

УДК 541.118

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ХИМИИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

В. А. Киреев

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	707
II. Газы при постоянном давлении	709
III. Термодинамические определения на основе химического подобия вещества и реакций	716
IV. Газы при переменном давлении	725
V. Процессы парообразования	725

I. ВВЕДЕНИЕ

За последние 10—15 лет в химии стало быстро развиваться новое направление — исследование химии высоких температур.

Понятие высоких температур является относительным и зависит от круга рассматриваемых вопросов и явлений. Некоторые авторы предпочитают поэтому область химии высоких температур связывать не с определенными температурными границами, а с тем или другим характером свойств веществ и наблюдаемых соотношений в свойствах. Так, Брюэр¹ определяет химию высоких температур как химию рассматриваемых систем при температурах настолько высоких, что степени окисления элементов, соединения их и общее химическое поведение существенно отличаются от свойственных им при комнатных температурах. Сирси² определяет высокие температуры как температуры, при которых изменение энтропии играет главную роль в том или другом положении равновесия в рассматриваемой реакции (в стандартных условиях). При таком определении для процессов ионизации азота 3000°K еще не будет высокой температурой, но для многих процессов испарения умеренно повышенные или даже комнатные температуры (и еще более низкие) должны рассматриваться как область высоких температур для данного процесса. Такой подход имеет свои основания, но в настоящей статье автор предпочитает, в согласии с Маргрэв³, принять хотя бы условно некоторые определенные границы по температурной шкале.

Из широкой области температур, в той или другой степени ставших доступными в настоящее время (от 10^{-6} до 10^8 °K), к химии высоких температур относится сравнительно небольшой интервал (в пределах различия на один-два порядка), примерно от 1000 до 10000°K (или может быть до 50000°K), так как при более высоких температурах уже почти не остается молекул, и атомы постепенно все более ионизируются, образуя плазму. Настоящая статья посвящена, в основном, термодинамическим свойствам веществ при высоких температурах. Однако при рассмотрении процессов парообразования будут затронуты и другие стороны вопроса.

Резкое повышение интересов к физике и химии высоких температур первоначально было связано с потребностями некоторых областей новой техники. В дальнейшем расширению работ способствовали повышение доступности высоких температур для эксперимента, развитие методов исследования в области высоких температур, применение быстродействующих электронных счетных машин для расчета термодинамических функций различных молекул, атомов и ионов при высоких температурах на основе методов статистической термодинамики. Методы статистической термодинамики в сочетании с новой расчетной техникой широко используются в химии высоких температур, и именно на их основе получается в настоящее время большая часть новой информации о термодинамических свойствах веществ при высоких температурах. Этому способствует и особая трудность калориметрических определений даже при умеренно высоких температурах. Методы статистической термодинамики базируются тоже на экспериментальных данных. Но эти данные получаются путем определения спектров различного рода, определения основных параметров строения молекул (межатомных расстояний и пр.) при помощи исследования дифракции электронов и рентгеновских лучей и др.

Изучение химии высоких температур сопровождалось развитием теории новых экспериментальных методов исследования, теории методов расчетов термодинамических свойств и теории состояния веществ при высоких температурах. Существенную роль в повышении интереса к химии высоких температур сыграло и то, что распространенные прежде представления о постепенном упрощении при высоких температурах всех химических соотношений, об отсутствии при этом каких-либо принципиально новых проблем и явлений оказались слишком упрощенными. Конечно, основными тенденциями, наблюдаемыми при переходе в область очень высоких температур, являются чрезвычайное повышение реакционной способности веществ, возрастание скорости реакций, развитие процессов диссоциации и разложения сложных веществ. Однако, наряду с этим, при высоких температурах многие элементы образуют соединения, отвечающие их валентным состояниям (степени окисления), нехарактерным или неизвестным для них при обычных температурах; даже соотношения между свойствами элементов — аналогов по периодической системе — оказываются иногда более сложными, чем при обычных температурах. При высоких температурах появляются новые виды частиц, более простые, чем отвечающие им частицы при обычных температурах (например CaCl , SiO , Al_2O , AlO , SO) или, наоборот, более сложные (C_3 , C_9 , Na_2 , Ge_8 , Mg_2 , Mo_5O_{15} , $\text{Na}_2(\text{OH})\text{Cl}$, Ba_2O_3 и др.) При высоких температурах, когда тепловое движение частиц становится способным разрывать химические связи, многие радикалы и свободные атомы находятся в равновесии с исходными молекулами, и в сущности сами становятся молекулами. Процессы образования их могут быть количественно охарактеризованы термодинамическими параметрами реакции (тепловым эффектом, изменением энтропии, константой равновесия и др.). Определяя зависимость их от температуры, нередко можно, экстраполируя до обычных температур, получить и для этой области интересные выводы, недоступные в настоящее время для прямого определения при обычных температурах. Тенденция к упрощению молекул при повышении температуры и одновременное усиление реакционной способности атомов приводит, в частности, к появлению при высоких температурах в относительно устойчивом состоянии двухатомных частиц из самых различных сочетаний атомов, таких как OH , AlO , AlCl , MgCl , MgN и др., существование которых никак не вяжется с привычными нам по обычным температурам представлениями о валентных состояниях, характерных для тех или иных элементов. Атомы галогенов, кислорода и водорода про-

являют способность образовывать двухатомные молекулы с элементами самых разных групп периодической системы (кроме инертных газов). При высоких температурах, в особенности при сочетании их с высокими давлениями, оказывается возможным получение некоторых веществ в таких кристаллических модификациях, которые недоступны для получения при обычных температурах или даже не были известны ранее (синтез алмазов, кубических кристаллов нитрида бора, новой кристаллической формы SiO_2 и др.).

Получение сведений об изменении химических и физических свойств элементов и их соединений при высоких температурах открывает в перспективе возможность как бы построить ось температур перпендикулярно к плоскости периодической системы и рассматривать не только закономерности в свойствах элементов и их соединений при обычных температурах, но и влияние температуры на эти свойства и на соотношения между ними для разных элементов. Конечно, в настоящее время химия высоких температур находится еще в стадии первоначального накопления материала. Многие факты, открытые опытным путем, не получили еще теоретического объяснения. Здесь большое открытое поле для работы термодинамиков и статистиков, и для специалистов в области теории химической связи и строения. Интересно, что некоторые основные представления теории Дебая и Хюккеля, разработанной для растворов сильных электролитов, получили успешное применение к ионизированному состоянию газов.

За последние годы был проведен ряд международных и локальных конференций⁴⁻⁸, посвященных тем или другим вопросам в области химии высоких температур. Опубликовано много обзорных статей^{1-3, 9-18}. Сейчас различные аспекты химии высоких температур начинают находить все более широкое отражение и в монографической, и в учебной литературе¹⁹⁻²⁵.

Большое внимание уделяется в настоящее время методам получения высоких температур, методам их определения, термостойкости различных материалов и веществ, их механическим и другим свойствам при высоких температурах. Однако значительное число работ посвящено и влиянию температуры на чисто химические и термодинамические свойства веществ.

В этой статье будут рассмотрены только химические термодинамические свойства веществ в газообразном состоянии при постоянном давлении и при различных давлениях, а также соответствующие химические реакции и процессы парообразования.

II. ГАЗЫ ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ

Основными и вполне строгими термодинамическими соотношениями, связывающими для данной реакции изменения изобарного потенциала (гиббсовской энергии) ΔG , энтальпии ΔH и энтропии ΔS между собой и со значением константы равновесия K_a при данной температуре $T^\circ \text{K}$, являются равенства

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a \quad (2)$$

Реакция может протекать в прямом направлении без затраты работы извне, если $\Delta G < 0$, и условием равновесия является равенство $\Delta G = 0$. Таким образом указанному течению реакции благоприятствуют большие отрицательные значения ΔH (т. е. значительное выделение энергии) и большие положительные значения ΔS (т. е. возраста-

ние энтропии системы). Для многих, не слишком сложных, реакций первый (энергетический) фактор отражает обычное повышение устойчивости системы при уменьшении запаса ее внутренней энергии, проявляющееся в тенденции к большей агрегации вещества, укрупнения частиц и пр., второй же фактор (энтропийный) отражает тенденцию к усилению всяческих процессов диссоциации на более простые частицы, происходящих под действием теплового движения частиц²⁶. В реакциях, которые приближают систему к равновесному состоянию, эти два фактора действуют в противоположных направлениях, и общее течение реакции определяется действием преобладающего фактора, пока не будет достигнуто равенство влияния обоих факторов, что отвечает состоянию равновесия.

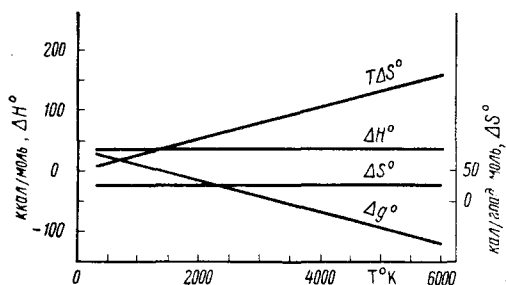


Рис. 1. Термодинамические параметры реакции $I_2 \rightleftharpoons 2I$ при разных температурах до 6000°K

Так как тепловой эффект реакции ΔH обычно мало зависит от концентраций реагирующих веществ, то достижение равновесия практически полностью определяется концентрационной зависимостью энтропии²⁷.

Уравнение (1) и (2) показывают, что относительное значение энтропийного фактора при прочих равных условиях возрастает с повышением температуры. В стандартных условиях при низких температу-

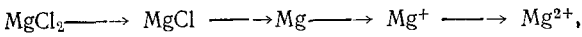
рах член $T\Delta S^\circ$ мал вследствие малых значений T , а при высоких он соответственно возрастает. Во многих группах газовых реакций изменения ΔH° и ΔS° с температурой относительно невелики, в особенности по сравнению с изменением T . Поэтому в таких случаях $T\Delta S^\circ$, а, следовательно и ΔG° , часто можно бывает приближенно рассматривать, как линейные функции температуры. В этих случаях $\ln K$ является линейной функцией обратной температуры ($1/T$). На рис. 1 показаны соотношения между этими величинами для реакции термической диссоциации I_2 на свободные атомы. Следует заметить, что в этой реакции в стандартных условиях до 1455°K преобладает влияние энергетического фактора, а выше 1455°K — энтропийного. При $T=1455^\circ\text{K}$ их влияние в стандартных условиях одинаково по величине (но противоположно по знаку). При этой температуре $\Delta G^\circ=0$, и, следовательно, $\ln K_a=0$ и $K_a=1$. При той же температуре, но при концентрациях компонентов, отличных от стандартных, ΔG отлично от нуля и может иметь любые положительные или отрицательные значения, в зависимости от соотношения концентраций, и, следовательно, от значения ΔS . Однако, независимо от этого, при $T=1455^\circ\text{K}$ в этой реакции $\ln K_a=0$ и $K=1$. Этой температуре отвечает какое-нибудь резкое изменение в процессе диссоциации. Диссоциация начинается при гораздо более низких температурах и возрастает с повышением до 1455°K и выше. При этой температуре константа равновесия проходит через значение, равное единице, что для этой реакции при $p=1$ атм отвечает степени диссоциации $x=0,447$ (и соответственно другим значениям x при других давлениях).

Наиболее характерным отличием влияния высоких температур при постоянном давлении служит усиление процессов разложения, диссоциации, дезагрегации, связанное с возрастанием значения энтропийного фактора, отражающего влияние теплового движения частиц.

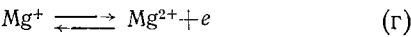
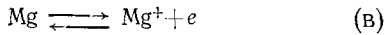
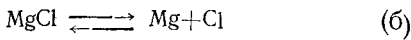
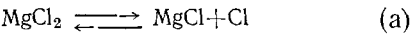
Вследствие этого типичными становятся процессы уменьшения числа атомов в молекуле, часто связанные с изменением валентного со-

состояния (степени окисления) элемента, с дальнейшим распадом молекулы на свободные атомы и последовательным отделением от атомов наиболее слабо связанных электронов (с переходом в состояние плазмы). Следует подчеркнуть, что такая термическая ионизация атомов, в отличие от ионизации под действием света и частиц, богатых энергией, характеризуется определенным состоянием равновесия, положение которого зависит от температуры и давления. Она описывается обычными термодинамическими соотношениями и, в частности, рассчитывается методами статической термодинамики.

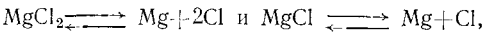
Характерным примером влияния повышения температуры может служить цепь превращений вида:



отвечающая последовательному ряду, например, таких процессов



На рис. 2 показано изменение степени диссоциации x с температурой для первых двух реакций для частного случая, когда общее давление P равно одной атмосфере. Расчет был проведен по значениям K , рекомендованным²⁸ для реакций



считая

$$x = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + P}}$$

Для процесса ионизации до Mg^+ были условно подобным же путем рассчитаны аналогичные величины x .

ТАБЛИЦА 1

Основные термодинамические параметры
процесса диссоциации двухатомных молекул
щелочных металлов и галогенов при 298,15°K
(ΔH° ккал/моль, ΔS° кал/град·моль)

Веще- ство	ΔS°_{298}	ΔH°_{298}	$\lg K_a$	$\Delta S^\circ_{1500} - \Delta S^\circ_{298}$
Li ₂	—19,29	26,41	—15,16	—1,42
Na ₂	—18,43	18,00	— 9,17	—1,20
K ₂	—16,93	12,26	— 5,29	—1,02
Rb ₂	—16,56	11,65	— 4,92	—1,09
Cs ₂	—16,08	10,71	— 4,35	—0,91
F ₂	—27,35	37,81	—21,72	—3,21
Cl ₂	—25,63	57,88	—36,63	—3,15
Br ₂	—24,97	53,52	—28,88	—1,91
I ₂	—24,08	50,96	—24,58	—1,55

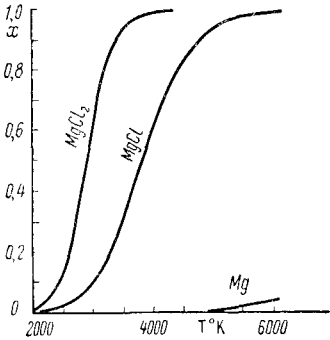


Рис. 2. Влияние температуры на степень диссоциации дихлорида и монохлорида магния по реакциям (а) и (б) и на ионизацию атомов магния по реакции (в)

Возрастание роли энтропийного фактора приводит к простым соотношениям между аналогичными параметрами однотипных (см. ниже) реакций и процессов, так как для них наблюдаются меньшие различия ΔS_T° , близость изменения ΔS° с температурой и пр.²⁹⁻³¹. В табл. 1 приведены основные термодинамические параметры процессов диссоциации двухатомных молекул щелочных металлов и галогенов по данным^{32, 33}.

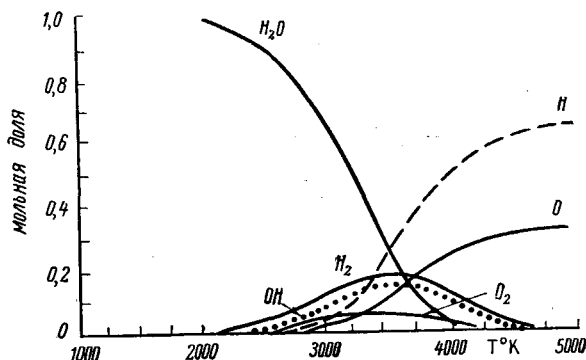


Рис. 3. Относительное содержание (в мольных долях) частиц различного вида (OH , H_2 , O_2 , H и O) в продуктах термической диссоциации водяного пара при разных температурах

С увеличением числа атомов в исходной молекуле сильно возрастает разнообразие частиц различного вида и в продуктах диссоциации, и соответственно усложняются соотношения между составом продуктов диссоциации при разных температурах. На рис. 3 и 4 показаны составы продуктов диссоциации H_2O и CO_2 при различных температурах. Рис. 3 представлен по данным работы³⁴. В ней при расчете учитывалось содержание следующих частиц H_2O , OH , H_2 , O_2 , H и O . Состав продуктов термической диссоциации H_2O выражен в этом случае содержанием этих частиц (в мольных долях) для общего давления $P=1$ атм. (В работе³⁴ имеются данные и для других давлений). Для той же системы в других работах^{35,36} были выполнены расчеты, охватывающие и более высокие температуры, при которых происходит ионизация атомов водорода, кислорода и гидроксильной группы. Интересно отметить, что в этой системе, как показывает рис. 2, при температурах в области $4000^\circ K$ (при $P=1$ атм) в равновесной смеси содержание свободных гидроксидов OH выше, чем молекул H_2O . Это объясняется тем, что отрыв второго атома водорода требует несколько большей затраты энергии, чем первого.

На рис. 4 представлен состав продуктов термической диссоциации CO_2 при разных температурах (при $P=10^{-4}$ атм), выраженной числом молей (или граммонов или граммионов) частиц различного вида, получающихся из одного моля исходного CO_2 по данным работы³⁷. Здесь расчет доведен до $24\,000^\circ K$, т. е. захватывает область первой и второй ступеней ионизации атомов кислорода и углерода при этом давлении. Однако здесь не учитывалось образование недоокиси углерода C_3O_2 и полимеризация пара углерода, т. е. образование молекул C_2 , C_3 и других. В работе³⁷ приводятся данные и для других давлений (до $P=100$ атм). В работе указано, что расчет был произведен в связи с исследованием возможных состояний атмосферы Венеры.

Различного рода данные о термодинамических функциях веществ в газообразном состоянии описаны и для ряда других систем — ионизации паров щелочных металлов³⁸ и др.^{39–43}

Значения основных термодинамических функций для газообразного состояния в стандартных условиях при высоких температурах сейчас рассчитаны для большого числа веществ, простейших по составу молекул. Наибольшее число таких расчетов было выполнено для соединений с двухатомными молекулами типа АВ (моноокиси, моногалогениды, моносulfиды разных элементов). Впрочем, многие из этих данных были получены на основе только соответствующих молекулярных постоянных в приближении жесткий ротатор — гармонический осциллятор, т. е. при допущении, что вращение молекулы может рассматриваться как вращение вполне жесткой системы и что можно игнорировать ангармоничность колебаний. Такие допущения существенно ограничивают применимость этого метода расчета в области температур выше 1500—2000° К, так как для многих веществ учет ангармоничности колебаний и пр. может вносить заметное изменение в результаты, не говоря уже об учете возбужденных состояний (возбуждения колебаний атомов и электронных), что требует соответствующих данных о спектрах молекул и других методов расчета.

Для большинства элементов в состоянии одноатомного газа и для многих элементов также и в состояниях двухатомных или более сложных молекул основные термодинамические функции, а также термодинамические параметры реакций образования из обычных простых веществ для температур до 3000° К приведены³² в форме таблиц. Имеются данные⁴⁰ высокотемпературных составляющих энтальпии и энтропии до 5000—8000° К для многих элементов в состоянии одноатомного газа и некоторых двухатомных молекул. Основные термодинамические функции для состояния одноатомного газа для большинства элементов рассчитаны^{44–48} до 8000° К, а также⁴⁹ для положительных ионов (одно-, двух-, трех- и четырехзарядных) до 50 000° К. Экспериментальной основой всех этих работ служат соответствующие спектральные данные, используемые большей частью по сводной работе⁵⁰. Техническая возможность выполнения таких сложных и трудоемких расчетов в большом объеме была достигнута на основе применения электронных счетных машин.

В табл. 2 приведены⁴⁹ для примера значения функции $(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$ однозарядных положительных ионов некоторых элементов при разных температурах до 50 000° К. У одноатомных частиц теплоемкость (и внутренняя энергия) не имеют колебательных и вращательных составляющих, а определяются всецело поступательным движением частицы и (при более высо-

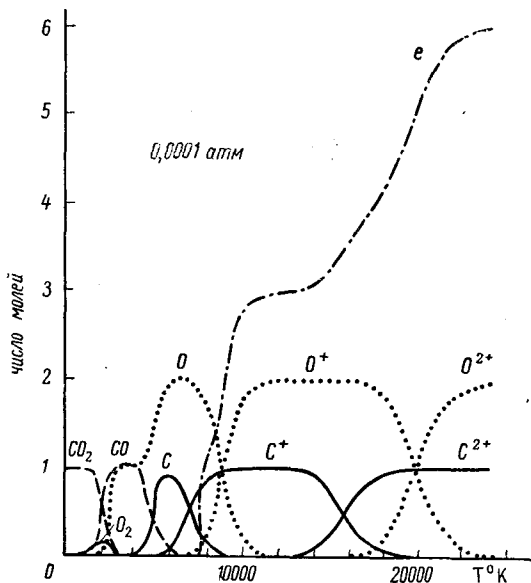


Рис. 4. Содержание частиц различного вида (CO , C , O_2 , O , C^+ , C^{2+} , O^+ , O^{2+}) в продуктах термической диссоциации CO_2 при $P = 0,0001$ атм, выраженное числом молей частиц данного вида, образующихся из 1 моля CO_2

ТАБЛИЦА 2

Функция энтальпии $(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$ однозарядных ионов некоторых элементов при высоких температурах (в кал/град·г-атом)⁴⁹

$T, ^\circ K$	Ne ⁺	Li ⁺	Na ⁺	Cs ⁺	Mg ⁺	Ba ⁺	Al ⁺	Tl ⁺
298,15	5,0533	4,9682	4,9682	4,9682	4,9682	4,9682	4,9682	4,9682
2 000	5,2160	4,9682	4,9682	4,9682	4,9682	5,7143	4,9682	4,9682
4 000	5,1213	4,9682	4,9682	4,9682	4,9684	6,5849	4,9685	4,9682
6 000	5,0774	4,9682	4,9682	4,9682	4,9779	6,5090	4,9881	4,9686
8 000	5,0528	4,9682	4,9682	4,9682	5,0334	6,3795	5,1098	4,9769
10 000	5,0372	4,9682	4,9682	4,9684	5,1503	6,3406	5,3983	5,0170
20 000	5,0041	4,9682	4,9682	5,4013	6,9102	7,7444	7,9331	6,4657
30 000	4,9972	4,9682	4,9700	8,8021	9,6147	8,6237	11,320	9,6355
40 000	5,0614	4,9682	5,0138	11,383	10,281	8,4389	12,312	11,182
50 000	5,3676	4,9689	5,2807	11,531	9,9249	8,0438	11,767	11,100

ких температурах) возбуждением более высоких электронных энергетических уровней. До начала этих возбуждений теплоемкость C_p и функция $(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$ сохраняют для частиц данного вида постоянное значение 4,9682 кал/град·моль. В таком ряду частиц переход от структуры атомов Ne далее к Ne, Ar, Kr, Xe и Rn сопровождается понижением первого

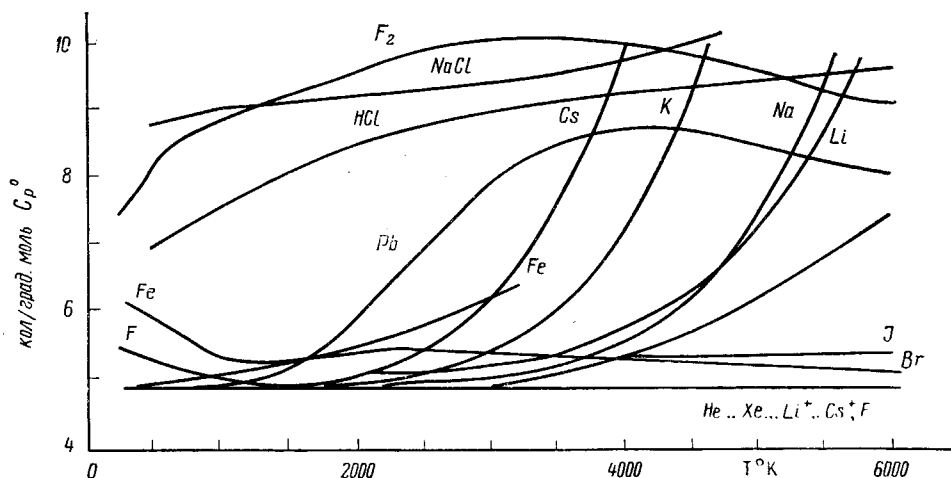


Рис. 5. Влияние температуры на теплоемкость C_p некоторых веществ в состоянии идеального газа

уровня электронных возбуждений с 21,0 эВ атомов гелия до 6,8 эВ атомов радона (см. ⁵⁰). Для ионов Li^+ еще не обнаруживается влияния возбужденных состояний при 45 000°K, для ионов Na^+ — при 20 000°K, для K^+ и Rb^+ — при 10 000°K, для Cs^+ — при 9 000°K. Аналогичные соотношения должны наблюдаться и для ионов F^- , Cl^- , Br^- и I^- ; для ионов Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и других, причем для изoeлектронных частиц с повышением заряда ядра тоже связано повышение первого уровня электронных возбуждений, и, следовательно, повышением температуры, при которой они начинают влиять на термодинамические функции.

Указанное значение C_p и $(H_T^\circ - H_0^\circ)/T$ при повышении температуры дольше всего сохраняется у частиц, обладающих восьмиэлектронной обо-

лочкой в наружном слое (атомы Ne, Ar, Kr, Xe, Rn и изоэлектронные с ними ионы Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs) и далее следуют частицы, содержащие в наружном слое только s электроны (атомы Be, Mg, Ca, Sr, Ba и изоэлектронные с ними ионы B^+ , Al, но не Sc^+ , Y^+ , La^+).

На рис. 5 представлено изменение с температурой теплоемкости C_p° некоторых газов с одно- и с двухатомными молекулами до 6000°K . Для трудновозбуждаемых атомов и для ионов, отвечающих им по структуре электронной оболочки, C_p° во всей этой области температур сохраняет постоянное (минимальное) значение $4,97 \text{ кал/град}\cdot\text{моль}$, отвечающее теплоемкости поступательного движения. Атомы галогенов обладают несколько большей теплоемкостью, причем теплоемкость брома проходит через слабый максимум, расположенный в области 2000°K , а теплоемкость иода существенно возрастает в интервале от 2000 до 4000°K , после чего сохраняет до 6000°K практически постоянное значение. Легко видеть, что Li, Na, K, Cs, резко отличаясь от галогенов, составляют группу с аналогичной по характеру зависимости C_p° от температуры, но довольно сильно различающихся положением кривых C_p° . Различно построенные атомы (Mg, Fe, Pb) имеют различный характер зависимости. Все это показывает, что изменения с температурой

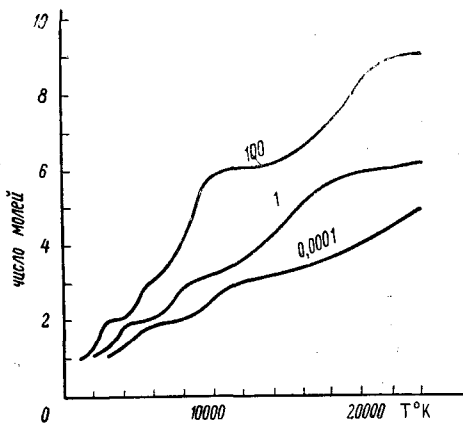


Рис. 6. Влияние температуры на общее число частиц в единице объема в продуктах термической диссоциации CO_2 при давлениях 100, 1 и $0,0001 \text{ атм}$, выраженное числом молей в 1 см^3 (приведенным к нормальным условиям)

турной теплоемкостью C_p° (а, следовательно, также S_T° , $H_T^\circ - H_0^\circ$ и других термодинамических функций) не происходят вполне плавно. Точнее говоря, производные этих величин по температуре не являются монотонными. Это, конечно, не ограничено только областью очень высоких температур. Вступление новых степеней свободы (в частности, новых колебательных уровней у многоатомных молекул) уже при умеренно повышенных температурах производит подобный же эффект, хотя обычно и в более слабой степени. Широко распространенные способы выражения термодинамических функций в аналитической форме степенными рядами по абсолютной температуре во многих случаях излишне сглаживают действительные изменения. Это относится не только к термодинамическим функциям. На рис. 6 представлено изменение с температурой числа частиц в 1 см^3 в продуктах термической диссоциации CO_2 при постоянном давлении.

Следует заметить, однако, что интенсивное накопление данных о термодинамических свойствах частиц (атомов, ионов и молекул) не всегда сопровождается равноценным расширением сведений относительно соответствующих параметров реакций взаимодействия между ними. А между тем только изменение энтропии при реакции может быть рассчитано по значениям энтропии ее компонентов. Для определения же соответствующего изменения энтальпии ΔH , изобарного потенциала (гиббсовской энергии) ΔG , константы равновесия K_a и других связанных с ними величин необходимо знание теплового эффекта реакции или состояния равновесия хотя бы при одной какой-нибудь температуре. Методы статистической термодинамики пока не могут быть использованы для этой цели. Для простейших молекул ΔH реак-

дия образования их из свободных атомов во многих случаях может быть рассчитана по энергии диссоциации, определяемой по спектральным данным. Однако в этом случае необходимо, чтобы основные состояния были приняты одинаковыми в расчетах по спектральным и по термохимическим данным, что не всегда в достаточной степени выполнялось в прошлом.

Масс-спектрометрические определения в парах при разных температурах начинают служить новым источником получения данных о термодинамических параметрах (см. ниже).

III. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКОГО ПОДОБИЯ ВЕЩЕСТВ И РЕАКЦИЙ

Одним из существенных источников расширения имеющейся информации о термодинамических свойствах различных веществ и термодинамических параметрах реакций в настоящее время служит использованием химического подобия веществ на основе тех или других методов сравнительного расчета. Быстрое возрастание потребности в термодинамических данных в связи с расширением круга веществ, приобретающих практическое значение, и большая трудоемкость и часто длительность экспериментального определения некоторых из этих величин стимулировали развитие методов сравнительного расчета. Используя аналогию в химических свойствах соответствующих веществ, эти методы дают возможность приблизительно определять термодинамические свойства нужных веществ и параметры реакций на основе экспериментальных данных для других веществ и реакций, химически подобных первым.

Так, метод однотипных соединений и реакций основан на сопоставлении аналогичных соединений элементов, принадлежащих к одной подгруппе Периодической системы, находящихся в этих соединениях в одинаковом валентном состоянии (степени окисления) и являющихся в этом состоянии достаточно полными аналогами между собой. Такие однотипные соединения, как, например, карбонаты щелочноземельных металлов, обладают закономерно связанными между собой значениями основных термодинамических функций; зависимость их от температуры обычно различается не в сильной степени и закономерно. Можно рассматривать различную степень однотипности. Так, соединения лития, бериллия и отчасти бора нередко обнаруживают меньшее подобие при сопоставлениях с соответствующими соединениями их аналогов, чем последние между собой. Это связано, по-видимому, с отсутствием в их ионах восьмиелектронного слоя, имеющегося в ионах их высших аналогов. Различие на два атома менее благоприятно, чем на один атом, а при различии на три атома метод большей частью уже нельзя рекомендовать для применения.

Неблагоприятно также, если различающиеся атомы преобладают в молекуле по массе или по размерам, как это имеет место, например, в галогеноводородах.

Не затрагивая здесь причин более простых соотношений между термодинамическими свойствами однотипных веществ, отметим лишь, что однотипность внутреннего строения приводит прежде всего к более простым соотношениям между значениями энтропии, между ее изменениями в однотипных реакциях (см. ниже) и их зависимостью от температуры, так как величина энтропии чувствительна ко всем особенностям внутреннего строения веществ. Вместе с тем для области высоких температур методы сравнительного расчета часто бывают особенно ценными из-за усложнения расчетов по методам статистической термодинамики и трудностей экспериментальных определений. Поэтому

следует характеризовать в какой степени и до каких температурных пределов те или иные методы сравнительного расчета (установленные большей частью для обычных или умеренно повышенных температур) сохраняют применимость при высоких температурах и чем ограничивается их применимость в этих условиях.

Для состояния идеальных газов изменения с температурой высокотемпературных составляющих энтропии $(S_T^\circ - S_{T_1}^\circ)$ для веществ строго однотипных должны быть закономерно связаны между собой^{29-31, 51, 52}. Большой частью отношение или разность этих изменений для двух однотипных веществ X и Y

$$\frac{(S_T^\circ - S_{T_1}^\circ)_Y}{(S_T^\circ - S_{T_1}^\circ)_X} = \alpha_S \quad (3)$$

или

$$(S_T^\circ - S_{T_1}^\circ)_Y - (S_T^\circ - S_{T_1}^\circ)_X = c \quad (4)$$

можно рассматривать приближенно как постоянные величины в более или менее широком интервале температур. Подобные же соотношения связывают между собой и высокотемпературные составляющие энтальпии^{51, 53, 54}.

$$\frac{(H_T^\circ - H_{T_1}^\circ)_Y}{(H_T^\circ - H_{T_1}^\circ)_X} = \alpha_H \quad (5)$$

или

$$(H_T^\circ - H_{T_1}^\circ)_Y - (H_T^\circ - H_{T_1}^\circ)_X = a \quad (6)$$

В качестве температуры T_1 обычно удобнее принять $298,15^\circ\text{K} = 25^\circ\text{C}$, от которой значения высокотемпературных составляющих термодинамических функций приводятся в справочных изданиях⁴⁰. Однако использование для этой цели несколько более высоких температур иногда улучшает применимость соотношений (3) — (6). Для веществ, достаточно однотипных, высокотемпературные составляющие энтропии при одинаковой температуре большей частью близки между собой, поэтому для них приближенно соблюдаются одновременно оба равенства (3) и (4). То же относится и к равенствам (5) и (6).

ТАБЛИЦА 3

Значения энтропии S_T° (в кал/град·моль) газообразных фторидов и хлоридов натрия и калия²⁸ и соотношение между ними при разных температурах

T, °K	S_T°				α			c	
	NaF	NaCl	KF	* KCl	$\frac{\text{NaCl}}{\text{NaF}}$	$\frac{\text{KCl}}{\text{KF}}$	$\frac{\text{KF}}{\text{NaF}}$	NaCl—NaF	KF—NaF
298,15	51,872	54,882	54,079	57,102	1,059	1,056	1,043	3,01	2,21
1000	62,289	65,587	64,610	67,920	1,052	1,051	1,037	3,30	2,32
2000	68,454	71,920	70,785	74,332	1,051	1,050	1,034	3,47	2,33
3000	72,073	75,714	74,407	78,226	1,051	1,051	1,032	3,64	2,33
4000	74,643	78,487	76,978	81,143	1,052	1,054	1,031	3,84	2,34
5000	76,638	80,726	78,972	83,488	1,053	1,057	1,030	4,09	2,33
6000	78,268	82,639	80,603	85,414	1,056	1,060	1,030	4,37	2,34

В наиболее благоприятных случаях применимость тех или других из равенств (3) — (6) распространяется и на область низких температур и тогда в качестве температуры T_1 можно принять и 0°K , не вызывая этим существенного искажения результатов. Впрочем, сопоставление величин $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ и $H_T^\circ - H_{298}^\circ$ имеет то преимущество по сравнению с сопоставлением величин S_T° и $H_T^\circ - H_0^\circ$, что оно не требует знания низкотемпературных значений энтальпии и энтропии.

В табл. 3 приведены значения S_T° для фторидов и хлоридов натрия и калия в состоянии идеального газа в стандартных условиях при разных температурах до 6000°K по данным²⁸. Эти четыре вещества в соответствующих парах являются достаточно строго однотипными. Для них во всей этой области температур постоянство отношений α и разностей s выдерживается хорошо. Однако аналогичные соединения лития показывают при сопоставлении с фторидами и хлоридами натрия или калия более значительный ход значений α и s с температурой.

Подобные соотношения наблюдаются и для энтальпии галогенидов лития, натрия и калия. При этом температурный ход величин

$$\alpha_H = \frac{(H_T^\circ - H_0^\circ)_Y}{(H_T^\circ - H_0^\circ)_X}$$

и

$$a = (H_T^\circ - H_0^\circ)_Y - (H_T^\circ - H_0^\circ)_X$$

несколько более значителен, чем α_s и s .

Эти соотношения дают возможность с достаточной уверенностью производить расчеты недостающих величин методом сравнения. Так, пользуясь значениями S_T° хлорида натрия при разных температурах, можно рассчитать S_T° хлорида калия при высоких температурах (до 6000°K с точностью до $\pm 0,5$ э. е.), если для них известны S_T° при какой-нибудь одной температуре.

Впрочем метод двойного сравнения (см. ниже) дает возможность освободиться от последнего условия. Сопоставление соединений с различным анионом (в особенности при сложных анионах) дает обычно несколько худшие результаты, чем соединения, различающиеся только катионами.

Важной причиной ограничения применимости этих соотношений в области высоких температур служит термическое возбуждение новых колебательных или электронных энергетических уровней, так как и для однотипных молекул, атомов или ионов оно происходит часто при достаточно различных температурах (см. рис. 5). В этом отношении наиболее стойкими к высоким температурам, естественно, являются атомы и ионы, которые в свободном состоянии или в данном состоянии обладают устойчивой электронной оболочкой, аналогичной оболочке атомов инертных газов. К ним можно отнести и ионы Li^+ , Na^+ , K^+ , F^- и Cl^- , составляющие указанные галогениды лития, натрия и калия.

Такие же хорошие результаты, по крайней мере до $4000 - 5000^\circ\text{K}$, дает сравнение монофторидов и монохлоридов бериллия и магния между собой, так как влияние возбужденных состояний у ионов Be^+ и Mg^+ проявляется лишь начиная с 4000°K (см. табл. 2). При сопоставлении S_T° нитридов бора и алюминия BN (г) и AlN (г) отношение α_s изменяется от 1,07 до 1,05, а разность s от 3,86 до 3,41 (при значениях S_T° от 54 до 80 э. е.), а для $H_T^\circ - H_0^\circ$ этих веществ изменение разности a до 5000°K составляет 0,65 ккал/моль, но при 6000°K достигает 1,4 ккал/моль (при значениях $H_T^\circ - H_0^\circ$ от 2 до 53 ккал/моль).

При недостатке данных для соединений, строго однотипных с рассматриваемым, на практике нередко возникает необходимость использовать для сопоставления вещества, менее однотипные, например упомянутые выше соединения лития, бериллия и отчасти бор или аналогичные соединения элементов, принадлежащих к другой группе или подгруппе Периодической системы, или первые члены гомологических рядов органических соединений, или вещества менее однотипные по другим причинам. В таких случаях хорошие результаты дает применение метода двойного сравнения⁵⁶, который требует для расчета большего числа исходных данных, но зато дает возможность получить более точные результаты (или использовании для сравнения менее однотипных веществ). Метод основан на введении в расчет другой пары соединений, аналогичных рассматриваемым, и допущении, что температурный ход величин α или c в обеих этих парах соединений одинаков.

Рассматривая, например, четыре таких соединения, вида AX, BX, AY и BY (как фториды и хлориды лития и натрия), можно допустить, что отношение

$$\frac{(S_T^\circ - S_{T_1}^\circ)_{AX}}{(S_T^\circ - S_{T_1}^\circ)_{BX}} : \frac{(S_T^\circ - S_{T_1}^\circ)_{AY}}{(S_T^\circ - S_{T_1}^\circ)_{BY}} = \frac{\alpha_X}{\alpha_Y} \tag{7}$$

и разность

$$[(S_T^\circ - S_{T_1}^\circ)_{AX} - (S_T^\circ - S_{T_1}^\circ)_{BX}] - [(S_T^\circ - S_{T_1}^\circ)_{AY} - (S_T^\circ - S_{T_1}^\circ)_{BY}] = c_X - c_Y \tag{8}$$

не меняются с температурой.

Практически часто достаточно бывает принять, что $\frac{\alpha_X}{\alpha_Y} = 1$ или что $c_X - c_Y = 0$, т. е. что

$$\frac{(S_T^\circ - S_{T_1}^\circ)_{AX}}{(S_T^\circ - S_{T_1}^\circ)_{BX}} = \frac{(S_T^\circ - S_{T_1}^\circ)_{AY}}{(S_T^\circ - S_{T_1}^\circ)_{BY}} \tag{9}$$

и

$$(S_T^\circ - S_{T_1}^\circ)_{AX} - (S_T^\circ - S_{T_1}^\circ)_{BX} = (S_T^\circ - S_{T_1}^\circ)_{AY} - (S_T^\circ - S_{T_1}^\circ)_{BY} \tag{10}$$

Подобные же равенства были описаны⁵⁵ и для энтальпии. Все эти соотношения можно применить, например, для аналогичных по формуле соединений элементов двух разных (лучше смежных) групп Периодической системы. Так, в табл. 4 приведены α и c монохлоридов натрия и лития, магния и бериллия, т. е. нормальных молекул и частиц,

ТАБЛИЦА 4

Соотношение между значениями энтропии²⁸ S_T° монохлоридов натрия и лития, магния и бериллия, алюминия и бора при разных температурах

$T, ^\circ K$	$\frac{\alpha_1}{NaCl \over LiCl}$	$\frac{\alpha_2}{MgCl \over BeCl}$	$\frac{\alpha_3}{AlCl \over BCl}$	α_1/α_2	$NaCl \overset{c_1}{\text{---}} LiCl$	$MgCl \overset{c_2}{\text{---}} BeCl$	$AlCl \overset{c_3}{\text{---}} BCl$	$c_1 - c_2$
298,15	1,080	1,073	1,069	1,0070	4,08	3,78	3,52	0,30
1000	1,074	1,070	1,066	1,0037	4,50	4,31	4,04	0,19
2000	1,068	1,064	1,062	1,0036	4,60	4,39	4,13	0,21
3000	1,066	1,062	1,059	1,0035	4,68	4,46	4,19	0,23
4000	1,065	1,060	1,058	1,0046	4,79	4,47	4,26	0,32
5000	1,065	1,059	1,057	1,0056	4,92	4,51	4,32	0,41
6000	1,066	1,058	1,057	1,0070	5,09	4,55	4,43	0,54

которые в той или другой области температур обладают ненасыщенной валентностью (радикалов). Несмотря на такие жесткие условия сравнения, каждая из величин α и c сохраняет до 6000°K достаточное постоянство, давая возможность в каждой паре веществ определять недостающие значения S_T° с точностью $\sim 1,5\%$ при расчете по α или до 1 э. е. при расчете по c , пользуясь лишь одним значением при какой-нибудь температуре для искомого вещества. Вместе с тем при каждой данной температуре значения всех трех величин α (и всех трех величин c) близки между собой и изменяются с температурой примерно параллельно. Поэтому отношение двух данных величин α_1/α_2 и разность двух данных величин $c_1 - c_2$ еще более слабо изменяются с температурой, что может быть положено в основу расчета более высокой точности (до $0,3\%$ при расчете по α_1/α_2 и до $0,35$ э. е. при расчете по $c_1 - c_2$). Кроме того, все отношения значений α мало отличаются от единицы и все разности значений c мало отличаются от нуля. Поэтому при полном отсутствии данных для S_T° искомого вещества (ни для каких температур) можно принять α/α_2 равным единице или $c_1 - c_2$ равным нулю и рассчитать S_T° его при разных температурах с точностью до $0,7\%$ при расчете по α_1/α_2 и до $0,5$ э. е. при расчете по $c_1 - c_2$. Этот пример — не самый лучший, но, конечно, во многих случаях достигаемая точность результатов бывает меньшей.

ТАБЛИЦА 5

Энтальпия ($H_T^\circ - H_0^\circ$) газообразных монохлоридов лития, натрия, бериллия и магния (ккал/моль) по справочным данным²⁸ и ($H_T^\circ - H_0^\circ$) монохлорида магния, рассчитанная по уравнениям (11) и (12)

T, °K	$H_T^\circ - H_0^\circ$			$(H_T^\circ - H_0^\circ) \text{MgCl}$				
	LiCl	NaCl	BeCl	справ. данные	по ур. (11)	Δ	по ур. (12)	Δ
298,15	2,16	2,30	2,12	2,23	2,26	+0,03	2,26	+0,03
1000	8,19	8,54	8,00	8,38	8,34	-0,04	8,35	-0,03
2000	17,19	17,69	16,89	17,38	17,38	0,00	17,39	+0,01
3000	26,35	27,05	25,91	26,50	26,60	+0,10	26,61	+0,11
4000	36,64	36,70	35,04	35,77	36,08	+0,31	36,10	+0,33
5000	45,06	46,74	44,33	45,25	45,98	+0,73	46,01	+0,76
6000	54,65	57,23	53,84	54,98	56,38	+1,40	56,42	+1,44

Подобные же соотношения существуют и для энтальпии, однако здесь расхождения больше. В табл. 5 приведен пример расчета энтальпии $H_T^\circ - H_0^\circ$ монохлорида магния по данным для газообразных монохлоридов лития, натрия и бериллия по двум уравнениям

$$(H_T^\circ - H_0^\circ)_{\text{MgCl}} = \frac{(H_T^\circ - H_0^\circ)_{\text{NaCl}}}{(H_T^\circ - H_0^\circ)_{\text{LiCl}}} (H_T^\circ - H_0^\circ)_{\text{BeCl}} \quad (11)$$

и

$$(H_T^\circ - H_0^\circ)_{\text{MgCl}} = (H_T^\circ - H_0^\circ)_{\text{NaCl}} - (H_T^\circ - H_0^\circ)_{\text{LiCl}} + (H_T^\circ - H_0^\circ)_{\text{BeCl}} \quad (12)$$

Здесь уже заметно как при температурах выше 3000°K рассчитанные значения больше отходят от справочных.

Высокотемпературные составляющие энтропии ($S_T^\circ - S_{298}^\circ$) газообразных монохлоридов лития, натрия, бериллия и магния (*кал/град·моль*) по справочным данным²⁸ и ($S_T^\circ - S_{298}^\circ$) монохлорида магния, рассчитанные по уравнениям (13) и (14)

T, °K	$S_T^\circ - S_{298}^\circ$			$(S_T^\circ - S_{298}^\circ) \text{ MgCl}$				
	LiCl	NaCl	BeCl	справ. данные	по ур. (13)	Δ	по ур. (14)	Δ
1000	10,28	10,71	9,99	10,53	10,41	-0,12	10,42	-0,11
2000	16,52	17,04	16,15	16,76	16,66	-0,10	16,67	-0,09
3000	20,23	20,83	19,78	20,46	20,37	-0,09	20,38	-0,08
4000	22,90	23,61	22,43	23,12	23,13	+0,01	23,14	+0,02
5000	25,00	25,84	24,50	25,24	25,32	+0,08	27,34	+0,10
6000	26,75	27,86	26,24	27,01	27,32	+0,31	27,35	+0,34

В табл. 6 приведен результат расчета высокотемпературной составляющей энтропии ($S_T^\circ - S_{298}^\circ$) для MgCl по уравнениям

$$(S_T^\circ - S_{298}^\circ)_{\text{MgCl}} = \frac{(S_T^\circ - S_{298}^\circ)_{\text{NaCl}}}{(S_T^\circ - S_{298}^\circ)_{\text{LiCl}}} (S_T^\circ - S_{298}^\circ)_{\text{BeCl}} \quad (13)$$

$$(S_T^\circ - S_{298}^\circ)_{\text{MgCl}} = (S_T^\circ - S_{298}^\circ)_{\text{NaCl}} - (S_T^\circ - S_{298}^\circ)_{\text{LiCl}} + (S_T^\circ - S_{298}^\circ)_{\text{BeCl}} \quad (14)$$

Здесь, кроме 6000°K, отклонения рассчитанных значений от справочных не превышает 0,12 э. е.

При подобном сопоставлении S_T° газообразных трифторидов азота и фосфора NF_3 и PF_3 с радикалами CF_3 и SiF_3 величина a_1/a_2 изменяется от 0,007 до 0,011 и $c_1 - c_2$ от 0,49 до 1,1 э. е., т. е. если расчет производить по уравнениям, аналогичным (9) и (10), принимая $T_1 = 0^\circ \text{K}$, возможная ошибка не превышает, примерно 1,1 э. е. при абсолютном значении S_T° до 120 э.е. При расчете $S_T^\circ - S_{298}^\circ$ она снижается до 0,6 э.е. При расчете $H_T^\circ - H_0^\circ$ ошибка составляет не более 0,5 ккал/моль при абсолютном значении $H_T^\circ - H_0^\circ$ 113 ккал/моль.

Однотипные химические реакции, т. е. аналогичные превращения однотипных соединений (при условии одинаковости стехиометрических коэффициентов в уравнении реакций), показывают простые соотношения между соответствующими термодинамическими параметрами их при одинаковой температуре или в других сопоставимых условиях. Еще более близкими бывают обычно температурные зависимости термодинамических параметров однотипных реакций. С повышением температуры влияние энтропийного фактора $T\Delta S^\circ$ на положение равновесия относительно возрастает. Вследствие этого более простые соотношения, наблюдаемые для него в однотипных реакциях, делают метод однотипных реакций особенно плодотворным при рассмотрении различных термодинамических соотношений в области высоких температур.

Одной из характерных особенностей однотипных реакций является то, что стандартные изменения энтропии в них ΔS° при одинаковой температуре не сильно различаются между собой. В благоприятных случаях это дает возможность принять в первом приближении, что для двух однотипных реакций X и Y стандартные изменения энтропии при данной температуре одинаковы, т. е.

$$\Delta S_{X,T}^\circ = \Delta S_{Y,T}^\circ \quad (15)$$

Более строго и более широко применимо второе приближение, которое учитывает, что разность изменения энтропии

$$\Delta S_{Y,T}^{\circ} = \Delta S_{X,T}^{\circ} = c \quad (16)$$

не равна нулю, но допускает, что она не изменяется с температурой ($c = \text{const}$).

Для реакций, в достаточной степени однотипных, это допущение обычно хорошо согласуется с экспериментальными данными в широких температурных пределах. В области очень высоких температур согласие ухудшается при переходе к температурам, отвечающим возникновению новых колебательных уровней или новых уровней электронных возбуждений. Применимость этого допущения может быть недостаточной для реакций, в которых происходит изменение валентного состояния сопоставляемых элементов, что в области высоких температур может приводить к изменению характера химического подобию их. Во многих случаях результаты расчетов могут быть улучшены на основе метода двойного сравнения. При сопоставлении однотипных реакций, как и при сопоставлении однотипных веществ, этот метод учитывает, что разность c может изменяться с температурой, но допускает, что в двух аналогичных парах однотипных реакций AX, AY и BX, BY соответствующие разности

$$\left. \begin{aligned} \Delta S_{AX,T}^{\circ} - \Delta S_{BX,T}^{\circ} &= c_X \\ \Delta S_{AY,T}^{\circ} - \Delta S_{BY,T}^{\circ} &= c_Y \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

изменяются с температурой одинаково, т. е., что разность ($c_X - c_Y$) можно считать постоянной в известных температурных пределах. Определяя эту постоянную через значения S° при температуре T_1 , можно получить

$$(\Delta S_T^{\circ} - \Delta S_{T_1}^{\circ})_{AX} - (\Delta S_T^{\circ} - \Delta S_{T_1}^{\circ})_{BX} = (\Delta S_T^{\circ} - \Delta S_{T_1}^{\circ})_{AY} - (\Delta S_T^{\circ} - \Delta S_{T_1}^{\circ})_{BY} \quad (18)$$

Этот путь требует для расчета большего числа исходных данных, но зато существенно расширяет область применения и соответственно повышает точность результатов; его можно рассматривать как третье приближение. Подобным же путем можно сопоставить высокотемпературные составляющие изменения энтропии ($S_T^{\circ} - S_{298}^{\circ}$).

Соотношения, основанные на допущении постоянства отношения изменений энтропий в двух однотипных реакциях

$$\frac{(\Delta S_T^{\circ} - \Delta S_{T_1}^{\circ})_Y}{(\Delta S_T^{\circ} - \Delta S_{T_1}^{\circ})_X} = \alpha \quad \text{или} \quad \frac{\Delta S_{YT}^{\circ}}{\Delta S_{XT}^{\circ}} = \alpha \quad (19)$$

аналогичные рассмотренным выше и тем более соотношения, аналогичные равенствам (7) или (9), в частности,

$$\frac{(\Delta S_T^{\circ} - \Delta S_{T_1}^{\circ})_{AX}}{(\Delta S_T^{\circ} - \Delta S_{T_1}^{\circ})_{BX}} = \frac{(\Delta S_T^{\circ} - \Delta S_{T_1}^{\circ})_{AY}}{(\Delta S_T^{\circ} - \Delta S_{T_1}^{\circ})_{BY}} \quad (20)$$

также дают обычно вполне удовлетворительные результаты. Однако применимость их несколько более ограничена и точность при расчете обычно ниже, чем при допущении постоянства c или соответственно разностей $c_X - c_Y$.

Для изменения энтальпии при реакции (теплового эффекта ее) ΔH можно получить аналогичные равенства.

В табл. 7 приведены ΔS_T° (и соответствующие значения c и α) при гидролизе CCl_4 и SiCl_4 при реакции вида $\text{CCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{HCl}$ и соответственно для SiCl_4 , рассчитанные по данным²⁸. Для сопоставимости расчет реакции гидролиза проведен условно для газообразного состояния SiO_2 . (Пересчет к кристаллическому и жидкому состояниям SiO_2 для соответствующих температур легко может быть сделан по имеющимся данным²⁸.) В этом случае возможная ошибка при расчете ΔS° по уравнению (14) не превышает 1 э. е. и немного больше при расчете по α . Улучшить результаты при помощи метода двойного сравнения по данным для CF_4 и SiF_4 нельзя. Расчет для реакций гидролиза CF_4 и SiF_4 сам по себе дает примерно такие же результаты, но сочетание этих двух пар реакций не дает улучшения, так как вещества различаются на четыре атома из пяти, составляющих молекулу.

Подобную же картину показывает сопоставление значений ΔH_T° — ΔH_0° и ΔH_T° , а также величина α для тех же реакций. Для этих реакций нельзя применить метод сопоставления отношений тепловых эффектов α , так как они имеют противоположные знаки и поэтому по абсолютной величине изменяются в противоположном направлении. Возможная ошибка результатов при расчете по α для 6000°K здесь немного превышает 1 ккал/моль.

Здесь не учитывалось изменение теплоты образования SiO_2 (кварц) $\Delta H_{298}^\circ = 210$ ккал/моль, принятом в²⁸ в соответствии с⁵⁶, на $-217,7$ ккал/моль по позднейшим данным^{57, 58}, так как на результатах сопоставления это не отражается.

Однако для очень важной категории реакций — реакций образования из элементов (из простых веществ или свободных атомов) — применимость описанных закономерностей при высоких температурах часто бывает существенно ограничена, так как реакции эти всегда связаны с изменением валентного состояния элементов, а в разных валентных состояниях аналогия в свойствах данных элементов может быть различной, в частности, неодинаковыми бывают переходы в возбужденные состояния и их температурные области. Впрочем для многих однотипных соединений энтропия атомизации и при 6000°K показывает простые соотношения, аналогичные описанным ранее^{59–62} для менее высоких и обычных температур.

Другого характера закономерности проявляются при сопоставлении однотипных реакций не при одинаковой температуре, а при температурах, отвечающих одинаковым значениям констант равновесия K_d . При таких условиях сопоставления для любых двух химических реакций X и Y (или процессов фазового перехода) разность их стандартных изменений энтропии $\Delta S_X^\circ - \Delta S_Y^\circ$ равна⁶³ разности изменений энтропии в них в условиях равновесия $\Delta S_{X_{\text{равн}}} - \Delta S_{Y_{\text{равн}}}$ и, следовательно,

$$\Delta S_X^\circ - \Delta S_Y^\circ = \frac{\Delta H_X^\circ}{T_X} - \frac{\Delta H_Y^\circ}{T_Y} \quad (21)$$

ТАБЛИЦА 7

Стандартные изменения энтропии ΔS_T° (кал/град·моль) при гидролизе тетрахлоридов углерода и кремния в форме гомогенных газовых реакций

T°, K	Гидролиз		c	α
	CCl_4	SiCl_4		
298,15	65,32	63,72	1,60	1,025
1000	63,98	63,24	0,74	1,012
2000	62,88	62,47	0,41	1,007
3000	61,64	61,24	0,40	1,007
4000	61,32	60,87	0,45	1,007
5000	60,70	60,17	0,53	1,009
6000	60,17	59,53	0,64	1,011

Для однотипных реакций эти разности бывают очень невелики и к тому же слабо изменяются с температурой. Ввиду близости значений $\frac{\Delta H_X^\circ}{T_X}$ и $\frac{\Delta H_Y^\circ}{T_Y}$ и отношение

их $A = \frac{\Delta H_X^\circ T_Y}{T_X \Delta H_Y^\circ}$ слабо изменяется с температурой. Так, для реакций диссоциации

двухатомных молекул щелочных металлов при значениях $\lg K_a$ от -5 до $+2$ (что отвечает интервалу температур в этих реакциях примерно в 1000 градусов) величина A для каждой данной пары реакций изменяется не более чем на 10% . При этом величина A во всех этих случаях не сильно отличается от единицы. Последнее дает возможность использовать допущение, что в однотипных реакциях при сопоставлении их

в условиях, отвечающих одинаковым значениям констант равновесия, параметры $\frac{\Delta H^\circ}{T}$ численно одинаковы*.

$$\frac{\Delta H_X^\circ}{T_X} = \frac{\Delta H_Y^\circ}{T_Y} \quad (22)$$

В табл. 8 приведены для нескольких групп однотипных реакций диссоциации двухатомных молекул на свободные атомы (и для некоторых неоднотипных реакций того

ТАБЛИЦА 8

Соотношение параметров реакций диссоциации некоторых двухатомных молекул на атомы в условиях, отвечающих одинаковым значениям констант равновесия ($\lg K_{a,1} = -0,4771$ и $\lg K_{a,2} = -5,0000$)

Вещество	$\lg K_{a,1} = -0,4771$		$\lg K_{a,2} = -5,0000$		$\frac{T_1}{T_2}$	$\frac{\Delta H_2^\circ T_1}{T_2 \Delta H_1^\circ}$	$\frac{\Delta H_2^\circ}{T_2} - \frac{\Delta H_1^\circ}{T_1}$
	T_1	$\frac{\Delta H_1^\circ}{T_1}$	T_2	$\frac{\Delta H_2^\circ}{T_2}$			
LiF	4881	29,53	2854	49,50	1,71	1,68	20,0
NaF	4199	28,57	2423	48,56	1,73	1,70	20,0
KF	4425	28,45	2535	47,86	1,75	1,68	19,4
LiCl	4246	27,87	2425	47,90	1,75	1,72	20,0
NaCl	3850	26,45	2155	46,73	1,79	1,77	20,3
KCl	4093	25,68	2260	45,94	1,81	1,79	20,3
CO	7147	37,50	4590	57,48	1,56	1,53	20,0
SiO	5681	35,46	3596	55,15	1,58	1,55	19,7
PbO	3428	29,64	1994	48,72	1,72	1,64	19,1
ZrO	5657	35,47	3532	54,03	1,60	1,52	18,6
BO	5648	33,91	3501	54,22	1,61	1,60	20,3
NO	4900	32,19	2972	52,33	1,65	1,63	20,1
SO	4019	31,98	2438	52,40	1,65	1,64	20,4
HF	4390	32,51	2676	52,65	1,64	1,62	20,1
HCl	3585	30,46	2129	50,53	1,68	1,66	20,1
HBr	3173	29,38	1853	49,56	1,71	1,69	20,2
HI	2687	28,09	1541	48,04	1,74	1,71	20,0
LiH	2356	25,21	1290	45,44	1,83	1,80	20,2

же вида) значения $\frac{\Delta H^\circ}{T}$ для условий, соответствующих двум значениям констант равновесия ($\lg K_{a,1} = -0,4771$, отвечающего степени диссоциации $X_1 = 0,5$ и $\lg K_{a,2} = -5,0000$, отвечающего $X_2 = 0,00316$), рассчитанные по данным²⁸. В каждой из таких групп значения $\Delta H^\circ/T$ в большинстве случаев довольно близки между собой, причем

* Это допущение, в сущности, аналогично известному правилу Трутона, но распространяется на любые термодинамические процессы (фазовые переходы, химические реакции и др.) и на любые одинаковые значения констант равновесия, а не только равные единице. Вместе с тем применение его ограничивается однотипными реакциями или процессами, хотя более грубо оно соблюдается и для менее однотипных реакций и процессов. Само правило Трутона тоже лучше выполняется при сопоставлении веществ однотипных и тоже может быть распространено⁶⁴⁻⁶⁸ на давления, отличные от 1 атм. Что касается зависимости коэффициента Трутона от температуры кипения, то в химических реакциях, по-видимому, существует такая же тенденция (см. табл. 8).

обнаруживается тенденция к некоторому повышению значений $\Delta H^\circ/T$ для реакций, у которых данному значению $\lg K_a$ отвечает более высокая температура. Наиболее сильно это проявляется у галогеноводородов (здесь и степень однотипности меньше).

Естественно, что несколько более постоянно отношение параметров $\Delta H^\circ/T$, отвечающих двум значениям констант равновесия. Так как ΔH° изменяются с температурой примерно параллельно и в данном случае не сильно, то указанная пропорциональность влечет за собой приближенную пропорциональность и самих температур, отвечающих двум значениям констант равновесия. В табл. 8 этому отвечает приближенное постоянство отношения T_1/T_2 для достаточно однотипных реакций. Меньше требований к степени однотипности предъявляет постоянство разности параметров $\Delta H^\circ/T$, отвечающих двум значениям констант равновесия (см. табл. 8). Таким образом описанные закономерности, установленные ранее^{63, 69} для обычных и умеренно повышенных температур, применимы и к **высоким температурам**. Однако и в этом случае существенные различия в уровнях возбуждения (см., например, ZrO , PbO) могут приводить к заметным искажениям.

Несомненно, что многие из соотношений и методов расчета, описанных Карапетьянцем^{70, 71}, могут быть распространены и на область высоких температур, вероятно, с теми же ограничениями в области переходов атомов и молекул в возбужденные состояния (для элементов, значительно различающихся по уровням возбуждения), как это было описано выше для метода однотипных реакций.

IV. ГАЗЫ ПРИ ПЕРЕМЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Повышение давления уменьшает степень диссоциации газообразных веществ, если она происходит с увеличением числа молекул газообразных веществ.

Для реакций диссоциации молекулы на две частицы (атомы, атомные группы или ионы) зависимость степени диссоциации x от общего давления P для случая, когда образующиеся частицы различны, т. е. для реакции вида $AB=A+B$, выражается равенством

$$x^2 = \frac{K_a}{K_a + P} \quad (23)$$

где K_a — константа равновесия, и для случая, когда частицы одинаковы, т. е. для реакций вида $A_2=A+A$ — равенством

$$x^2 = \frac{K_a}{K_a + 4P} \quad (24)$$

На рис. 7 показано влияние давления на степень атомизации водорода при разных температурах.

V. ПРОЦЕССЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ

Процессы образования паров при высоких температурах привлекли большое внимание. Этому способствовало развитие экспериментальных методов исследования. Сочетание метода испарения с поверхности или эффузионной камеры Кнудсена с методом масс-спектрометрии дало

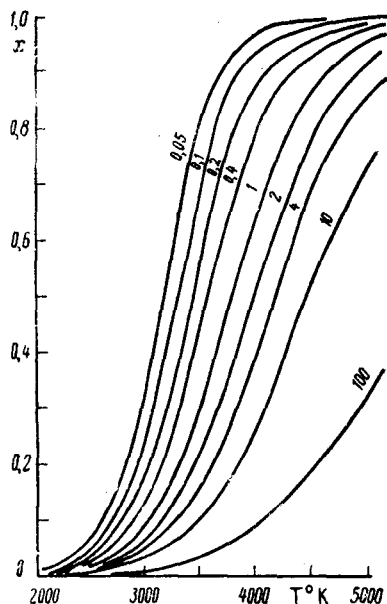


Рис. 7. Влияние давления и температуры на степень диссоциации x водорода по реакции $H_2=2H$ при давлениях от 0,05 до 100 атм

возможность определять массы частиц, содержащихся в равновесном паре, и их относительные концентрации. Используя результаты таких определений при нескольких температурах, можно рассчитывать термодинамические параметры, относящиеся к процессу образования пара. Именно эти методы исследования показали, что при высоких температурах в парах наряду с простыми часто наблюдаются различные более сложные частицы (см. табл. 9), число и концентрация которых, как установлено для многих случаев, возрастают с повышением температуры. (Сводка таких данных есть в ⁷².)

ТАБЛИЦА 9

Сложные частицы в высокотемпературных парах

Конденсированная фаза	Частицы в газовой фазе *
LiF	LiF, (LiF) ₂ , (LiF) ₃ , (LiF) ₄
LiOH	LiOH, (LiOH) ₂ , (LiOH) ₃
NaOH+HCl	NaOH, (NaOH) ₂ , NaCl, (NaCl) ₂ , Na ₂ (OH)Cl
SiC	Si ₂ , Si ₃ , SiC ₂ , Si ₂ C, Si ₃ C, SiC, Si ₂ C ₂ , Si ₂ C ₃
V ₂ O ₅	V ₄ O ₁₀ , V ₄ O ₈ , V ₆ O ₁₄ , V ₆ O ₁₂ , V ₂ O ₄
WO ₃	(WO ₂) ₃ , (WO ₃) ₄ , (WO ₃) ₅
C	C, C ₂ , C ₃ , C ₅ , C ₄ и небольшое число более сложных частиц
Ge	Ge, Ge ₂ , Ge ₈
LiAlF ₄	LiAlF ₄ , LiF, (LiF) ₂ , AlF ₃

* Наблюдаемые большей частью в виде положительных ионов в масс-спектрометре.

Эти результаты привели к представлениям, что для высоких температур характерен сложный состав пара и что с повышением температуры сложность частиц возрастает ^{1-3, 10, 23}. Впрочем, и теоретическое рассмотрение и фактический материал не позволяют считать эти выводы применимыми ко всем системам (см. ниже). Вопрос в целом изучен еще недостаточно. Повышение температуры всегда в той или другой степени способствует диссоциации частиц, но для состояний насыщенного пара повышение температуры всегда связано с увеличением давления, что, наоборот, в соответствующей степени подавляет процессы диссоциации. Какое из этих влияний будет преобладать в каком-нибудь данном случае в данной области температур зависит от соотношения тепловых эффектов процессов испарения и диссоциации и некоторых других параметров их.

Процессы укрупнения частиц (димеризации, тримеризации и полимеризации) при высокой температуре могут происходить в той или другой области температур наряду с диссоциацией и для процессов укрупнения частиц, в зависимости от соотношения аналогичных параметров, возможны различные направления и степень смещения равновесного состава насыщенного пара с повышением температуры. Рис. 8 показывает влияние обоих факторов на степень диссоциации димерных молекул Na₂. Детальный механизм формирования равновесного пара и характер динамического равновесия между ним и кристаллом (или расплавом) пока еще совсем не изучены.

Важнейшей из причин наличия в парах сложных частиц является то, что при высоких температурах в образовании пара могут принимать участие валентно ненасыщенные атомы или группы атомов (радикалы). В таких случаях сложные частицы могут возникать в результате образования ковалентных связей между ними. В других случаях причиной может служить междипольное взаимодействие, например (LiF)₂. Кроме того, переход частиц в возбужденное состояние приво-

дит к возможности возникновения таких связей, которые не возникают при обычных температурах, как, например, в молекуле Mg_2 , образующейся при высоких температурах.

В каждой температурной области парообразование происходит в результате разрыва тех связей, которые способны преодолевать тепловое движение частиц при этих температурах. При низких и обычных температурах испаряются жидкости и кристаллы с молекулярным строением. Причем вещества со сложными молекулами нередко уже не могут быть нагреты без разложения до кипения при нормальном давлении, потому что еще при более низких температурах тепловое движение становится способным к частичному разрыву связей между атомами в молекулах. При высоких температурах в конденсированном состоянии остаются практически только металлы и вещества с ионной структурой или с ковалентными связями между частицами, так как у этих веществ образование пара происходит только при более сильном тепловом движении.

При испарении индивидуальных металлов нередко наблюдается усложнение частиц пара (Li_2 , Na_2 , Cu_2 , Ag_2 , Mg_2 , Ba_2 , Pb_2 , Sn_2 — Sn_5 и др.). У ионных кристаллов и их расплавов и у кристаллов с ковалентными связями образование пара может быть связано как с укрупнением частиц, так и с химической диссоциацией (у соединений). В разных группах соединений проявляются свои особенности в этом отношении. Так, в парах кристаллов, состоящих из однозарядных ионов

(галогениды щелочных металлов), термическая диссоциация молекул происходит только при очень высоких температурах, а при менее высоких наблюдается, наоборот, укрупнение частиц вследствие межмолекулярного взаимодействия. Это укрупнение ограничивается большей частью образованием димеров типа $(LiF)_2$ и лишь сравнительно в небольшой степени более сложных частиц⁷³⁻⁷⁵. Реже встречается $(CuCl)$ преимущественное образование тримеров типа* $(CuCl)_3$, $(AgCl)_3$ ⁷⁶⁻⁷⁸.

В парах фторида лития при температурах от 900 до 1600°K относительное содержание димера с повышением температуры (по расчетным данным) уменьшается²⁸ от 60—40 мол.% над кристаллическим LiF до 20 мол.% над расплавом около его температуры кипения. (Параллельно уменьшается и содержание тримера.) Примерно так же понижается²⁸ с повышением температуры относительное содержание димера и в парах $LiCl$. Содержание димера в парах хлорида натрия с повышением температуры возрастает над кристаллическим $NaCl$ и уменьшается над жидким. Своеобразие этих зависимостей объясня-

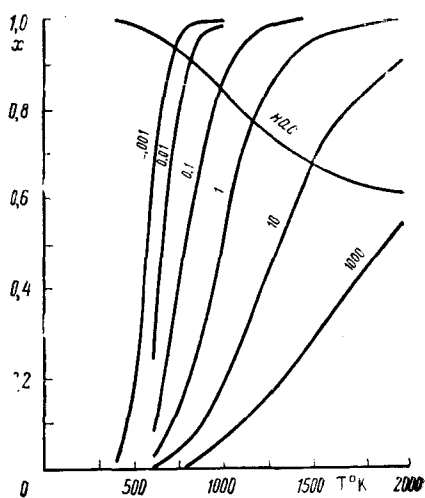


Рис. 8. Влияние давления и температуры на степень диссоциации x двухатомных молекул Na_2 на атомы при давлениях от 0,001 до 100 атм и степень диссоциации молекул Na_2 в насыщенном паре при разных температурах

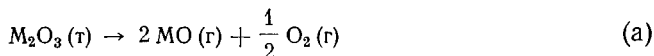
* Распространенное ранее представление о том, что моногалогениды меди имеют удвоенные молекулы, было основано на результатах определения плотности их в парах, характеризующей лишь среднюю величину частиц пара. Масс-спектрометрические же определения показали, что в действительности пары хлорида меди состоят в основном из частиц $CuCl$ и $(CuCl)_3$, с небольшим содержанием $(CuCl)_2$.

ется соответствующими соотношениями значений теплот сублимации, испарения и димеризации и других параметров этих процессов.

Галогениды металлов подгруппы лития обладают теплотами сублимации ΔH_{298}° от 47 до 66 ккал/моль, теплотами димеризации молекул ΔH_{1000}° от 32 до 62 ккал/моль и теплотами диссоциации двухатомных молекул на атомы от 82 до 140 ккал/моль. Их температуры кипения, кроме LiJ, расположены выше 1500° К.

Кристаллы, состоящие (формально) из двух-двухзарядных ионов, вследствие более сильного взаимодействия между ионами, естественно обладают меньшей летучестью. При этом из окисей металлов подгруппы бериллия только окись бария (при 1530—1758° К) переходит в пар практически без разложения, образуя молекулы BaO и в небольшом количестве Ba₂O, Ba₂O₂ и Ba₂O₃. Умеренно разлагается при испарении окись кальция (65% при 1600—1750° К). А окиси бериллия, магния и стронция в области 2000° К почти полностью разлагаются на атомы. Вместе с тем, в парах окиси бериллия в небольших количествах были обнаружены также частицы (в порядке уменьшения их концентрации) (BeO)₃, (BeO)₄, (BeO)₅, (BeO)₂ и (BeO)₆, причем с повышением температуры относительное содержание более сложных частиц возрастает. Теплоты сублимации этих окислов ΔH_0° уменьшаются²⁸ в пределах от 171,9 ккал/моль для BeO до 102 ккал/моль для BaO. Теплоты диссоциации молекул на атомы ΔH_0° возрастают от 100 ккал/моль для MgO до 137 ккал/моль для BaO.

Из полуторных окислов элементов третьей группы Периодической системы, редкоземельных и других металлов только у окиси бора пар состоит главным образом из молекул B₂O₃. В остальных же случаях⁷⁹⁻⁸¹ парообразование происходит с химическим разложением по реакциям вида



или



или



Так, Li₂O₃, Nd₂O₃, Pr₂O₃ в области 2000° К образуют пар преимущественно по реакциям вида (а), Eu₂O₃—вида (в), Ti₂O₃, Al₂O₃—по реакциям вида (а) и (б), Sm₂O₃—по реакциям вида (а) и (в).

Следует остановиться на парообразном состоянии углерода, которому посвящен ряд исследований (литературу см.^{2, 28}). Было показано^{82, 83}, на основе масс-спектрометрических определений, что в области 2000—2700° К насыщенные пары над графитом состоят в основном из частиц C₃, C₂, C₁, C₅ и C₄. Экстраполяция экспериментальных данных приводит к выводу, что относительное содержание указанных частиц в насыщенном паре в области 4000° К C₃:C₂:C₁:C₅:C₄ равно 4,5:2,8:1:0,5:0,35. Некоторое преобладание частиц с нечетным числом углерода было установлено уже ранее в ряде работ. Питцер и Климантис⁸⁴ произвели приближенный расчет основных термодинамических функций до 4000° К для этих и более сложных частиц, предполагая, что они построены из атомов углерода, расположенных линейно и связанных двойными связями, и используя в качестве модели молекулу недоокиси углерода O=C=C=C=O. Хотя некоторые из выводов этой работы (в частности, вывод об увеличении относительного содержания многоатомных частиц при высоких температурах) нуждаются еще в подтверждении, работа эта существенно прояснила общую картину. Несомненно,

что подобное же использование в качестве моделей молекул ди-, три- и полиацетиленов и соответствующих кумуленов^{85, 86} после экспериментального определения их структурных параметров и спектральных данных даст возможность получить более полные сведения о состоянии частиц углерода в парах. Масс-спектрометрические определения показывают сходные результаты и для ближайших аналогов углерода, для которых найдены в парах полимерные частицы $\text{Si}_1 \dots \text{Si}_7$, $\text{Ge}_2 \dots \text{Ge}_8$, $\text{Sn}_2 \dots \text{Sn}_5$, Pb_2 . Большой интерес представляют процессы образования сложных частиц не из одинаковых, а из разных мономерных частиц. Образование частиц $\text{Na}_2(\text{OH})\text{Cl}$ при испарении NaOH и NaCl и частиц LiAlF_4 при испарении LiF и AlF_3 были описаны уже ранее^{3, 10, 74}. Но применение масс-спектрометрического метода для систематического изучения термодинамических параметров различных процессов, происходящих в подобных сложных системах, в настоящее время еще только начинается. Так, в работе Акишина и Сидорова были определены⁸⁷⁻⁸⁹ различные термодинамические параметры процесса образования паров в системе $\text{NaF} - \text{ZrF}_4$, в которой, кроме простых частиц NaF и ZrF_4 , пары содержат также частицы Na_2F_2 и NaZrF_5 . Энтальпии диссоциации их на простые частицы NaF и ZrF_4 были найдены равными $54,9 \pm \pm 2,2$ ккал/моль для Na_2F_2 и $62,2 \pm 4,6$ ккал/моль NaZrF_5 . Несомненно, что применение метода масс-спектрометрии может быть весьма плодотворным при изучении состава пара как индивидуальных веществ, так и более сложных систем и растворов и не только при высоких, но также и при умеренно повышенных и при обычных температурах, в частности, при изучении ассоциации и химического взаимодействия в парах.

Здесь были изложены результаты только небольшой части работ, посвященных исследованию высокотемпературных паров². Остались совсем не затронутыми исследования структуры частиц в них^{2, 28} и, в частности, работы Акишина с сотрудниками^{90, 91}, занимающие ведущее место в этой области. Из термодинамических соотношений, относящихся к процессу образования паров, здесь не рассмотрены выводы^{1, 2}, полученные при допущении о постоянстве изменения энтропии для процессов испарения различных частиц и для соответствующих процессов диссоциации димерных и более сложных частиц. Такие допущения дают возможность приближенно выразить в простой форме связь между температурой, тепловым эффектом процесса и равновесным давлением в процессах димеризации, полимеризации, сублимации или испарения. Однако границы применимости этих соотношений еще недостаточно выяснены.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Brewer, *Experientia*, **1957**, Suppl. VII, 227.
2. A. W. Searcy, статья в *Progress in Inorganic Chemistry*. Ed. A. Cotton, N. Y., 1962, vol. 3, стр. 49.
3. J. L. Margrave, *Science*, **135**, 345 (1962).
4. High Temperature Technology. Proceed. of an Intern. Symp. N. Y., 1960; русский перевод, под ред. В. А. Кириллина, Исследования при высоких температурах, М., 1962.
5. Thermodynamics of Nuclear Materials. Proceed. of the Sympos. Vienna, 1962.
6. Proceed. of the Conference on Extremely High Temperature. Ed. H. Fischer, L. C. Mansura, N. Y., 1958.
7. Symposium on the Temperature, its Measurement and Control in Science and Industrie, N. Y., 1961.
8. Symposium on the Thermodynamic of High-Temperature Systems, Trans. of the British Ceramic Soc., **60**, 1 (1961).
9. The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials. Thermodynamics, Ed. L. L. Quill, N. Y. 1950.
10. J. L. Margrave, *Chem. Engin.*, **68**, № 21, 168 (1961).
11. L. Brewer, A. W. Searcy, *Ann. Rev. of Phys. Chem.*, **7**, 259 (1956); Русск. перев. Усп. химии, **27**, 966 (1958).

12. J. L. Margrave, *Ann. Rev. of Phys. chem.*, **10**, 457
13. R. F. Porter, Там же, **10**, 219 (1959).
14. G. E. Blogren, E. R. Van Artsdalen, Там же, **11**, 239 (1960).
15. S. S. Penner, T. A. Jacobs, Там же, **11**, 391 (1960).
16. R. W. Gilles, Там же, **12**, 355 (1961).
17. J. Drowart, P. Goldfinger, Там же, **13**, 459 (1962).
18. T. M. Sugden, Там же, **13**, 369 (1962).
19. High-Temperature Technology, Ed. J. E. Campbell, N. Y., 1956; Русский перев. под ред. В. П. Елютина, Техника высоких температур, М., 1959.
20. Physicochemical Measurements at High Temperatures, Ed. J. O'M. Bockris, J. L. White, J. D. Mackenzie, London, 1959.
21. La chimie des hautes temperatures, Paris, 1959.
22. С. А. Щукарев, Лекции по общему курсу химии, т. 1, Ленинград, 1962.
23. G. N. Lewis, M. Rendall (revised by K. S. Pitzer, Brewer), *Thermodynamics*, 2-nd edit., N. Y., 1960.
24. L. Spitzer, *Physics of Fully Ionized Gases*, N. Y., 1956.
25. J. E. Drummond, *Plasmaphysics*, N. Y., 1961.
26. В. А. Киреев, ЖФХ, **28**, 62 (1954).
27. В. А. Киреев, ЖФХ, **29**, 943 (1955).
28. Л. В. Гурвич, Г. А. Хачкурзов, В. А. Медведев и др., Термодинамические свойства индивидуальных веществ, отв. ред. В. П. Глушко, т. 1 и 2, М., 1962.
29. В. А. Киреев, Статья в Сборнике работ по физической химии, Изд. АН СССР, М., 1947, стр. 197.
30. V. Kireev, *Acta physicochimica URSS*, **21**, 159 (1946).
31. В. А. Киреев, ЖОХ, **33**, 724 (1962).
32. D. R. Stull, G. C. Sinke, *Thermodynamic Properties of the Elements*, Washington, 1956.
33. H. Zeise, *Thermodynamik*, Bd III/I, Leipzig, 1954.
34. P. J. Friel, R. C. Goetz, *J. Phys. Chemistry*, **64**, 175 (1960).
35. F. Burhorn, R. Wienecke, *Ztschr. f. physik. Chemie*, **212**, 105 (1959); **215**, 285 (1960).
36. Landolt — Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen usw.* 6 Auflage, Bd. II, 4 Teil, Kalorische Zustandgrößen, Göttingen, 1961.
37. J. L. Raymond, *J. Chem. Engin. Data*, **7**, 190 (1962).
38. Л. В. Гурвич, В. А. Квливидзе, Н. П. Ртищева, ЖФХ, **36**, 219 (1962).
39. B. J. McBride, S. Gordon, *J. chem. Physics*, **35**, 2198 (1961).
40. K. K. Kelley, *Bulletin 584 Bureau of Mines*, Washington, 1960.
41. J. S. Gordon, *J. Chem. Engin. Data*, **6**, 390 (1961).
42. B. J. McBride, S. Gordon, *J. Chem. Physics*, **35**, 2198 (1961).
43. F. Burhorn, R. Wienecke, *Ztschr. phys. Chem. DDR*, **213**, 37 (1960); **215**, 268 (1960).
44. T. J. Katz, J. L. Margrave, *J. chem. Physics*, **23**, 983 (1955).
45. H. G. Kolsky, R. M. Gilmer, P. W. Gilles, Там же, **27**, 494 (1957).
46. J. S. Gordon, Там же, **35**, 2252 (1961).
47. D. E. Poland, J. W. Green, J. L. Margrave, *J. chem. Engin. Data*, **7**, 389 (1962).
48. O. Sinanoglu, *Phys. Fluids*, **5**, 665 (1962).
49. J. W. Green, D. E. Poland, J. L. Margrave, *J. chem. Physics*, **33**, 35 (1960).
50. C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, Circ. 467, National Bureau of Standards, Washington, **1**, 1949; **2**, 1952; **3**, 1957.
51. В. А. Киреев, ЖФХ, **35**, 1393 (1961).
52. В. А. Киреев, ЖФХ, **36**, 2547 (1962).
53. В. А. Киреев, ЖОХ, **33**, 1391 (1963).
54. В. А. Киреев, В. Б. Горбушина, *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, **7**, 29 (1964).
55. В. А. Киреев, ЖФХ, **37**, 452 (1963).
56. G. H. Humfray, E. G. King, *J. Am. chem. Soc.*, **74**, 2041 (1952).
57. D. W. Good, *J. Physic. Chem.*, **66**, 380 (1962).
58. D. Wise, J. L. Margrave, H. M. Feder, W. N. Hubbard, *J. Physic. Chem.*, **66**, 381 (1962); **67**, 815 (1963).
59. В. А. Киреев, Статья в Сборнике работ по физической химии, Изд. АН СССР, М., 1947, стр. 181.
60. V. Kireev, *Acta physico-chimica URSS*, **20**, 905 (1945).
61. В. А. Киреев, ЖФХ, **37**, 211 (1963).
62. В. А. Киреев, *Изв. вузов. Химия и хим. технол.*, **6**, 751 (1963).
63. В. А. Киреев, ЖФХ, **37**, 1381 (1963).
64. В. А. Киреев, ЖРФХО, ч. хим., **61**, 2331 (1929).
65. V. Kirejew, *Ztschr. f. anorg. u. allg. Chemie*, **182**, 177 (1929).
66. В. А. Киреев, ЖРФХО, ч. хим., **61**, 1369 (1929).
67. В. А. Киреев, ЖОХ, **1**, 1057 (1931).
68. В. А. Киреев, ЖОХ, **3**, 622 (1933).
69. В. А. Киреев, ЖФХ, **34**, 945 (1960).
70. М. Х. Карапетьянц, *Хим. пром.*, **1961**, 33.

71. М. Х. Карапетян, Чен Гуанг-юе, Хим. пром., 1963, № 3, 32.
72. М. Инграм, Дж. Драуарз, Сборник⁴, стр. 274.
73. L. Brewer, Chem. Review, **61**, 425 (1961).
74. П. А. Акишин, Л. Н. Горохов, Л. Н. Сидоров, Вестн. МГУ, Сер. матем.-химич., **1959**, № 6, 194.
75. П. А. Акишин, Л. Н. Горохов, Л. Н. Сидоров, ЖФХ, **33**, 2822 (1959).
76. H. M. Rosenstock, J. R. Sites, J. R. Walton, R. Baldock, J. chem. Physics, **23**, 2442 (1955).
77. R. A. Shelton, Trans. Faraday Soc., **57**, 2113 (1961).
78. А. В. Гусаров, Л. Н. Горохов, Вестн. МГУ, Сер. 2, химия, **1962**, № 5, 14.
79. M. B. Panish, J. chem. Physics, **34**, 1079 (1961).
80. J. R. Soulen, P. Sthapitanonda, J. L. Margrave, J. Phys. Chem., **59**, 132 (1955).
81. О. Т. Никитин, П. А. Акишин, ДАН, **145**, 1294 (1961).
82. J. Drowart, G. De Maria, A. J. H. Boergroot, M. G. Inghram, J. chem. Physics, **30**, 308 (1959).
83. J. Drowart, R. P. Burns, J. De Maria, M. G. Inghram, Там же, **31**, 1131 (1959).
84. K. S. Pitzer, E. Climenti, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4477 (1959).
85. А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев, Усп. химии, **32**, 509 (1963).
86. P. Codiot, W. Chodkiewicz, J. Rauss-Godineau, Bull. soc. chim. France, **1961**, 2176; Русский перев. Усп. химии, **32**, 617 (1963).
87. Л. Н. Сидоров, П. А. Акишин, ДАН, **151**, 136 (1963).
88. Л. Н. Сидоров, П. А. Акишин, В. И. Белоусов, В. Б. Шольц, ЖФХ, **38**, 146 (1964).
89. Л. Н. Сидоров, П. А. Акишин, В. И. Белоусов, В. Б. Шольц, ЖФХ, **38**, 1160 (1964).
90. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, Г. А. Соболев, В. А. Наумов, ЖФХ, **32**, 58 (1958).
91. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, А. Н. Ходченков, ЖФХ, **33**, 20 (1959).

Московский инженерно-строительный
ин-т им. В. В. Куйбышева