4,145	Поллитцер	[101]
-188,0	85,1	0,0649	4,245	»	[101]
-187,7	85,5	—	4,215	Клузиус, Хартек	[103]
-186,1	87,1	0,0727	4,750	Бен	[105]
-184,1	89,1	—	4,39	Поллитцер	[101]
-179,1	94,1	—	4,55	»	[101]
-177,6	95,6	—	4,473	Клузиус, Хартек	[103]
-169,1	104,1	—	5,75	Поллитцер	[101]
-169,1	104,1	—	4,672	Клузиус, Хартек	[103]
-166,1	107,1	—	5,84	Поллитцер	[101]
-163,1	110,1	—	5,89	»	[101]
-158,5	114,7	—	4,892	Клузиус, Хартек	[103]
-153,2	120,0	—	5,15	Гриффитс, Гриффитс	[102]
-150,0	123,1	—	4,84	Шимпфф	[106]
-148,5	124,7	—	5,088	Клузиус, Хартек	[103]
-132,3	140,9	—	5,302	»	[103]
-127,7	145,5	0,08421	5,50	Гриффитс, Гриффитс	[102]
-118,4	154,8	—	5,420	Клузиус, Хартек	[103]
-113,2	160,0	—	5,610	Гриффитс, Гриффитс	[102]
-104,0	169,2	—	5,518	Клузиус, Хартек	[103]
-100,1	173,1	—	5,320*	Шимпфф	[106]
-94,6	178,6	—	5,559	Клузиус, Хартек	[103]
-80,0	193,2	0,08715	5,698	Бронсон и Вильсон	[120]
-79,1	194,0	0,08449	5,550	Бен	[105]
-71,3	201,9	—	5,692	Клузиус, Хартек	[103]
-70,0	203,2	0,08795	5,750	Бронсон и Вильсон	[120]
-66,0	207,0	—	5,830	Поллитцер	[101]
-63,2	210,0	—	5,950	Гриффитс, Гриффитс	[102]
-63,1	210,1	0,0901	5,890	Поллитцер	[101]
-62,1	211,1	0,08898	5,81	Гриффитс, Гриффитс	[102]
-60,1	213,2	0,08867	5,797	Бронсон и Вильсон	[120]
-50,1	223,1	—	5,700	Шимпфф	[106]
-50,0	223,2	0,08933	5,840	Бронсон и Вильсон	[120]
-40,0	233,2	0,08995	5,881	То же	[120]
-30,0	243,2	0,09048	5,916*	»	[120]
-23,2	250	—	6,10	Гриффитс, Гриффитс	[102]
-20,0	253,2	0,09100	5,950	Бронсон и Вильсон	[120]
-10,0	263,2	0,09149	5,982	То же	[120]
-0,1	273,1	0,09176	6,000	Гриффитс, Гриффитс	[102]
-0,1	273,1	—	5,960*	Шимпфф	[106]
-0,1	273,1	0,08780	5,740	Вюст, Мейтен, Дюрер	[107]
-0,1	273,1	0,09080	5,940	Бен	[105]
0,1	273,2	0,09197	6,013	Бронсон и Вильсон	[120]
0,9	274,1	0,0903	5,900	Нернст	[100]
10,0	283,2	0,0924	6,0411	Бронсон и Вильсон	[120]
17,3	290,5	0,0922	6,030	Геде	[108]
17,5	290,6	—	6,025	Поллитцер	[101]

Продолжение табл. 42

Температура		Теплоемкость		Автор	Литературный источник
°C	°K	удельная	атомная		
18,1	291,1	0,0918*	6,000*	Бен	[105]
18,1	291,1	0,9160	5,98	Фойгт	[109]
18,1	291,1	0,0927	6,06	Беренс и Друкер	[110]
18,1	291,1	0,0925	6,05	Егер, Диссельхорст	[111]
18,1	291,1	0,0915	5,98	Наккари	[112]
19,9	293,1	0,0939	6,14	Кальбаум, Рот, Зидлер	[113]
20,0	293,2	0,0928	6,0673	Бронсон и Вильсон	[120]
21,4	294,6	0,09265	6,0600	Гриффитс, Гриффитс	[102]
30,0	303,2	0,09321	6,0941	Бронсон и Вильсон	[120]
32,4	305,5	0,09293	6,070	Геде	[108]
36,8	310,0	—	6,190	Гриффитс, Гриффитс	[102]
40,0	313,2	0,09363	6,1215	Бронсон и Вильсон	[120]
49,1	322,3	0,09360	6,1200	Геде	[108]
50,0	323,1	—	6,110*	Шимпфф	[106]
50,0	323,1	0,0932	6,10	Шюбель	[114]
50,0	323,2	0,0940*	6,1457*	Бронсон и Вильсон	[120]
50,4	323,6	0,0940	6,15	Гриффитс, Гриффитс	[102]
60,0	333,2	0,09436	6,168	Бронсон и Вильсон	[120]
62,6	335,7	0,09411	6,15	Геде	[108]
70,0	343,2	0,09474	6,1941	Бронсон и Вильсон	[120]
76,9	350,1	—	6,25	Гриффитс, Гриффитс	[102]
77,3	350,4	0,09458	6,180	Геде	[108]
80,0	353,2	0,9510	6,2176	Бронсон и Вильсон	[120]
90,0	363,2	0,09548	6,2425	То же	[120]
92,7	365,8	0,09492	6,200	Геде	[108]
93,5	366,6	—	6,203	Поллитцер	[101]
97,4	370,5	0,09521	6,220	Гриффитс, Гриффитс	[102]
100,0	373,2	0,09584	6,266	Бронсон и Вильсон	[120]
100,0	373,2	0,0945	6,1793	Поппема и Егер	[121]
100,0	373,2	0,0950	6,21	Истмен, Вильямс	[115]
100,0	373,2	0,0954	6,23	Егер, Диссельхорст	[111]
100,0	373,2	0,0958*	6,26*	Шюбель	[114]
100,0	373,2	0,0965	6,26	Вюст, Мейтен, Дюрер	[107]
100,0	373,2	0,0951	6,28	Наккари	[112]
110,0	383,2	0,09619	6,2889	Бронсон и Вильсон	[120]
116,9	390,1	—	6,250	Гриффитс, Гриффитс	[102]
120,0	393,2	0,0953	6,2300	Беренс, Друкер	[110]
120,0	393,2	0,0956	6,3131	Бронсон и Вильсон	[120]
121,9	395,1	—	6,281	Поллитцер	[101]
123,4	396,6	0,09570	6,26	Гриффитс, Гриффитс	[102]
171,5	444,6	0,0986	6,45	Шюбель	[114]
200,0	473,2	—	6,51	Поллитцер	[101]
200,0	473,2	0,1052	6,88	Вюст и сотрудники	[107]
200,0	473,2	0,0966	6,510	Шюбель	[114]
200,0	473,2	0,09824	6,4234	Поппема, Егер	[121]
225,0	498,2	0,0992	6,480	Беренс, Друкер	[110]
300,0	573,2	0,1040	6,800	Наккари	[112]
300,0	573,2	0,1045*	6,8337*	Поппема, Егер	[121]

Средняя температура		Пределы температуры, °C		Теплоемкость		Автор	Литературный источник
°C	°K	$t_1$	$t_2$	удельная	атомная		
—224,6	48,6	—253	—196		2,52	Дьюар	[122]
—135,65	137,55	—189,5	—81,6	0,0792	5,18	Корейф	[123]
—86,6	186,6	—190	+17	0,0819	5,35	Шимпф	[106]
—86,1	187,1	—192	+20	0,0836	5,46	Шмитц	[124]
—84,6	188,6	—120	+17	0,0819	5,35	Бен	[105]
—84,0	189,0	—188	+20	0,0846	5,35	Ричардс, Джексон	[125]
—74,0	199,2	—186	+18	0,0886	5,79	»	[125]
—49,3	223,9	—763	2	0,0906	5,92	Нернст, Корейф, Линдеман	[126]
—31,3	241,9	—79	17	0,0886	5,79	То же	[126]
—30,6	242,6	—79	18	0,0893	5,83	Бен	[105]
—29,6	243,6	—79	20	0,0953	6,23	Шютц	[127]
10	283,1	0	20	0,0956	6,25	Реньо	[128]
11,00	284,2	1,74	20,2	0,0949	6,20	Нернст, Корейф, Линдеман	[126]
34,0	307,1	19	49	0,0932	6,09	Копп	[127]
48,5	321,6	0	97	0,0945+5	6,18	Мартинен, Тионен	[130]
50	323,1	0	100	0,0939	6,14	Шюбель	[114]
50	323,1	0	100	0,0938	6,13	Шуллер, Варта	[131]
50	323,1	0	100	0,09383	6,13	Томлинсон	[132]
50	323,1	0	100	0,0945	6,18	Мартинен, Тионен	[130]
50,0	323,1	0	100	0,0936	6,12	Егер	[111]
50,0	323,1	0	100	0,0921	6,02	Вюст, Мейтен	[107]
55	328,1	0	110	0,096	6,27	Дьюер	
57	330,1	14	100	0,09437	6,17	Левьер	[133]
57,1	330,3	15	100	0,0944	6,17	Джолли	[134]
58,5	331,6	17	100	0,0934	6,11	Магнус	[135]
58,7	331,8	18	99,4	0,09392	6,14	Шимпф	[136]
60	333,1	20	100	0,091	5,50	Наккари	[112]
60	333,1	20	100	0,0963	6,30	Шмитц	[124]
94,3	367,4	18	170,6	0,09503	6,21	Шютц	[127]
100	373,1	0	200	0,0965	6,31	Наккари	[112]
						Вюст, Мейтен,	[107]
						Дьюер	
109	382,1	18	218	0,0964	6,30	Шюбель	[114]
109	382,1	20	198	0,095	6,21	Итака	[117]
122	395,1	17	227	0,0961	6,28	Магнус	[135]
129,5	402,6	18	241	0,09631	6,30	Наккари	[112]
150	423,1	0	300	0,1008	6,56	Вюст, Мейтен,	[107]
						Дьюер	
159	432,1	18	300	0,0978	6,39	Шюбель	[114]
162,5	435,6	20	305	0,096	6,28	Итака	[117]
200	473,1	0	400	0,1052	6,88	Вюст	[107]
200	473,1	0	400	0,0996	6,51	Наккари	[112]
205	478,1	110	300	0,105	6,86	Ле Верье	[133]



Продолжение табл. 42а

Средняя температура		Пределы температуры °С		Теплоемкость		Автор	Литературный источник
°С	°К	$t_1$	$t_2$	удельная	атомная		
207	480	18	396	0,0992	6,49	Шюбель	[114]
209,5	482,6	0	419	0,1060	6,93	Вюст и сотр.	[107]
211	484,1	20	402	0,099	6,47	Итака	[117]
350	623,1	300	400	0,122	6,98	Ле Верье	[133]

<sup>1</sup> См. также [414].

охватывающее опытные данные этих авторов в интервале 100—360° за исключением интервалов 165—175° и 330—340°.

Вычисленные по этой формуле величины следующие:

$t, ^\circ\text{C}$	25	100	200	300	400
$C_p$	6,1055	6,1793	6,4234	5,8337	7,4102

Бронсон и Вильсон [120] по своим данным (от  $-80^\circ$  до  $+120^\circ$ ) вывели уравнения:

$$C_p = D \left( \frac{235}{T} \right) + 8,962 \cdot 10^{-6} T^{3/2} \text{ (отклонение опытных данных 0,07\%);}$$

$$C_p = 0,09196 + 4,972 \cdot 10^{-5} t - 1,1 \cdot 10^{-7} t^2 \text{ (отклонение 0,2\%),}$$

где  $D$  — функция Дебая.

Теплоемкость жидкого цинка (табл. 43). По Брауне [136] теплоемкость жидкого цинка постоянна в интервале 400—870° с точностью до 2% и равна 7,24. Данные Вюста, Мейтена и Дюрера [107] указывают на падение теплоемкости жидкого цинка с температурой, что противоречит результатам Умино [119], которым следует оказать предпочтение.

Используя данные Умино для температур 419, 700 и 850°, Келли [139] составил уравнение для теплоемкости жидкого цинка:

$$C_p = 7,59 + 0,55 \cdot 10^{-3} T \quad (3\%; \quad 419 - 850^\circ).$$

Теплота плавления. В табл. 44 приведены данные различных авторов, определявших теплоты плавления цинка.

Как видно, в современной литературе имеются расхождения в оценке величины  $L_{пл}$ ; рекомендуются две величины — 1600 и 1700 кал/моль. Для металлургических расчетов авторы настоящего справочника рекомендуют пользоваться средней величиной — 1650 кал/моль.

Таблица 43

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЖИДКОГО ЦИНКА  
(вычислена из опытных величин энтальпий)

Температура °С	Теплоемкость		Автор	Литературный источник
	удельная	молярная		
419	0,121	7,9	Итака Брауне Вюст, Мейтен Дюрер	[117]
420—870	0,1108	7,24		[136]
419	0,1199	7,83		[107]
500	0,1173	7,67		
600	0,1141	7,46	Вюст, Мейтен, Дюрер	[107]
700	0,1109	7,25		
800	0,1076	7,03		
900	0,1044	6,82		
1000	0,1012	6,62		
450	0,1242	8,119	Умино	[119]
500	0,1242	8,119		
600	0,1242	8,119		
700	0,1242	8,119		
800	0,1240	8,106		
850	—	—		

Майер [147], комбинируя уравнения для теплот возгонки и испарения цинка, нашел следующую зависимость теплоты плавления от температуры:

$$L_{пл} = 975 + 2,14 T - 0,0015 T^2.$$

При 419,5°  $L_{пл} = 1737$  кал/моль.

Теплота превращения. Лашенко [137] нашел для превращения цинка при 320°  $L_{пр} = 190$  кал/моль. Это фазовое превращение не подтверждено в дальнейшем (см. однако, [121]).

Теплота испарения. В табл. 45 приведены данные по теплоте испарения цинка.

Теплота испарения цинка при 907° С, рекомендуемая в различных справочниках (в кал/моль): Бричке [43]—27430, Росси [217]—27430, Бруер [214]—27880, Кубашевский [7]—27500 ± 500 (при 25° С—30200 ± 500), Фихте [42]—27427 ± 500, Келли [95]—27430 (при 25° С—30100). Авторы настоящего справочника считают возможным для металлургических расчетов пользоваться величиной  $L_{исп} = 27500$  кал/моль.

Майер [147] на основании давлений пара жидкого цинка и теплоемкостей составил уравнение для  $L_{исп}$  жидкого цинка

$$L_{исп} = 30540 - 2,24 T.$$

Таблица 44

## ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ ЦИНКА

Теплота плавления		Автор	Год	Литературный источник
кал/г	кал/моль			

Калориметрические определения				
27,46—28,1	1795—1840	Персон	1847	[140]
28,0	1800	Мазотто	1881	[141]
29,9	1920	Глазер	1904	[116]
26	1700	Гринвуд	1911	[142]
23,2	1520	Итака	1919	[117]
23	1500	Вюст, Мейтен, Дюрер	1921	[107]
26,6	1740	Оуберри, Гриффитс	1926	[143]
—	1540	Умино	1926	[119]
—	1730±30	Кубашевский и др.	1950	[150]
—	1710±10	Эльзен	1955	[159]

Величины, вычисленные по понижению точки затвердевания, из кривых давления пара, из э. д. с. и др.

28,3	1850	Хейкок, Невилл	1897	[144]
29,44	1940	Чепинский	1899	[145]
26,46	1730	Лашенко	1919	[137]
—	1730±50	Хонда, Ишигаки	1925	[146]
26,6	1737	Майер	1926	[147]
—	1770	Рот	1935	[148]
—	1864	Колмен, Эджертон	1935	[149]

Величины, рекомендуемые в различных справочниках

—	1595	Келли	—	[151]
—	1600	Брицке	—	[43]
—	1595	Россини	—	[217]
—	1600	Бруер	—	[214]
—	1700	Ланге	—	[41]
—	1720±100	Кубашевский	—	[7]
—	1720	Смительс	—	[152]

По этому уравнению

$t, ^\circ\text{C}$	25	419,5	907
$L_{\text{исп}}$	29870	28990	27900

По уравнению Келли [95]:

$$L_{\text{исп}} = 30902 - 2,62 T - 0,275 \cdot 10^{-3} T^2$$

$t, ^\circ\text{C}$	25	419,5	907
$L_{\text{исп}}$	30570	28960	27750

Теплота возгонки. В табл. 46 приведена теплота возгонки, вычисленная из давлений пара твердого цинка.

Таблица 45

## ТЕПЛОТЫ ИСПАРЕНИЯ ЦИНКА

Температура °C	$L$ кал/г	$L$ кал/моль	Автор	Год	Литературный источник
<i>Калориметрические определения</i>					
—	365,8	23923	Венельт, Муселеану	1912	[153, 154]
—	400	26300	Тэт	1914	[155]
<i>Величины, вычисленные из давлений насыщенного пара</i>					
927	—	28850	Брауне	1920	[136]
—	—	28500	Гринвуд	1911	[142]
419	—	29000	Колмен, Эджерстон	1935	[149]
907	—	27800	Эйкен	1936	[156]
—	—	27100	Баур, Бруннер	1934	[85]

Таблица 46

## ТЕПЛОТА ВОЗГОНКИ ЦИНКА

Температура °C	$L_{\text{возг}}$ кал/моль	Автор	Год	Литературный источник
419	30680	Брауне	1920	[136]
419	30870	Колмен, Эджерстон	1935	[149]
329	31050	Колмен, Эджерстон	1935	[149]
150—350	32940	Мак-Кинли, Венс	1954	[88]
25	31180±100	Берроу и др.	1955	[414]

Величины, рекомендуемые в различных справочниках (в кал/моль) при 25°: Брицке [43]—31200, Кубашевский [7]—31500±500 (при 419°—30700±500), Россини [217]—31190, Келли [95]—31190. Авторы настоящего справочника считают возможным для металлургических расчетов пользоваться величиной  $L_{\text{возг}} = 31\,200$  кал/моль (при 25°).

Зависимость теплоты возгонки цинка от температуры по уравнению Майера [147], составленному на основании давлений пара и теплоемкостей:

$$L_{\text{возг}} = 31515 - 0,10 T - 0,0015 T^2$$

По уравнению Келли [95]:

$$L_{\text{возг}} = \Delta H^\circ = 31500 - 0,28 T - 1,35 \cdot 10^{-3} T^2$$

Расчет величины  $L_0 = \Delta H_0^\circ$  (теплота возгонки при 0° К) из давлений пара с помощью величин  $H_T - H$  для насыщенного пара и конденсированной фазы приводит к значениям:

$\Delta H_0^\circ = 31350$  (по данным Мак-Кинли и Венса);

$\Delta H_0^\circ = 31060$  (по оценке Бруера).

$\Delta H_0^\circ = 30300 \pm 600$  (по данным Несмеянова и Ильичевой [412]).

**Энтальпия и энтропия цинка. Изобарные потенциалы фазовых превращений. Функции  $\Phi'$  и  $\Phi''$**

Энтальпия. Величины  $H_T - H_0 = \int_0^T C_p dT$ , основанные на опытной кривой теплоемкости твердого цинка, были вычислены в работе Митинг [157]; более поздние данные (для низких температур) Клузиуса и Хартека полностью подтвердили вычисления Митинг.

Принимая для теплоты плавления при  $419,5^\circ$  величину  $1720$  кал/моль, для теплоты испарения при  $907^\circ$  величину  $27500$  кал/моль и для теплоемкости жидкого цинка уравнение Келли, вычисляем энтальпию твердого, жидкого и газообразного цинка (табл. 47, 47а, 47б).

Таблица 47

## ЭНТАЛЬПИЯ ТВЕРДОГО ЦИНКА

$H_{298} - H_0 = 1217$  кал/г-атом;  $H_{907} - H_0 = 1345$  кал/г-атом

Температура		$H_T - H_0$	Температура		$H_T - H_0$	Температура		$H_T - H_0$
$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{K}$		$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{K}$		$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{K}$	
-263,2	10	(0,100)	-113,2	160	538	46,8	320	1479
-253,2	20	(1,61)	-103,2	170	592	66,8	340	1601
-243,2	30	(7,72)	-93,2	180	648	86,8	360	1725
-233,2	40	21,6	-83,2	190	704	106,8	380	1849
-223,2	50	43,7	-73,2	200	762	126,8	400	1974
-213,2	60	72,7	-63,2	210	820	146,8	420	2101
-203,2	70	107	-53,2	220	878	166,8	440	2228
-193,2	80	147	—	—	—	186,8	460	2356
-183,2	90	189	-43,2	230	937	206,8	480	(2485)
-173,2	100	235	-33,2	240	997	226,8	500	(2615)
-163,2	110	282	-23,2	250	1056	246,8	520	(2746)
-153,2	120	331	-13,2	260	1116	266,8	540	(2878)
-143,2	130	381	-3,2	270	1176	286,8	560	(3011)
-133,2	140	432	6,8	280	1236	306,8	580	(3145)
-123,2	150	484	16,8	290	1297	326,8	600	(3280)
			26,8	300	1357	419,4	692,7	(3914)

Величины из сводки Бруера [161]:

Температура, $^\circ\text{K}$	500	1000	1500	2000
$H_T - H_{298}$ , ккал/г-атом	1,27	6,56	37,17	39,65

Таблица 47а

ЭНТАЛЬПИЯ ЖИДКОГО ЦИНКА  
кал/г-атом

Температура		$H_T - H_0$	$H_T - H_{907}$
$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{K}$		
419,5	692,7	5634	4289
450	723	5876	4531
500	773	6275	4930
600	873	7080	5735
700	973	7889	6544
800	1073	8705	7360
900	1173	9525	8180
907	1180	9584	8239

Таблица 47б

ЭНТАЛЬПИЯ ГАЗООБРАЗНОГО ЦИНКА  
кал/г-атом

Температура		$H_T - H_0$	$H_T - H_{907}$
$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{K}$		
700	973	35 851	34 506
800	1073	36 444	35 099
900	1173	37 041	35 696
907	1180	37 084	35 739
950	1223	37 299	35 954
1000	1273	37 546	36 201
1100	1373	38 042	36 697
1200	1473	38 540	37 195
1400	1673	39 535	38 190

Энтропия цинка. Путем интегрирования площади под кривой теплоемкости цинка (основанной главным образом на данных Клузиуса и Хартека) получается величина стандартной энтропии твердого цинка

$$S_{298}^\circ = 9,95 \pm 0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Экстраполяция кривой ниже  $12,6^\circ\text{K}$  вносит в величину  $S_{298}^\circ$  лишь 0,03 единицы. Данные Кезома и Кока, измеривших теплоемкость цинка до  $1,317^\circ\text{K}$ , не вносят изменений в приведенную величину, которая рекомендуется в основных современных справочниках.

Энтропия плавления цинка. Вследствие расхождения в теплотах плавления цинка, имеющегося в современной литературе, мы получаем две величины для энтропии плавления (если брать крайние значения  $L_{пл}$ ):

$$\Delta S_{пл} = \frac{1595}{692,7} = 2,303 \text{ кал/моль} \cdot \text{град};$$

$$\Delta S_{пл} = \frac{1720}{692,7} = 2,483 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Энтропия испарения цинка. Принимая для теплоты испарения при  $907^\circ$  величину  $27500$  кал/моль, получаем  $\Delta S_{исп} = 23,30 \pm 0,4$  кал/моль. град.

Для расчета энтропий цинка при различных температурах используем уравнения Келли для теплоемкостей твердого и жидкого цинка  $L_{пл} = 1720$  кал/моль и  $L_{исп}(1180^\circ) = 27500$  кал/моль, из которых следует:

для Zn (т)

$$S_T^\circ = -20,75 + 12,09 \lg T + 2,70 \cdot 10^{-3} T$$

для Zn (ж)

$$S_T^\circ = -32,89 + 17,48 \lg T + 0,55 \cdot 10^{-3} T$$

для Zn (г)

$$S_T^\circ = 9,58 + 11,45 \lg T.$$

Вычисленные по этим уравнениям величины энтропии цинка приведены в табл. 48.

Таблица 48

## ЭНТРОПИЯ ЦИНКА

Zn (т)		Zn (ж)		Zn (г)	
t, °C	S <sub>T</sub> <sup>°</sup>	t, °C	S <sub>T</sub> <sup>°</sup>	t, °C	S <sub>T</sub> <sup>°</sup>
0	9,44	419,5	17,13	25	37,90
25	9,95	500	18,01	907	44,76
100	11,35	600	18,99	1000	45,13
200	12,86	700	19,87	1200	45,85
300	14,14	800	20,67	1400	46,49
400	15,25	900	21,39	—	—
419,5	15,46	907	21,46	—	—

Статистический расчет дает для Zn (г) величину  $S_{298}^\circ = 38,45$ , удовлетворительно согласующуюся с вычисленной из теплоемкостей и теплот превращения.

Изменения свободной энергии (изобарного потенциала) для фазовых превращений цинка. В качестве типичного примера будет изложен путь составления уравнения для величин  $\Delta Z^\circ$  как функций температуры для фазовых превращений цинка.

Принимаем следующие уравнения теплоемкостей цинка в различных фазовых состояниях:

для Zn (т)

$$C_P = 5,25 + 2,70 \cdot 10^{-3} T \quad (2\%; \quad 25 - 419^\circ)$$

для Zn (ж)

$$C_P = 7,59 + 0,55 \cdot 10^{-3} T$$

для Zn (г)

$$C_P \approx 4,97$$

Испарение жидкого цинка можно выразить аналогично химической реакции:

$$\text{Zn (ж)} = \text{Zn (г)}.$$

$$\Delta C_P = C_{P(\text{г})} - C_{P(\text{ж})}$$

$$\Delta C_P = -2,62 - 0,55 \cdot 10^{-3} T$$

и теплота испарения.

$$L_{\text{исп}} = L_{0 \text{ исп}} + \int_0^T \Delta C_P dT = L_{0 \text{ исп}} - 2,62T - 0,275 \cdot 10^{-3} T^2. \quad (1)$$

Подставляя для  $T = 1180^\circ \text{K}$   $L_{\text{исп}} = 27430 \text{ кал/моль}$ , получаем  $L_{0 \text{ исп}} = 30902 \text{ кал/моль}$  \* (см. уравнение 396 на стр. 42).

Исходя из уравнения (1—54a) на стр. 49

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta Z^\circ}{T} \right) = - \frac{\Delta H}{T^2} = - \frac{L_{\text{исп}}}{T^2},$$

получаем

$$\Delta Z^\circ = -T \int \frac{L_{\text{исп}}}{T^2} dT + IT. \quad (2)$$

Подставляя в это уравнение вместо  $L_{\text{исп}}$  его значение и интегрируя, получаем

$$\Delta Z_T^\circ = 30902 + 2,62 \cdot 2,303 T \lg T + 0,275 \cdot 10^{-3} T^2 + IT.$$

Для нахождения величины  $I$  используем давления насыщенного пара жидкого цинка по уравнению

$$\Delta Z_T^\circ = -RT \ln P_{\text{нас}}.$$

Среднее значение константы  $I$  равно  $-45,08$ .

Таким образом, мы приходим к уравнению

$$\text{Zn (ж)} = \text{Zn (г)};$$

$$\Delta Z_T^\circ = 30902 + 6,03 T \lg T + 0,275 \cdot 10^{-3} T^2 - 45,08 T; \quad (3)$$

$$\text{при } T = 1180,2^\circ \quad \Delta Z_T^\circ = 55 \text{ кал.}$$

Аналогичным образом можно составить уравнение для возгонки и, как разность уравнений для возгонки и испарения, — уравнение для плавления:

$$\text{Zn (т)} = \text{Zn (г)};$$

$$\Delta Z_{\text{возг}}^\circ = 31500 + 0,65 T \lg T + 1,35 \cdot 10^{-3} T^2 - 31,38 T.$$

$$\text{Zn (т)} = \text{Zn (ж)};$$

$$\Delta Z_{\text{пл}}^\circ = 600 - 5,38 T \lg T + 1,08 \cdot 10^{-3} T^2 + 13,70 T.$$

$$\text{При } T = 692,7^\circ \text{K}; \quad \Delta Z_{\text{пл}}^\circ = 16 \text{ кал/моль.}$$

\* Экстраполяция уравнения (1) к  $0^\circ \text{K}$  проводится только для получения удобной формы уравнения для  $L$  и  $\Delta Z^\circ$ ; отсюда не следует, что эти уравнения справедливы при температурах ниже  $0^\circ \text{C}$ ;  $L_{0 \text{ исп}}$  в формулах данного типа не имеет физического смысла.

Функции  $\Phi'$  и  $\Phi''$  для цинка. В табл. 49 приведены значения функций  $\Phi'$  и  $\Phi''$ , вычисленные по уравнениям:

$$\Phi' = -\frac{Z_T^\circ - H_0}{T} = -\frac{H_T - H_0}{T} + S_T^\circ,$$

$$\Phi'' = -\frac{Z_T^\circ - H_{298}}{T} = -\frac{H_T - H_{298}}{T} + S_T^\circ.$$

ФУНКЦИИ  $\Phi'$  И  $\Phi''$  ДЛЯ ЦИНКА

Таблица 49

Температура		$\Phi'$	$\Phi''$	Температура		$\Phi'$	$\Phi''$
$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{K}$			$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{K}$		
0	273	5,07	9,99	600	873	10,88	12,42
25	298	5,44	9,95	800	1073	12,56	13,81
100	373	6,51	10,12	907	1180	13,34	14,48
200	473	7,70	10,55	1000	1273	15,64	16,69
400	673	9,64	11,64	1200	1473	19,68	20,61
419,5	692	9,81	11,75	1400	1673	22,87	23,67

## § 29. ОКИСЬ ЦИНКА

### Кристаллическая структура. Плотность. Фазовые превращения

Кристаллическая структура  $\text{ZnO}$ . Различают три вида окиси цинка [162—170]:

I. Цинкит. Тип В 4. Класс симметрии  $C_6^4$ . Гранулированный препарат содержит более 99,85%  $\text{ZnO}$ .  $a = 3,24950 \pm 0,042 \text{ \AA}$ ;  $c_0 = 5,2069 \pm 0,031 \text{ \AA}$ . В элементарной ячейке 2 молекулы, ее объем  $V = 47,615 \text{ \AA}^3$ .

II. Кубическая модификация  $\text{ZnO}$  (наблюдается в тонких пленках). Тип В 3;  $a = 4,62 \text{ \AA}$ . В элементарной ячейке 4 молекулы.

III. Красная окись цинка. Получается при нагревании  $\text{ZnO}$  с  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  до 330—350° и отделяется от цинкита отмучиванием в воде. Плотность и растворимость — те же, что и у цинкита; содержит избыток 0,02%  $\text{Zn}$ .

Плотность  $\text{ZnO}$  в среднем составляет  $5,65 \text{ г/см}^3$ .

Для гексагонального  $\text{ZnO}$  плотность равна 5,78, для аморфного — 5,42. По данным Хюттига и Тойшера [175], плотность цинкита колеблется в пределах 5,4—5,7 в зависимости от способа получения.

Коэффициент сжатия и расширения. Коэффициент изотермического сжатия  $\text{ZnO}$  равен  $0,77 \cdot 10^{-6} \text{ мегабар}^{-1}$  [171, 172].

Объемный коэффициент термического расширения  $\alpha = 9,5 \cdot 10^{-6}$  вычислен из линейного коэффициента термического расширения, найденного Физо [173].

Температура плавления. Окись цинка плавится при 1973°С (2246°К); эта температура найдена путем экстраполяции кривой плавления  $\text{ZnO}$  в системе  $\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  [174]. В новых справочниках эта величина лишь слегка изменяется (2248°К в сводках Россини [30] и Бруера [161]). Точность этой величины  $\pm 25^\circ$ .

Температура превращения. Ряд указаний на фазовые превращения  $\text{ZnO}$  при температурах выше комнатной не нашел подтверждения. Рентгенограммы порошков  $\text{ZnO}$  до и после прокаливания, а также при 20 и 800° не показали различий в структуре [175].

Давление насыщенного пара. Многие авторы наблюдали убыль веса  $\text{ZnO}$  выше 1000° вследствие испарения.

В вольтовой дуге  $\text{ZnO}$  испаряется [176].  $\text{ZnO}$  полностью улетучивается при 1370—1400° [177].

Файзер [178] изучал летучесть  $\text{ZnO}$  в токе азота и путем сравнения с  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Zn}$  вычислял давление насыщенного пара  $\text{ZnO}$  (табл. 50). Данные Файзера не совсем точны<sup>1</sup>.

Приведенные давления вычислены в расчете на молекулы  $\text{ZnO}$  в паре, однако  $\text{ZnO}$  должен диссоциировать на  $\text{Zn}$  (г) и  $\text{O}_2$ . Вычисленные давления пара цинка в равновесии с  $\text{ZnO}$  (т) одного порядка с давлениями, найденными Файзером. Возможно, что примесь кислорода в опытах Файзера подавляла диссоциацию  $\text{ZnO}$  в паре [179].

### Теплоемкость, теплота испарения. Энтальпия, энтропия и функции $\Phi'$ и $\Phi''$

Теплоемкость. Средняя и истинная теплоемкости приведены в табл. 51 и 51а.

<sup>1</sup> Хюттиг и Тойшер ([175], стр. 275) предложили уравнение, охватывающее данные Файзера, однако это уравнение, по-видимому, приведено в статье авторов неправильно и не отвечает данным Файзера.

Таблица 50  
ДАВЛЕНИЕ ПАРА  
(ЛЕТУЧЕСТЬ)  $\text{ZnO}$   
ПО ФАЙЗЕРУ

Температура		Давление мм рт. ст.
$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{K}$	
1300	1573	1,5 (1,2)
1400	1673	3 (3,1)
1500	1773	10,4

Таблица 51

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ZnO

Температура °C	Теплоемкость, кал/град		Литературный источник
	удельная	мольная	
3—55	0,1131	9,2	[180]
4—98	0,1246	10,14	[180]
17—98	0,1248	10,156	[181]
25—700	0,1437	11,693	[182]
25—900	0,1466	11,929	[182]
25—1100	0,1494	12,156	[182]
25—1300	0,1520	12,369	[182]
16—99	0,1249	10,16	[183]
16—269	0,1327	10,80	[183]
16—550	0,1376	11,20	[183]

По данным Дея и Уайта [182] и теплоемкости при комнатных температурах составлено уравнение для истинной теплоемкости ZnO в интервале 0—1300° [182]:

$$C_p = 9,96 + 2,98 \cdot 10^{-3} T - 3,87 \cdot 10^{-7} T^2.$$

На основании тех же данных составлено уравнение [184]:

$$C_p = 11,40 + 1,45 \cdot 10^{-3} T - 1,824 \cdot 10^{-5} T^2 \quad (1\%; 0 - 1300^\circ).$$

Истинные теплоемкости при низких температурах измерялись Майером, Парксом и Ральстоном [185], Милларом [186], Клузиусом и Хартеком [187]. Клузиус и Хартек работали с препаратом ZnO повышенной активности и полученные ими величины теплоемкости ZnO, возможно, несколько завышены. Используя данные Клузиуса и Хартека ниже 80°, Миллара (80—200°), Магнуса и Майера и Рельстона, Хюттиг и Тойшер интерполировали и экстраполировали величины теплоемкости, по которым они нашли энтальпию ZnO (см. табл. 52).

Теплота плавления. При 2253°  $L_{пл} = 4470$  кал/моль (вычислено из кривых затвердевания расплавов в двойных системах с ZnO [151]).

Теплота испарения. Вычисленная из давлений насыщенного пара ZnO теплота испарения  $L_{исп} = 27430$  кал/моль [95].

Энтальпия. По опытным данным составлены уравнения

Таблица 51a

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ZnO  
(данные Клузиуса и Хартека [187])

Температура °K	$C_p$ кал/моль	Температура °K	$C_p$ кал/моль
30	0,60	120	5,26
40	1,32	130	5,66
50	1,98	140	6,06
60	2,56	150	6,44
70	3,06	160	6,80
80	3,50	170	7,14
90	3,90	180	7,48
100	4,34	190	7,78
110	4,82	200	8,10
Интерполяция по сглаженной кривой			
10	(0,02)	150	6,18
25	(0,26)	200	7,72
50	(1,86)	298	9,92
100	4,24	—	—

Таблица 52

ЭНТАЛЬПИЯ ZnO  
ПО ХЮТТИГУ И ТОЙШЕРУ

Температура °K	$C_p$	$H_T - H_0$	Температура °K	$C_p$	$H_T - H_0$
20	(0,170)	(1,10)	400	10,7	2701
30	0,60	4,72	500	11,2	3617
50	1,80	30,72	600	11,6	4939
100	4,24	105,03	700	11,8	6110
150	6,22	448,83	800	12,12	7310
200	7,20	801,6	900	12,30	8530
250	8,80	1213	1600	13,80	—
300	9,63	1675	1800	14,30	—
350	10,3	2172	2000	14,80	—

Таблица 52a

ЭНТАЛЬПИЯ ZnO ПО СПРАВОЧНИКУ  
БРИККЕ, КАПУСТИНСКОГО И ДР. [43]

Температура		$H_T - H_0$	$H_T - H_{111}$	$H_T - H_{111}$
°C	°K			
100	373	2 430	1 010	770
200	473	3 520	2 100	1 860
300	573	4 630	3 210	2 970
400	673	5 830	4 410	4 170
600	873	8 300	6 880	6 640
800	1073	10 810	9 390	9 150
1000	1273	13 400	11 980	11 740
1200	1473	16 060	14 640	14 400
1400	1673	18 800	17 380	17 140

для энтальпии ZnO от 273 до T° K и от 300 до T° K [188]:

$$H_T - H_{273} = -3835 + 11,40 T + 0,726 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,824 \cdot 10^{-5} T^3;$$

$$H_T - H_{300} = -4093 + 11,40 T + 0,726 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,824 \cdot 10^{-5} T^3.$$

Из опытных данных по энтальпиям (или, что то же, по средним теплоемкостям) путем графического сглаживания и интерполирования найдены величины энтальпии ZnO, помещенные в табл. 52a.

Энтропия. По данным для теплоемкостей ZnO при низких температурах графическим интегрированием с экстраполяцией к самым низким температурам найдено:

$$S_{298}^{\circ} = 10,4 \text{ кал/моль} \cdot \text{град} \quad [185]$$

$$S_{298}^{\circ} = 10,28 \quad \text{»} \quad [186]$$

$$S_{298}^{\circ} = 10,43 \pm 0,1 \quad \text{»} \quad [187]$$

Из величин  $\Delta H_{298}^{\circ}$  и  $\Delta Z_{298}^{\circ}$  для образования ZnO из элементов найдено:

$$S_{298}^{\circ} = 10,2 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}. \quad [97]$$

Величины  $S_{298}^{\circ}$ , рекомендуемые в различных справочниках (в кал/моль · град), — Келли [265] — 10,5, Брикке [43] —  $10,4 \pm 0,1$ , Россини [217] — 10,5. Авторы настоящего справочника считают возможным для металлургических расчетов пользоваться средней величиной  $S_{298}^{\circ} = 10,45 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ .



Используя уравнение Келли для  $C_p$ , получаем следующую зависимость энтропии ZnO от температуры:

$$S_T^{\circ} = S_{293}^{\circ} + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT = -55,96 + 26,25 \lg T + \\ + 1,45 \cdot 10^{-3} T + 0,912 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Значения  $S_T^{\circ}$  по этому уравнению см. в табл. 53.

Таблица 53

ЭНТРОПИЯ ZnO

Температура		$S_T^{\circ}$	Температура		$S_T^{\circ}$
°C	°K		°C	°K	
0	273	9,62	600	873	22,61
25	298	10,44	800	1073	25,21
100	373	12,74	1000	1273	27,45
200	473	15,34	1200	1473	29,38
300	573	17,55	1400	1673	30,11
400	673	19,44	—	—	—

ФУНКЦИИ  $\Phi'$  И  $\Phi''$  ДЛЯ ZnO

Температура		$\Phi'$	$\Phi''$	Температура		$\Phi'$	$\Phi''$
°C	°K			°C	°K		
0	273	4,44	10,50	600	873	13,10	15,00
25	298	4,88	10,44	800	1073	15,14	16,68
100	373	6,23	10,68	1000	1273	16,92	18,23
200	473	7,90	11,41	1200	1473	18,48	19,60
300	573	9,47	12,37	1400	1673	18,87	19,87
400	673	10,78	13,25	—	—	—	—

Комбинируя величины  $H_T$  и  $S_T^{\circ}$ , приведенные выше, получаем функции (табл. 54)

$$\Phi' = -\frac{Z_T^{\circ} - H_0}{T} = -\frac{H_T - H_0}{T} + S_T^{\circ}.$$

$$\Phi'' = -\frac{Z_T^{\circ} - H_{298}}{T} = -\frac{H_T - H_{298}}{T} + S_T^{\circ}.$$

#### Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования ZnO

Теплота образования. В табл. 55 приведены результаты определения теплоты образования ZnO различными методами. Новые значения теплот растворения ZnO в HCl приведены в работе [207], более старые данные, относящиеся к теплотам образования ZnO, имеются в работах [189—195].

Величины, рекомендуемые в различных справочных изданиях для  $\Delta H_{298}^{\circ}$  (в кал/моль), — Майер, Паркс, Андерсон [211] —  $83\,000 \pm 300$ , Рот [212] и Ланге [41] —  $83\,300 \pm 200$ , Бричке [43] —  $83\,360$ , Россини [217] —  $83\,170$ , Бруер [161] —  $83\,200 \pm 100$ . Авторы настоящего справочника считают возможным для металлургических расчетов пользоваться средней величиной  $\Delta H_{298}^{\circ} = 83\,260$  кал/моль.

Таблица 55

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ ZnO

$Q_p = \Delta H^{\circ}$	Метод	Автор	Литературный источник	Год
—85 000	Растворение в кислоте	Томсен	[196]	1875
—82 970	То же [ZnO из Zn(OH) <sub>2</sub> ]	Форкран	[197]	1902
—83 394	То же [ZnO из Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	»	[197]	1902
—83 037	—	Ричардс, Роу и Бургес	[198]	1910
—85 200	Сождение ZnO	Муз и Парр	[199]	1924
—83 423	—	Хаблюцель	[200]	1925
—83 240	Растворение	Паркс, Хаблюцель, Уэбстер	[201]	1927
—82 905	Растворение Zn и ZnO, прокаленного и непрокаленного	Ротт, Челл	[202]	1928
—82 895	—	—	—	—
—83 360	Сождение, растворение	Бекер, Рот	[203]	1933
—82 700	При 100° растворение Zn и ZnO в HClaq	Фрике, Мейринг	[204]	1937
—83 000	Косвенные расчеты по 3-у закону	Кондо, Суито	[205]	1941
—82 830	То же, из равновесий с газами	Миллар	[208]	1928
—82 830	То же, из э. д. с.	Майер, Ральстон	[209]	1926
—82 600	То же, из э. д. с.	Маколкин	[210]	1942

Приняв для теплоемкостей Zn и ZnO уравнения Келли, для  $\Delta H^{\circ}$  (ZnO) число Рота ( $-83300 \pm 200$  при 20°), теплоту плавления 1700 и теплоту испарения 27410 кал/моль, Ланге [41] составил следующие уравнения для теплоты образования ZnO:

$$\text{Zn (т)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{ZnO (т)}; \quad Q_{p,1} = -84140 + 2,01 T - \\ - 0,69 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,88 \cdot 10^5 T^{-1}, \quad (1)$$

$$\text{Zn (ж)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{ZnO (т)}; \quad Q_{p,2} = -84740 - 0,33 T + \\ + 0,39 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,88 \cdot 10^5 T^{-1}, \quad (2)$$

$$\text{Zn (г)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{ZnO (т)}; \quad Q_{p,3} = -115640 + 2,29 T + \\ + 0,66 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,88 \cdot 10^5 T^{-1}. \quad (3)$$

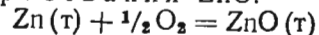
Вычисленные по этим уравнениям теплоты образования следующие:

$t, ^{\circ}\text{C}$	25	100	200	400
$Q_{p,1}$	—83308	—83260	—83157	—82969
$Q_{p,2}$	—84509	—84573	—84623	—84655
$Q_{p,3}$	—114603	—114458	—114223	—113669

$t, ^\circ\text{C}$	600	800	1000	1200
$Q_P, 1$	-82810	-82695	-82630	-82616
$Q_P, 2$	-84630	-84563	-84460	-84320
$Q_P, 3$	-113037	-112341	-111587	-110775

Энергия диссоциации. По данным [179] энергия диссоциации газообразной окиси цинка  $D_0 < 92000 \text{ кал/моль}$ .

Энтропия образования  $\text{ZnO}$ . По уравнению



из стандартных энтропий  $\Delta S^\circ_{298} = -23,95 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  [213]; из рекомендуемых в этом справочнике величин  $S^\circ_{298}$   $\Delta S^\circ_{298} = -24,000$  и из э. д. с. гальванического элемента  $\Delta S^\circ_{298} = -22,375$  [210].

Из уравнений для  $Q_P$  (см. стр. 155) и  $\Delta Z^\circ$  (стр. 157) получаем

$$\Delta S^\circ_T = -35,46 + 4,63 \lg T - 1,38 \cdot 10^{-3} T + 0,44 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$\text{и } \Delta S^\circ_{298} = -23,89.$$

Изобарный потенциал образования  $\text{ZnO}$  (см. табл. 56).

ИЗОБАРИЧНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИ 25°  
 $\text{Zn}(t) + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{ZnO}$  Таблица 56

$\Delta Z^\circ_{298}$	Метод	Автор	Год	Литературный источник
-76 100	По третьему закону	Из рекомендуемых величин этого сборника	1956	
-76 180	Из $\Delta H^\circ_{298}$ , теплоемкостей и констант равновесия	Ланге	1949	[41]
-75 930	Из э. д. с. гальванического элемента	Майер, Паркс, Андерсон	1926	[211]
-75 870	То же	Маколкин	1942	[210]
-75 800	По третьему закону	Миллар	1928	[208]
-76 050	Рекомендуемый	Россини	1952	[217]
-76 100	"	Бруер	1953	[213]

Рассмотрим на примере  $\text{ZnO}$  подробно метод составления уравнений для зависимости  $\Delta Z^\circ$  химической реакции от температуры. Теплоемкости принимаются равными для  $\text{Zn}(г)$

$$C_P = 4,97$$

для  $\text{Zn}(ж)$

$$C_P = 7,59 + 0,55 \cdot 10^{-3} T$$

для  $\text{Zn}(т)$

$$C_P = 5,25 + 2,70 \cdot 10^{-3} T \quad (2\%)$$

для  $\text{O}_2$

$$C_P = 8,27 + 0,26 \cdot 10^{-3} T - 1,88 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (3\% \text{ до } 1700^\circ)$$

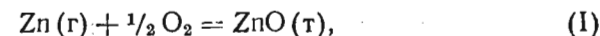
для  $\text{ZnO}(т)$

$$C_P = 11,40 + 1,45 \cdot 10^{-3} T - 1,824 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (3\% \text{ до } 1200^\circ)$$

Используем для расчета изобарного потенциала образования  $\text{ZnO}$  опытные данные для констант равновесия реакции



изученной Фалькенбергом [366], Майером и Рельстоном [410] и Трусдейлом и Уейрингом [367]. Поэтому составим сначала выражение для  $\Delta Z^\circ$  реакции между газообразным цинком и кислородом:

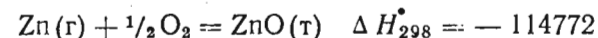
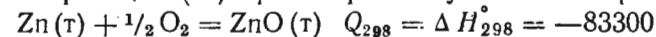


$$\Delta C_P = 2,29 + 1,32 \cdot 10^{-3} T - 0,88 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$Q_P = \Delta H' = \Delta H^\circ_0 + \int_0^T \Delta C_P dT = \Delta H^\circ_0 + 2,29 T +$$

$$+ 0,66 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,88 \cdot 10^5 T^{-1}. \quad (1)$$

Теплота реакции (II) при 25° равна сумме теплот реакций:



Подставляя эту величину в уравнение (1), получаем  $\Delta H^\circ_0 = -115640$ .

Далее используем уравнение (54а) на стр. 49:

$$\Delta Z^\circ_T = -T \int \frac{\Delta H^\circ}{T^2} dT + IT,$$

подставляя в которое  $\Delta H^\circ$  по уравнению (1), получаем:

$$\Delta Z^\circ_T = -115640 - 5,28 T \lg T - 0,66 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,44 \cdot 10^5 T^{-1} + T I. \quad (2)$$

В сочетании с аналогичным уравнением для  $\Delta Z^\circ$  реакции



$$\Delta Z^\circ_T = -67980 + 0,92 T \lg T - 0,71 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,68 \cdot 10^5 T^{-1} + 19,25 T \quad (3)$$

получаем

$$\begin{aligned} (III) - (II) &= (I); \quad \text{ZnO}(r) + \text{CO} = \text{Zn}(r) + \text{CO}_2. \\ (3) - (2): \Delta Z_T^* &= 47660 + 6,20T \lg T - \\ &- 0,05 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,24 \cdot 10^5 T^{-1} + I'T, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $I' = 19,25 - I$ .

$$\begin{aligned} \text{Так как } \Delta Z_T^* &= -4,575 T \lg K_p = -4,575 T \lg \frac{p_{\text{Zn}} \cdot p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}, \\ \text{то } I' &= 4,575 \lg K_p - 6,20 \lg T + 0,05 \cdot 10^{-3} T - 0,24 \cdot 10^5 T^{-2} - \\ &- \frac{47660}{T}. \end{aligned} \quad (5)$$

Подставляем в уравнение (5) опытные величины  $K_p$ , полученные Фалькенбергом [366] при температуре 570—1050°С. Вычисляемые величины  $I'$  лежат между —49,06 и —49,43. В среднем  $I' = -49,21$ .

Используя величины  $K_p$  Майера и Рельстона, получаем величины  $I'$ , лежащие между —49,52 и —50,11, в среднем  $I' = -49,75$ . Аналогичное использование данных Трусдэйла и Уэйринга дает  $I' = -49,85$ . Следовательно,  $I = 68,46$ ; 69,00; 69,10; среднее  $I = 68,85$ .

Теперь мы знаем все константы уравнения (2) для реакции образования ZnO из газообразных цинка и кислорода. Переход к реакции между кислородом и твердым или жидким цинком легко совершается с использованием уравнений для возгонки и испарения цинка (см. стр. 149). Таким образом

$$\begin{aligned} \text{Zn}(r) + \frac{1}{2}\text{O}_2 &= \text{ZnO}(r); \\ \Delta Z_T^* &= -84140 - 4,63 T \lg T + 0,69 \cdot 10^{-3} T^2 + \\ &+ 0,44 \cdot 10^5 T^{-1} + 37,47T, \quad \Delta Z_{298}^* = -76180. \\ \text{Zn}(ж) + \frac{1}{2}\text{O}_2 &= \text{ZnO}(r); \\ \Delta Z_T^* &= -84740 + 0,75T \lg T - 0,39 \cdot 10^{-3} T^2 + \\ &+ 0,44 \cdot 10^5 T^{-1} + 23,77T, \quad \Delta Z_{692,7}^* = -66928. \\ \text{Zn}(r) + \frac{1}{2}\text{O}_2 &= \text{ZnO}(r); \\ \Delta Z_T^* &= -115640 - 5,28T \lg T - 0,66 \cdot 10^{-3} T^2 + \\ &+ 0,44 \cdot 10^5 T^{-1} + 68,85T. \end{aligned}$$

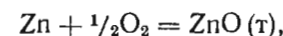
По последнему уравнению имеем

$t, ^\circ\text{C}$	1000	1200	1400	1600
$\Delta Z_T^*, \text{ кал/моль}$	-49886	-40282	-30731	-20652
$\lg K_p = -\lg p_{\text{Zn}} p_{\text{O}_2}^{1/2}$	8,563	5,975	4,015	2,411
$p_{\text{Zn}} \cdot 10^3 \text{ ат.} = 2^{1/3} K_p^{-2/3}$	0,0024	0,1309	2,655	31,12
$p_{\text{Zn}}, \text{ мм рт. ст.}$	0,0018	0,10	2,01	23,65

Уравнения, приводимые в книге Смителлса [152]:

$$\begin{aligned} \text{Zn}(r) + \frac{1}{2}\text{O}_2 &= \text{ZnO}(r); \quad \Delta Z_T^* = -85000 - 3,45T \lg T + \\ &+ 0,715 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,912 \cdot 10^5 T^{-1} + 85,7T^{1/2} + 30,88T, \\ \text{Zn}(ж) + \frac{1}{2}\text{O}_2 &= \text{ZnO}(r); \quad \Delta Z_T^* = -89000 + 1,89T \lg T - \\ &- 0,36 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,912 \cdot 10^5 T^{-1} + 85,7 \cdot T^{1/2} + 22,12T, \\ \text{Zn}(r) + \frac{1}{2}\text{O}_2 &= \text{ZnO}(r); \quad \Delta Z_T^* = -120030 - 4,37T \lg T - \\ &- 0,635 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,912 \cdot 10^5 T^{-1} + 85,7T^{1/2} + 67,97T. \end{aligned}$$

Отказываясь от аналитических выражений для теплоемкостей и используя энтальпии веществ ( $H_T - H_{298}$  или  $H_T - H_0$ ) и энтропии, мы можем вычислить  $\ln K_p$  и  $\Delta Z_T^*$  через функции  $\Phi'$  или  $\Phi''$  для веществ, участвующих в реакции. Величины  $\Phi''$  при различных температурах для Zn, O<sub>2</sub> и ZnO даны на стр. 101, 150 и 154. В табл. 57 приведен расчет, в котором использованы эти величины и  $\Delta H_{298}^{\circ} = -83300 \text{ кал/моль}$  для реакции



где цинк находится в равновесном состоянии при заданной температуре и 1 ат.

Таблица 57

РАСЧЕТ  $K_p$  ДЛЯ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ZnO ЧЕРЕЗ ФУНКЦИЮ  $\Phi''$

Температура		$\Delta \Phi''$	$4,575 \lg K_p$	$\lg K_p = -\lg p_{\text{Zn}} p_{\text{O}_2}^{1/2}$
$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{K}$			
25	298	-24,025	255,375	55,82
200	473	-23,951	152,049	33,22
400	673	-23,803	99,897	21,84
600	873	-23,428	71,962	15,73
800	1073	-23,688	53,932	11,79
1000	1273	-25,467	39,963	8,736
1200	1473	-28,524	28,016	6,125

Сравнение с числами для  $\lg K_p$ , полученными с помощью степенных рядов, показывает хорошее совпадение, как и должно быть при тщательных расчетах, так как оба метода не связаны с какими-либо упрощающими допущениями.

## § 30. СЕРНИСТЫЙ ЦИНК

## Кристаллическая структура, плотность, температура плавления

ZnS ( $M = 97,445$ ) имеет две основные энантиотропные модификации — сфалерит (цинковая обманка) и вюртцит с температурой превращения  $1020^\circ\text{C}$  [225].

Обе основные модификации ZnS характеризуются следующими данными:

Кристаллическая структура.

1) сфалерит  $\alpha$ -ZnS — тип структуры В 3, класс симметрии  $T_d^2$ ,  $a_0 = 5,412 \text{ \AA}$ , в элементарной ячейке 4 молекулы,  $d_p = 4,083 \text{ г/см}^3$  [226—230];

2) вюртцит ( $\beta$ -ZnS) — тип структуры В 4, класс симметрии  $C_{6v}^4$ ,  $a_0 = 3,811 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 6,234 \text{ \AA}$ ,  $c_0 : a_0 = 1,636$ ;  $d_p = 4,10$ ; в элементарной ячейке 2 молекулы [230—233, 242].

Есть указание [241] на существование трехслойной ромбоэдрической структуры  $\gamma$ -ZnS с отношением  $c : a = 2,4495(600^\circ) = 2,474(1000^\circ)$ ; в интервале  $600$ — $1020^\circ$  симметрия понижается от кубической ( $\alpha$ ) через ромбоэдрическую ( $\gamma$ ) к гексагональной ( $\beta$ ). По-видимому,  $\gamma$ -ZnS образуется как промежуточная форма при переходе  $\beta$  в  $\alpha$  при температурах около  $1000^\circ$ .

В глинисто-сидеритных конкрециях найдены следующие модификации [234—236]:

	Вюртцит-4	Вюртцит-6	Вюртцит-15
Структура . . . . .	Гексагональная	Гексагональная	Ромбоэдрическая
Пространственная группа . . .	$sbnc$	$sbnc$	$R3m$
Число молекул в элементарной ячейке . . . . .	4	6	15
$d_p, \text{ г/см}^3$ . . . . .	4,12	4,10	4,08

Плотность. Синтетические сфалерит и вюртцит имеют плотность  $4,084$  и  $4,093 \text{ г/см}^3$  соответственно [237]. По более старым данным плотность сфалерита  $4,079 \text{ г/см}^3$  [238] и сфалерита синтетического  $3,98 \text{ г/см}^3$  [239].

Коэффициент объемного расширения. По данным Шульца [240]  $\alpha = 3,6 \cdot 10^{-5} (20\text{—}400^\circ)$ .

Температура плавления. Обе модификации ZnS не плавятся при нормальном давлении, а возгоняются при  $1200$ — $1300^\circ$  [216, 218]. Под давлением азота  $100$ — $150 \text{ ат}$  вюртцит плавится при  $1800$ — $1900^\circ$  [219].

Приводимая в некоторых справочниках [220] нормальная температура плавления ZnS  $1064^\circ$  ошибочна.

В металлическом цинке ZnS нерастворим [221].

## Давление насыщенного пара

ZnS заметно возгоняется в токе азота при  $1200^\circ$  [216], а в токе  $\text{CO}_2$  — при  $1110$ — $1130^\circ$  [222]. Давление насыщенного пара ZnS измеряли методом эффузии Веселовский [223] из кварцевой ампулы и Мак-Кейб [224] и Нейхауз и Ретлинг из платиновой ампулы (два препарата —  $a$  и  $b$ ), а методом переноса в токе азота — Погорелый [243] и Шландау и Кланберг [422], методом испарения в вакууме со свободной поверхности — Хенао и Шлехтен [423]. Погорелый использовал свои данные для подсчета степени диссоциации ZnS в паре и нашел, что при  $800^\circ \alpha = 0,20$ , при  $1200^\circ \alpha = 0,92$ . Мак-Кейб считает ZnS практически нацело диссоциированным.

В табл. 58 приводятся величины давления насыщенного пара, вычисленные из опытных данных в предположении, что диссоциация ZnS не происходит.

Таблица 58  
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА ZnS

Температура		$p$ мм рт. ст. $\times 10^3$	Литератур- ный источник	Температура		$p$ мм рт. ст. $\times 10^3$	Литератур- ный источник
$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{K}$			$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{K}$		
679	952	0,1055	[224]б*	826	1099	8,42	[224]б
706	979	0,218	[224]б	826	1099	9,59	[224]б
723	996	0,374	[224]б	827	1100	8,51	[224]а
751	1024	0,58	[224]б	827	1100	7,75	[224]а
762	1035	1,47	[224]а*	892,9	1166,1	20,7	[223]
772	1045	2,05	[224]а	900	1173,1	81,0	[243]
775	1048	1,81	[224]б	922,7	1196,9	45,9	[223]
777	1050	1,05	[223]	950	1223	149	[243]
779	1052	2,21	[224]а	954,9	1228,2	86,7	[223]
799	1072	3,81	[224]б	954,9	1228,2	88,5	[223]
801	1074	4,75	[224]б	974,8	1248,1	126,2	[223]
802	1075	4,45	[224]а	974,8	1248,1	123,3	[223]
804	1077	4,87	[224]б	1000	1273	328	[243]
811,8	1085,0	6,05	[223]	1050	1323	663	[243]
817	1090	7,25	[224]б	1100	1373	1513	[243]
823	1096	7,82	[224]а	1150	1423	3325	[243]
824	1097	8,20	[224]б	1200	1473	6723	[243]
825	1098	9,59	[224]а	1250	1523	13020	[243]

\* Буквы а или б означают, к какому препарату относятся данные Мак-Кейба.

Полученные различными исследователями величины давления пара в мм рт. ст. удовлетворяют следующим интерполяционным уравнениям, предложенным авторами:

Веселовский:

$$\lg p = -\frac{14200}{T} + 10,495; \text{ при } 1000^\circ \text{ K } \lg p = -3,705.$$

Мак-Кейб:

$$\lg p = -\frac{14405}{T} + 11,032; \text{ при } 1000^\circ\text{K } \lg p = -3,373.$$

Погорелый:

$$\lg p = \frac{148,63}{T} + 20,37 \lg T - 63,84; \text{ при } 1000^\circ\text{K } \lg p = -2,58.$$

Данные Веселовского несколько ниже, чем величины Мак-Кейба (может быть вследствие взаимодействия ZnS с кварцем), данные Погорелого — много выше.

Опытные результаты, полученные методом эффузии с учетом убыли веса камеры с веществом, можно рассматривать с двух точек зрения — наличие полной диссоциации или полное ее отсутствие. Данные Погорелого говорят о большой степени диссоциации ZnS в паре. При полной диссоциации величины  $p_{\text{ZnS}}$  полученные методом эффузии, пересчитывают на сумму давлений  $p_{\text{Zn}} + p_{\text{S}_2} = P$  по соотношению:

$$P = 1,22 p_{\text{ZnS}}.$$

О пересчете величин  $p_{\text{ZnS}}$ , полученных Погорелым в токах азота и водорода, к полному давлению и расчете констант диссоциации ZnS в парах смотри ниже (стр. 169).

Нейхауз и Ретлинг [415] определили давление пара  $\alpha$ -ZnS по методу эффузии с улавливанием и взвешиванием конденсата на весах непрерывного взвешивания. Вычисленные ими величины в предположении отсутствия диссоциации в парах приведены в табл. 59<sup>1</sup>.

Таблица 59

ДАВЛЕНИЕ ПАРА  $\alpha$ -ZnS [415]

Температура °C	Давление мм рт. ст.	Температура °C	Давление мм рт. ст.
775	$5,69 \cdot 10^{-3}$	950	$3,05 \cdot 10^{-1}$
798	$1,02 \cdot 10^{-3}$	970	$4,96 \cdot 10^{-1}$
820	$1,77 \cdot 10^{-2}$	1020	1,68
850	$3,46 \cdot 10^{-2}$	1040	2,62
880	$6,62 \cdot 10^{-2}$	1060	3,78
900	$1,03 \cdot 10^{-1}$	1080	5,25
930	$1,98 \cdot 10^{-1}$	—	—

#### Теплоемкость, энтальпия, теплота фазовых превращений ZnS

Теплоемкость. Помимо отдельных определений [244—246], имеются данные Линднера [247] при 0—400° и Борнемана и Хенгстенберга [248] при 0—900° (табл. 60—61). Борнеман и Хенгстенберг работали с природными препаратами сфалерита, из которых более чистой была обманка из Аннама (0,30% SiO<sub>2</sub>, 0,25%

Fe, 0,08% Cu). Авторы ввели поправку на теплоемкость SiO<sub>2</sub>. При 720—760° они наблюдали излом кривой, который связали с превращением ZnS, неизвестным для чистого вещества и может быть связанным с выделением FeS (растворенного в ZnS).

Истинные теплоемкости при низких температурах измеряли Гюнтер [249] и Клузиус и Гартек [187].

Таблица 60

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\alpha$ -ZnS

Интервал температур, °C	Теплоемкость		Литературный источник	Интервал температур, °C	Теплоемкость		Литературный источник
	удельная	молярная			удельная	молярная	
0—100	0,1146	11,17	[247]	0—400	0,1251	12,19	[248]
0—200	0,1153	11,24	[247]	0—500	0,1257	12,25	[248]
0—300	0,1162	11,32	[247]	0—600	0,1270	12,38	[248]
0—400	0,1167	11,37	[247]	0—700	0,1283	12,50	[248]
0—100	0,1131	11,03	[248]	0—800	0,1276	12,44	[248]
0—300	0,1226	11,94	[248]	0—900	0,1287	12,54	[248]

Таблица 61

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\alpha$ -ZnS

Температура		Теплоемкость молярная	Литературный источник	Температура		Теплоемкость молярная	Литературный источник
°C	°K			°C	°K		
—254,55	18,65	0,372	[187]	—214,6	58,6	4,002	[249]
—252,25	20,95	0,430	[187]	—210,3	62,9	3,666	[249]
—251,60	21,6	0,737	[249]	—201,7	71,5	4,200	[187]
—249,45	23,75	0,646	[187]	—196,0	77,2	4,596	[187]
—248,20	25,00	1,134	[249]	—187,4	85,8	5,072	[187]
—245,2	28,0	1,506	[249]	—180,1	93,1	5,454	[187]
—242,6	30,6	1,729	[249]	—173,4	99,8	5,876	[187]
—240,5	32,7	2,016	[249]	—163,8	109,4	6,370	[187]
—239,0	34,2	1,467	[187]	—155,3	117,9	6,810	[187]
—238,3	34,9	2,296	[245]	—152,8	120,4	7,221	[187]
—236,4	36,8	2,428	[249]	—138,1	135,1	7,686	[187]
—234,5	38,7	2,705	[249]	—130,5	142,7	8,028	[187]
—232,3	40,9	2,056	[187]	—122,9	150,3	8,170	[187]
—229,0	44,2	3,007	[249]	—114,8	158,4	8,514	[187]
—225,2	48,0	3,098	[249]	—105,3	167,9	8,808	[187]
—221,1	51,1	3,584	[249]	—95,3	177,9	9,030	[187]
—219,3	53,9	3,639	[249]	—86,2	187,0	9,232	[187]
—218,1	55,1	3,120	[187]	—76,9	196,3	9,392	[187]
—216,3	56,9	3,751	[249]				

<sup>1</sup> См. также новые работы [422, 423]

Уравнение истинной теплоемкости  $\alpha$ -ZnS по данным Линднера:

$$C_p = 11,144 - 9,18 \cdot 10^{-4} t + 3,0 \cdot 10^{-6} t^2 \quad (0 - 350^\circ).$$

По данным Борнеманна и Хенгстенберга и величине  $C_{p,273} = 10,46$  Келли [139] получил уравнение, точность которого невелика (в связи с недостаточной чистотой изученных Борнеманном и Хенгстенбергом препаратов)

$$C_p = 12,81 + 0,95 \cdot 10^{-3} T - 1,946 \cdot 10^{-5} T^2 \quad (0 - 900^\circ; 5\%).$$

Энтальпия. Сглаженные графические опытные данные приведены в табл. 62.

Таблица 62

ЭНТАЛЬПИЯ ZnS, кал/моль

Т, °К	$H_T - H_{273}$	$H_T - H_{298}$
273	0	-260
298	260	0
373	1 100	840
473	2 300	2 040
573	3 580	3 320
673	4 880	4 620
873	7 440	7 180
1073	10 040	9 780
1273	12 380	12 120

Таблица 63

ЭНТРОПИЯ И ФУНКЦИИ  $\Phi'$  И  $\Phi''$  ДЛЯ  $\alpha$ -ZnS

Температура		$S_T^\circ$	$\Phi'$	$\Phi''$
°С	°К			
0	273	12,87	6,17	13,82
25	298	13,78	6,77	13,78
100	373	16,33	8,48	14,08
200	473	19,21	10,48	14,90
400	673	23,68	13,71	16,82
600	873	27,12	16,50	18,90
800	1073	29,91	18,85	20,80
1000	1273	32,29	20,92	22,97

Теплота плавления. Келли [151] приводит теплоту плавления ZnS, равную 9100 кал/моль; метод вычисления неизвестен.

Теплота возгонки. Для сфалерита при 1127° К по Россини [217]  $L_{\text{возг}} = 64300$  кал/моль; эта величина вычислена по значениям давления пара, найденным Веселовским [223]. Сам автор [223] дает  $L_{\text{возг}} = 62750 \pm 2000$  кал/моль (из давлений пара). Величина, полученная Сен Гупта [250] путем использования границ полос в спектре поглощения паров, по-видимому, занижена.

Теплота превращения. Для превращения сфалерит  $\rightleftharpoons$  вюртцит теплота равна 3190 кал/моль; эта величина найдена Капустинским и Ченцовой [251] по значениям теплот растворения синтетических сфалерита и вюртцита в концентрированной соляной кислоте (равных 17,4 и 50,2 кал/г соответственно).

Энтропия. С использованием теплоемкостей при низких температурах найдено [252, 40]

$$S_{298}^\circ = 13,8 \pm 0,3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

На основании тех же данных Майер [97] вычислил  $S_{298}^\circ$  для сфалерита, допустив арифметическую ошибку.

С помощью уравнения Келли для теплоемкости  $\alpha$ -ZnS (см. стр. 164) находим:

$$S_T^\circ = -60,58 + 29,50 \lg T + 0,95 \cdot 10^{-3} T + \frac{0,973 \cdot 10^8}{T^2}.$$

Вычисленные по этому уравнению величины  $S_T^\circ$ ,  $\Phi'$  и  $\Phi''$  приведены в табл. 63.

### Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования ZnS

Теплота образования ZnS (табл. 64). Для многих более старых калориметрических работ, где ZnS являлся продуктом реакции, не ясно, какая из модификаций ZnS получалась (во многих случаях осадок был аморфным).

Таблица 64

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ ZnS

$Q_p = \Delta H$		Метод	Автор	Год	Литературный источник
сфалерит	вюртцит				
-43000		Осаждение из раствора	Бертло	1875	253
от -44300 до -39570		То же	Томсен	1880	254
		Окисление	Микстер	1913	255
		То же	Цеймер, Рот	1935	256
-41300					
-41500 $\pm$ 990	-45230 $\pm$ 600	Сжигание	Капустинский, Кршунов	1938	257
-48420		Из предыдущего и теплоты превращения	Те же	1938	257
Косвенные методы					
-41290		Среднее критическое	Брицке, Капустинский	1934	260
-48355		Из растворимости	Верхоген	1938	259
-47860		Из э. д. с. гальванического элемента	Маколкин	1940	262

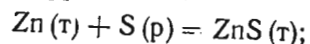


Величины, рекомендованные в различных справочных изданиях для теплоты образования  $\text{ZnS}$  (в кал/моль), — Келли [40, 95] и Ланге [41] — 41510 (сфалерит), Бричке [43] — 48400 (сфалерит) и — 45300 (вюртцит), Россини [217] — 48500 (сфалерит) и — 45300 (вюртцит), Бруер [161] — 48500 (сфалерит) и — 45300 (вюртцит). Данными Бруера авторы настоящего справочника рекомендуют пользоваться для металлургических расчетов. Используя  $\Delta H_{298} = -41510$  и уравнения теплоемкости, Келли [49, 95] составил уравнение для зависимости теплоты образования  $\text{ZnS}$  от температуры:

$$\Delta H^\circ = -42990 + 3,98T - 4,00 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,946 \cdot 10^5 T^{-1}, \quad (6)$$

$$\Delta H_{298} = -41510 \text{ кал/моль.}$$

Используя рекомендуемые величины для  $\Delta H_{298}$ , следует изменить свободный член уравнения:



$$\Delta H_T^\circ = -49980 + 3,98T - 4,00 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,946 \cdot 10^5 T^{-1}, \quad (7)$$

тогда получается

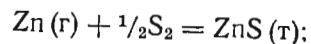
$$\Delta H_{298}^\circ = -48495 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Теплота образования  $\alpha\text{-ZnS}$  из газообразных цинка и  $\text{S}_2$  определяется по уравнению (2) путем сочетания его с уравнениями Келли [49, 95]:

$$\text{Zn (т)} = \text{Zn (г)}; \Delta H_T^\circ = 31500 - 0,282T - 1,35 \cdot 10^{-3} T^2;$$

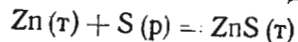
$$\text{S (р)} = \frac{1}{2}\text{S}_2; \Delta H^\circ = 15680 + 0,295T - 2,90 \cdot 10^{-3} T^2,$$

получаем



$$\Delta H^\circ = -97160 + 3,97T + 0,25 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,946 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Энтропия образования  $\text{ZnS}$ . Для уравнения



по рекомендуемым величинам  $S_{298}^\circ: \Delta S_{298}^\circ = -3,77$ . По уравнениям для  $\Delta H^\circ$  (см. предыдущий раздел) и для  $\Delta Z^\circ$  (см. ниже) реакции образования  $\text{ZnS}$  получаем

$$\Delta S^\circ = -25,20 + 9,17 \lg T - 8,00 \cdot 10^{-3} T + 0,973 \cdot 10^5 T^{-2} \quad (8)$$

$$\Delta S_{298}^\circ = -3,59.$$

Это уравнение не зависит от величины  $\Delta H^\circ$ , так как при составлении уравнений для  $\Delta Z^\circ$  константу  $I$  находили с помощью значений  $\Delta S_{298}^\circ$ .

По данным Маколкина [262], для э. д. с. гальванического элемента получается

$$\Delta S_{298}^\circ = -4,58 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Изобарный потенциал образования  $\text{ZnS}$ . По данным различных авторов величины  $\Delta Z_{298}^\circ$  приведены в табл. 65.

Таблица 65

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{ZnS}$ 

Модификация $\text{ZnS}$	$\Delta Z_{298}^\circ$	Метод	Автор	Год	Литературный источник
	-46 475	По э. д. с. гальванического элемента	Маколкин	1940	[262]
$\beta$	-44 100	Из $\Delta S$ вычисленных [253] и теплот образования [257]	Бруер	1953	[261]
$\alpha$	-47 300	По третьему закону	Келли	1937	[40]
$\alpha$	-40 370	Из растворимости $\text{ZnS}$	Келли	1937	[40]
$\alpha$	-45 880	То же	Равиц	1936	[263]
$\alpha$	-46 960	То же	Равиц	1936	[263]

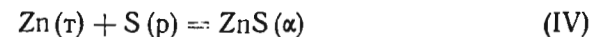
Авторы данного справочника рекомендуют пользоваться величинами для  $\alpha\text{-ZnS}$ :

$$\Delta Z_{298}^\circ = -47300;$$

для  $\beta\text{-ZnS}$ :

$$\Delta Z_{298}^\circ = -44200.$$

Надежных данных по равновесиям  $\text{ZnS}$  с газами нет (см. обзор на стр. 205). Используя величину теплоты образования  $\alpha\text{-ZnS}$  по Цеймеру и Роту [256], стандартные энтропии и собственные уравнения теплоемкости, Келли [40] составил уравнение:



$$\Delta Z_T^\circ = -42990 - 9,17T \lg T + 4,00 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,973 \cdot 10^5 T^{-1} + 29,18T, \quad (9)$$

$$\Delta Z_{298}^\circ = -40370 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Заменяя величину теплоты образования на предложенную Капустинским и Коршуновым [257], получаем (для образования  $\alpha\text{-ZnS}$ ):

$$\Delta Z_T^\circ = -49980 - 9,17T \lg T + 4,00 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,973 \cdot 10^5 T^{-1} + 29,18T, \quad (10)$$

$$\Delta Z_{298}^\circ = -47360 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Используем уравнения для изобарных потенциалов возгонки цинка и серы (см. стр. 149 и 122):

$$Zn(T) = Zn(r)(V); \Delta Z_T^\circ = 31500 + 0,65T \lg T + 1,35 \cdot 10^{-3} T^2 - 31,38T; \quad (11)$$

$$S(p) = \frac{1}{2}S_2(r)(VI); \Delta Z_T^\circ = 15680 - 0,68T \lg T + 2,90 \cdot 10^{-3} T^2 - 19,31T; \quad (12)$$

$$\Delta H_{298}^\circ = 15510; \Delta Z_{298}^\circ = 9680; \Delta S_{298}^\circ = 19,565.$$

Комбинируя приведенные уравнения (11) и (12) с уравнением (10), получаем:

$$IV - V - VI = VII; Zn(r) + \frac{1}{2}S_2 = ZnS(\alpha), \quad (VII)$$

$$\Delta Z_T^\circ = -97160 - 9,14T \lg T - 0,25 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,973 \cdot 10^5 T^{-1} + 79,87T. \quad (13)$$

Вычисленные по этому уравнению величины приведены в табл. 66.

Таблица 66

ИЗОБАРИНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И КОНСТАНТА ОБРАЗОВАНИЯ ZnS  
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ (РЕАКЦИЯ VII)

Температура		$\Delta Z_T^\circ$	$\lg K_p$	$\lg p_{Zn}$	$K_p, \text{ ат}$
°C	°K				
25	298	-79 778	58,488	-38,892	$3,077 \cdot 10^{58}$
600	873	-50 959	12,760	-8,507	$5,754 \cdot 10^{12}$
800	1073	-41 380	8,429	-5,519	$2,685 \cdot 10^8$
907	1180	-36 296	6,723	-4,382	$5,284 \cdot 10^6$
1000	1273	-28 433	4,608	-2,999	$4,055 \cdot 10^4$
1200	1473	-22 586	3,351	-2,134	$2,244 \cdot 10^3$
1400	1673	-13 381	1,748	-1,065	$5,598 \cdot 10$

Константа равновесия реакции (VII) определяется уравнением:

$$\Delta Z_{T, VII}^\circ = -4,575T \lg K_p = 4,575T \lg p_{Zn} p_{S_2}^{1/2}.$$

В вакууме:

$$p_{S_2} = \frac{1}{2} p_{Zn}; K_p = \frac{\sqrt{2}}{p_{Zn}^{1/2}}.$$

Величины  $\lg K_p$  и  $\lg p_{Zn}$  при различных температурах приведены выше.

Данные Погорелого [243] по летучести ZnS в потоках азота,

водорода и смеси азот + водород были обработаны им следующим образом. Результаты для давления пара ZnS, полученные в потоке и рассчитанные в предположении об отсутствии диссоциации, приведены на стр. 161. Обозначим их для настоящего расчета через  $p'$ . В токе водорода Погорелый получил величины давления пара ZnS ( $p''$ ), также рассчитанные для недиссоциированного пара (см. табл. 67).

Таблица 67

ДИССОЦИАЦИЯ ZnS ПО ПОГОРЕЛОМУ

Температура		$p'' \cdot 10^4, \text{ ат}$	$K_{H_2S} \cdot 10^4$	$p_{Zn} \cdot 10^4$	$\frac{1}{\sqrt{2}} p_{Zn}^{1/2} = \frac{1}{K_p}$
°C	°K				
800	1073	4,68	2,25	0,0237	$3,43 \cdot 10^{-9}$
850	1123	10,5	5,48	0,110	$2,58 \cdot 10^{-8}$
900	1173	22,2	12,4	0,395	$1,75 \cdot 10^{-7}$
950	1223	40,8	26,3	1,16	$8,88 \cdot 10^{-7}$
1000	1273	72,6	52,7	3,20	$4,05 \cdot 10^{-6}$
1050	1323	117,0	100	7,58	$1,48 \cdot 10^{-5}$
1100	1373	181,0	183	16,5	$4,72 \cdot 10^{-5}$

В обоих случаях (поток азота или водорода) парциальное давление молекул ZnS в паре, равновесном с твердым ZnS, одинаково и равно  $p_{ZnS}$ :

$$p' = p'_{Zn} + p_{ZnS}; \quad p'' = p''_{Zn} + p_{ZnS}; \quad p'' - p' + p'_{Zn} = p''_{Zn};$$

$$P_0 = p''_{H_2} + p''_{Zn} + p''_{ZnS} + p''_{H_2S} + p''_{S_2} = \text{общее давление.}$$

Все величины связаны уравнением:

$$\frac{(p'_{Zn})}{(p'' - p' + p'_{Zn})^2} = \frac{(p'_{Zn})^3}{(p'' - p' + p'_{Zn}) - \frac{(p'_{Zn})^3}{(p'' - p' + p'_{Zn})^2}} = \frac{2K_{H_2S}}{\left[ P_0 - 2p'' + p' - p'_{Zn} + \frac{(p'_{Zn})^3}{2(p'' - p' + p'_{Zn})^2} \right]^2}.$$

В этом уравнении неизвестным является  $p'_{Zn}$ , найдя которое, вычисляем  $K_{ZnS}$  (см. табл. 67). Вычисленные таким путем:

константы образования  $ZnS$  (реакция VII) охватываются с точностью до 2% уравнением:

$$-\lg \frac{p_{Zn}^{1/2}}{\sqrt{2}} = \lg K_{ZnS} = \frac{20292}{T} - 10,506;$$

$$\Delta Z^0 = -92470 + 48,06T,$$

откуда при  $t = 800^\circ$   $\Delta Z^0 = -40900$ ,  
при  $t = 1000^\circ$   $\Delta Z^0 = -31300$ .

Отношение  $\frac{p_{Zn}}{p'}$  дает степень диссоциации  $ZnS$  в парах, которая по расчетам Погорелого равна 0,20 при  $800^\circ$  и 0,92 при  $1200^\circ$ . При сравнении величин  $K_p$  при  $800$  и  $1000^\circ$ , вычисленных по третьему закону и найденных Погорелым изложенным выше методом, обнаруживается очень хорошее согласие при  $800^\circ$  и расхождение почти на порядок при  $1000^\circ$ . Данные Погорелого недостаточно точны; с другой стороны, величины по третьему закону экстраполированы с помощью теплоемкостей на очень большой интервал температур. В этих условиях результаты согласуются удовлетворительно.

### § 31. ХЛОРИСТЫЙ ЦИНК

#### Кристаллическая структура, плотность, температура плавления

Строение молекулы  $ZnCl_2$ . Электроннографическое исследование показало, что молекула  $ZnCl_2$  в паре имеет линейное строение; расстояние  $Zn - Cl$  равно  $2,05 \pm 0,01 \text{ \AA}$  [416].

Аллотропия. Есть указание, что  $ZnCl_2$  существует в двух модификациях  $\alpha$  и  $\beta$ , плавящихся соответственно при  $315 \pm 4^\circ$  и  $326 \pm 4^\circ$ . Эти модификации получаются при быстром охлаждении расплава  $ZnCl_2$  без помешивания ( $\alpha$ ) и с помешиванием ( $\beta$ ) и взаимно переходят одна в другую при нагревании. Их равновесные отношения неясны [267].

Кристаллическая структура. Тип С 19; группа  $D_{3d}^5$ ;  $a_0 = 6,31$ ;  $\beta = 34^\circ 48'$ . В элементарной ячейке одна молекула [268—271].

Плотность. Плавленный  $ZnCl_2$  по различным данным имеет плотность:  $d_{25} = 2,904 \text{ г/см}^3$  [272],  $d_{25} = 2,907 \text{ г/см}^3$  [273] (см. также [274]). Плотность жидкого  $ZnCl_2$  [275] определяется уравнением:

$$d_t = 2,532 - 0,000583(t - 318) + 0,0625(t - 318)^2.$$

Плотность твердого  $ZnCl_2$  [281]:

$$d = 2,79 \pm 0,05 \text{ г/см}^3.$$

Температура плавления. Температура плавления, по данным различных авторов, находится в интервале  $250—365^\circ$ . В сводке Россини [217] рекомендуется  $t_{пл} = 275^\circ$  (по данным [276—279]). В сводке Бруера [161] дается  $t_{пл} = 283^\circ$ . Наивысшая из отмеченных точек плавления  $—365^\circ$  [280]. Наиболее новая величина  $—318^\circ$  [281].

В книге Стелла [96] приводится  $t_{пл} = 365^\circ$ .

#### Давление насыщенного пара

Нормальная температура кипения лежит в интервале  $700—732^\circ$  [282—285, 276]. Температуры кипения при пониженных давлениях определяли Тарасенков и Кожмяков [286]; динамическим методом (поток инертного газа) пользовались Еллинек и Кооп [287] ( $N_2$ ), Тарасенков и Бабаева [288] ( $Cl_2$ ), Тарасенков и Скулкова [278] ( $Cl_2$ ,  $N_2$ ). Статический метод использован в работе Майера [289]. Нива, Сато, Иосияма [290] измерили давление пара  $ZnCl_2$  методом эффузии. Данные различных авторов плохо согласуются между собой (табл. 68 и 68а).

Таблица 68

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА  $ZnCl_2$

Температура		Р, мм рт. ст.	Литературный источник	Температура		Р, мм рт. ст.	Литературный источник	Температура		Р, мм рт. ст.	Литературный источник
$^\circ C$	$^\circ K$			$^\circ C$	$^\circ K$			$^\circ C$	$^\circ K$		
454	727	2,7	[289]	647	920	135,0	[278]	716	989	615,0	[289]
490	763	5,8	[289]	650	923	316	[287]	721	994	410,0	[278]
516	789	7,4	[286]	651	924	152	[278]	725	998	685,9	[289]
516	789	40	[288]	654	927	229,2	[289]	730	1003	600,0	[278]
530	803	16,3	[278]	669	942	289,3	[289]	734	1007	765,7	[289]
538	811	19,7	[289]	671	944	215,3	[278]	738	1011	610,0	[278]
541	814	12,0	[278]	681	954	252	[278]	739	1012	844,5	[289]
572	845	44,56	[289]	684	957	363,3	[289]	741	1014	508,0	[278]
600	873	125,4	[287]	692	965	380	[286]				
602	875	84,4	[289]	696	969	380	[288]				
604	877	120	[288]	696	969	439	[289]				
606	879	75,3	[278]	700	973	591	[287]				
608	881	72,5	[286]	706	979	351	[278]				
611	884	80,0	[278]	706	979	343,0	[278]				

По Нива и др. давление насыщенного пара (в мм рт. ст.) определяется по уравнению [290]

$$\lg p = -\frac{7424}{T} + 10,582.$$

Таблица 68а

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА  $\text{ZnCl}_2$   
(по Нива, Сато, Иосияма [290])

Температура		$p \cdot 10^3$ мм рт. ст.	Температура		$p \cdot 10^3$ мм рт. ст.
°C	°K		°C	°K	
270	543	0,826	310	583	6,994
280	553	1,483	320	593	11,59
290	563	2,461	330	603	18,94
300	573	4,203			

В книге Стелла [96] приводятся (на основании данных Ел-линека и Коопы [287], Майера и Келли [95]) следующие величины давления насыщенного пара  $\text{ZnCl}_2$ :

$p$ , мм рт. ст.	1	5	10	20	40	60	100	200	400	760
$t$ , °C	428	481	508	536	566	584	610	648	689	732

Теплоемкость, теплоты плавления и испарения, энтальпия и энтропия  $\text{ZnCl}_2$

Теплоемкость. Данные по средней теплоемкости  $\text{ZnCl}_2$  приведены в табл. 69.

Таблица 69

СРЕДНЯЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Интервал температур °C	Теплоемкость		Литературный источник
	удельная	молярная	
21—99	0,1362	18,56	[244]
15—200	0,1096	14,94	[264]
15—300	0,1161	15,82	[264]

Величины теплоемкостей  $\text{ZnCl}_2$ , по данным Крестовникова и Каретникова, слишком низки по сравнению с величинами теплоемкости по данным других авторов, особенно при высоких температурах.

Основываясь на числе Реньо и по аналогии с другими веществами, Келли [139, 265] предлагает для теплоемкости уравнение:

$$C_p = 15,9 + 8,00 \cdot 10^{-3} T \quad (0 - 365^\circ).$$

Для  $25^\circ$  рекомендуется  $C_p = 18,3$  кал/моль [217, 266]; для жидкого  $\text{ZnCl}_2$  (оценочно)  $C_p = 24$  кал/моль [42, стр. 72].

Нива, Сато и Иосияма [290] при составлении уравнения для давления пара  $\text{ZnCl}_2$  принимают для теплоемкости  $\text{ZnCl}_2$  выражение:

$$C_p = 3D \left( \frac{309}{T} \right) + 2,306 \cdot 10^{-4} T^{1/2},$$

где коэффициенты подобраны по аналогии с  $\text{PbCl}_2$  на основании величины  $C_p$ , даваемой Келли и в таблицах ИСТ. Для газообразного  $\text{ZnCl}_2$  те же авторы используют уравнение теплоемкости  $\text{HgCl}_2$ :

$$C_p = \frac{1}{3} \left[ 2E \left( \frac{102}{T} \right) + E \left( \frac{507}{T} \right) + E \left( \frac{591}{T} \right) \right].$$

В этих уравнениях  $D$  и  $E$  обозначают функции Дебая и Эйнштейна.

Теплоты плавления и испарения. Соответствующие данные см. в табл. 70 и 71.

Таблица 70

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ  $\text{ZnCl}_2$

$t$ °C	$L_{пл}$ кал/моль	Метод	Автор	Год	Литературный источник
—	7380	Из величин $\Delta Z^\circ$ Из кривых плавления в бинарных системах Из величин $\Delta Z^\circ$ для жидкого и твердого $\text{Zn}$ , найденных из э. д. с. [292—293]	Богдасарьян	1927	[291]
283	5540		Келли	1936	[151]
283	3200		Фихте	1941 1953	[42]

Таблица 71

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ

$t$ °C	$L_{исп}$ кал/моль	Метод	Автор	Год	Литературный источник
722	28 710	—	Келли	1935	[95]
722	28 710	—	Бруер	1950	[214]
756	30 900	Из давления насыщенного пара [278, 290]	Россини и др.	1953	[217]

В справочниках [43, 217 и 214] рекомендуется

$$t = 275^\circ, L_{пл} = 5540 \text{ кал/моль}.$$

По величинам давлений насыщенного пара Нива, Сато и Иосияма [290] нашли, что при 300°C  $L_{\text{возг}} = 34000 \pm 400$  кал/моль. Учтя энтальпии твердого и парообразного  $\text{ZnCl}_2$  до 0° К, те же авторы нашли:

$$\Delta H_0^\circ = L_{\text{возг}}^\circ = 35600 \pm 700 \text{ кал/моль.}$$

Энтальпия. По грубой оценке ( $\pm 15\%$ ) с учетом теплот плавления и испарения вычислены энтальпии  $\text{ZnCl}_2$  при 500, 1000 и 1500° К [214]:

Температура, °К	500	1000	1500
$H_T - H_{298}$ , кал/моль	4000	21 000	32 000

Данные, рассчитанные нами по теплоемкостям, приведены в табл. 72.

Таблица 72

ЭНТАЛЬПИЯ  $\text{ZnCl}_2$ 

Температура		$H_T - H_{298}$	Температура		$H_T - H_{298}$
°С	°К		°С	°К	
0	273	-455,1	283(ж)	556(ж)	10 525
25	298	0	300	573	10 933
100	373	1 392	400	673	13 333
200	473	3 323	727	1000	21 000
227	500	4 000	1227	1500	32 000
283 (т)	556 (т)	4 985			

Таблица 73

ЭНТРОПИЯ И  $\Phi^\circ$   $\text{ZnCl}_2$ 

T °К	$S_T^\circ$	$\Phi^\circ$
298	0	25,9
500	10	27,9
1000	37	41,9
1500	46	50,6 $\pm$ 1

Энтропия. Стандартная энтропия  $\text{ZnCl}_2$  при 25° не может быть определена из теплоемкостей при низких температурах, данные для которых отсутствуют. Поэтому энтропия  $\text{ZnCl}_2$  вычисляется из величин  $\Delta S^\circ$  для различных реакций в гальванических элементах с насыщенными растворами  $\text{ZnCl}_2$ , э. д. с. которых изучалась различными авторами [294—296].

Таким путем вычислены величины  $S_{298}^\circ$  для  $\text{ZnCl}_2$  (т):

$$S_{298}^\circ = 25,24 [42 \text{ по } 294 - 295],$$

$$S_{298}^\circ = 25,9 \pm 1 [295],$$

$$S_{298}^\circ = 24,5 [296],$$

$$S_{298}^\circ = 26,5 [294].$$

Вычисленная из давлений пара и теплоемкостей  $S_{298}^\circ = 24,5$  [290].

В справочниках Келли, Бричке и др., Россини и др. рекомендуется  $S_{298}^\circ = 25,9 \pm 1$  кал/моль·град.

Для газообразного  $\text{ZnCl}_2$   $S_{298}^\circ = 63,0$  [290].  
Оценочные величины [214] приведены в табл. 73.

### Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования $\text{ZnCl}_2$

Теплота образования. В табл. 74 приведена теплота образования  $\text{ZnCl}_2$  по реакции:

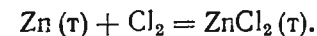


Таблица 74

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{ZnCl}_2$ 

$Q_p = \Delta H$	Метод	Автор	Год	Литературный источник
-99 600	Растворение	Томсен	1875	[196, стр. 410]
-99 800	Растворение в $\text{KBr} + \text{Br}_2$	Клемм, Брейтигам	1927	[306]
-105 400	Из э. д. с. $\text{Zn} + \text{Cl}_2 = \text{ZnCl}_2$	Фокстон, Шетт	1927	[307]
-99 280	Из э. д. с. $\text{Zn} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$	Ишикава, Кимура, Му-роока	1930	[294]
-99 280	Из э. д. с. $\text{Zn} + 2\text{AgCl}$	Бейтс	1939	[295]
-99 550	Калсриметрия	Биховский, Россини	—	[310]

Теплота растворения  $\text{ZnCl}_2$  в воде и ее зависимость от концентрации входит составной частью в расчет теплоты образования безводного  $\text{ZnCl}_2$ . Этим объясняется, что при новых данных о теплоте растворения впоследствии получались путем новых расчетов различные величины теплоты образования безводного  $\text{ZnCl}_2$ . По справочнику Бричке и др. [43, стр. 406] теплоты растворения безводного  $\text{ZnCl}_2$  в  $n$  молях воды:

$n$	4000	400	200	100	50	20	10	5
$Q_p$	-16600	-15720	-15330	-14500	-13000	-10820	-9510	-7650

Для теплот образования и растворения  $\text{ZnCl}_2$  см. также [308, 309, 311—314, 317].

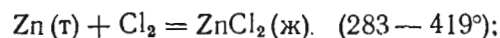
Рекомендованные величины:  $\Delta H_{298}$  в различных справочных изданиях (в кал/моль): Бричке [43]—99280, Россини [217]—99400, Бруер [214]—99600  $\pm$  500, Улих, Шварц и Крузе [315]—99000  $\pm$  1000, Фихте [42]—99550. Последней величиной авторы настоящего справочника рекомендуют пользоваться для металлургических расчетов.

Теплоты образования  $\text{ZnCl}_2$  (ж) при высоких температурах вычисляли из величин э. д. с. Чепинский [145, стр. 208], Зуки [316], Вахтер и Гильдебранд [292], Лоренц и Вельде [293]. Обработав

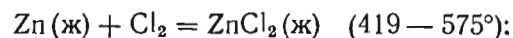
данные последних двух работ, Фихте [42] составил уравнения зависимости теплоты образования  $ZnCl_2$  от температуры:



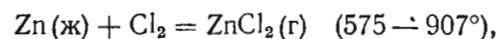
$$Q_P = -100470 + 2,37T + 2,37 \cdot 10^{-3} T^2;$$



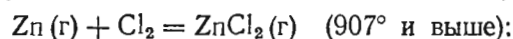
$$Q_P = -100540 + 10,47T - 1,63 \cdot 10^{-3} T^2;$$



$$Q_P = -101130 + 8,13T - 0,56 \cdot 10^{-3} T^2;$$



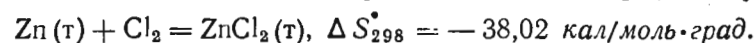
$$Q_P = -62370 - 1,87T - 0,56 \cdot 10^{-3} T^2,$$



$$Q_P = -93272 + 0,75T - 0,28 \cdot 10^{-3} T^2.$$

Марков [417] из э. д. с. элемента  $Zn_{ж} | ZnCl_2 | Cl_2$  вычислил  $\Delta H_{692} = -98600$  для  $Zn_{ж} + Cl_2 = ZnCl_{2ж}$ .

Энтродия образования  $ZnCl_2$ . Из данных для э. д. с. гальванических элементов, обработанных Фихте [42], следует:



Марков [417] из э. д. с. для жидких цинка и  $ZnCl_2$  нашел:



Для других температур величины  $\Delta S_T^\circ$  могут быть вычислены по формуле  $\Delta S_T^\circ = \frac{\Delta H_T^\circ - \Delta Z_T^\circ}{T}$  с использованием функций

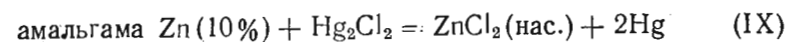
$$\Delta H_T^\circ = f(T) \text{ и } \Delta Z_T^\circ = f(T) \text{ (см. стр. 175 и 178).}$$

Изобарный потенциал образования  $ZnCl_2$ . Величины  $\Delta Z_T^\circ$  для реакции



не могут быть определены по третьему закону, так как отсутствуют величины теплоемкостей, необходимые для вычисления энтропии  $ZnCl_2$ . Результаты исследования равновесий  $ZnCl_2$  с газами (с водородом, сероводородом) недостаточно точны и надежны (см. обзор этих работ, на стр. 212). Основными и, по-видимому, достаточно надежными для расчета как величины  $\Delta Z_T^\circ$ , так и энтропии  $ZnCl_2$  являются результаты измерения электродвижущих сил в гальванических элементах с насыщенным раствором  $ZnCl_2$ , обработанные Фихте [42].

Ишикава, Кимура и Муроока [294] изучали реакцию в гальваническом элементе:

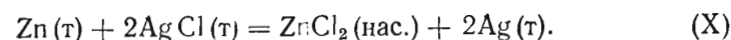


при 25—42°. При обработке этих данных Фихте [42] использовал результаты Клейтона и Восбурга [297] для изобарных потенциалов цинковых амальгам. Используя теплоемкости участников реакции, Фихте пришел к уравнению:

$$\begin{aligned} Zn(T) + Hg_2Cl_2(T) &= ZnCl_2(T) + 2Hg(ж), \\ \Delta Z_T^\circ &= -2E \cdot 23060 = -36830 - 4,08T \lg T + \\ &+ 1,05 \cdot 10^{-3} T^2 + IT. \end{aligned} \quad (14)$$

Подстановка тринадцати опытных величин  $E$  при различных температурах привела к значениям  $I$ , колеблющимся между 5,99 и 5,92; средняя величина  $I = 5,96$ .

Бейтс [295] изучал э. д. с. элемента, в котором протекает реакция:

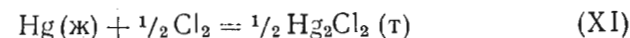


Обработка его данных, проведенная Фихте дала

$$\begin{aligned} \Delta Z_T^\circ &= -2E \cdot 23060 = -39290 - \\ &- 6,10T \lg T + 5,15 \cdot 10^{-3} T^2 + IT. \end{aligned} \quad (15)$$

Числа Бейтса для  $E$  при 25—40° приводят к величинам  $I$  в интервале 25,22—25,26; среднее  $I = 25,24$ .

Для реакции:

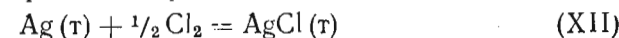


используются точные величины э. д. с., полученные Герке [298]. Составив уравнение для  $\Delta Z^\circ$  реакции (XI) и сопоставив  $\Delta Z^\circ$  реакции (IX), Фихте получил для реакции (VIII)

$$\begin{aligned} Zn(T) + Cl_2 &= ZnCl_2(T): \\ \Delta Z^\circ &= -100470 - 5,46T \lg T - 2,37 \cdot 10^{-3} T^2 + IT, \end{aligned} \quad (16)$$

где  $I = 55,18$ .

Аналогичным образом для реакции



были использованы величины Герке [298] (э. д. с.) и данные Ишикава и Ватанабе (константы равновесия реакции  $2AgCl(T) + H_2 = 2Ag(T) + 2HCl$  при высоких температурах).

При сопоставлении уравнений (XII) и (X) получено для ре-

акции (VIII)  $I = 55,32$ . Это число Фихте использует в уравнении (16), из которого следует:

$$\Delta Z_{298}^{\circ} = -99550 \text{ кал/моль}; \Delta H_{298}^{\circ} = -88220 \text{ кал/моль};$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} = -38,02 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Для реакции



можно использовать данные Вахтера и Гильдебранта [292] и Лоренца и Вельде [293], измеривших э. д. с. соответствующего элемента при 500—757° [292] и 420—700° [293].

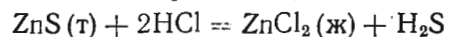
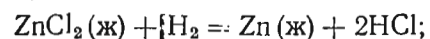
Марков [417] из собственных данных по э. д. с. для  $\text{Zn (ж)} + \text{Cl}_2 = \text{ZnCl}_2 (\text{ж})$  вычислил  $\Delta Z_{692}^{\circ} = -75930 \text{ кал/моль}$ .

Фихте составил уравнение для  $\Delta Z^{\circ}$  реакции (XIII):

$$\Delta Z_T^{\circ} = -101130 - 18,72T \lg T + 0,56 \cdot 10^{-3} T^2 + IT. \quad (17)$$

Используя данные Вахтера и Гильдебранта [292], Фихте получил  $I = 90,62 - 90,91$  (в среднем 90,77). При использовании данных Лоренца и Вельде [293] получено  $I = 90,85 - 91,58$  (в среднем 91,17). Выбрана величина  $I = 90,70$ , отвечающая более постоянным данным [292].

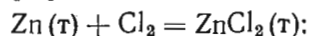
Попытка использовать константы равновесия и изобарные потенциалы реакций



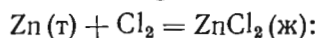
по исследованиям Багдасарьяна [291, стр. 449] и Бричке, Капустинского и Веселовского [299] привела Фихте к величинам  $I$  в уравнении (17), равным 96,75 и 100,57 соответственно. Эти величины значительно больше приведенных выше, что объясняется, по-видимому, меньшей достоверностью данных по равновесиям с газами.

Для перехода к газообразным цинку и хлористому цинку следует внести в расчет теплоты испарения в точках кипения и выражения для теплоемкостей  $\text{Zn (г)}$  и  $\text{ZnCl}_2 (\text{г})$  или прямо сочетать уравнение (17) с уравнениями изобарных потенциалов испарения  $\text{Zn}$  и  $\text{ZnCl}_2$  (см. стр. 149).

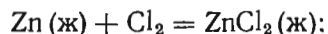
Приводим уравнения для реакций образования  $\text{ZnCl}_2$  из элементов по Фихте [42]:



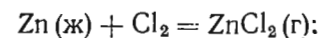
$$\Delta Z_T^{\circ} = -100470 - 5,46T \lg T - 2,37 \cdot 10^{-3} T^2 + 55,32T.$$



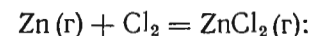
$$\Delta Z_T^{\circ} = -100540 - 24,11T \lg T + 1,63 \cdot 10^{-3} T^2 + 104,42T.$$



$$\Delta Z_T^{\circ} = -101130 - 18,72T \lg T + 0,56 \cdot 10^{-3} T^2 + 90,70T.$$



$$\Delta Z_T^{\circ} = -62370 + 4,28T \lg T + 0,56 \cdot 10^{-3} T^2 - 16,93T.$$



$$\Delta Z_T^{\circ} = -93272 - 1,75T \lg T + 0,28 \cdot 10^{-3} T^2 + 28,10T.$$

Марков [417] из собственных данных по э. д. с. для  $\text{Zn (ж)} + \text{Cl}_2 = \text{ZnCl}_2 (\text{ж})$  нашел  $\Delta Z_T^{\circ} = -73260 + 32,7 (T - 773)$ .

### § 32. ПОЛУХЛОРИСТЫЙ ЦИНК $\text{ZnCl}$

Существование  $\text{ZnCl}$  в газообразной фазе при высоких температурах показано спектроскопически. Его термодинамические свойства оценены приблизительно на основании спектральных данных.

Теплота образования из элементов при 25°

$$\Delta H^{\circ} \approx 1000 \text{ кал/моль}$$

Энергия диссоциации на атомы  $D = 58000$  [300].

Изобарный потенциал образования  $\Delta Z_{298}^{\circ} = -5000$  [217].

Энтропия  $S_{298}^{\circ} = 58,3$  [217, 265, 301].

Теплоемкость  $C_p (298^{\circ}) = 8,45$  [217].

### § 33. СЕРНОКИСЛЫЙ ЦИНК

**Кристаллическая структура, плотность, температура превращения, теплоемкость, энтальпия и энтропия  $\text{ZnSO}_4$**

Кристаллическая структура [302—304]. Группа симметрии  $D_{2h}^{16} - P_{nma}$  (орторомбическая).  $a_0 = 8,58 \pm 0,032 \text{ \AA}$ ;  $b_0 = 6,73 \pm 0,019 \text{ \AA}$ ;  $c_0 = 4,76 \pm 0,018 \text{ \AA}$ ; в элементарной ячейке 4 молекулы:  $d_p = 3,86 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$ .

Плотность. По данным Кларка [305], плотность  $\text{ZnSO}_4$  колеблется в пределах 3,40—3,68  $\text{г/см}^3$ . Плотность кристаллического  $\text{ZnSO}_4$  равна 3,74  $\text{г/см}^3$  при 15° [318].

Температура превращения. По Фридриху [319] температура превращения  $\text{ZnSO}_4$  равна 740° С. Разложение  $\text{ZnSO}_4$  начинается при 800° К [320].

Теплоемкость и энтальпия. Теплоемкость  $\text{ZnSO}_4$  определялась Авогадро [332], Крестовниковым и Фейгиной [334], Папе [333] и Воскресенской и Пацуковой [335] (табл. 75, 75 а и 75 б).



Таблица 75

ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $ZnSO_4$ 

Интервал температур °C	Средняя удельная теплоемкость	Температура °C	Истинная теплоемкость		Литературный источник
			удельная	молярная	
100—20	0,174	—	—	—	[333]
300—15	0,1562	300	0,1746	28,19	[334]
400—15	0,1691	400	0,1934	31,22	[334]
500—15	0,1715	500	0,2176	35,13	[334]
600—15	0,1832	600	0,2474	39,94	[334]
700—15	0,1945	700	0,2828	45,66	[334]

Таблица 75а

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ЭНТАЛЬПИЯ  $ZnSO_4$ 

Средняя удельная теплоемкость [375]		$H_T - H_{298}$		Средняя удельная теплоемкость [375]		$H_T - H_{298}$	
интервал температур, °C	$\bar{c}_p$	по [335]	по [332]	интервал температур, °C	$\bar{c}_p$	по [335]	по [332]
250—20	0,1669	38,38	38,38	429,4—20	0,1814	74,27	74,23
255,5—20	0,1664	39,19	39,41	445,7—20	0,1834	78,08	77,70
313,4—20	0,1754	41,99	50,55	468,1—20	0,1835	82,24	82,50
336,4—20	0,1803	57,06	55,14	481,2—20	0,1846	85,13	85,32
355,2—20	0,1818	60,94	60,93	513,0—20	0,1880	92,70	92,31
411,5—20	0,1813	70,98	70,47	533,0—20	0,1882	96,55	96,73

Таблица 75б

## ИСТИННАЯ МОЛЯРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ [335]

$t, ^\circ C$	$C_p$
200	29,032
300	31,433
400	33,506
500	35,410
600	37,218

Таблица 76

ЭНТАЛЬПИЯ И  $\Phi^*$   $ZnSO_4$ 

$t, ^\circ C$	$H_T^\circ - H_{298}^\circ$	$\Phi^*$
100	1 824	31,38
200	4 525	33,16
300	7 600	35,38
400	10 880	37,63
500	15 310	38,76

Келли [266] предложил для энтальпии и теплоемкости  $ZnSO_4$  уравнения:

$$H_T - H_{298,16} = -6014 + 17,07 T + 10,40 \cdot 10^{-3} T^2 \text{ кал/моль} \\ (\pm 5\%, 25-725^\circ);$$

$$C_p = 17,07 + 20,80 \cdot 10^{-3} T \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Келли ссылается на данные Крестовникова и Фейгиной [334], однако его уравнения плохо согласуются с данными этих авторов.

Воскресенская и Пацукова [335] составили уравнения:

$$H_T - H_{293,16} = -59,44 + 14,83 \cdot 10^{-2} T + 4,98 \cdot 10^{-5} T^2 + \\ + 3,46 \cdot 10^3 T^{-1} \text{ кал/г;} \quad (18)$$

$$H_T - H_{293,16} = -9596 + 23,93 T + 8,033 \cdot 10^{-3} T^2 + \\ + 5,58 \cdot 10^5 T^{-1} \text{ кал/моль;} \quad (19)$$

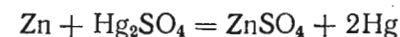
$$c_p = 0,1483 + 9,96 \cdot 10^{-5} T - 3,46 \cdot 10^3 T^{-2} \text{ кал/г} \cdot \text{град;} \quad (20)$$

$$C_p = 23,93 + 16,06 \cdot 10^{-3} T - 5,58 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град.} \quad (21)$$

Величины по уравнениям Воскресенской и Пацуковой растут с температурой медленнее, чем величины Крестовникова и Фейгиной; как более новые они заслуживают предпочтения.

Энтальпия  $ZnSO_4$  по уравнению (19) (с поправкой на интервал 293—298) приведена в табл. 76.

Энтропия  $ZnSO_4$ . Из величины  $\Delta S$  для реакции в гальваническом элементе:



$$(\Delta S_{298}^\circ = 9,68 \text{ кал/град}) \text{ вычислено [321]:}$$

$$ZnSO_4(т): S_{298}^\circ = 30,7 \pm 2,0.$$

Из давлений пара кристаллогидратов и других данных дана оценка энтропии  $ZnSO_4$  [322]:

$$S_{298}^\circ = 34.$$

В сводках рекомендуются величины:

$$S_{298}^\circ = 29,8 \text{ [217],}$$

$$S_{298}^\circ = 30,7 \text{ [43],}$$

$$S_{298}^\circ = 30,6 \text{ [40].}$$

На основании данных по теплоемкостям Воскресенская и Пацукова [335] дают уравнение:

$$S_T^\circ - S_{293}^\circ = -143,91 + 55,11 \lg T + 16,07 \cdot 10^{-3} T + 2,80 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

По этому уравнению:

$$S_{298}^\circ - S_{293}^\circ = 0,37.$$

Принимая  $S_{298}^\circ = 30,7 \pm 2,0$ , получаем по приведенному выше уравнению:

$T, ^\circ\text{K}$	400	500	600	700	800
$S_T^\circ, \text{кал/моль} \cdot \text{град.}$	38,0	44,3	49,9	55,0	59,6

Величины функции  $\Phi''$  для  $\text{ZnSO}_4$  при 100—500° см. в табл. 76; функция  $\Phi'$  не может быть вычислена из-за отсутствия данных для  $H_{298} - H_0$ .

#### Теплота, энтропия и изобарный потенциал образования $\text{ZnSO}_4$

Теплота образования  $\text{ZnSO}_4$ . Данные различных авторов приведены в табл. 77. Более старые данные см. [336, 405, 406].

Таблица 77

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{ZnSO}_4$ 

$\Delta H = Q_p$	Метод	Автор	Литературный источник
-229 600	$\text{ZnSO}_4 + 2\text{NaOH}$	Бертло	[360]
-233 410	$\text{ZnSO}_4 \cdot 400 \text{ aq} + \text{BaCl}_2$	Томсен	[254]
-228 700	$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$	Форкран	[404]
-233 450	из э. д. с. $\text{Zn} + \text{Hg}_2\text{SO}_4$	Ишикава	[321]

Для вычисления теплоты образования безводного  $\text{ZnSO}_4$  необходимо учесть теплоту растворения  $\text{ZnSO}_4$  в воде. По данным [337—340] в  $n$  молях воды теплоты растворения  $\text{ZnSO}_4$ :

$n$	400	200	100	50	20
$Q$	-18 540	-18 530	-18 510	-18 460	-18 230

Сводки Келли и Брицке рекомендуют для теплоты образования  $\text{ZnSO}_4$ :

$$\Delta H_{298} = -233 450 \text{ кал/моль.}$$

По данным Россини и др. [217],  $\Delta H_{298} = -233 880 \text{ кал/моль}$

(пересчитано из данных Ишикава и Муроока в связи с новыми данными для  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ).

Келли [40] на основании оценочного уравнения для теплоемкости  $\text{ZnSO}_4$  (см. стр. 181) дает уравнение:

$$Q_p = \Delta H = -231540 - 3,47 T + 4,37 \cdot 10^{-3} T^2 - 3,754 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

$$\Delta H_{298} = -233 450 \text{ кал/моль.}$$

Принимая для теплоемкости  $\text{ZnSO}_4$  данные и уравнение Воскресенской и Пацуковой [335], а также  $\Delta H_{298} = -233 880 \text{ кал/моль}$ , получим

$$\Delta H = -234355 - 1,44 T + 3,30 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,82 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Для перехода к газообразным цинку и сере сочетаем это уравнение с:

$$\text{Zn}(т) = \text{Zn}(г); L_{\text{возг}} = 31500 - 0,28 T - 1,35 \cdot 10^{-3} T^2;$$

$$\text{S}(р) = 1/2 \text{S}_2; L_{\text{возг}} = 15680 + 0,295 T - 2,90 \cdot 10^{-3} T^2.$$

Для реакции  $\text{Zn}(г) + 1/2 \text{S}_2 + 2\text{O}_2 = \text{ZnSO}_4(т)$  алгебраическая сумма приведенных уравнений дает

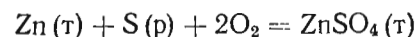
$$\Delta H^\circ = -281535 - 1,455 T + 7,55 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,82 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Энтропия образования  $\text{ZnSO}_4$ . По данным для э. д. с. гальванического элемента, в котором протекает реакция  $\text{Zn} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + 2\text{Hg}$ , вычислено [321]  $\Delta S_{298}^\circ = 9,66$ , а для  $\text{Zn}(т) + \text{S}(р) + 2\text{O}_2 = \text{ZnSO}_4(т)$   $\Delta S_{298}^\circ = -85,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$

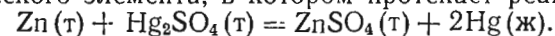
Эта величина является исходной для вычисления энтропии  $\text{ZnSO}_4$  (см. стр. 181).

Изобарный потенциал образования  $\text{ZnSO}_4$ .

Единственным источником данных для  $\Delta Z^\circ$  реакции образования  $\text{ZnSO}_4$



является исследование Ишикава и Муроока [321] для э. д. с. гальванического элемента, в котором протекает реакция



Они нашли  $\Delta Z_{298}^\circ = -59210$  и  $\Delta H_{298} = -56330$ ; отсюда Келли вычислил для реакции образования  $\text{ZnSO}_4$ :  $\Delta Z_{298}^\circ = -208 090$  и  $\Delta H_{298}^\circ = -233 450$ . Позднейшие данные для  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  привели к изменению этих величин [217]  $\Delta Z_{298}^\circ = -208 310$  и  $\Delta H_{298} = -233 880$ .

Результаты исследования равновесий  $\text{ZnSO}_4$  с газами (см.

следующую главу) недостаточно точны для надежного расчета изобарного потенциала образования  $\text{ZnSO}_4$ .

Келли [40] составил уравнение зависимости изобарного потенциала образования от температуры, основанное на оценочном уравнении для теплоемкости  $\text{ZnSO}_4$  и данных Ишикава и Мурока:

$$\Delta Z^\circ = -231540 + 7,99 T \lg T - 4,37 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,877 \cdot 10^5 T^{-1} + 62,31 T;$$

$$\Delta Z_{298}^\circ = -207090.$$

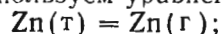
Используя для теплоемкости  $\text{ZnSO}_4$  уравнение Воскресенской и Пацуковой и полагая  $\Delta Z_{298}^\circ = -208310$ , получаем:

$$\text{Zn}(r) + \text{S}(p) + 2\text{O}_2 = \text{ZnSO}_4(r); \quad (\text{XIV})$$

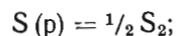
$$\Delta Z_{\text{XIV}}^\circ = -234355 + 3,316 T \lg T - 3,30 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,91 \cdot 10^5 T^{-1} + 79,11 T; \quad (22)$$

$$\Delta Z_{298}^\circ = -208309.$$

Чтобы составить уравнение для образования  $\text{ZnSO}_4$  из газообразных элементов, используем уравнения:

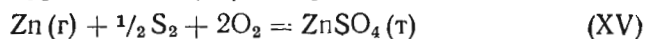


$$\Delta Z^\circ = 31500 + 0,65 T \lg T + 1,35 \cdot 10^{-3} T^2 - 31,38 T.$$



$$\Delta Z^\circ = 15680 - 0,68 T \lg T + 2,90 \cdot 10^{-3} T^2 - 19,31 T.$$

В сочетании с уравнением (22) для реакции

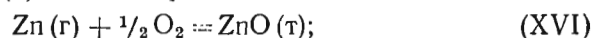


получаем

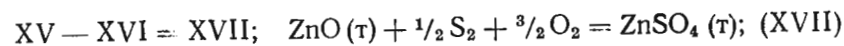
$$\Delta Z_{\text{XV}}^\circ = -281535 + 3,35 T \lg T - 7,55 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,91 \cdot 10^5 T^{-1} + 129,8 T. \quad (23)$$

#### Термическая диссоциация

Для выяснения состава газовой смеси, равновесной с  $\text{ZnSO}_4(r)$  при его диссоциации, сопоставим уравнение (23) с уравнениями изобарного потенциала реакций образования  $\text{ZnO}(r)$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3(r)$  из газообразных элементов:



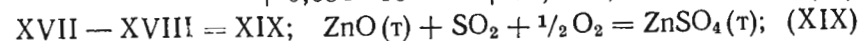
$$\Delta Z_{\text{XVI}}^\circ = -115640 - 5,28 T \lg T - 0,66 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,44 \cdot 10^5 T^{-1} + 68,85 T; \quad (24)$$



$$\Delta Z_{\text{XVII}}^\circ = -165895 + 8,63 T \lg T - 6,89 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,47 \cdot 10^5 T^{-1} + 60,95 T; \quad (25)$$

$$\frac{1}{2} \text{S}_2 + \text{O}_2 = \text{SO}_2; \quad (\text{XVIII})$$

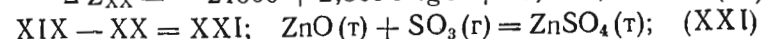
$$\Delta Z_{\text{XVIII}}^\circ = -86315 + 1,715 T \lg T - 0,356 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,084 \cdot 10^5 T^{-1} + 12,15 T; \quad (26)$$



$$\Delta Z_{\text{XIX}}^\circ = -79580 + 6,915 T \lg T - 6,53 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,39 \cdot 10^5 T^{-1} + 48,80 T; \quad (27)$$

$$\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{SO}_3(r); \quad (\text{XX})$$

$$\Delta Z_{\text{XX}}^\circ = -21600 + 2,205 T \lg T + 13,44 T; \quad (28)$$



$$\Delta Z_{\text{XXI}}^\circ = -57980 + 4,61 T \lg T - 6,53 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,39 \cdot 10^5 T^{-1} + 35,36 T. \quad (29)$$

Таблица 78

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ ДЛЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИИАЦИИ  $\text{ZnSO}_4$ .

Температура		$\Delta Z_{\text{XV}}^\circ$	$\Delta Z_{\text{XVI}}^\circ$	$\Delta Z_{\text{XVII}}^\circ$	$\Delta Z_{\text{XIX}}^\circ$	$\Delta Z_{\text{XXI}}^\circ$
°C	°K					
600	873	-165 290	-69 523	-95 697	-24 156	-20 196
700	973	-152 450	-64 570	-87 955	-18 127	-16 307
800	1073	-139 860	-59 659	-80 316	-12 215	-12 535
900	1173	-127 400	-54 761	-72 757	-6 394	-8 854
1000	1273	-115 160	-49 895	-65 321	-683	-5 293
1200	1473	-91 100	-40 272	-50 756	10 423	1 473
1400	1673	-67 340	-30 731	-36 690	24 446	7 770

Продолжение табл. 78

Температура		$-\lg K_{\text{XV}}$	$-\lg K_{\text{XVI}}$	$-\lg K_{\text{XVII}}$	$-\lg K_{\text{XIX}}$	$-\lg K_{\text{XXI}}$
°C	°K					
600	873	-41,38	-17,40	-23,95	-6,046	-5,055
700	973	-34,25	-14,51	-19,76	-4,070	-3,661
800	1073	-28,48	-12,15	-16,36	-2,498	-2,552
900	1173	-23,74	-10,21	-13,56	-1,191	-1,550
1000	1273	-19,77	-8,567	-11,22	-0,1171	-0,908
1200	1473	-13,52	-5,975	-7,53	+1,547	+0,219
1400	1673	-8,798	-4,015	-4,793	+2,757	+1,016

В табл. 78 сопоставлены значения  $\Delta Z^0$  для реакций (XV), (XVI), (XVII), (XIX) и XXI) и константы равновесия этих реакций (или, точнее, обратные им величины).

Диев и Окунев [419] для реакции (XXI) предложили уравнения

$$\Delta Z_T^0 = -50325 + 37,84 T; \lg p_{\text{SO}_2} = -\frac{11000}{T} + 8,27,$$

удовлетворительно согласующиеся с уравнением (29).

Состав газовой смеси, равновесной с твердыми  $\text{ZnO}$  и  $\text{ZnSO}_4$ , сложен; смесь состоит из  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{S}_2$ . Однако в присутствии  $\text{SO}_3$  и  $\text{O}_2$  количество цинка и серы в парах очень мало. Поэтому расчет состава газовой фазы над  $\text{ZnSO}_4 + \text{ZnO}$  можно провести, подсчитав для реакций (XXI) и (XIX) равновесные давления  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$ . Для последних с достаточной точностью имеем  $p_{\text{SO}_2} = 2p_{\text{O}_2}$ . Используя далее величины констант реакций XVII и XVI, нетрудно найти парциальные давления  $\text{Zn}$  и  $\text{S}_2$ . Результаты таких подсчетов даны в табл. 79.

Таблица 79

ПАРЦИАЛЬНЫЕ ДАВЛЕНИЯ РАВНОВЕСНОЙ С  $\text{ZnSO}_4 + \text{ZnO}$  ГАЗОВОЙ СМЕСИ, ат

Температура		$p_{\text{SO}_3}$	$p_{\text{O}_2}$	$p_{\text{SO}}$	$p_{\text{Zn}}$	$p_{\text{S}_2}$	$\Sigma p = P$
°C	°K						
600	873	$8,81 \cdot 10^{-6}$	$5,87 \cdot 10^{-5}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-16}$	$6,2 \cdot 10^{-36}$	$1,84 \cdot 10^{-4}$
700	973	$2,18 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$2,44 \cdot 10^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-14}$	$1,7 \cdot 10^{-31}$	$3,88 \cdot 10^{-3}$
800	1073	$2,80 \cdot 10^{-3}$	$1,36 \cdot 10^{-2}$	$2,72 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-12}$	$7,6 \cdot 10^{-28}$	$4,36 \cdot 10^{-2}$
900	1173	$2,82 \cdot 10^{-2}$	0,101	0,202	$1,95 \cdot 10^{-10}$	$7,4 \cdot 10^{-25}$	0,331

Начало термической диссоциации отмечено разными авторами [320, 341—344] при различных температурах между 700—830°.

Хегедюш и Фуккер [418] изучали начало диссоциации  $\text{ZnSO}_4$  в токе воздуха. Они отметили образование основной соли  $\text{ZnSO}_4 \cdot 0,5\text{ZnO}$  при 290—610° и разложение этой соли до  $\text{ZnO}$  выше 810°.

Скорость реакции изучали Диев и Окунев [345], Велер и Плюдемани [346] измеряли общее давление диссоциации, принимая его за давление пара  $\text{SO}_3$ . Трудно решить, достигалось ли при этом равновесие  $\text{SO}_3 = \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$  (табл. 80).

Сопоставление суммарных давлений  $P$  с величинами Велера и Плюдемани показывает приблизительное совпадение при тем-

Таблица 80  
ТЕРМИЧЕСКАЯ  
ДИССОЦИАЦИЯ  $\text{ZnSO}_4$  ПО  
ВЕЛЕРУ И ПЛЮДЕМАНИ

Температура		$p$ , ат	$p$ , ат
°C	°K		
675	948	5	$7 \cdot 10^{-3}$
690	963	6	$8 \cdot 10^{-3}$
720	993	24	$3,2 \cdot 10^{-2}$
750	1023	61	$8,0 \cdot 10^{-2}$
775	1048	112	0,15
800	1073	189	0,249

Таблица 81  
МОЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ  $\text{ZnCO}_3$  [327]

T, °K	$C_p$	T, °K	$C_p$	T, °K	$C_p$
58,7	3,611	107,8	8,974	229,3	16,60
61,4	3,957	122,9	10,37	241,0	17,16
64,1	4,271	132,2	11,12	264,4	18,05
77,1	5,725	135,0	11,49	276,9	18,45
80,2	6,045	141,8	11,85	277,2	18,46
85,0	6,622	158,4	12,95	288,7	18,82
88,2	6,994	182,0	14,29	294,7	18,96
91,2	7,305	200,1	15,28	—	—
93,0	7,489	218,5	16,20	298,8	19,16

пературах около 700°, а при более высоких температурах сильное расхождение не в том направлении, которое можно было ожидать.

### § 34. УГЛЕКИСЛЫЙ ЦИНК

Кристаллическая структура.  $\text{ZnCO}_3$  (смитсонит) имеет ромбоэдрическую структуру. Тип  $\text{DO}_1$ ; симметрия —  $D_{3d}^6$ ;  $a_0 = 5,67 \text{ Å}$ ;  $\beta = 48^\circ 24'$ . В элементарной ячейке 2 молекулы. У гексагональной псевдо ячейки  $a_0 = 4,651 \text{ Å}$ ;  $c_0 = 14,98 \text{ Å}$  [323, 324]. По другим данным [325, 326]:

$$a_0 = 5,91 \text{ Å}, \alpha = 103^\circ 20', d_p = 4,406.$$

Плотность  $\text{ZnCO}_3$  колеблется между 4,42—4,45; среднее значение плотности  $4,44 \text{ г/см}^3$  [305].

Теплоемкость. Имеются данные Линднера [247] при 100—300° и Андерсона [327] при низких температурах. По данным Линднера [247], средняя теплоемкость  $\text{ZnCO}_3$  в пределах 0—100° равна  $0,1507 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$  ( $18,89 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ ), а для температур в пределах 0—300° она равна  $0,1706 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$  ( $21,39 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ ); истинная теплоемкость при температурах 100—300°  $C = 17,64 + 0,0250 t$  или  $C_p = 10,19 + 0,0250 T$ .

Данным Андерсона (табл. 81) соответствует уравнение

$$C_v = D \left( \frac{243}{T} \right) + 2E \left( \frac{393}{T} \right) + 2E \left( \frac{1279}{T} \right).$$

Энтальпия. Рассчитывая по уравнению Андерсона энтальпию  $\text{ZnCO}_3$  с помощью таблиц функций Эйнштейна и Дебая и

вводя поправку на  $C_p - C_v = aT^{1/2}$  ( $C_p = 19,16$  при  $298^\circ\text{K}$ ), получаем

$$H_{298} - H_0 = 2270 + 10 = 2280 \text{ кал/моль.}$$

Используя уравнение Линднера, вычисляем энтальпию при более высоких температурах (табл. 82).

Таблица 82  
ЭНТАЛЬПИЯ  $\text{ZnCO}_3$

Температура		$H_T - H_{298}$	$H_T - H_{273}$	$H_T - H_0$
$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{K}$			
0	273	-450	0	1 830
25	298	0	450	2 280
100	373	1440	1890	4 170
200	473	3590	4030	6 310
300	573	5970	6420	8 700
400	673	8610	9060	11 340

Таблица 83  
ЭНТРОПИЯ  $\text{ZnCO}_3$

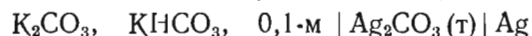
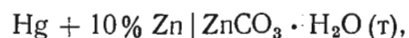
Температура		$S_T^\circ$
$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{K}$	
25	298	19,7
100	373	23,9
200	473	28,8
300	573	33,2
500	773	41,3

Энтропия. По данным Андерсона (см. теплоемкость  $\text{ZnCO}_3$ )

$$S_{298}^\circ = 19,7 \pm 0,3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Из этой величины  $1,45 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$  приходится на экстраполяцию ниже  $59^\circ\text{K}$ .

Измерения э. д. с. гальванического элемента при  $20-30^\circ$



использованы для расчета стандартной энтропии  $\text{ZnCO}_3$  [328]:

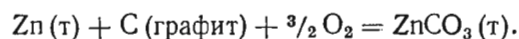
$$S_{298}^\circ = 22,10 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

В сводках рекомендуется величина  $S_{298}^\circ = 19,7 \pm 0,3 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$

Расчет энтропий с помощью уравнения Линднера для теплоемкости дает (табл. 83):

$$S_T^\circ = -45,8 + 23,47 \lg T + 0,0250 T.$$

Теплота образования  $\text{ZnCO}_3$ . В табл. 84 приведена теплота образования углекислого цинка — по реакции



Величина  $\Delta H_{298} = -194\,200$  рекомендована в справочниках [43] и [217].

Таблица 84

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ  $\text{ZnCO}_3$ 

$\Delta H$ кал/моль	Метод	Автор	Год	Литературный источник
-192 400	$\text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (осаждение)	Бертло	1875	[329]
-194 200	$\text{ZnSO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3$ (осаждение)	"	1875	[329]
-194 060	Непосредственное получение: $\text{ZnO} + \text{CO}_2 = \text{ZnCO}_3$	Рот, Челл	1928	[330]
-194 190	Вычислено из предыдущего	Келли, Андерсон	1935	[331]
-193 800	Из э. д. с.	Сагуза	1949	[347]

Зависимость теплоты образования  $\text{ZnCO}_3$  от температуры выражается следующим уравнением [331]:

$$\Delta H = -190780 - 11,03 T + 13,65 \cdot 10^{-3} T^2 - 3,98 \cdot 10^5 T^{-1};$$

$$\Delta H_{298} = -194190 \text{ кал/моль.}$$

Энтропия образования  $\text{ZnCO}_3$ . Из величин стандартных энтропий получаем  $\Delta S_{298}^\circ = -64,64$ . Комбинируя уравнения для  $\Delta H$  и  $\Delta Z^\circ$  образования  $\text{ZnCO}_3$  из элементов получаем

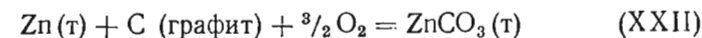
$$\Delta S^\circ = -8,16 - 25,4 \lg T + 27,30 \cdot 10^{-3} T - 1,99 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$\Delta S_{298}^\circ = -65,16 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Из опытных данных по э. д. с. гальванического элемента [343]

$$\Delta S_{298}^\circ = -62,7 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

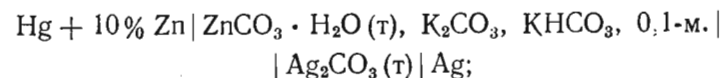
Изобарный потенциал образования  $\text{ZnCO}_3$ . Для реакции:



из теплоты образования и энтропий по третьему закону:

$$\Delta Z_{298}^\circ = -174900 \text{ кал/моль};$$

из данных по э. д. с. гальванического элемента (Сагуза [328])



$$\Delta Z_{298}^\circ = -175100 \text{ кал/моль.}$$

Рекомендуемая в справочниках величина [217]

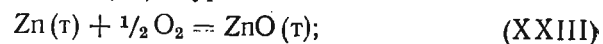
$$\Delta Z_{298}^{\circ} = -174800 \text{ кал/моль.}$$

Для зависимости  $\Delta Z^{\circ}$  от температуры Келли [331] дает уравнение:

$$\Delta Z_{\text{XXII}}^{\circ} = -190780 + 25,4 T \lg T - 13,65 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,99 \cdot 10^5 T^{-1} - 2,87 T; \quad (30)$$

$$\Delta Z_{298}^{\circ} = -174800 \text{ кал/моль.}$$

Комбинируя уравнение (30) с уравнениями:

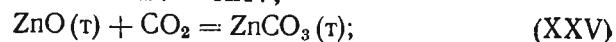


$$\Delta Z_{\text{XXIII}}^{\circ} = -84140 - 4,63 T \lg T + 0,69 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,44 \cdot 10^5 T^{-1} + 37,47 T, \quad (31)$$



$$\Delta Z_{\text{XXIV}}^{\circ} = -93590 + 1,40 T \lg T + 0,07 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,38 \cdot 10^5 T^{-1} - 5,20 T; \quad (32)$$

получаем XXII — XXIII — XXIV = XXV;



$$\Delta Z_{\text{XXV}}^{\circ} = -13050 + 28,63 T \lg T - 14,41 \cdot 10^{-3} T^2 - 2,05 \cdot 10^5 T^{-1} - 35,14 T. \quad (33)$$

$$\Delta Z_{\text{XXV}}^{\circ} = 4,575 T \lg p_{\text{CO}_2}. \quad (34)$$

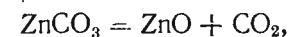
Вычисленные по уравнениям (33) и (34) величины приведены в табл. 85.

Таблица 85

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ  $\text{ZnCO}_3$

Температура		$\Delta Z_{\text{XXV}}^{\circ}$	$\lg p_{\text{CO}_2}$	$p_{\text{CO}_2}$
°C	°K			
25	298	—4 360	—3,917	0,5 мм
100	373	—1 235	—0,723	144 »
150	423	+835,6	0,4316	2,702 ат
200	473	+1 900	1,340	22 »
300	573	+6 990	2,665	462,4 »
400	673	+10 960	3,559	3622 »

Термическая диссоциация. Давление диссоциации  $\text{ZnCO}_3$  по уравнению



по-видимому, не изучалось. При нагревании  $\text{ZnCO}_3$  заметное выделение  $\text{CO}_2$  начинается при  $140^{\circ}$ , при  $300^{\circ}$  выделение газа заканчивается в течение часа [343]; перелом на кривой выделения  $\text{CO}_2$ , отмечающий полное выделение, наблюдается при  $440^{\circ}$  [349]. Природный минерал галмей диссоциирует при  $150$ — $175^{\circ}$  [350]. Кинетику разложения изучал Бруж [351]. Теплота диссоциации измерена термографически в работе Сабатье [348]:  $\Delta H = 114 \text{ кал/г} = 14300 \text{ кал/моль}$ .

Разноречивые качественные указания в общем согласуются с приведенными выше давлениями диссоциации. Последние, однако, нельзя считать полностью достоверными (они, по-видимому, завышены).

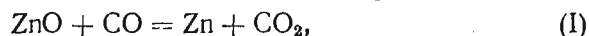
## Глава V

## ТЕРМОДИНАМИКА ЦИНКА. РЕАКЦИИ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ, ОКИСЛЕНИЯ И ХЛОРИРОВАНИЯ

## § 35. РЕАКЦИИ с ZnO

## Восстановление ZnO окисью углерода

Окись углерода, восстанавливающая ZnO по реакции



при высоких температурах распадается:



При повышении температуры равновесие смещается влево, и выше 900° CO распадается незначительно; при 600° и 1 ат распад CO достигает 70% (стр. 120). Однако, если реакция между C и CO<sub>2</sub> протекает легко при высоких температурах, то чистая CO распадается с трудом; в отсутствии металлических катализаторов реакция (II) при 600—800° вообще не идет. Поскольку цинк не является в данном случае катализатором, для интересующей нас реакции (I) можно получить вполне устойчивые равновесия, независимые от равновесия (II).

Многие авторы [361] отметили, что реакция ZnO + CO начинается при 375—425° и протекает практически до конца при 1100—1800°. Взаимодействие Zn + CO<sub>2</sub> + CO и пространственный перенос цинка рассмотрен теоретически Крупковским и Жиманом [361]. По-видимому, впервые равновесие изучено Фультоном [362], который окислял цинк угольным ангидридом и его смесями с окисью углерода и находил максимальное содержание CO в смеси, дававшей еще налет ZnO. Его результаты неточны и привели к неправильным выводам. О'Хара [363] тем же (но уточненным) методом получил результаты слишком высокие. Еллинек и Потехин [364] нашли, что при 565° в равновесии с ZnO находится 0,2% CO<sub>2</sub>. Более тщательные исследования равновесия ZnO + CO были проведены Майером и Рельстоном [365], Фалькенбергом [366] и Трусдейлом и Уейрингом [367]. Результаты Фалькенберга были обработаны и обсуждены Боденштейном [368]. Эти исследования, а также расчеты с помощью третьего закона привели к получению надежных термодинамических характеристик для ZnO.

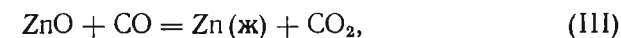
Майер и Рельстон пропускали смеси CO+CO<sub>2</sub> над ZnO несколько раз (от 3 до 11) до наступления равновесия. К ZnO был прибавлен металлический цинк, так, что газовая фаза была насыщена парами цинка. В целях закалки равновесной смеси (реакция протекает очень быстро благодаря большому давлению насыщенного пара цинка) они пропускали ее через свинец или олово при высокой температуре для поглощения паров цинка, и в закаленной смеси определяли содержание CO и CO<sub>2</sub>. Протекание в зоне охлаждения обратной реакции Zn + CO<sub>2</sub> является основной трудностью при изучении этого равновесия, которую различные исследователи преодолевали разными путями. Данные Майера и Рельстона приведены в табл. 86.

Таблица 86

РАВНОВЕСИЕ ZnO + CO

Число циклов	Время мин.	t, °C	% CO <sub>2</sub>	$\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \cdot 10^3$	$p_{\text{Zn}} \cdot 10^2$ ат	$K_p$ в	I
1	2	3	4	5	6	7	8
6	10,7	552,2	0,0532	0,547	0,58	$3,17 \cdot 10^{-6}$	(-50,65)
5	7,0	594,0	0,0759	0,781	1,34	$1,05 \cdot 10^{-5}$	(-50,39)
5	9,0	657,4	0,1165	1,198	4,12	$4,93 \cdot 10^{-5}$	-49,90
6	12,0	660,1	0,1140	1,173	4,30	$5,05 \cdot 10^{-5}$	-49,81
6	14,8	693,2	0,1483	1,526	7,14	$1,09 \cdot 10^{-4}$	-49,52
4	14,3	715,1	0,1707	1,758	10,0	$1,76 \cdot 10^{-4}$	-49,59
3	9,0	742,0	0,2354	2,425	14,7	$3,55 \cdot 10^{-4}$	-49,79
6	10,5	756,2	0,3085	3,180	17,7	$5,64 \cdot 10^{-4}$	-50,11
6	8,3	760,3	0,2618	2,698	18,5	$4,98 \cdot 10^{-4}$	-49,68
7	8,1	761,5	0,2438	2,511	18,8	$4,73 \cdot 10^{-4}$	-49,53
5	15,3	782,8	0,2532	2,609	19,1	$4,97 \cdot 10^{-4}$	-49,57
5	11,2	799,8	0,3610	3,725	30,5	$1,14 \cdot 10^{-3}$	-49,71
11	12,8	800,2	0,3560	3,675	30,8	$1,13 \cdot 10^{-3}$	-49,69
9	11,2	801,1	0,3542	3,655	31,1	$1,14 \cdot 10^{-3}$	-49,68
11	13,0	805,0	0,3765	3,780	32,7	$1,23 \cdot 10^{-3}$	-49,69
6	13,0	836,2	0,5515	5,702	46,8	$2,67 \cdot 10^{-3}$	-50,03
6	6,3	840,7	0,5308	5,488	49,2	$2,70 \cdot 10^{-3}$	-49,88
8	8,9	846,6	0,5392	5,575	51,6	$2,88 \cdot 10^{-3}$	-49,81
Среднее							-49,75

Для реакции, имеющей место в опытах Майера — Рельстона.





константа равновесия определяется так:

$$K_{p, III} = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$$

Для перехода к величинам, характеризующим равновесие как в присутствии, так и в отсутствии жидкого цинка, необходимо в выражении константы равновесия реакции учесть давление пара жидкого цинка, которое отражается уравнением Келли (см. стр. 134).

$$\begin{aligned} Zп(ж) &= Zп(г); \\ \lg p &= -\frac{6754,5}{T} - 1,318 \lg T - 6,01 \cdot 10^{-5} T + 9,843. \quad (IV) \end{aligned}$$

Значения  $p_{Zп}$  по этому уравнению даны в столбце 6 табл. 86.

Таким образом, для реакции



$$K_{p, V} = \frac{p_{Zп} \cdot p_{CO_2}}{p_{CO}} = p_{Zп, нас.} \cdot K_{p, III}.$$

Величины  $K_{p, V}$  приведены в столбце 7 табл. 86. В отсутствие жидкого цинка, поскольку  $p_{CO_2} < p_{Zп, нас.}$

$$p_{CO_2} = p_{Zп}$$

и

$$K_{p, V} = \frac{p_{CO_2}^2}{p_{CO}}$$

В § 29 (стр. 156) был изложен метод составления уравнения для  $\Delta Z^0 = f(T)$  реакции (V), с помощью которого Ланге [41] получил

$$\begin{aligned} -RT \ln K_{p, V} &= \Delta Z_V^0 = 47660 + 6,20 T \lg T - 0,05 \cdot 10^{-3} T^2 + \\ &+ 0,24 \cdot 10^5 T^{-1} - 49,75 T. \end{aligned}$$

Здесь—49,75—среднее значение константы интегрирования уравнения по данным Майера и Рельстона. Значения этой величины, вычисленные из результатов отдельных опытов Майера и Рельстона, даны в столбце 8 табл. 86, из которой видно, что константа  $I$  постоянна для всех опытов за исключением первых двух.

В работе Фалькенберга [366] газовая смесь  $CO + CO_2$  проходила над окисью цинка в печи и весь цинк, образовавшийся при реакции  $ZпO + CO$  конденсировался в зоне охлаждения в виде жидкого цинка или вступал в обратную реакцию  $Zп + CO_2$  и оседал в виде  $ZпO$ . Суммарное количество цинка в приемнике определялось аналитически, количество же вступившей в печь  $CO$  находилось путем окисления выходящих из печи газов и определения суммарного количества  $CO_2$ . Найденные таким образом числа мо-

лей в равновесной смеси ( $n_{Zп} = n_{CO_2}$  и  $n_{CO} = n_{CO_2}$ ) дают возможность вычислить константу равновесия при общем давлении  $P$ :

$$K_p = \frac{n_{Zп}^2 P}{(n_{CO} + n_{CO_2} + n_{Zп})(n_{CO_2} + n_{CO} - n_{Zп})}.$$

Средние из двух-трех определений этой величины дают:

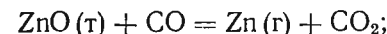
$T, ^\circ K$	844	888	944	995	1051	1104	1156	1208	1253	1326
$-\lg K_{p, V}$	5,572	4,953	4,324	3,755	3,255	2,826	2,395	1,985	1,736	1,332

Данные Фалькенберга обработаны и обсуждены в статье Боденштейна [368].

Трусдейл и Уейринг [367] изучали равновесие  $ZпO + CO$  в токе смеси  $CO + CO_2 (+N_2)$  постоянного состава с различными исходными содержаниями  $CO_2$ .

Прессованный образец  $ZпO$  был подвешен в вертикальной печи к коромыслу весов; убыль веса  $ZпO$  и скорость газового потока измеряли многократно в течение опыта. Эти величины позволяли рассчитать состав газа после контакта с  $ZпO$ . Авторы принимали этот состав за равновесный с  $ZпO$  (при больших заданных концентрациях  $CO_2$ ) и таким путем избегали необходимости анализа отходящих газов и трудностей, связанных с обратной реакцией  $Zп + CO_2$ . В табл. 87 приведены средние данные, полученные Трусдейлом и Уейрингом в многочисленных опытах (авторы считают величину при  $900^\circ$  ниже равновесной).

Объединяя данные трех исследований, Ланге [41] составил уравнение для  $\Delta Z^0$  реакции (V) (см. § 29, стр. 158), где константа  $I'$  имеет среднее значение — 49,60:



$$\begin{aligned} \Delta Z_V^0 &= 47660 + 6,20 T \lg T - 0,05 \cdot 10^{-3} T^2 + \\ &+ 0,24 \cdot 10^5 T^{-1} - 49,60 T. \end{aligned}$$

Вычисленные по этому уравнению величины приведены в табл. 88.

Герлах и Кнаке [407] на основе имеющихся термодинамических данных предложили следующие упрощенные уравнения для констант равновесия реакций:

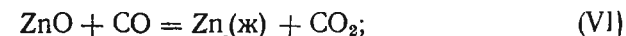


Таблица 88

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И  
КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ  
ZnO + CO

Температура		$\Delta Z_V^\circ$	$\lg K_{p,V}$
°C	°K		
600	873	20 679	-5,177
650	923	19 264	-4,554
700	973	17 865	-4,013
750	1023	16 463	-3,518
800	1073	15 060	-3,067
850	1123	13 686	-2,665
900	1173	12 314	-2,291
950	1223	10 943	-1,955
1000	1273	9 578	-1,644

Таблица 89

ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И  
КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ  
ZnO + C

$t, ^\circ\text{C}$	$T, ^\circ\text{K}$	$\Delta Z_{\text{VIII}}^\circ$	$\lg K_{p,\text{VIII}}$
600	873	24 280	-6,075
650	923	20 722	-4,905
700	973	17 182	-3,858
750	1023	13 671	-2,920
800	1073	10 156	-2,067
850	1123	6 656	-1,295
900	1173	3 167	-0,589
950	1223	-298	-0,0532
1000	1273	-3806	+0,6535

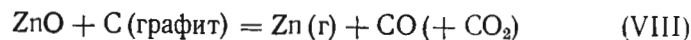


$$\lg K_{\text{VI}} = -\frac{3650}{T} + 0,88; \quad \lg K_{\text{VII}} = -\frac{10000}{T} + 7,40.$$

Последнее дает значительные расхождения по сравнению с величинами, приведенными в табл. 88.

#### Восстановление ZnO углеродом

Реакция



может рассматриваться как совокупность реакций



Принимаем для реакции (IX) уравнение (4 б) (см. главу III, стр. 121). Тогда  $-4,575 \lg K_{p,\text{IX}} = -4,575 \lg \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = \Delta Z_{\text{IX}}^\circ = 42370 - 0,44 \lg T + 1,49 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,74 \cdot 10^5 T^{-1} - 43,70 T$ .

Сопоставляя реакции IX + X = VIII, получаем (табл. 89)

$$\Delta Z_{\text{VIII}}^\circ = 90030 + 5,76 T \lg T + 1,44 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,50 \cdot 10^5 T^{-1} - 93,30 T;$$

$$\Delta Z_{\text{VIII}}^\circ = -4,575 T \lg K_{p,\text{VIII}} = -4,575 T \lg p_{\text{Zn}} p_{\text{CO}}.$$

В равновесной газовой фазе над смесью ZnO + C (графит) общее давление  $P$  и парциальные давления связаны соотношениями:

$$P = p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} + p_{\text{Zn}};$$

$$p_{\text{Zn}} \cdot p_{\text{CO}} = K_{p,\text{VIII}}; \quad \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = K_{p,\text{X}}.$$

Если в начале реакции окислы углерода отсутствовали, то из стехиометрических отношений следует:

$$p_{\text{Zn}} = p_{\text{CO}} + 2p_{\text{CO}_2},$$

так как весь кислород окислов углерода получен из ZnO. Вместе с предыдущими, это условие однозначно определяет общее и парциальные давления при заданной температуре или парциальные давления и температуру при заданном общем давлении. Ниже этой температуры реакция восстановления ZnO углем не идет, выше — идет до конца (до исчезновения ZnO или C) с образованием жидкого цинка.

Для вычисления теоретического равновесного давления и состава газовой фазы равновесия (VIII) целесообразно воспользоваться графическим методом пересечения изобар для реакций VIII и IX. Введем обозначения:

$$P = p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} + p_{\text{Zn}},$$

$$P' = p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}; \quad x = \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}} = \frac{p_{\text{CO}}}{P'}.$$

Учитывая приведенные выше соотношения между парциальными давлениями и выражениями для константы равновесия  $K_{\text{VIII}}$  и  $K_{\text{X}}$ , получаем:

$$p_{\text{Zn}} = P'(2 - x); \quad p_{\text{Zn}} + p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = P'(3 - x);$$

$$K_{p,\text{VIII}} = p_{\text{Zn}} p_{\text{CO}} = (P')^2 (2 - x) x;$$

$$K_{p,\text{IX}} = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{P' x^2}{1 - x}.$$

Значения  $x$  (мольная доля CO в смеси CO + CO<sub>2</sub>), отвечающие равновесию  $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$  при различных величинах  $P' = p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2}$  и  $T$  даны в главе III (табл. 34). Вычисляем из этих значений  $x$  величины  $\lg x(2 - x)$ , которые должны совпадать с величинами  $\lg \frac{K_{p,\text{VIII}}}{(P')^2}$  только при определенных для каждой температуры давлениях, т. е. при данных температуре и давлении удовлетворять равновесию  $\text{ZnO} + \text{C} = \text{Zn}(\text{г}) + \text{CO}_2$  (VIII) одновременно с

равновесием (X). Эти равновесные для системы  $\text{ZnO} - \text{C} - \text{Zn}(\text{г}) - \text{CO} - \text{CO}_2$  давления находятся для каждой температуры из пересечения двух изотерм:

$\lg x(2-x)$  (где  $x$  вычислено для равновесия X) и  $\lg \frac{K_{\text{p.VIII}}}{P'^2}$  (вычислены по данным стр. 197 для различных задаваемых  $P'$ ).

Первые величины в интересующих нас интервалах давлений для каждой температуры оказываются очень близкими к нулю (вследствие того, что  $x \approx 1$  и  $2-x \approx 1$ ; обе величины отклоняются от единицы приблизительно одинаково и в разных направлениях). Заметные отклонения величин  $\lg x(2-x)$  от нуля наблюдаются для каждой температуры лишь при столь больших давлениях, что равновесие (VIII) уже неосуществимо. Как уже указано, искомые равновесные давления находятся графически путем пересечения изотерм  $\lg \frac{K_{\text{p.VIII}}}{(P')^2}$  с горизонталью  $\lg x(2-x) = 0$ .

Полученные этим путем значения  $\lg P'$  помещены в табл. 90.

Т а б л и ц а 9

РАВНОВЕСИЕ  $\text{ZnO} + \text{C} = \text{Zn}(\text{г}) + \text{CO}$ 

$t$ °C	$\lg P'$ (атм)	$x$	$1-x$	$P_{\text{Zn}}$ атм	$P_{\text{CO}_2}$ атм	$P_{\text{CO}}$ атм	$P$ атм	$P$ мм	$\lg P$ (атм)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
600	-3,034	0,9928	0,00721	0,0,931	0,0,67	0,0,917	0,0,185	1,41	-2,7328
650	-2,454	0,9923	0,10773	0,0,354	0,0,427	0,0,348	0,0,705	5,36	-2,1518
700	-1,932	0,9919	0,00805	0,01179	0,0,96	0,01160	0,0234	17,8	-1,6312
750	-1,461	0,9918	0,00820	0,03488	0,0,30	0,03428	0,0695	52,8	-1,1580
800	-1,034	0,9909	0,00906	0,0933	0,0,84	0,09162	0,1858	141,2	-0,7310
850	-0,644	0,9905	0,00949	0,2292	0,0,215	0,2249	0,456	346,7	-0,3408
900	-0,295	0,9901	0,00987	0,5122	0,0,50	0,5022	1,019	775	+0,0083
950	+0,023	0,9898	0,01018	1,099	0,0106	1,044	2,154	1637	+0,3332
1000	+0,326	0,9895	0,01047	2,139	0,0222	2,095	4,256	3234	+0,6290

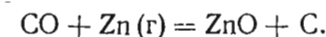
Для вычисления состава равновесных с  $\text{ZnO} + \text{C}$  газовых смесей  $\text{Zn} + \text{CO} + \text{CO}_2$  необходимо решить точно уравнения  $K_{\text{p.IX}} = \frac{x^2 P'}{1-x}$  относительно  $x$  для найденных  $P'$ . Для значений  $x$ , близких к единице, и малых величин  $1-x$  это удобно сделать путем построения графика  $\lg \frac{x^2}{1-x}$  в зависимости от  $x$  в интервале  $0,989 < x < 0,993$  и отсчета значений  $x$  для известных величин  $\lg \frac{K_{\text{p.IX}}}{P'}$  (для каждой температуры и соответствующего равно-

весного  $P'$ ). Полученные величины  $x$  и  $1-x$  помещены в графах 3 и 4 табл. 90. Там же даны парциальные давления  $p_{\text{CO}} = P'x$ ,  $p_{\text{CO}_2} = P'(1-x)$  и  $p_{\text{Zn}} = P'(2-x)$ , а также полное давление  $P = P' + p_{\text{Zn}}$ .

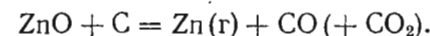
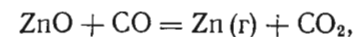
Многочисленные исследования [369] показали, что  $\text{ZnO}$  восстанавливается углем начиная с  $920^\circ$  (у других с  $1125-1150^\circ$ ). Лемаршан [370] с помощью приближенной формулы Нернста нашел, что «упругость диссоциации»  $p_{\text{Zn}} + p_{\text{CO}} = P = 1$  ат при температуре  $652^\circ$ . Резкое расхождение с более точной величиной ( $899^\circ$ ) является результатом использования формулы Нернста (особенно для  $\Delta n > 1$ ).

Начало исследования равновесия положено Будуаром [371], нашедшим, что при  $1125^\circ$  газ содержит 99%  $\text{CO}$  и 1%  $\text{CO}_2$ . Боденштейн [372] показал, что в том случае, если  $\text{ZnO}$  и  $\text{C}$  отделены друг от друга, реакция восстановления углем идет лишь немногим медленнее, чем при тщательном смешении. Из этих опытов следует, что не углерод восстанавливает  $\text{ZnO}$ , а окись углерода, получающаяся при взаимодействии углерода с двуокисью углерода (всегда присутствующей хотя бы в небольших количествах) <sup>1</sup>.

Миллар [374] нашел, что ниже  $800^\circ$  термодинамически возможна реакция:



Исследуя эту реакцию при  $700^\circ$ , он нашел, что она совершенно не идет даже в присутствии катализаторов и в течение многих часов. Отсюда можно сделать вывод, что возможным механизмом этой реакции является лишь предварительный распад  $\text{CO}$  на  $\text{CO}_2$  и  $\text{C}$ , затем уже происходит окисление цинка двуокисью углерода, т. е. тот же механизм, который Боденштейн предлагает для обратной реакции восстановления окиси цинка углеродом выше  $800^\circ$ :



Скорость реакции (X) очень велика (по опытам Майера и Рельстона), и скорость суммарной реакции определяется скоростью реакции (IX), очень малой при температурах ниже  $600-700^\circ$ .

Экспериментальным изучением равновесия  $\text{ZnO}$  с углем занимались Боденштейн и Шубарт [375, 376] и Тейс [377]. Шубарт

<sup>1</sup> На это указывали также Лемаршан [370] и Виндельбанд [373]. Первый считал, однако, что происходит и непосредственное взаимодействие угля и окиси цинка.

с помощью термического анализа нашел при атмосферном давлении температуру реакции (моновариантное равновесие), равную 1028°. Непосредственное взвешивание тигля дало 1000—1016°.

Эти данные приводят к тепловому эффекту реакции, несовместимому с известными данными. Были произведены также непосредственные измерения давления пара системы в вакууме

Таблица 91  
РАВНОВЕСИЕ  $ZnO + C$

Температура, °C	Давление	
	мм рт. ст.	атм
596	4,6	0,006
627	10,3	0,0135
665	24,9	0,0303
695	55,4	0,073
729	160	0,201
756	387	0,501
796	1253	1,65

через свинцовый затвор, приведшие к совершенно иным результатам (табл. 91).

При 712° наблюдается перелом кривой, соответствующий (по Боденштейну) появлению жидкого цинка. В тензиометре устанавливается (как показал анализ газов) равновесие  $2CO = C + CO_2$ .

Вычисленные Боденштейном константы равновесия  $ZnO + C = Zn + CO$  приводят к сильно колеблющимся тепловым эффектам, очевидно, вследствие того, что парциальные давления  $Zn$  и  $CO$  приняты равными половине общего давления при низких

температурах (не принято во внимание  $CO_2$ ). Тейс [377] указывает также на то, что свинец в затворе должен был растворять пары цинка и понижать его парциальное давление, вероятно вследствие этого и равновесие наступало (?) лишь через несколько суток.

В опытах Тейс [377] равновесие достигалось в запаянных кварцевых колбачках, в которых нагревались при 690—772° и закаливались смеси:  $Zn + CO_2 + C$  (смесь А) и  $ZnO + C + Zn$  (смесь Б). Лучшие результаты дает смесь А, для которой получаются константы, удовлетворительно совпадающие с вычисленными из данных Майера и Рельстона. Цинк имелся всегда в избытке. Давление 1 ат достигается при 880—870°. Недостатком является присутствие в сосудах водорода из пламени (попадающего в сосуд при запаивании). Тейс предложила следующее уравнение:

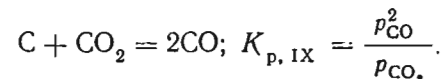
$$\lg K_{p,I} = -\frac{10100}{T} + 9,62 = \lg \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}.$$

Константа  $K_{p,I} = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$  относится к реакции (I) между  $ZnO$  и  $CO$

с образованием жидкого  $Zn$  в присутствии  $C$ . Умножая  $K_p$  на давление пара жидкого  $Zn$  при той же температуре, получим

константу  $K_{p,V}$  восстановления  $ZnO$  с получением газообразного цинка.

Одновременно должно быть выполнено условие равновесия для реакции



Зная  $K_{p,I}$  и  $K_{p,IX}$ , можно вычислить  $p_{CO_2}$  и  $p_{CO}$ ; зная давление насыщенного пара  $Zn$ , можно найти и общее давление (табл. 92).

Таблица 92  
РАВНОВЕСИЕ  $ZnO + C$

Температура		$\lg K_{p,I}$	$\lg K_{p,V}$	$p_{Zn}$ атм	$p_{CO}$ атм	$p_{CO_2}$ атм	$p^*$ атм	$\lg P$
°C	°K							
500	773	-3,41	-6,184	0,00172	—	—	0,00172	-2,7645
600	873	-1,95	-3,73	0,01660	0,098	0,0411	0,115	-0,939
700	973	-0,76	-1,941	0,066	0,207	0,099	0,372	-0,455
800	1073	+0,21	-0,37	0,263	14,5	23,5	38,26	1,583
900	1173	+0,81	+0,728	0,829	305	1970	2276	3,357
1000	1273	+1,69	+2,11	2,6	—	—	—	—

\* Для исходной смеси  $ZnO + C$ .

Полученные Тейс в условиях избытка цинка результаты нельзя непосредственно сравнивать с данными Шубарта, где цинк был только в парообразном состоянии и где поэтому имеет место равенство:

$$p_{Zn} = p_{CO} + 2p_{CO_2}.$$

Данные Майера и Рельстона и других авторов для равновесия  $ZnO + CO$  (в присутствии жидкого цинка или в отсутствии его) в сочетании с данными по равновесию  $C + CO_2$  могут быть использованы для расчета равновесия  $ZnO + C$ , что и было сделано выше. Аналогичные расчеты были проведены Грейлихом [378], однако они неточны, так как основаны на устаревших данных Будуара для равновесия  $C + CO_2$ . Используемые в настоящем справочнике величины  $\Delta Z^\circ$  и  $K_{p,IX}$  для последнего равновесия основаны главным образом на данных, вычисленных статистическим методом, и вполне надежны (см. главу III).

Гоффманн [380] дал обзор имеющихся термодинамических данных для реакции  $ZnO + C$  и обсудил выводы, вытекающие из этих данных. Он предлагает упрощенное уравнение для равновесия реакции  $ZnO + C = Zn(g) + CO$ :

$$\Delta Z^\circ = 84060 - 74,06 T.$$

## Другие реакции с ZnO

Восстановление ZnO водородом. Имеются многочисленные данные о температуре начала реакции  $\text{ZnO} + \text{H}_2$ , которые, естественно, сильно зависят от метода исследования. Приведем некоторые из них: Фирке [380] — 450°, Глазер [381] — 454°, Кумпманн [382] — 465°, Сент-Джон [383] — 310°, Галло и Дель-Герра [384] — 340°, Комаров и др. [392] — 302–310°. Тайлор и Старкуэзер [385] нашли, что очень чистая ZnO не восста-

Таблица 92а  
КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ  $\text{ZnO} + \text{H}_2$   
(Китченер и Игнатович)

t, °C	$K_p, \text{XI}$	t, °C	$K_p, \text{XI}$
752	$2,99 \cdot 10^{-4}$	906	$1,11 \cdot 10^{-2}$
754,2	$3,41 \cdot 10^{-4}$	913	$1,31 \cdot 10^{-2}$
807	$1,33 \cdot 10^{-3}$	915	$1,34 \cdot 10^{-2}$
813	$1,49 \cdot 10^{-3}$	954	$2,81 \cdot 10^{-2}$
849	$3,48 \cdot 10^{-3}$	1001	$6,70 \cdot 10^{-2}$
851	$3,66 \cdot 10^{-3}$		

навливается и при 516°, смесь же  $\text{Cu} + \text{ZnO}$  (непрокаленная и прокаленная) восстанавливается уже при 350°, очевидно, вследствие смещения равновесия при восстановлении в связи с образованием  $\text{CuZn}$ . Роджерс [386] нашел, что сплав  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{ZnO}$  восстанавливается при 310°; этот же сплав по данным Фролиха, Давидсона и Фенске [387] восстанавливается при 220°.

Китченер и Игнатович [388] измерили константу равновесия реакции:



при 750–1000°, совместив методики, примененные Боденштейном и Фалькенбергом и Трусдейлем и Уэйрингом (см. стр. 195) для изучения равновесия  $\text{ZnO} + \text{CO}$ . Китченер и Игнатович тщательно учитывали объем, давление и состав входящей смеси  $\text{H}_2 + \text{N}_2$ , а также собирали и количественно определяли в охлаждаемом приемнике возгон  $\text{Zn} + \text{ZnO}$ .

Данные табл. 92а удовлетворяют уравнениям:

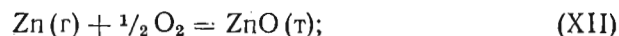
$$\lg K_{p, \text{XI}} = 8,363 - \frac{12158}{T},$$

$$\Delta Z_{\text{XI}} = -4,575 T \lg K_{p, \text{XI}} = 55636 - 38,27 T \quad (\pm 40 \text{ кал}).$$

При температуре 800 и 1000°С  $\Delta Z_{\text{XI}}^{\circ}$  соответственно равно 14 556 и 6906.

Результаты Китченера и Игнатовича удовлетворительно согласуются с расчетными величинами, основанными на данных для равновесия  $\text{ZnO} + \text{CO}$  или на величинах  $\Delta Z^{\circ}$  для реакции образования ZnO, вычисленных по третьему закону.

Комбинируя уравнения



$$\begin{aligned} \Delta Z_{\text{XII}}^{\circ} = & -115640 - 5,28 T \lg T - 0,66 \cdot 10^{-3} T^2 + \\ & + 0,44 \cdot 10^5 T^{-1} + 68,85 T; \\ & \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}(\text{г}); \end{aligned} \quad (\text{XIII})$$

$$\begin{aligned} \Delta Z_{\text{XIII}}^{\circ} = & -56 460 + 8,66 T \lg T - 0,92 \cdot 10^{-3} T^2 - \\ & - 0,47 \cdot 10^5 T^{-1} - 14,62 T, \end{aligned}$$

получаем уравнение для реакции XI:

$$\text{ZnO}(\text{т}) + \text{H}_2 = \text{Zn}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}); \quad (\text{XI})$$

$$\begin{aligned} \Delta Z_{\text{XI}}^{\circ} = & 59 180 + 13,94 T \lg T - 0,26 \cdot 10^{-3} T^2 - \\ & - 0,91 \cdot 10^5 T^{-1} - 83,47 T. \end{aligned}$$

Подсчет по этому уравнению дает результаты, приведенные в табл. 93.

Герлах и Кнаке [407] предлагают для реакции (XI) упрощенные уравнения: для жидкого цинка

Таблица 93  
ИЗОБАРНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ  
ДЛЯ РЕАКЦИИ (XI)

$$\lg K'_{p, \text{XI}} = -\frac{15600}{T} + 7,8,$$

$$\Delta Z_{\text{XI}}^{\circ'} = 71370 - 35,68 T,$$

$$\Delta Z_{1073}^{\circ'} = 33085;$$

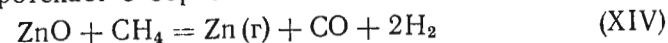
для газообразного цинка:

$$\lg K''_{p, \text{XI}} = -\frac{9600}{T} + 2,700,$$

$$\Delta Z_{\text{XI}}^{\circ''} = 43 920 - 12,35 T,$$

$$\Delta Z_{1073}^{\circ''} = 30670.$$

Равновесие ZnO с метаном. Эта реакция экспериментально не изучалась. Майер и Рельстон [389] предположили, что реакция протекает с образованием CO и  $\text{H}_2$ :



и, сочетая уравнения для других изученных реакций, составили для реакции (XIV) уравнение:

$$\begin{aligned} \Delta Z_{\text{XIV}}^{\circ} = & 104 600 - 7,04 T \ln T + 2,59 \cdot 10^{-3} T^2 - \\ & - 0,645 \cdot 10^{-7} T^3 - 46,96 T, \end{aligned}$$

$$K_{p, \text{XIV}} = \frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{CO}} p_{\text{Zn}}}{p_{\text{CH}_4}} = \frac{4p_{\text{Zn}}^4}{p_{\text{CH}_4}},$$

так как по реакции (XIV):

$$p_{\text{Zn}} = p_{\text{CO}} = \frac{p_{\text{H}_2}}{2},$$

В табл. 94 даны рассчитанные Майером и Рельстоном по этим формулам величины  $K_{p, \text{XIV}}$  и состав равновесного газа.

Таблица 94

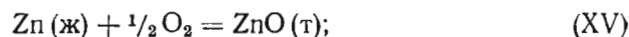
РАВНОВЕСИЕ  $\text{ZnO} + \text{CH}_4$ 

Температура		Состав, % (объемн.)					
°C	°K	$K_{p, \text{XIV}}$	CO	$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_2$
527	800	$3,40 \cdot 10^{-9}$	0,54	1,08	97,85	$4 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
727	1000	$3,03 \cdot 10^{-3}$	13,63	27,26	45,48	0,081	0,024
827	1100	$4,47 \cdot 10^{-1}$	24,22	48,44	3,12	(0,4)	(0,18)
927	1200	29,0	25,00	50,00	Ничтожное содержание		

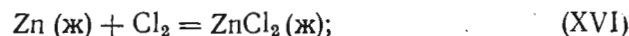
Несмотря на то, что  $\Delta Z_{\text{XIV}}^\circ$  для реакции  $\text{ZnO} + \text{CH}_4$  больше, чем для аналогичных реакций с CO или  $\text{H}_2$ , процент использования  $\text{CH}_4$  выше, чем CO или  $\text{H}_2$  вследствие большого числа получающихся молекул газов. При  $900^\circ$  метан используется практически полностью, а CO или  $\text{H}_2$  — лишь на 10%.

Хлорирование  $\text{ZnO}$ . Равновесие реакции  $\text{ZnO} + \text{Cl}_2 = \text{ZnCl}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$  экспериментально не изучалось. О хлорировании окисленных цинковых руд см. [390]. О хлорировании  $\text{ZnO}$  с помощью фосгена см. [391].

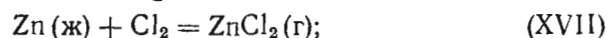
Равновесие реакции хлорирования окиси цинка легко рассчитывается путем сопоставления данных для реакций (табл. 95):



$$\Delta Z^\circ = -84\,740 + 0,75 T \lg T - 0,39 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,44 \cdot 10^5 T^{-1} + 23,77 T.$$

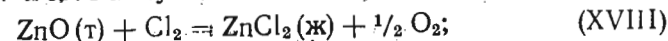


$$\Delta Z^\circ = -101\,130 - 18,72 T \lg T + 0,56 \cdot 10^{-3} T^2 + 90,70 T.$$



$$\Delta Z^\circ = -62\,370 + 4,28 T \lg T + 0,56 \cdot 10^{-3} T^2 - 16,93 T.$$

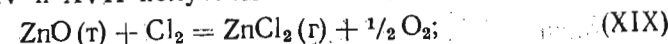
Из реакций XV и XVI получаем



$$\Delta Z_{\text{XVIII}}^\circ = -16\,390 - 19,47 T \lg T + 0,95 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,44 \cdot 10^5 T^{-1} + 66,93 T;$$

$$K_{p, \text{XVIII}} = \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{Cl}_2}}.$$

Из реакций XV и XVII получаем



$$K_{p, \text{XIX}} = \frac{p_{\text{O}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{ZnCl}_2}}{p_{\text{Cl}_2}};$$

$$\Delta Z_{\text{XIX}}^\circ = 22\,370 + 3,53 T \lg T + 0,95 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,44 \cdot 10^5 T^{-1} - 40,70 T.$$

Таблица 95

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИИ  $\text{ZnO} + \text{Cl}_2$ 

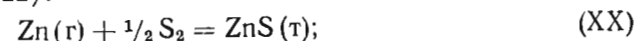
Температура		$\Delta Z_{\text{XVIII}}^\circ$	$\Delta Z_{\text{XIX}}^\circ$	$\lg K_{p, \text{XVIII}}$	$\lg K_{p, \text{XIX}}$
°C	°K				
600	873	-7286	-3434	1,824	0,8596
700	973	-7051	-6116	1,584	1,374
800	1073	-6834	-8768	1,392	1,786
900	1173	-6702	-11393	1,248	2,122

### § 36. РЕАКЦИИ с $\text{ZnS}$ , $\text{ZnCl}_2$ и $\text{ZnSO}_4$

#### Реакции с $\text{ZnS}$

Восстановление  $\text{ZnS}$  водородом. Равновесие  $\text{ZnS}$  с водородом изучали Еллинек и Заковский [258], Герасимов и Соколов [393] динамическим методом с анализом отходящих газов. Вследствие того, что в зоне охлаждения выходящих газов протекает обратная реакция, полученные этими авторами величины констант равновесия сильно занижены.

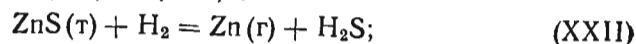
Следует считать более надежными расчеты реакции  $\text{ZnS} + \text{H}_2$  на основании изобарных потенциалов образования  $\text{ZnS}$  и  $\text{H}_2\text{S}$  (см. стр. 168 и 122):



$$\Delta Z_{xx}^{\circ} = -97160 - 9,14 T \lg T - 0,25 \cdot 10^{-3} T^2 + \\ + 0,973 \cdot 10^5 T^{-1} + 79,87 T. \\ H_2 + 1/2 S_2 = H_2S; \quad (XXI)$$

$$\Delta Z_{xxI}^{\circ} = -19405 + 7,705 T \lg T - 1,0325 \cdot 10^{-3} T^2 - \\ - 12,51 T.$$

Сочетание реакций (XX) и (XXI) дает:



$$\Delta Z_{xxII}^{\circ} = \Delta Z_{xxI}^{\circ} - \Delta Z_{xx}^{\circ} = 77755 + 16,84 T \lg T - 0,7825 \times \\ \times 10^{-3} T^2 - 0,973 \cdot 10^5 T^{-1} - 92,38 T.$$

Реакции (XXII) соответствуют следующие данные (табл. 96):

Таблица 96

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ  
РЕАКЦИИ (XXII)

Температура		$\Delta Z_{xxII}^{\circ}$	$\lg K_p, xxII$
°C	°K		
600	873	39 607	-9,915
700	973	35 974	-8,079
800	1073	32 393	-6,597
900	1173	28 856	-5,371
1000	1273	25 370	-4,356

Таблица 97

КОНСТАНТЫ  
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ZnS  
ВОДОРОДОМ

Темпе- ратура		$K_p, xxII$	$\lg K_p, xxII$
°C	°K		
800	1073	$2,1 \cdot 10^{-7}$	-6,68
900	1173	$2,8 \cdot 10^{-6}$	-5,55
1000	1273	$4,9 \cdot 10^{-5}$	-4,31
1100	1373	$2,1 \cdot 10^{-4}$	-3,62

Таблица 98

ИЗОБАРНЫЙ  
ПОТЕНЦИАЛ  
РЕАКЦИИ (XXIV)

Темпе- ратура		$\Delta Z_{xxIV}^{\circ}$
°C	°K	
700	973	43 094
900	1173	37 274
1100	1373	31 551

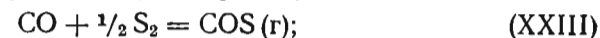
Погорелый [243] измерял давление диссоциации твердого ZnS в токе азота, водорода и смеси водорода с азотом. Прием, с помощью которого он вычислил константу диссоциации ZnS на газообразные цинк и серу, и результаты его расчета приведены в § 30. Проводя обратный расчет из его конечных данных с использованием константы диссоциации  $H_2S$  (стр. 122), мы получаем для реакции (XXII) (табл. 97):

$$K_p = \frac{p_{Zn} p_{H_2S}}{p_{H_2}}.$$

Практическое использование водорода как восстановителя ZnS всегда дает выход цинка значительно меньше теоретического вследствие обратной реакции  $Zn + H_2S$  в зоне охлаждения.

Восстановление ZnS окисью углерода. Реакция не изучена (см. [394]).

Используем обычным путем уравнения  $\Delta Z^{\circ}$  реакций образования ZnS (стр. 168) и COS (см. стр. 110):



$$\Delta Z_{xxIII}^{\circ} = -25020 - 5,56 T \lg T + 0,40 \cdot 10^{-3} T^2 + \\ + 1,806 \cdot 10^5 T^{-1} + 37,10 T.$$

Из этого уравнения вычитаем уравнение (13) на стр. 168 и получаем



$$\Delta Z_{xxIV}^{\circ} = 72140 + 3,58 T \lg T + 0,65 \cdot 10^{-3} T^2 + \\ + 0,833 \cdot 10^5 T^{-1} - 42,77 T.$$

Значения  $\Delta Z_{xxIV}^{\circ}$  при некоторых температурах см. в табл. 98.

Взаимодействие ZnS с различными газами. Ниже даны краткие указания на работы, в которых нет термодинамических данных, но содержатся качественные сведения о различных химических реакциях между ZnS и газами.

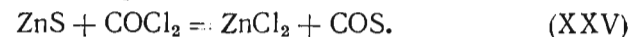
1. Восстановление ZnS углеродом. ZnS взаимодействует с углеродом при белом калении по уравнению:



По Френкелю [394] температура начала реакции  $1300^{\circ}$ ; по Просту [354] —  $1450^{\circ}$ ; по Джонсону [395] — начало при  $1200^{\circ}$  и заметная реакция при  $1300^{\circ}$ .

2. Действие водяного пара на ZnS. Водяной пар начинает заметно действовать на ZnS при  $650^{\circ}$ ; при этом образуется ZnO и, очевидно, сероводород [355].

3. Хлорирование ZnS фосгеном:



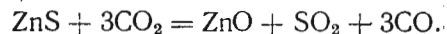
Шовене [391, стр. 1251] нашел, что реакция начинается при  $400^{\circ}$  и идет легко до конца, образуя чистый безводный хлорид. Константа равновесия  $K_{xxv}$  получается из констант диссоциации фосгена  $K'$  и хлористого цинка  $K''$ , а также константы восстановления ZnS окисью углерода  $K_{xxiv}$ .

$$K_{xxv} = \frac{K_{xxiv} \cdot K'}{K''}.$$

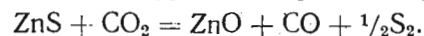
4. Взаимодействие ZnS с угольным ангидридом. По Феррухио и Бахо [353] реакция начинается при  $750^{\circ}$ , протекает бурно при  $900-950^{\circ}$ , при  $1000^{\circ}$  заканчивается в полчаса.



Уравнение реакции:



Костеану [396] нашел иное уравнение реакции (при 750°):

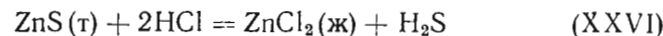


5. Действие  $\text{SOCl}_2$  на  $\text{ZnS}$ . Осажденный и тщательно высушенный  $\text{ZnS}$  взаимодействует с  $\text{SOCl}_2$  в течение нескольких дней при 150—200°. Реакция идет до конца по уравнению Норта и Коновера [397]:

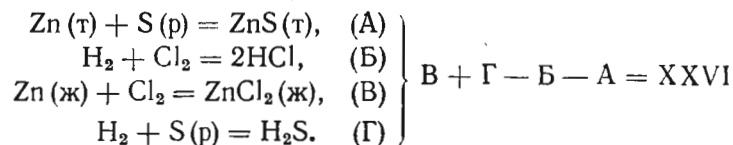


6. Действие  $\text{Cl}_2$  на  $\text{ZnS}$ . Реакция идет при темно-красном калении (см. Шефер [398]). О хлорирующем обжиге  $\text{ZnS}$  см. Силлиен [399]. Бисвас и Хундкар [400] нашли, что в токе сухого хлора реакция  $\text{ZnS} + \text{Cl}_2$  ведет к образованию серы. Избыток хлора приводит к хлорированию серы. При 600° получается около 60% S, с ростом температуры хлорирование серы увеличивается. Прибавление угля при 600° увеличивает выход серы до 85%. Прибавление  $\text{NaCl}$  задерживает первичную реакцию и способствует хлорированию серы.

Реакция между  $\text{ZnS}$  и хлористым водородом. Равновесие реакции:



может быть подсчитано из изобарных потенциалов образования всех участвующих соединений:



$$\Delta Z_{\text{A}}^{\circ} = -42990 - 9,17 T \lg T + 4,00 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,973 \cdot 10^5 T^{-1} + 29,18 T$$

$$\Delta Z_{\text{B}}^{\circ} = -43640 + 3,46 T \lg T - 0,16 \cdot 10^{-3} T^2 - 14,72 T$$

$$\Delta Z_{\text{В}}^{\circ} = -100540 - 24,11 T \lg T + 1,63 \cdot 10^{-3} T^2 + 104,42 T$$

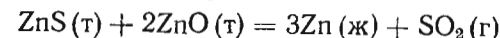
$$\Delta Z_{\text{Г}}^{\circ} = -3725 + 7,02 T \lg T + 1,865 \cdot 10^{-3} T^2 - 31,82 T$$

$$\Delta Z_{\text{XXVI}}^{\circ} = -17635 - 11,38 T \lg T - 0,345 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,973 \cdot 10^5 T^{-1} + 58,14 T$$

Вычисленные по этому уравнению величины  $\Delta Z_T^{\circ}$  и  $\lg K_p$  при 300, 400 и 500° см. в табл. 99.

Экспериментальное изучение реакции  $\text{ZnS} + 2 \text{HCl}$  проводилось Брицке, Капустинским и Веселовским [299], которые использовали статический метод и измеряли общее давление, изменяющееся в этой реакции. Результаты отклоняются от вычисленных (приведенных в табл. 99). Причиной этого расхождения может быть термодиффузия, которая особенно искажает результаты, получаемые статическим методом.

Равновесие  $\text{ZnS} + 2\text{ZnO} = 3\text{Zn} + \text{SO}_2$ . Диев и Окунев [419] рассчитали на основании табличных данных для реакции



$$\Delta Z_T^{\circ} = 145360 - 57,4 T; \quad \lg p_{\text{SO}_2} = -\frac{31770}{T} + 12,56.$$

Эта реакция в токе воздуха невозможна, так как в воздухе давление  $p_{\text{SO}_2}$  больше равновесного.

Для реакции  $\text{ZnS}(\text{т}) + 2 \text{ZnO}(\text{т}) = 3 \text{Zn}(\text{г}) + \text{SO}_2$  Окунев и Диев [420] нашли:

$$\Delta Z_T^{\circ} = 219730 - 122,0 T.$$

Окунев и Поповкина [421] вычислили константу равновесия этой реакции по убыли веса стехиометрической смеси  $\text{ZnS} + 2 \text{ZnO}$  в токе азота при 1000—1200° (табл. 99а). Учетная поправка на летучесть  $\text{ZnS}$  (по данным Погорелого) оказалась незначительной.

Таблица 99  
РАВНОВЕСИЕ РЕАКЦИИ  $\text{ZnS} + 2\text{ZnO} = 3\text{Zn}(\text{г}) + \text{SO}_2$

Температура °C	Без поправки			С поправкой		
	$\Delta Z_T^{\circ}$	$\lg K_p$	$p_{\text{Zn}}$	$\Delta Z_T^{\circ}$	$\lg K_p$	$p_{\text{Zn}}$
1000	60400	-10,359	$3,40 \cdot 10^{-3}$	61000	-10,477	$3,14 \cdot 10^{-3}$
1100	50800	-8,077	$1,26 \cdot 10^{-2}$	51100	-8,133	$1,22 \cdot 10^{-2}$
1200	39700	-5,891	$4,40 \cdot 10^{-2}$	39850	-5,920	$4,35 \cdot 10^{-2}$

Авторы охватили опытные данные уравнениями:

$$\Delta Z_T^\circ = 204\,880 - 112,0 T,$$

$$\lg K_p = -\frac{44782}{T} + 24,481,$$

$$\lg p_{Zn} \text{ мм} = -\frac{11195,5}{T} + 6,12 \left( \text{у авторов } \lg p_{Zn} = \frac{\lg K_p}{4} \right).$$

Так как  $\lg K_p = 3 \lg p_{Zn} + \lg p_{SO_2}$  и  $p_{SO_2} = \frac{p_{Zn}}{3}$ , то, по-видимому, к данным авторов для  $\lg p_{Zn}$  надо прибавить  $\frac{\lg 3}{4} = 0,1192$  (или величины  $p_{Zn}$  умножить на 1,315).

Равновесие  $3 ZnSO_4 + ZnS = 4 ZnO + 4 SO_2$ . Это равновесие важно для понимания процесса обжига ZnS. Оно изучалось Траутцом и Пакшвером [401]. Скорость реакции и энергию активации изучали Диев и Окунев [345]. Указанная система моновариантна, т. е. каждой температуре соответствует определенное давление  $SO_2$ .

Траутц и Паксвер [401] измеряли давление статически над смесью  $ZnSO_4 + ZnS$  (3:1) в фарфоровой трубке, соединенной с насосом и манометром. Удалось достигнуть равновесия лишь слева в сторону увеличения давления (в течение 2 дней). Ниже  $800^\circ$  ZnS и ZnO заметно не распадаются.

Таблица 100

ДАВЛЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ  $3ZnSO_4 + ZnS = 4ZnO + 4SO_2$ 

Температура		Р мм рт. ст.	Температура		Р мм рт. ст.
°C	°K		°C	°K	
352	625	11,0	466	739	481,0
380,5	653,5	15,2	470	743	404,6
400,5	673,5	16,1	478	744	499,7
424	697	39,7	483	756	638,2
437,5	710,5	125,5	488	761	760,1
440	713	137,5	494	767	875,0
450	723	205,8	—	—	—

Теплота реакции, вычисленная по упрощенной формуле Нернста, равна в среднем 116 800 кал.

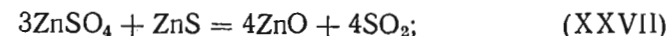
Результаты Траутца и Пакшвера (табл. 100), по-видимому, связаны со значительными ошибками, вследствие трудности достижения равновесия. Термодинамический расчет реакции  $3ZnSO_4 + ZnS$  на основании уравнений для  $\Delta Z^\circ$  реакций обра-

зования  $ZnSO_4$ ,  $ZnS$ ,  $ZnO$  и  $SO_2$ , помещенных в настоящем справочнике, приводит к следующим результатам (табл. 101):

Таблица 101

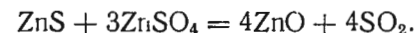
РАВНОВЕСИЕ  $3ZnSO_4 + ZnS = 4ZnO + 4SO_2$ 

Температура		$\Delta Z^\circ T$	$-\frac{\Delta Z_T^\circ}{4 \cdot 4,575 T} = \lg p_{SO_2}$
°C	°K		
300	573	90 347	—8,612
400	673	73 407	—5,960
500	773	56 600	—4,004



$$\Delta Z_{XXVII}^\circ = 133\,945 - 15,158 T \lg T + 18,828 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,607 \cdot 10^5 T^{-1} - 145,27 T.$$

Окисление ZnS. Лепярчик [394] нашел, что ZnS переходит на воздухе в ZnO полностью при  $850-950^\circ$ . Бейтель и Мацке [402] определили, что при медленном окислении цинковой обманки на воздухе половина серы выделяется в элементарном виде; при окислении вюртцита вся сера окисляется. Более полно и разносторонне исследовал окисление Клейн [352], который нашел, что начало окисления ZnS на воздухе с образованием  $SO_2$  и начало превращения ZnS в ZnO совпадают ( $350^\circ$ —для минерала,  $345^\circ$ —для осажденного сульфида). Образовавшаяся ZnO взаимодействует с  $SO_3$  (из  $SO_2 + O_2$ ) с образованием  $ZnSO_4$ . Эта реакция идет медленно ввиду малой концентрации  $SO_3$ , образующегося медленно в отсутствие катализатора, и вследствие вторичной реакции между  $ZnSO_4$  и оставшимся ZnS:



Реакция начинается при  $450^\circ$ . Выход  $ZnSO_4$  лежит в пределах 24—38%. Чистый  $ZnSO_4$  начинает разлагаться уже при  $550^\circ$  и полностью разлагается ниже  $825^\circ$  с образованием ZnO и небольшого количества основного сульфата. Поэтому при обжиге ZnS при  $700-900^\circ$  он практически нацело переходит в окись цинка (см. § 33). Присутствие в воздухе водяного пара понижает температуру обжига ZnS на  $100^\circ$  (Томас [355]).

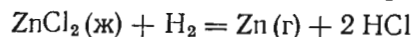
Учитывая результаты исследования реакции  $ZnSO_4 + ZnS$ , можно сделать следующие выводы. При окислительном обжиге ZnS и парциальном давлении  $SO_2$ , большем, чем равновесное, об-

разуется  $ZnSO_4$ ; при продувании воздуха с постоянным давлением (обычно 1 ат) при температуре 400—500° давление  $SO_2$ , получающегося из  $ZnS$ , не достигает 0,15 ат (114 мм рт. ст.);  $SO_2$  при этом тратится также, вступая в реакцию с кислородом. Следовательно, если  $ZnSO_4$  и образуется, он будет реагировать с оставшимся  $ZnS$  с образованием  $ZnO$ , в результате чего получится смесь  $ZnSO_4$  и  $ZnO$ . Для получения чистого сульфата следует окислять  $ZnS$  смесью кислорода (воздуха) с сернистым газом.

Расчет состава смесей  $SO_2 + O_2$ , которые необходимо использовать, чтобы превратить  $ZnO$  в  $ZnSO_4$ , дан в работе Герасимова и Толкачева [403]. Этот расчет основан на недостаточно точных данных Велера и Плюдемманна (см. стр. 186) для диссоциации  $ZnSO_4$  и должен быть проведен вновь с учетом имеющихся теперь несколько более надежных величин. Очевидно, что для превращения  $ZnS$  в сульфат необходима меньшая исходная концентрация  $SO_2$ , чем для сульфатизации  $ZnO$ . Соответствующий кропотливый расчет возможен. Однако в условиях обжига руд реакция  $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 = SO_3$  обычно не достигает равновесия, количество  $SO_3$  сильно зависит от конкретных условий обжига. Поэтому результаты, получаемые на практике, могут сильно отличаться от предсказываемых термодинамическими расчетами.

### Реакции с $ZnCl_2$

Равновесные реакции восстановления  $ZnCl_2$  водородом



изучал Багдасарьян [291, стр. 449]. Точность его данных невысока, что, вероятно, связано с систематическими ошибками, возможными источниками которых являются: 1) термодиффузия, 2) обратная реакция  $Zn(г) + 2HCl$  в зоне охлаждения и 3) наличие следов воды в  $ZnCl_2$ , приводящее к выделению избыточного  $HCl$ . Результаты анализа охлажденной газовой смеси (после конденсации  $ZnCl_2$  и  $Zn$ ) приведены в табл. 102.

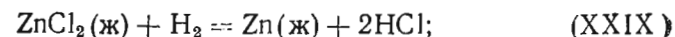
Таблица 102

РАВНОВЕСИЯ  $ZnCl_2 + H_2$ 

Температура		Содержание, %		$\lg K_{p, XXIX}$ (расчет Фихте)	$\Delta Z_{XXIX}$	$\lg K_{p, XXIX}$
°C	°K	HCl	$H_2$			
1	2	3	4	5	6	7
602	875	1	99	— 4,051	21 861	— 5,473
650	923	3	97	— 3,249	20 286	— 4,804
703	976	5	95	— 2,897	18 698	— 4,200

При использовании этих данных для расчета констант равновесия следует из суммарного давления вычесть давление насыщенного пара  $ZnCl_2$ . Получаемые в результате реакции количества цинка не создают давления насыщенного пара.

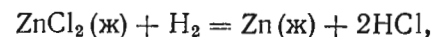
Расчет констант равновесия по данным Багдасарьяна проводили Елинек и Кооп [287, стр. 316]. Герасимов [356] и Фихте [42, стр. 76]. Учитывая давления насыщенного пара цинка, Фихте вычислил из данных Багдасарьяна константы равновесия (графа 5 табл. 102):



$$K_{p, XXIX} = \frac{p_{HCl}^2}{p_{H_2}}.$$

Эти величины при подстановке в уравнение для  $\Delta Z^0$  реакции (XXIX) приводят к непостоянным значениям константы интегрирования  $I$ , не согласующимся с величинами, которые получают на основе данных по электродвижущим силам элементов с  $ZnCl_2$ , более надежным, чем данные Багдасарьяна или Брикке, Капустинского и Веселовского (см. стр. 209).

Ниже приводится уравнение для  $\Delta Z_{XXIX}^0$ , составленное из уравнений для  $\Delta Z^0$  реакций образования  $ZnCl_2$  и  $HCl$ , рекомендуемых в этом справочнике:



$$\Delta Z^0 = 57\,490 + 22,18 T \lg T - 0,72 \cdot 10^{-3} T^2 - 105,42 T.$$

Данные, рассчитанные по этому уравнению, приведены в графах 6 и 7 табл. 102.

### Реакции с $ZnSO_4$

Реакции термической диссоциации  $ZnSO_4$  и взаимодействия его с  $ZnS$  были рассмотрены выше (см. стр. 184 и 210). Восстановление  $ZnSO_4$  водородом может быть количественно оценено путем сочетания уравнений, приведенных в соответствующих разделах этого справочника. Расчет состава равновесий газовой смеси кропотлив в связи с большим числом компонентов.

Расчет реакции  $ZnSO_4 + CO$  также возможен и в принципе может быть проведен достаточно точно, поскольку для этого имеются надежные термодинамические характеристики, полученные статистическим методом. Однако полный расчет сложен.

Приводим некоторые отдельные сведения о реакциях с  $ZnSO_4$ .

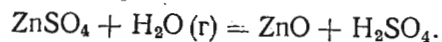
Восстановление  $ZnSO_4$  водородом. Арфедсон [357] больше ста лет назад отметил образование оксисульфида (?) при взаимодействии  $ZnSO_4$  и водорода.

Восстановление  $ZnSO_4$  окисью углерода. Штам-

мер [358] нашел, что  $\text{ZnSO}_4$  восстанавливается до  $\text{ZnO}$ , Мостович [359] при нагревании  $\text{ZnSO}_4$  в токе сухой  $\text{CO}$  до  $1100\text{--}1300^\circ$  заметил распад на  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{O}_2$  и восстановление до цинка и элементарной серы.

Восстановление  $\text{ZnSO}_4$  углем. В работе Гофмана [320] имеются следующие указания: начало реакции при  $400^\circ$ , при  $528^\circ$  — прямое образование  $\text{ZnS}$  из  $\text{ZnSO}_4$ . Минимальное остаточное содержание серы —  $\frac{5}{6}$  первоначального. Полученная смесь состоит из  $\frac{1}{3}$  сульфида и  $\frac{2}{3}$  сульфата.

Разложение  $\text{ZnSO}_4$  водяным паром. Водяной пар действует на  $\text{ZnSO}_4$  гидролитически:



Томас [355] нашел, что эта реакция идет с заметной скоростью уже при  $600^\circ$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Киреев. Курс физической химии, Химиздат, 1955.
2. М. Х. Карапетьянц. Физическая термодинамика, Химиздат, 1953.
3. Б. Ф. Додж. Химическая термодинамика в применении к химическим процессам и химической технологии, ИЛ, 1950.
4. В. А. Кириллин, А. Е. Шейндлин. Опыты экспериментальной термодинамики, Энергоиздат, 1950.
5. С. Т. Ростовцев. Теория металлургических процессов, Металлургиздат, 1956.
6. О. А. Есин, П. В. Гельд. Физическая химия пирометаллургических процессов, Металлургиздат, т. I, 1950 и т. II, 1953.
7. О. Кубашевский, Э. Эванс. Термохимия в металлургии, ИЛ, 1955.
8. М. М. Попов. Термометрия и калориметрия, Изд. МГУ, 1954.
9. Физические методы в органической химии. Сб. под ред. А. Вайсбергера, т. II, гл. 19, ИЛ, 1952.
10. О. А. Есин. Электrolитическая природа жидких шлаков, Металлургиздат, 1946.
11. М. И. Темкин. Введение в теорию растворов (в книге «Физико-химические основы производства стали»). Изд. АН СССР, 1951.
12. В. А. Кожеуров. Термодинамика металлургических шлаков, Металлургиздат, 1955.
13. Льюис, Рендалл. Химическая термодинамика, ГОНТИ, 1936.
14. В. М. Грязнов, А. В. Фрост. Статистические методы расчета термодинамических величин, Изд-во Московского отделения ВХО им. Менделеева, 1949.
15. Д. Майер, М. Геллерт-Майер. Статистическая механика, ИЛ, 1952.
16. М. П. Вукалович, В. А. Кириллин, С. А. Ремизов, В. С. Силицкий, В. Н. Тимофеев. Термодинамические свойства газов, Машгиз, 1953.
17. И. Н. Годнев. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным, Гостехтеоретиздат, 1956.
18. В. Я. Аносов, С. А. Погodin. Основные начала физико-химического анализа, Изд. АН СССР, 1947.
19. Н. С. Курнаков. Введение в физико-химический анализ, Изд. АН СССР, 1940.
20. Г. Тамман. Руководство по гетерогенным равновесиям, ОНТИ, 1935.
21. А. Финдлей. Правило фаз и его применение, ГОНТИ, 1932.
22. Ф. А. Скрейнемаркерс. Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия, ИЛ, 1948.
23. Д. А. Петров. Тройные системы, Изд. АН СССР, 1953.
24. Б. Е. Воловик, М. В. Захаров. Тройные и четверные системы, Металлургиздат, 1948.
25. Академик Н. С. Курнаков. Работы в области цветной металлургии (сборник под ред. Г. Г. Уразова), Металлургиздат, 1954.
26. М. Хансен. Структуры бинарных сплавов, Металлургиздат, 1941.
- 26а. М. Hansen, K. Anderko. Constitution of Binary Alloys. 2d Ed. 1958.

27. J. L. Haughton. Bibliography of the Literature Relating to Constitutional Diagrams of Alloys. London, 1942, 1944.
28. Ф. Холл, Г. Инслей. Диаграммы равновесия силикатных систем, ВНИТО силикатной промышленности, 1936.
- 28a. A. Prince. The constitutional Diagrams of Alloys. A Bibliography, 1956.
29. Д. С. Белянкин, В. В. Лапин, Н. А. Торопов. Физико-химические системы силикатной технологии, Госиздат стройматериалов, 1949.
30. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Lavine, I. Jaffe. Selected Values of chemical Thermodynamic Properties (circular of the National Bureau of Standards I—III, 1952).
- 30a. F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braun, S. C. Pimentel. Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds American Petroleum Institute, 1953.
31. E. Justi. Spezifische Wärme. Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase. Berlin, 1938.
32. H. Zeise. Spektralphysik und Thermodynamik. Z. Elektrochem. v. 39, 758, 895, 1933; v. 40, 662, 885, 1934; v. 47, 380, 595, 644, 1941; v. 48, 23, 425, 476, 693, 1942.
33. В. В. Коробов, А. В. Фрост. Свободные энергии органических соединений, Изд. ВХО имени Менделеева, 1950.
34. M. G. Ribaud. Constantes thermodynamiques des gaz aux temperatures élevées. Paris, 1952.
35. C. A. McDowell, E. A. Moelwyn-Hughes. Proc. Roy. Soc., A 187, 398, 1946.
36. Thompson. Trans. Farad. Soc., v. 37, 251, 1941.
37. D. P. Stevenson, J. A. Beach. J. Chem. Soc., v. 6, 25, 341, 1938.
38. M. W. Luft, K. H. Todhunter. J. Chem. Soc., v. 21, 2225, 1953.
39. K. K. Kelley. Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy. U. S. Bur. Min. Bull. 350, 1932; 371, 1935; 394, 1936; 434, 1941.
40. Ibid., 406, 1936.
41. W. Lange. Die thermodynamischen Eigenschaften der Metalloxyde. Berlin, 1949.
42. R. Fichte. Die thermodynamischen Eigenschaften der Metallchloride. Berlin, 1953.
43. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. М. Шамовский, А. Г. Ченцова, В. И. Анваер. Термодинамические константы неорганических веществ, Изд. АН СССР, 1949.
44. E. R. Jette, F. Foote, J. Chem. Phys., 3, 605, 1935.
45. E. A. Owen, Pickup, Roberts. Z. Kristallograph., 91, 70, 1935.
46. Wickoff. Crystal Structures, 1, 2, N. Y., 1951.
47. E. A. Owen, E. Z. Yates. Phil. Mag. 17, 113, 1934.
48. А. Е. Вол. Цинк и его сплавы. Металлургиздат, 1933. М. П. Славинский. Физико-химические свойства элементов. Госиздат стандартизации и рационализации, 1952, стр. 169.
49. Bingham. J. Inst. Metal., 24, № 2, 1920.
50. J. R. Freeman, J. F. Sillers, P. F. Brandt. Bur. Stand. Sci. Pap. 20, № 686, 1926.
51. T. M. Lowry, R. G. Parker. J. Chem. Soc., 107, 1009, 1915.
52. W. Jubitz. Z. Techn. Phys., 29, 141, 1925.
53. E. Grüneisen, E. Goens. Z. Phys., 24, 506, 1923; Z. Phys., 26, 235, 249, 1924.
54. P. Bridgman. Proc. Amer. Acad. Arts. Sci., 305, 1925.
55. L. Adams, E. Williamson, Johnson. J. Amer. Chem. Soc., 41, 12, 1919.

56. Richards, J. Amer. Chem. Soc., 37, 1643, 1915.
57. Pascal, Jouniaux. Compt. rend. 1958, 414, 1916.
58. Hogness, J. Amer. Chem. Soc., 43, 1621, 1921.
59. Matsuyama. Sci. Rep. Tohoku Univ. (1) 18, 20, 1928.
60. New Jersey Zinc Co. Rolled Zinc Research Bull., 1929.
61. C. Saeger. E. Ash. Trans. Amer. Found. Assoc. 1930, 38.
62. Справочник физико-химических величин технической энциклопедии, т. II, 1929, стр. 219—256.
63. А. Е. Вол. Цинк и его сплавы, Metallurgizdat. 1933.
64. Cooke. Proc. Roy. Soc., A77, 153, 1906.
65. Mensching. Meyer. Ber. 19, 329, 1896.
66. Biltz, Z. Physik. Chem., 19, 415, 1891.
67. W. Ingalls. Eng. Min. J., 1902 (цитир. по [63]).
68. Physikalische Reichsanstalt (Berlin). См. Ann. Physik [4], 75, 853, 1924; Z. Physik 29, 392, 1924.
69. Sauerwald, Drath. Z. anorg. Chem., 154, 79, 1926; 162, 301, 1927; 181, 355, 1929.
70. S. Smith. J. Inst. Metal. 12, 168, 1914.
71. Matsuyama. Sci. Rep. Tohoku Univ. 16, 5, 555, 1927.
72. L. Birkumshaw. Phil. Mag. 1927, 3 (7), 1286.
73. В. К. Семенченко, Н. Л. Покровский. Успехи химии, 6, 791, 1937.
74. Barus. Phil. Mag. (5), 29, 150, 1891.
75. Hansen. Ber. 42, 210, 1909.
76. H. C. Greenwood. Proc. Roy. Soc., A—83, 483, 1910; Z. physik. Chem. 76, 484, 1911.
77. Deckert. Z. Elektrochem. 18, 130, 1911.
78. Heycock, Lamplough. Proc. Chem. Soc., 28, 3, 1912.
79. Egerton. Phil. Mag., (6), 33, 33, 1917.
80. Ruff, Bergdahl. Z. anorg. Chem. 106, 88, 1919.
81. Braune. Z. anorg. Chem., 111, 109, 1920.
82. Rodebush, Dixon. J. Amer. Chem. Soc., 47, 1036, 1925.
83. C. H. M. Jenkins. Proc. Roy. Soc. A110, 456, 1926.
84. Leitgeb. Z. anorg. Chem. 202, 305, 1931.
85. Baur, Brunner. Helv. chim. Acta. 17, 958, 1934.
86. Coleman, Egerton. Phil. Trans. Roy. Soc. 234, 177, 1935.
87. J. E. Vance, C. I. Whitman. J. Chem. Phys. 19, 744, 1951.
88. D. McKinley, J. E. Vance. J. Chem. Phys. 22, 1120, 1954.
89. Millar. J. Amer. Chem. Soc. 45, 2326, 1923.
90. Maier. J. Amer. Chem. Soc. 48, 361, 1926.
91. J. Hildebrand. J. Amer. Chem. Soc. 40, 45, 1918.
92. Richards. J. Franklin Inst., 187, 581, 1919.
93. Van Liempt. Z. anorg. Chem. 114, 105, 1920.
94. Henglein. Z. Elektrochem. 26, 431, 1920; Z. phys. Chem. 98, 1, 1921.
95. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull. 383, 1935.
96. Стелл. Таблицы давления паров индивидуальных веществ. ГИИЛ, 1949.
97. C. Maier. U. S. Bur. Min. Bull. 324, 1930.
98. М. В. Смирнов, С. П. Детков. ДАН СССР, 98, 777, 1954.
99. R. W. Dichtburn, J. C. Gilmour. Rev. Mod. Phys. 13, 310, 1941.
100. Nernst. Ann. Physik. 36, 412, 1911.
101. Pollitzer. Z. Elektrochem. 17, 5, 1911.
102. E. H. Griffiths, E. Griffiths. Proc. Roy. Soc. A88, 549, 1913; A90, 557, 1914; Phil. Trans. Roy. Soc. A214, 319, 1914.
103. Clusius, Harteck. Z. physik. Chem. 134, 255, 1928.
104. Keesom. Kok. Physica. 1, 770, 1934.
105. Behn. Ann. Physik. 1, 257, 1900.
106. Schimpff. Z. Physik. Chem. 71, 257, 1910.
107. Wüst, Meuthen, Dürrer. Forsch. Ingen. Ver. H. 204, 1918.

108. Gaede. Physikal. Z. 4, 105, 1902.
109. Voigt. Ann. Physik, 49, 709, 1893.
110. Behrens, Drucker. Z. physik. Chem. 113, 79, 1924.
111. Jaeger, Disselhorst. Abh. phys. techn. Reichsanst. 3, 209, 1900.
112. Naccari, Atti Accad. Torino. 23, 22, 107, 1887.
113. Kahlbaum, Roth, Siedler. Z. anorg. Chem. 29, 284, 1902.
114. Schübel. Z. anorg. Chem. 87, 81, 1914.
115. Eastman, Williams, Young. J. Amer. Chem. Soc. 46, 1178, 1924.
116. Glaser. Metallurgie I. 22, 103, 121, 1904.
117. Jitaka. Sci. Rep. Tohoku Univ. (1), 8, 99, 1919.
118. Ruer, Kremers. Z. anorg. Chem. 184, 193, 1929.
119. Umino. Sci. Rep. Tohoku Univ. (1), 15, 597, 1926.
120. Bronson, Wilson. Canad. J. Res. 14A, 181, 1936.
121. Poppema, Jaeger. Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam Proc. 38, 510, 1935.
122. Dewar. Proc. Roy. Soc. A89, 158, 1913.
123. Koref. Ann. Physik. 36, 49, 1910.
124. Schmitz. Proc. Roy. Soc. 72, 177, 1900.
125. Richards, Jackson. Z. physik. Chem. 70, 445, 1910.
126. Nernst, Koref, Lindemann. Ber. Berl. Akad. 1910, 247.
127. Schütz. Ann. Physik. 46, 184, 1892.
128. Regnault. Ann. chim. physique (2), 73, 38, 1840.
129. Kopp. Lieb. Ann. 1864/5, Suppl. 3, 1289.
130. Martinen, Tühonen. Soc. Scien. Fenn. Comm. I, N 11, 1922.
131. Schuller, Wartha. Ann. Physik. 2, 370, 1877.
132. Tomlinson. Proc. Roy. Soc. 37, 107, 1844.
133. Le Verrier. Compt. rend. 114, 907, 1882.
134. Joly. Proc. Roy. Soc. 41, 357, 1887.
135. Magnus. Ann. Physik (4), 31, 597, 1910; 48, 983, 1915; Physikal. Z. 14, 5, 1913.
136. Braune. Z. anorg. Chem. 111, 131, 1920.
137. Laschtschenko. Z. Metallkd. 10, 253, 1919; ЖПХО, 45, 552, 1913; J. Chem. Soc. 121, 972, 1922.
138. Bede. Mem. cour. Acad. Belg. (2) 27, I, 1855. Fortschr. Phys. 11, 379, 1885.
139. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull. 371, 1935.
140. Person. Ann. Chim. physique (3), 21, 333, 1847; 24, 136, 264, 1848; 27, 252, 1849.
141. Mazzotto. Atti Accad. Torino, 17, 132, 1881—2.
142. Greenwood. Z. physik. Chem. 76, 484, 1911.
143. Awberry, Griffiths. Proc. Physik. Soc. 38, 378, 1926.
144. Heycock, Neville. J. Chem. Soc. (L) 71, 383, 1897.
145. Czepinski. Z. anorg. Chem. 19, 240, 224, 1899.
146. Honda, Ishigaki. Sci. Rep. Tohoku Univ. 14, 219, 1925.
147. Maier. J. Amer. Chem. Soc. 48, 361, 1926.
148. Roth. I. B. Tab. Ebd 111 3 Teil, 1935.
149. Coleman, Egerton. Phil. Trans. Roy. Soc. A234, 177, 1935.
150. Kubaschewski, Brizgus, Huchler, Jauch, Reinartz. Z. Elektrochem. 54, 275, 1950.
151. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull. 393, 1936.
152. Smithells. Metals Reference Book, 1949, London.
153. Wehnelt, Musceleanu. Engin. 92, 419, 1912; Verhandl. deutsch. phys. Gesellsch. 14, 1032, 1912.
154. Musceleanu. Bull. Acad. Roumaine, 1, 145, 1913.
155. Tate. Dies. Berlin 1914.
156. Eucken. Metallwirtsch. 15, 27, 1936.

157. Miething. Tabellen zur Berechnung des gesamten und freien Wärmehalts fester Körper. Abhandl. deutsch. Bunsen—Gesellsch. № 9, Halle, 1920.
158. P. L. Smith. Phil. Mag. 46, 744, 1955.
159. W. Oelsen, O. Oelsen, D. Thiel. Z. Metallkd. 46, 555, 1955; Arch. Eisenhüttenwes. 26, 253, 1955.
160. Silvidi, A. A., J. G. Daunt. Phis. Rev., 77, 125, 1950.
161. L. Brewer. The Thermodynamical Properties of the Oxides and their Vaporisation Processes. Chem. Rev. 52, 1—76, 1953.
162. R. B. Heller, J. McGannon, A. H. Weber. J. Appl. Phys., 21, 1283, 1950.
163. C. W. Bunn. Proc. Phys. Soc., 47, 835, 1935.
164. Г. С. Жданов, В. А. Поспелов. ДАН СССР, 93, 97, 1953.
165. F. Finch, H. Wilman. J. Chem. Soc., 751, 1934.
166. Strukturbericht. B. I, 119; B. II, 217; B. III, 244, Leipzig Akademische Verlagsgesellschaft, 1913—1936.
167. Structure Reports, v. XIII, 178, Utrecht, 1950.
168. W. Ehret, A. Greenstone. J. Amer. Chem. Soc., 65, 872, 1943.
169. W. Ehret, J. Amer. Chem. Soc., 65, 879, 1943.
170. M. L. Bragg, J. A. Darbyshire. Trans. Farad. Soc., 28, 522, 1932.
171. Madelung, Fuchs. Ann. Physik, 65, 289, 1921.
172. P. Bridgman. Amer. J. Sci., 10, 483, 1925.
173. Fizeau. Ann. chim. physique, 8, 335, 1866.
174. E. W. Bunting. J. Amer. Ceram. Soc., 13, 5, 1930.
175. Hüttig, Toyscher. Z. anorg. Chem., 207, 286, 1932.
176. H. Moissan. Compt. rend. 115, 1034, 1892.
177. Kowalke. Chem. Ztg. 36, 1013, 1912.
178. Feiser. Met. u. Erz. № 11, 1929, S. 269.
179. L. Brewer, D. F. Mastick. J. Chem. Phys., 19, 834, 1951.
180. Juza (без ссылки; данные у Hüttig, Toyscher. Z. anorg. Chem. 207, 275, 1932).
181. Regnault. Ann. Physik, 56, 60, 1841; Ann. Chim. physique, J. 129, 1841.
182. Day, White (без ссылки данные приводятся Maier, Ralston, J. Amer. Chem. Soc., 48, 364, 1926).
183. Magnus, Physikal. Z., 14, 5, 1913.
184. K. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull. 371, 1935.
185. Maier, Parks, Ralston. J. Amer. Chem. Soc. 48, 2571, 1926.
186. Millar. J. Amer. Chem. Soc., 50, 2653, 1928.
187. Clusius, Harteck. Z. physik. Chem. 134, 243, 1928.
188. C. G. Maier, K. K. Kelley. J. Amer. Chem. Soc., 52, 3243, 1932.
189. Despretz. Ann. chim. physique, 37, 180, 1827.
190. Dulong. Ann. Physik, 45, 641, 1838.
191. Andrews. Ann. Physik. 75, 244, 1848.
192. Woods. Lieb. Ann. 84, 138, 1852.
193. Favre, Silbermann. Lieb. Ann. 88, 149, 1853.
194. Marignac. Lieb. Ann. 88, 1853, Arch. neerland. Sci. 42, 209, 1871.
195. Dittie. Compt. rend. 72, 762, 858; 73, 108, 1871.
196. Thomsen. J. prakt. Chem. (2), 11, 413, 1875.
197. de Forcrand. Compt. rend. 134, 1426, 1544; 135, 103, 1902.
198. Richards, Rowe, Burgess, J. Amer. Chem. Soc., 32, 1176, 1910.
199. Moose, Parr, J. Amer. Chem. Soc., 46, 2656, 1924.
200. Hablutzel. Grad. Thesis. Stanford Univ. 1925.
201. Parks, Hablutzel, Webster. J. Amer. Chem. Soc. 49, 2792, 1927.
202. Roth, Chall. Z. Elektrochem. 34, 185, 1928.
203. Becker, Roth. Z. physik. Chem. A167, 1, 1933.
204. Fricke, Meyring. Z. anorg. Chem., 230, 366, 1937.
205. R. Kondo, E. Suito. Rev. phys. chem. Japan, 15, 145, 1941, (цит. по Chem. Abstr. 1951, 400 h.).



206. Giordani, Mattias. Rend. accad. Sci. fisiche math. Napoli, 35, 172, 1929 (цит. по [217]).
207. Pepper, Newman. J. Res. Bur. Stand. 46, 121, 1951.
208. Millar, J. Amer. Chem. Soc., 50, 2653, 1928.
209. Maier, Ralston. J. Amer. Chem. Soc., 48, 2570, 1926.
210. Маколкин. ЖФХ, 16, 13, 1942.
211. Maier, Parks, Anderson. J. Amer. Chem. Soc. 48, 372, 1926.
212. Roth, Landolt-Börnstein. Tabellen. IIIEB. 3 Teil. 1936.
213. Brewer. Chem. Rev. 52, 37, 1953.
214. L. Brewer, L. A. Bromley, P. W. Gilles, N. L. Lofgren. The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials. McGraw-Hill, 1950.
215. Landolt-Börnstein's. Physikalisch-chemische Tabellen. 5-te Auflage. 8 Bände, 1924—1936.
216. Biltz. Z. anorg. Chem., 59, 273, 1908.
217. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Lewine, I. Ioffe. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. (Circular of the National Bureau of Standards 500). Washington, 1952.
218. Allen, Crenshaw. Z. anorg. Chem. 79, 135, 1913.
219. Tiede, Schleede. Ber. 53, 1717, 1921.
220. Cussac. Neues Jahrb. Min. 1899.
221. J. A. Smythe. Proc. Univ. Durham. Phil. Soc. 11, № 4, 40, 1951; Chem. Abstr. 49, 5096, 1955.
222. Mostowitsch. Metallurgie, 8, 763, 1911.
223. Б. К. Веселовский. ЖПХ, 15, 422, 1942.
224. C. L. McCabe. J. Metals. 6, 969, 1954.
225. Allen, Crenshaw. Am. J. Sci. 34, 341. Z. anorg. Chem. 79, 130, 1913.
226. H. Brackken. Norske. Vidensk. Forh. 7, 119, 1934.
227. K. F. Chudoba, M. G. Mackowsky. Ann. Physik 34, 449, 1939.
228. F. A. Kröger. Z. Kristallograph. 100A, 543, 1939.
229. Strukturbericht I. 127, 772; III, 252, 1928—1930.
230. R. Wickoff. Crystal Structures I, ch. 3, tab. 10—11, N. Y., 1948.
231. M. L. Fuller. Phil. Mag. 8, 658, 1929.
232. Strukturbericht I, 128; II, 231, 1928.
233. F. A. Kröger. Z. Kristallograph. 102A, 132, 1940.
234. C. Frondel, Clifford. Science. 107, 602, 1948.
235. C. Frondel, Ch. Palache. Amer. Mineral. 35, 29, 1950.
236. Strukture Reports. II, 225; 13, 181, 1950.
237. Guntz, Compt. rend. 174, 1356, 1922.
238. Le Chatelier, Bogitsch. Compt. rend. 163, 459, 1916.
239. Mourirot. Compt. rend. 123, 54, 1896.
240. A. Schulze. Physikal. Z., 22, 403, 1921.
241. D. C. Buck, L. W. Strock. Amer. Mineral. 40, № 3—4, 192, 1956.
242. M. A. Short, E. G. Steward. Acta crystallographica, 8, 733, 1955.
243. А. Д. Погорелый. ЖФХ, 22, 731, 1948.
244. Begnault. Ann. Physik, 53, 60, 243, 1841.
245. Joly. Proc. Roy. Soc., 41, 250, 1886.
246. Kopp. Phil. Trans. Roy. Soc., 155, 71, 1865.
247. Lindner, Diss. Erlangen, 1903.
248. Barnemann, Hengstenberg. Met. Erz. 17, 313, 339, 1920.
249. Günther, Ann. Physik, 57, 828, 1916.
250. Sen Gupta, Proc. Roy. Soc., A 143, 438, 1934.
251. А. Ф. Капустинский, Ченцова. ДАН СССР, 30, 487, 1941.
252. K. K. Kelley, U. S. Bur. Min. Bull., 394, 1936.
253. Berthelot, Ann. Chim. physique (5), 4, 186, 1875.
254. Thomsen, Thermochemische Untersuchungen, 1882—1886.
255. Mixter, Amer. J. Sci., (4), 36, 55, 1913.

256. Zeumer, Roth. Z. anorg. Chem., 224, 225, 1935.
257. Капустинский, Коршунов. Acta physicochim. URSS, 10, 259, 1939; 10, 220, 1938.
258. Jellinek, Zakowsky, Z. anorg. Chem., 142, 1, 1925.
259. Verhogen. Econ. Geol., 33, 34, 1938.
260. Брицке, Капустинский. ЖФХ, т. 5, 85, 193.
261. Brewer, Chem. Rev., 52, 1, 1953.
262. Маколкин. Acta physicochim. URSS, 13, 361, 1940.
263. Ravitz. J. phys. chim., 11, 61, 1936 (цит. по [40]).
264. А. Н. Крестовников, Г. А. Каретников. ЖОХ, 6, 955, 1936.
265. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull. 434, 1941.
266. K. Kelley. U. S. Bur. Min. Bull. 476, 1949.
267. J. Besson, P. Grange. Compt. rend. 238, 2002, 1954.
268. G. Bruni, A. Ferrari, Atti Accad. Lincei. Rend. 4, 10, 1926. Z. phys. Chem. 130, 488, 1927.
269. A. Ferrari. Atti. Accad. Lincei. Rend. 6, 56, 1927.
270. Strukturbericht I, 188, 773; II, 88, 1928.
271. Wickoff, Crystal. Structures. I. ch. IV, № 4, 1948.
272. Biltz, Birk. Z. anorg. Chem. 13, 4, 1923.
273. Baxter, Lamb, Amer. Chem. J., 31, 229, 1904.
274. Klemm, Tilk, Müllenheim, Z. anorg. Chem., 176, 20, 1928.
275. Klemm, Z. anorg. Chem., 152, 240, 1926.
276. Sandonnini, Atti Accad. del Lincei. Classe sci. fis. mat. e nat. 2, III 524, 1912.
277. Korreng, Neues Jahrbuch Miner. Geol. Beilage. Bd. 37, 76, 1914.
278. Тарасенков, Скулкова. ЖОХ, 7, 1721, 1937.
279. Niwa, J. Fac. Sci. Hokkaido, III, 3, 17, 1940.
280. Klemm, Rock, U. S. Bur. Min. Techn. Pap. 360, 1925.
281. D. A. Graw, J. L. Rogers, J. Chem. Soc., 1956, 217.
282. Meyer, Freyer, Ber. 25, 628, 1892.
283. Carnelle, Williams, J. Chem. Soc. L. 33, 281, 1878.
284. Schultze, Z. anorg. Chem. 20, 336, 1899.
285. Helfenstein. Z. anorg. Chem. 23, 285, 1900.
286. Тарасенков, Кожмяков. ЖОХ, 5, 830, 1935.
287. Jellinek, Коор. Z. phys. Chem., 145, 305, 1929.
288. Тарасенков, Бабаева. ЖОХ, 6, 311, 1936.
289. Maier, U. S. Bur. Min. Techn. Pap. 360, 1925.
290. Niwa, Sato, Josiyama, J. Fac. Sci. Hokkaido (III), 3, 17, 1940; J. Chem. Soc. Japan., 60, 918, 1939.
291. Bagdasarian, Trans. Elektrochem. Soc., 51, 486, 1927.
292. A. Wachter, J. H. Hildebrand. J. Amer. Chem. Soc., 52, 4655, 1930.
293. R. Lorenz, H. Velde. Z. anorg. Chem., 183, 81, 1929.
294. F. Ishikawa, G. Kimura, T. Murooka. Sci. Rep. Tohoku Univ. (I), 21, 455, 1932.
295. R. G. Bates. J. Amer. Chem. Soc., 61, 1040, 1939.
296. Elliott, Jost. J. Amer. Chem. Soc. 56, 1057, 1934.
297. W. J. Clayton, W. C. Vasburgh. J. Amer. Chem. Soc., 58, 2093, 1936.
298. R. H. Gerke. J. Amer. Chem. Soc. 44, 1684, 1922.
299. E. V. Britzke, A. T. Kapustinsky, B. K. Wesselewsky. Z. anorg. Chem., 213, 65, 1933.
300. Гейдон. Энергии диссоциации и спектры молекул, ИЛ, 1949, стр. 273.
301. D. P. Stevenson. J. Chem. Phys., 8, 898, 1940.
302. K. Schiff. Z. Kristallograph. 87, 379, 1934.
303. Strukturbericht III, 420.
304. Wickoff. Crystal structure, p. II, ch. VIII A, tab. 13, № 4, 1948.
305. W. Clarke. Constants of Nature, p. I, Washington, 1888.



306. Klemm, Bräutigam. Z. anorg. Chem. 163, 225, 1927; Z. angew. Chem. 36, 1084, 1926.
307. Fokston, Shutt. Trans. Farad. Soc. 23, 480, 1927.
308. Baud. Ann. chim. physique. 1, 8, 1904.
309. Pickering. J. Chem. Soc. (L), 53, 865, 1888.
310. Bichowsky, Rossini. Цитируется по [295].
311. Andrews. Phil. Mag. (3), 32, 426, 1848.
312. Favre, Silbermann. Ann. Chim. physique (3), 37, 406, 1853.
313. Roth, Büchner. Z. Elektrochem. 40, 87, 1934.
314. Messerknecht. Diss. Hannover 1924.
315. Ulich, Schwarz, Kruse. Arch. Eisenhüttenwesen, 10, 493, 1936/37.
316. Suchi. Z. anorg. Chem., 27, 152 или 181, 1901.
317. К. Б. Яцимирский, В. В. Харитонов. ЖФХ, 27, 799, 1953.
318. De Schulten. Compt. rend. 107, 405, 1888.
319. Friedrich. Metallurgie, 7, 328, 1910.
320. H. O. Hoffmann. Tr. Amer. Inst. Min. Eng. 35, 811, 1905.
321. F. Ichikawa, T. Murooka. Sci. Rep. Tohoku Univ. (1), 22, 138, 1939.
322. F. Ichikawa, T. Murooka. Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Abstr.). Tokyo, 9, № 10, 1930.
323. Brentano, Adamson. Phil. Mag. 7, 507, 1929.
324. Ferrari, Colla. Gazz. chim. Ital., 66, 571, 1936.
325. Strukturbericht. I, 317; II, 391; IV, 156.
326. R. Wickoff. Crystal Structures, I, kap. VII, tab. 2, № 4, 1948.
327. Anderson. J. Amer. Chem. Soc., 56, 849, 1934.
328. F. Saegusa. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sect. 70, 1, 1949.
329. M. Berthelot. Ann. chim. physique (5), 4, 160, 1875.
330. Roth, Chall. Z. Elektrochem. 34, 185, 1928.
331. K. Kelley, C. Anderson. U. S. Bur. Min. Bull. 384, 1935.
332. A. Avogadro. Ann. chim. physique [2], 55, 80, 1834.
333. Pape. Ann. physik. 120, 337, 1863.
334. Крестовников, Фейгина. ЖОХ, 6, 68, 1481, 1936.
335. Н. К. Воскресенская, Н. Н. Пацукова. Известия ЦОХХ Сектора физико-химического анализа, 25, 164, 1954.
336. Graham. Lond. Edinb. Phil. Mag. 22, 329, 1843.
337. Mees. Diss. Utrecht. 1916.
338. Perren. Compt. rend. 198, 1410, 1934.
339. Lange, Monheim, Robinson. J. Amer. Chem. Soc., 55, 4733, 1933.
340. La Mer, Cowperthwait. J. Amer. Chem. Soc., 55, 1008, 1933.
341. Hoffmann, W. Wanjukow. Bull. Am. Inst. Min. Eng. 1912, 889.
342. A. Hedvall, Heuberger. Z. anorg. Chem. 128, 1, 1923.
343. Doeltz, Graumann. Metallurgie 3, 445, 1906.
344. Friedrich. Metallurgie 7, 328, 1910; Stahl und Eisen, 31, 1909, 1911.
345. Н. П. Диев, А. И. Окунев. ДАН СССР, 97, 301, 1954.
346. L. Wöhler, Plüdemann, P. Wöhler. Ber. 41, 716, 1908.
347. F. Saegusa. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sect. 70, 1, 1949; Chem. Abstr. 45, 2754, 1951.
348. G. Sabatier. Bull. Soc. franç. monéral. 77, 953, 1954; Chem. Abstr. 49, 3642, 1955.
349. Friedrich. Stahl und Eisen, 31, 1914, 1911.
350. Hempel, Schubert. Z. Elektrochem. 18, 729, 1912.
351. Bruzs. J. Phys. Chem., 30, 680, 1926.
352. Klein. Met. Erz. 26, 217, 1929.
353. Ferruchio. Vach. Monatsh. 37, 119, 1916.
354. Prost. J. Soc. Chem. Ind. 15, 813, 1896.
355. Thomas. Журнал Русского Metallургического Общества, № 6, 1910, стр. 890.

356. Я. И. Герасимов и А. Н. Крестовников. Химическая термодинамика в цветной металлургии, вып. 1, Metallurgizdat, 1935, стр. 135.
357. Arfvedson. Ann. Physik. 1, 60, 1824.
358. Stammer. Ann. Physik. 82, 136, 1851.
359. Mostowitsch. Metallurgie, 765, 1912.
360. M. Berthelot. Ann. chim. physique (1), 4, 189, 1875.
361. Dulong, Despretz. Ann. chim. physique, 43, 222, 1830; Ann. Physik, 18, 159, 1830; St. Claire Deville. Ann. chim. physique, 43, 477, 1855; Bell. Chem. News, 23, 258, 267, 1871; Hasenclever, Stelschmidt. Berg. Hüttenm. Ztg. 34, 69, 1875; 52, 41, 1893; Doeltz, Graumann. Metallurgie, 4, 292, 1907; Mostowitsch, Metallurgie, 8, 771, 1911; Kumpmann. Diss. Berlin, 1906; d'Hooghe. Bull. Acad. Belg. 9, 323, 1923; A. Krupkowski, K. Rzyman. Arch. Gornictwa u. Hutnictwa, 1, 75, 1953. Chem. Abstr. 49, 44, 1955.
362. Foulton. Trans. Amer. Inst. Min. Met. Engin. 60, 280, 1919.
363. O'Harra. U. S. Bur. Min. Techn. Paper № 336, 1923.
364. Jellinek, Potiechin. Z. anorg. Chem., 173, 164, 1928.
365. C. G. Maier, Ralston. J. Amer. Chem. Soc., 48, 364, 1926; 49, 3189, 1927.
366. W. Falkenberg. Diss. Berlin, 1929.
367. E. C. Truesdale, R. K. Waring. J. Amer. Chem. Soc., 63, 1610, 1941.
368. M. Bodenstein. Z. Elektrochem. 46, 132, 1940.
369. Doeltz, Graumann. Metallurgie. 4, 290, 1907; Hempel. Berg. Hüttenm. Ztg., 52, 41, 1893; Schöpphaus, Lungurtz. Journ. Soc. Chem. Ind. 30, 987, 1889; Johnston. Eng. Min. Journ., 77, 1045; Ledin. Metallurgie de Zink, Paris, 1905; Kumpmann. Diss. Berlin, 1906; Lepianczyk. Met., 6, 412, 1909; Mostowitsch. Metallurgie, 8, 787, 1911; Johnston. Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 1137, 1913.
370. Lemarchand. Rev. Met. 17, 803, 1920.
371. Boudouard. Ann. chim. phys., (7) 24, 74, 1901.
372. M. Bodenstein. Trans. Amer. Electrochem. Soc. 51, 365, 1927.
373. Windelband. Diss. Hannover. 1922.
374. Millar. J. Amer. Chem. Soc. 50, 2707, 1928.
375. M. Bodenstein. Z. Elektrochem. 23, 105, 1917.
376. Schubart. Diss. Marburg. 1914 (см. [368]).
377. Theis. Z. angew. Chem., 39, 1568, 1926.
378. Greulich. Met. Erz. 24, 478, 1927.
379. Wackenroder, Gmelin, Despretz. Ann. chim. physique (2) 43, 222, 1830; Deville. Ann. chim. physique (3), 43, 477, 1855; Cillet. Bull. Soc. chim. Belg. 26, 106, 1912; Bennet, Thompson. Z. Elektrochem. 22, 237, 1916; De Hemptinne. Bull. Acad. Belg. (5) 7, 146, 1921.
380. Firket. Ann. Min. Belg. 6, 49, 1901.
381. Claser. Z. anorg. Chem. 36, 1, 1903.
382. Kumpmann. Diss. Berlin. 1906.
383. St. John. J. Phys. Chem., 33, 1438, 1928.
384. V. G. Gallo, M. Del Guerra. Ann. chim. (Roma), 41, 51, 1951.
385. Taylor, Starkweather. J. Amer. Chem. Soc., 52, 2323, 1930.
386. Rogers. J. Amer. Chem. Soc., 49, 1432, 1927.
387. Fröhlich, Davidson, Fenske. Ind. Eng. Chem., 21, 109, 1923.
388. J. A. Kitchener, S. Ignatowicz. Trans. Farad. Soc., 47, 1278, 1951.
389. C. G. Maier, Ralston. Trans. Amer. Electrochem. Soc. 51, 399, 1927.
390. C. G. Maier. Eng. Min. J., 115, 51, 1923.
391. Chauvenet. Comt. rend. 152, 87, 1911.
392. В. А. Комаров, В. М. Дроздова, Г. А. Шиф. Ученые записки Ленинградского Государственного университета, 150, 79, 1951.

393. Я. И. Герасимов, М. М. Соколов. Сборник теоретических работ Гиншветмета, ГОНТИ, вып. 1, ч. 2, 1935, стр. 3.
394. Fournet, J. prakt. Chem. (2), 140, 1834; H. Moissan. Die elektrische Ofen. Nachträge. S. 49; Lepiarczyk. Met. 6, 412, 1909; Fraenkel. Met. 6, 682, 1909.
395. Johnson. Trans. Amer. Electrochem. Soc. 5, 211, 1904.
396. Costeanu. Ann. Chim. physique (9), 2, 189, 1914.
397. North, Conover. J. Amer. Chem. Soc., 37, 2487, 1915.
398. Schäfer. Z. anal. Chem. 45, 145, 1906.
399. Sillien. Mitt. Materialprüfungsamt. 41, 88, 1923; Chem. Zbl. 1924, II, 2200.
400. A. Biswas, M. H. Khundkar. J. Indian Chem. Soc. Ind. and News Ed. 14, 29, 1951.
401. M. Trautz. Pakschwer. J. prakt. Chem. (2), 122, 147, 1929.
402. Beuthel, Matzke. Centralbl. Miner. 263, 1915.
403. Я. И. Герасимов, И. Д. Толкачев. Сборник теоретических работ Гиншветмета, ГОНТИ, вып. 1, ч. 2, 1935, стр. 39.
404. Forcand. Ann. chim. physique (6), 27, 525, 1902.
405. Ditté. Compt. rend. 72, 762, 1871.
406. H. Hess. Ann. Physik. 56, 593, 1842.
407. J. Gerlach, O. Knapke. Z. Erzbergbau u. Metallhüttenwesen v. 8, № 6, 1955, S. 275—278.
408. Keesom, Ende. Proc. Roy. Soc. Amsterdam, v. 35, 143, 1932; Leid. Commun. 219b, 1932.
409. Keesom, Kok. Physica, 1, 770, 780, 1934.
410. C. G. Maier, Ralston. J. Amer. Chem. Soc. v. 48, 371, 1926.
411. А. Н. Несмеянов, Б. З. Иофа, А. А. Стрельников, В. Г. Фирсов. ЖФХ, 30, 1250, 1956.
412. А. Н. Несмеянов, И. А. Ильичева. ЖФХ, 32, 422, 1958.
413. R. F. Barrow, P. G. Dodsworth, A. R. Downie, E. A. N. S. Jeffries, A. C. P. Pugh, F. J. Smith, J. M. Swinsted. Trans. Far. Soc. 51, 1354, 1955.
414. M. G. Zabetakis. Univ. Microfilms. Publ. № 16530, Dissertations abstracts 16, 1077, 1956.
415. A. Neuhaus, W. Retling. Z. Elektroch. 62, 33, 1958.
416. П. А. Акишин, Л. В. Вилков, В. П. Спиридонов. ДАН СССР, 101, 77, 1955.
417. Б. Ф. Марков. ЖФХ, 31, 2288, 1957.
418. A. J. Hegedüs, K. Fukker. Z. anorg. Chem. 284, 20, 1956.
419. Н. П. Диев, А. И. Окунев. ДАН СССР, 97, 301, 1954.
420. А. И. Окунев, Н. П. Диев. ДАН СССР, 97, 491, 1954.
421. А. И. Окунев, Л. А. Поповкина, ДАН СССР, 107, 97, 1956.
422. H. Spandau, F. Klanberg. Z. anorg. Chem., 295, 309, 1958.
423. C. M. Hsiao, A. W. Schlechten. J. Metals, 4, 65, 1952.

## ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

*по химической термодинамике и ее приложениям к металлургическим процессам и металлографии*

В списке приводится основная учебная и монографическая литература на русском языке, новейшие зарубежные издания по термодинамике металлов и металлургическим реакциям и сводки термодинамических данных.

## Справочные издания

- Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. М. Шамоновский, А. Г. Ченцова, В. И. Анвар. Термические константы неорганических веществ, изд-во АН СССР, 1949.
- L. Brewer. The Thermodynamical properties of the Oxides and their vaporization processes. Chem. Rev. 52, 1—76, 1953.
- L. Brewer, L. A. Bromley, P. W. Gilles, N. L. Lofgren. The chemistry and metallurgy of miscellaneous materials, 1950.
- R. Fichte. Die thermodynamischen Eigenschaften der Metallchloride, Berlin, 1953.
- K. K. Kelley, U. S. Bur. Min. Bull.
- О. Кубашевский, Эванс. Термохимия в металлургии, ИЛ, 1954.
- W. Lange. Die thermodynamischen Eigenschaften der Metalloxyde. Berlin, 1949.
- Landolt—Börnstein's. Phys. Chem. Tabellen 5-te Auflage, 8, 1924—1936.
- F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Ewans, S. Lewine, J. Jaffe. Selected Values of chemical thermodynamic properties (Circular of the 2 National Bureau of Standards 500), Washington, 1952.
- Strukturbericht, herausgegeben von Ewald und Hermann, 1—7, 1928—1939.
- Structur Reports, ed. by A. J. C. Wilson, 10, 1945—1946; 13, 1950, Oosthoek, Utrecht.
- Wickoff. Crystal Structures I, 1948; II, 1951, Supplements I, II, Interscience, N.—Y.

## Общие курсы химической термодинамики

- А. И. Бродский. Физическая химия. Госхимиздат, 1948.
- Гуггенгейм. Современная термодинамика, ГНТИХЛ, 1941.
- М. Х. Карапетянц. Химическая термодинамика. Госхимиздат, 1953.
- В. А. Киреев. Курс физической химии, Госхимиздат, 1955.
- Льюис и Рендалл. Химическая термодинамика, ОНТИ, 1936.
- К. А. Путилов. Лекции по термодинамике, вып. 1—5, 1939.
- А. В. Раковский. Курс физической химии, ГНТИХЛ, 1939.
- А. В. Раковский. Введение в физическую химию, ОНТИ, 1938.

## Методика термодинамических расчетов

- А. И. Бродский. Современные методы вычисления термодинамических функций, Металлургиздат, 1947.  
 Р. Веннер. Термохимические расчеты, ИЛ, 1950.  
 М. Х. Карапетянц. Примеры и задачи по химической термодинамике. Госхимтехиздат, 1950.

## Правило фаз

- А. Б. Млодзеевский. Теория фаз (с применением к жидким и твердым состояниям), ОНТИ, 1937.  
 Г. Тамман. Руководство по гетерогенным равновесиям, ОНТИ, 1935.  
 А. Финдлей. Правило фаз и его применение. Гостехиздат, 1932.  
 Н. С. Курнаков. Введение в физико-химический анализ, изд. АН СССР, 1940.  
 Ф. А. Скрейнемакерс. Нонвариантные, моновариантные и дивариантные равновесия, ИЛ, 1948.  
 Д. А. Петров. Тройные системы, Изд. АН СССР, 1953.  
 Б. Я. Воловик, М. В. Захаров. Тройные и четверные системы, Металлургиздат, 1948.  
 М. Хансен. Структуры бинарных сплавов, Металлургиздат, 1952.  
 J. L. Naughton. Bibliography of the Literature Relating to constitutional Diagrams of Alloys. London, 1942, suppl. 1944.  
 Ф. Холл, Г. Инслей. Диаграмма равновесия силикатных систем, ВНИТО силикатной промышленности, 1936.  
 Д. С. Белянкин, В. В. Лапин, Н. А. Торопов. Физико-химические системы силикатной технологии, Госиздат стройматериалов, 1949.

## Статистические расчеты в термодинамике

- В. М. Грязнов, А. В. Фрост. Статистические методы расчета термодинамических величин, изд. Моск. отд. ВХО, им. Менделеева, 1949.  
 И. Н. Годнев. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. Гостехтеоретиздат, 1956.

## Термодинамика металлических сплавов

- Н. В. Агеев. Химия металлических сплавов. Изд-во АН СССР, 1941.  
 Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн, М. Е. Блантер, С. Т. Кишкин, Н. С. Фастов, С. С. Горелик. Физические основы металловедения, Металлургиздат, 1955.  
 L. S. Darken, R. W. Gurry. Phys. Chem. of Metals, N.-Y., 1953.  
 J. Lumsden. Thermodynamics of Alloys. The Inst. of Metals, London, 1952; (см. перевод, Металлургиздат, 1959).  
 C. Wagner. Thermodynamik metallischer Mehrstoffsysteme, Berlin, Akademische Verlagsgesellschaft, 1940.  
 F. Weibke, O. Kubaschewski. Thermochemie der Legierungen. Springer, Berlin, 1943.

## Теория металлургических процессов

- А. Н. Вольский. Основы теории металлургических плавов. Металлургиздат, 1943.  
 А. Н. Вольский. Теория металлургических процессов, ч. I, ОНТИ, 1935.  
 С. Гертс. Физико-химические процессы раскисления стали, Металлургиздат, 1934.  
 И. П. Гофман. Физико-химические основы металлургии, Металлургиздат, 1948.  
 О. А. Есин, П. В. Гельд. Физическая химия пирометаллургических процессов, Металлургиздат, 1950.  
 Зауервальд Франц. Физическая химия металлургических реакций, ОНТУ, Харьков, 1932.  
 А. Ф. Капустинский. Термодинамика химических реакций и ее применение в металлургии и неорганической химии, изд. 2. Цветметиздат, 1935.  
 В. А. Кожеуров. Термодинамика металлургических шлаков. Металлургиздат, 1955.  
 О. Кубашевский, Б. Гопкинс. Окисление металлов и сплавов, ИЛ, 1955.  
 Мартеновское производство стали (основной процесс), перев. с английского, Металлургиздат, 1947.  
 Применение радиоактивных изотопов в металлургии, Металлургиздат, 1955.  
 С. Т. Ростовцев. Теория металлургических процессов, Металлургиздат, 1956.  
 А. М. Самарин. Физико-химические основы раскисления стали. Из-во АН СССР, 1956.  
 И. А. Соколов. Химическая термодинамика и теория металлургических процессов, ГОНТИ, 1933.  
 И. А. Соколов. Термодинамика доменного процесса, ГОНТИ, 1933.  
 В. Старк. Расчеты по теории металлургических процессов, ч. I, 1935; ч. 2, 1936.  
 Физико-химические основы производства стали. Сборник, изд-во АН СССР, 1951.  
 С. И. Филиппов. Теория процесса обезуглероживания стали, Металлургиздат, 1956.  
 С. И. Филиппов, П. П. Арсентьев. Экспериментальные работы по теории металлургических процессов, Металлургиздат, 1955.  
 Г. Шенк. Физико-химия металлургических процессов, ч. I. Харьков — Киев, 1935; ч. 2, 1936.  
 J. White. The physical Chemistry of open—hearth slags. J. of Iron and Steel Inst., 148, 1943, 579—712.

## Металлургия цветных металлов, Пирометаллургия цинка

- Справочник металлурга по цветным металлам, т. I (изд. 2-е), Металлургиздат, 1956.  
 Справочник металлурга по цветным металлам, т. II, Металлургиздат, 1947.

- Х. К. Аветисян. Основы металлургии, Металлургиздат, 1947.  
 В. Баеца. Введение в порошковую металлургию, Металлургиздат, 1947.  
 Ф. М. Лоскутов. Металлургия цинка, Металлургиздат, 1945.  
 Ф. М. Лоскутов. Металлургия тяжелых цветных металлов, ч. II. Свинец и цинк, Металлургиздат, 1951.  
 Ф. М. Лоскутов. Металлургия свинца и цинка, Металлургиздат, 1956.  
 Н. Н. Севрюков, Б. А. Кузьмин, Е. В. Челищев. Общая металлургия, Металлургиздат, 1954.  
 Ф. Т. Сиско. Современная металлургия, ГНТИ, 1946.  
 Я. С. Уманский. Карбиды твердых сплавов, Металлургиздат, 1947.  
 Д. М. Чижиков. Металлургия тяжелых цветных металлов, АН СССР, 1948.  
 Г. А. Шахов. Металлургия, Общий курс, Металлургиздат, 1948.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	Стр. 3
Принятые обозначения важнейших величин .....	5

## Глава I

## Законы и основные уравнения термодинамики.

§ 1. Содержание и границы термодинамики .....	9
§ 2. Первый закон термодинамики .....	12
§ 3. Термодинамика I. Закон Гесса .....	14
§ 4. Термодинамика II. Теплоемкости .....	17
§ 5. Термодинамика III. Уравнение Кирхгоффа .....	20
§ 6. Второй закон термодинамики .....	22
§ 7. Третий закон термодинамики .....	27
§ 8. Характеристические функции .....	27
§ 9. Вычисление энтропии .....	30
§ 10. Калориметрия .....	35
§ 11. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса .....	40
§ 12. Экспериментальные методы измерения давления насыщенного пара .....	43
§ 13. Условия равновесия .....	46
§ 14. Уравнение Гиббса-Гельмгольца (уравнение максимальной работы) .....	47
§ 15. Химические потенциалы .....	51
§ 16. Химические потенциалы в растворах. Активность .....	53

## Глава II

## Химическая термодинамика. (Учение о химическом равновесии)

§ 17. Закон действующих масс .....	60
§ 18. Изобарный потенциал химической реакции .....	63
§ 19. Изобарные потенциалы и константы равновесия гетерогенных газовых реакций .....	69
§ 20. Зависимость изобарного потенциала реакции и константы равновесия от температуры .....	72
§ 21. Расчет химического равновесия с помощью функций $\Phi'$ и $\Phi''$ .....	81
§ 22. Приближенные методы расчета .....	83
§ 23. О применении теплового закона (третьего закона термодинамики) для расчета химических равновесий .....	84
§ 24. Определение термодинамических величин из спектроскопических данных статистическим методом .....	86
§ 25. Правило фаз .....	89

## Глава III

## Термодинамические свойства важнейших газов

§ 26. Таблицы термодинамических свойств важнейших газов .....	94
---	----

- § 27. Эмпирические уравнения для теплот и изобарных потенциалов  
важнейших газовых реакций ..... 119

#### Глава IV

##### Термодинамические свойства цинка и его важнейших соединений

- § 28. Цинк ..... 127  
§ 29. Окись цинка ..... 150  
§ 30. Сернистый цинк ..... 160  
§ 31. Хлористый цинк ..... 170  
§ 32. Полухлористый цинк  $ZnCl$  ..... 179  
§ 33. Серноокислый цинк ..... 179  
§ 34. Углекислый цинк ..... 187

#### Глава V

##### Термодинамика цинка. Реакции прямого восстановления, окисления и хлорирования

- § 35. Реакции с  $ZnO$  ..... 192  
§ 36. Реакции с  $ZnS$ ,  $ZnCl_2$  и  $ZnSO_4$  ..... 205  
Литература ..... 215  
Основная литература по химической термодинамике и ее приложениям  
к металлургическим процессам и металлографии ..... 225

Авторы:

ГЕРАСИМОВ А. А.

#### ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть	По чьей вине
55	12 стр.	идеально-разбавленными	предельно-разбавленными	Авт.
71	Ур-ние (18)	$K_{p,a} = \prod_{\Gamma} (p_{\Gamma}^{\gamma}) \cdot \prod_{\kappa} (a_{\kappa}^{\kappa})$	$K_{p,a} = \prod_{\Gamma} (p_{\Gamma}^{\gamma}) \cdot \prod_{\kappa} (a_{\kappa}^{\kappa})$	Тип.
82	3 стр.	$= -48500 - 26416 +$ $+ 31190 - 32800$	$= -48500; -26416;$ $+ 31190; -32800$	Авт.
176	10 стр.	$= ZnCl_2$	$= ZnCl_2 (т)$	Ред.

Заказ 1642

**Авторы:**

*ГЕРАСИМОВ Яков Иванович*  
*КРЕСТОВНИКОВ Александр Николаевич*  
*ШАХОВ Алексей Сергеевич*

Редактор *О. М. Камаева*  
Технический редактор *В. В. Михайлова*

\* \* \*

Сдано в производство 23/V 1959 г.  
Подписано в печать 30/X 1959 г.  
Бумага  $60 \times 92\frac{1}{16}$  — 7,25 бум. л. = 14,5 п. л.  
Уч.-изд. л. 13,66 Тираж 5100  
Т-11547  
Заказ 1642 Цена 8 р. 85 к.

\* \* \*

Металлургиздат  
Москва Г-34, 2-й Обыденский пер. 14  
Типография Металлургиздата,  
Цветной б., 30