

МОСКОВСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ВСЕСОЮЗНОГО ХИМИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА ИМ. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

В. В. КОРОБОВ А. В. ФРОСТ

С В О Б О Д Н Ы Е
Э Н Е Р Г И И
О Р Г А Н И Ч Е С К И Х
С О Е Д И Н Е Н И Й



МОСКВА

1949

ВСЕСОЮЗНОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО им. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА
МОСКОВСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

В. В. Коробов, А. В. Фрост

СВОБОДНЫЕ ЭНЕРГИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Москва
1950

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение	3
Глава 1. Определения основных понятий и принятые обозначения	5
Глава 2. Приближенные методы расчета равновесий	13
Глава 3. Точные методы вычисления констант равновесия химических реакций	66
§ 1. Введение.	66
§ 2. Потенциалы и тепловой эффект реакции при абсолютном нуле.	67
§ 3. Свободные энергии образования веществ из элементов в их зависимости от температуры	95
§ 4. Влияние давления на равновесие в газовой фазе для систем, не подчиняющихся законам идеальных газов.	112
§ 5. Расчет равновесных концентраций по константам равновесия.	119
Глава 4. Примеры расчетов равновесий	131

Редактор *М. Д. Тиличев.*

Техн. редактор *Е. Н. Жуков.*

Л 153407.

Объем 9,5 п. л.

Подп. к печати 6/III-50 г.

Формат 60×92¹/₁₆.

Тираж 3 000 экз.

Заказ 477.

13-я тип. Главполиграфиздата при Совете Министров СССР.
Москва, Гарднетовский 1а.

Отпечатано с готовых матриц в 1-й тип. Профиздата, Москва,
Крутицкий вал, 18. Заказ 402.

ВВЕДЕНИЕ

Только сравнительно небольшая часть химических реакций доходит до конца, т. е. приводит к практически полному использованию всех или некоторых из исходных продуктов реакции. В большинстве случаев химические реакции обратимы и заканчиваются при достижении равновесного состояния, в котором присутствуют в заметных концентрациях все участники реакции, как исходные, так и конечные. Концентрации участников реакции в равновесном состоянии связаны определенными соотношениями, определяемыми природой участвующих в реакции веществ, внешними условиями (температурой и давлением) и концентрациями веществ, присутствующих в системе в начале реакции.

Мы говорим здесь о внешней макроскопической стороне химического равновесия, которое характеризуется неизменностью концентраций веществ в системе. На самом деле система, находящаяся в равновесии, не остается неизменной в полном смысле этого слова. В ней текут с равными скоростями прямая и обратная реакции, что приводит к внешней неизменности системы, в которой непрерывно происходят изменения отдельных молекул.

Термодинамика характеризует состояние равновесия максимумом энтропии (S) в системах с постоянными объемом (V) и энергией (U) или минимумом термодинамического потенциала (Z) для систем, находящихся при постоянных давлении (P) и температуре (T).

Ясно поэтому, что определив термодинамический потенциал системы, как функцию от концентраций веществ в системе заданной начальным составом, температурой и давлением, и анализируя его зависимость от глубины реакции, можно расчетным путем найти состояние равновесия сложной системы. Таким образом умение определять величины термодинамических потенциалов решает давно интересовав-

ший исследователей вопрос о направлении и пределе течения реакций. Этот вопрос является одним из основных в современной физической химии и имеет огромное практическое значение.

Действительно, при выборе путей получения новых веществ или изменении способов приготовления уже известных с целью упрощения методов синтеза, нам чрезвычайно важно знать зависимость состояния равновесия от условий, так как многие реакции сами по себе не идут и требуют для своего осуществления катализаторов, подходящей среды и т. д. Не зная равновесных отношений в их зависимости от условий ведения процесса легко попасть впросак и например искать катализаторы при условиях, когда реакция невозможна.

Общая теория расчета равновесий по свойствам реагирующих веществ хорошо известна и уже неоднократно излагалась в различных руководствах. Однако мы излагаем ее снова, пользуясь несколько более простыми и удобными для практических расчетов способами.

Числовой материал, необходимый для расчетов равновесий, также неоднократно опубликовывался в собранном виде. Однако, в особенности для органических соединений данные, приводимые в существующих сводках (Паркса и Хаффмана или в справочниках Ландольта и др.), сильно устарели, неоднородны по принятым основным единицам и далеко неполны. Бурный рост промышленности, основанной на органическом синтезе, привел к тому, что в последнее время появились многочисленные измерения термодинамических величин, необходимых для расчетов равновесий.

Мы собрали по возможности все из наиболее точных величин, после их критического анализа, в таблицы, которые, как мы полагаем, вместе с описанием методов расчета и приводимыми примерами, помогут химикам-органикам при расчетах равновесий реакций между веществами, для которых имеются нужные величины.

**ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСНОВНЫХ ПОНЯТИЙ
И ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ**

Единица энергии. В качестве единицы энергии мы будем применять 15° калорию, т. е. то количество тепла, которое необходимо для нагревания 1 г воды с 14,5 до 15,5° С. Заметим также, что в последнее время результаты термодимических измерений часто выражают в международных джоулях, причем:

$$1 \text{ кал} = 4,1833 \text{ международных джоулей.}$$

Теплосодержание. Теплосодержанием или энтальпией H мы будем называть такую функцию состояния системы, изменение которой $(H_{T_2}^\circ - H_{T_1}^\circ)$ при нагревании системы без изменения давления, отвечает изменению количества тепла, содержащегося в системе. Теплосодержание измеряется в кал/моль.

Теплоемкость при постоянном давлении. Теплоемкостью вещества при постоянном давлении C_p называют частную производную от теплосодержания по температуре при постоянном давлении:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (1,1)$$

В зависимости от того, равна ли масса вещества одному грамму или одному молю, мы различаем удельную c_p кал/г, градус С и молярную C_p кал/моль, градус С теплоемкости. В наших таблицах и расчетах мы применяем молярные теплоемкости веществ.

Энтропия. Энтропией S называется функция состояния системы, изменяющаяся при бесконечно малом изменении

макроскопической замкнутой системы, связанном с введением количества тепла dQ извне на dS причем так, что

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (1,2)$$

смотря по тому, протекает ли процесс необратимо ($>$) или обратимо ($=$). Если нас интересует изменение энтропии при конечном процессе, то соотношение (1,2) относится к каждому из бесконечно малых процессов, на которые мы можем разложить интересующий нас процесс. Изменение энтропии выразится в данном случае интегралом:

$$\Delta S \geq \int \frac{dQ}{T} \quad (1,3)$$

Выражение

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} \quad (1,3a)$$

может быть отнесено к любому обратимому процессу, при котором конечное состояние отличается от исходного. Процессы нагревания при постоянном давлении могут быть приравнены к обратимым потому, что они протекают с полным выделением работы, необходимой для расширения системы. Поэтому, применяя формулу (1,3a) для вычисления энтропии вещества при температуре T , мы можем записать:

$$S_T - S_0 = \int_0^{T_{\text{плавл}}} \frac{C_p dT}{T} + \frac{\lambda_{\text{плавл}}}{T_{\text{плавл}}} + \int_{T_{\text{плавл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_p dT}{T} + \frac{\lambda_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_p dT}{T}. \quad (1,4)$$

Однако уравнение (1,4) позволяет вычислить лишь изменение энтропии при нагревании вещества от 0°K до температуры T . Вопрос о значении энтропии вещества в начале процесса нагревания — при 0°K — решается применением третьего начала термодинамики в формулировке Планка: „при абсолютном нуле энтропия кристаллических, физически и химически чистых и находящихся в полном внутреннем равновесии тел равна нулю“. Для таких тел мы получим, пользуясь формулой (1,4), истинное значение их энтропии, так как для них $S'_0 = 0$.

Размерность энтропии выражается в кал/моль, град. С, как это следует из формулы (1,2).

Стандартное состояние. За стандартное состояние данного вещества принимается такое его физическое состояние (или одно из физических состояний, если их два или несколько), в котором вещество обычно встречается при давлении в одну атмосферу. Для газов или паров стандартное состояние отвечает гипотетическому состоянию, в котором газ при давлении в 1 атмосферу подчиняется законам идеальных газов. Для твердых и жидких тел стандартное состояние соответствует давлению, равному единице.

Величины, относящиеся к стандартному состоянию, пишутся с индексом°, например: $U^\circ, \Delta Z^\circ, C_p^\circ$ и т. д.

Теплота образования. Под теплотой образования Q_p какого-либо вещества подразумевают теплоту, выделяющуюся при образовании одного моля этого вещества в стандартном состоянии из элементов в их стандартных состояниях [напр. A (газ) + B (тв.) = AB (ж)] при постоянном давлении и, если не оговорено особо, при температуре в 25°C .

Теплота образования, взятая с обратным знаком, соответствует изменению теплосодержания, сопровождающему реакцию образования $Q_p = -\Delta H$ кал/моль. Именно эта последняя величина приводится в наших таблицах и служит нам при расчетах. Знак Δ в применении к величине x , меняющейся при реакции, означает:

$$\Delta x = \sum \nu_i x_i = \nu'_1 x'_1 + \nu'_2 x'_2 + \dots - \nu_1 x_1 - \nu_2 x_2 - \dots$$

Здесь ν'_1, ν'_2, \dots стехиометрические коэффициенты для веществ, образующихся при реакции, x'_i — величина, характеризующая образующееся вещество, отнесенная к его молю, ν_1, ν_2, \dots стехиометрические коэффициенты веществ, вступающих в реакцию, x_i — величина, характеризующая вещество, вступающее в реакцию.

Заметим попутно, что кроме этого мы будем применять знак Δ для обозначения: отклонения вычисленной величины от экспериментальной и для отклонения единичного измерения от среднего.

Внутренняя энергия. Внутренней энергией U данной макроскопической системы называется такая функция состояния системы, которая при получении системой из окружения количества тепла dQ увеличивается на

$$dU = dQ - dA, \quad (1,5)$$

где dA известная механическая работа, произведенная нагреваемой системой. В случае конечного процесса уравнение (1,5) примет вид

$$\Delta U = Q - A. \quad (1,6)$$

Следует заметить, что в уравнении (1,5) лишь dU является полным дифференциалом, а dQ и dA таковыми не являются и зависят от пути, по которому система изменяется.

Свободная энергия. Под свободной энергией Z мы будем понимать функцию состояния, определяемую соотношением

$$Z = H - TS. \quad (1,7)$$

Изменение этой функции, происходящее в системе, температура которой постоянна, будет очевидно равно

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S \quad (1,8)$$

Так как, зная теплоты образования и энтропии веществ — участников какой-либо химической реакции, мы без труда можем найти изменения энтропии и теплосодержания, соответствующие рассматриваемой реакции, а следовательно по (1,8) и изменение свободной энергии ΔZ , то весьма важное значение приобретает следующее уравнение

$$\Delta Z^\circ = -RT \ln K_p, \quad (1,9)$$

которое дает возможность вычислить значение константы равновесия химической реакции (K_p). Размерность свободной энергии (называемой также термодинамическим потенциалом) выражается в кал/моль.

Химический потенциал. Молярным химическим потенциалом i -го компонента

$$\mu_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{T, P, n} \quad (1,10)$$

называется производная термодинамического потенциала по молярному количеству i -го компонента n_i при постоянных температуре, давлении и количествах $n_1, n_2, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots$ всех других компонентов. В том случае, если система состоит из идеальных газов мы можем представить μ_i в виде:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i, \quad (1,11)$$

где μ_i° зависит только от температуры.

Химический потенциал имеет для химического равновесия то же значение, что давление для механического равно-

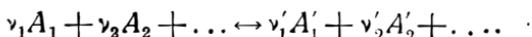
весия, а температура—для теплового. Изменение свободной энергии при бесконечно малом обратимом процессе равно

$$dZ = -SdT - VdP + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (1,12)$$

Отсюда, учитывая, что равновесие соответствует минимуму свободной энергии ($dZ = 0$), получаем условие химического равновесия в системе, находящейся при постоянных давлении и температуре:

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0. \quad (1,13)$$

Константа равновесия реакции. Рассмотрим условия гомогенного химического равновесия для реакции, которую в общем виде можно записать уравнением:



(A_i — исходные вещества, A'_i — получающиеся вещества ν_i — число молей исходных веществ, ν'_i — число молей получающихся веществ). Согласно уравнению (1,13) условие равновесия такой реакции является равенство:

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

или короче:

$$\sum_i \nu_i \mu_{A_i} = \sum_i \nu'_i \mu_{A'_i}. \quad (1,14)$$

Если все реагирующие вещества ведут себя как идеальные газы, то мы можем их химические потенциалы изобразить в виде:

$$\mu_{A_i} = \mu_{A_i}^\circ + RT \ln P_{A_i}.$$

Тогда (1,14) запишется в виде:

$$\sum_i \nu_i \mu_{A_i}^\circ + \sum_i \nu_i RT \ln P_{A_i} = \sum_i \nu'_i \mu_{A'_i}^\circ + \sum_i \nu'_i RT \ln P_{A'_i}$$

или, перенося влево члены, зависящие лишь от температуры

$$\sum_i \nu_i \mu_{A_i}^\circ - \sum_i \nu'_i \mu_{A'_i}^\circ = \sum_i \nu'_i RT \ln P_{A'_i} - \sum_i \nu_i RT \ln P_{A_i}$$

$$K'(T) = RT \ln \frac{\prod_i P_{A_i}^{\nu_i}}{\prod_i P_{A'_i}^{\nu'_i}}$$

или

$$\frac{P_{A_1}^{v_1'} \cdot P_{A_2}^{v_2'} \cdot \dots}{P_{A_1}^{v_1} \cdot P_{A_2}^{v_2}} = K_p. \quad (1,15)$$

Величина K_p называется константой равновесия реакции, она зависит, для систем состоящих из идеальных газов, только от температуры.

Летучесть (фугативность). Летучесть f определяется соотношениями:

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln f \quad (1,16)$$

$$f = \exp [(\mu - \mu_0)/RT] \quad (1,17)$$

Коэффициент активности газа. При достаточно низких давлениях все газы подчиняются уравнению Клапейрона. В этом случае летучесть равна их давлению. При более высоких давлениях реальные газы не подчиняются законам идеальных газов и летучесть становится равной

$$f = \gamma \cdot P, \quad (1,18)$$

где γ — коэффициент активности, который в общем случае является функцией природы газа, давления и температуры (см. глава III, § 3, рис. 1, 2 и 3).

Таковы основные величины, с которыми нам придется иметь дело при расчетах равновесий химических реакций. Желая ознакомиться с основами термодинамики подробно, отсылаем к специальным руководствам, список которых дан в конце главы. Напоминаем, что для обозначения важнейших термодинамических величин в различных руководствах приняты различные символы. Чтобы облегчить читателю пользование литературой по химической термодинамике, мы приводим таблицу обозначений (см. стр. 11).

Для других величин приняты обозначения, применяющиеся повсеместно, и метод индексирования, принятый в технической литературе.

Именно:

T — температура по абсолютной шкале (в °K),

t — температура в °C,

P — давление,

P_i — парциальное давление i -го компонента,

\bar{v} — молярный объем,

\bar{v}_i — парциальный молярный объем i -го компонента,

Φ^* — потенциал, определяемый соотношением:

$$\Phi^* = - \frac{Z^\circ - U_0^\circ}{T}.$$

Таблица

Обозначения, применяемые различными авторами,
для наиболее важных термодинамических величин

Руководство Величина	Раков- ского	Гибса	Эйкена	Улиха	Льюиса и Рендалла	Планка	Принято нами
Внутренняя энергия	U	ϵ	U	U	E	U	U
Работа системы . . .	A	—	A	$-A$	w	$-A$	A
Теплота, полученная системой	Q	—	Q	Q	q	Q	Q
Энтропия	S	—	S	S	S	S	S
Свободная энергия .	F	ϕ	F_v	F	A	F	F
Термодинамический потенциал, или сво- бодная энергия при постоянном давлени- и	Z	ζ	F_p	L	F	W	Z
Энтальпия	H	χ		H	H	W	H
Химический потен- циал	μ	μ			\bar{F}		μ
Работа реакции . . .	A		A'_m	k	$-\Delta F$	$-A$	$A = -\Delta Z$
Тепловой эффект реакции при постоян- ном давлении (положителен при поглощении)	$-\bar{Q}_p = Q_p$		q'_p	w	ΔH		ΔH
Термодинамический потенциал Планка	$-\frac{Z}{T}$		$-\frac{F_p}{T}$	$-\frac{L}{T}$	$-\frac{F}{T}$	Φ	Φ
Летучесть	f		f		f		f
Коэффициент актив- ности	γ		f_0		γ		γ
Молярная дробь . .	N_i		—	—	N_i	—	N_i

C_v — молярная теплоемкость при постоянном объеме,
 C_p — молярная теплоемкость при постоянном давлении,
 R — газовая постоянная ($R=1,98718$ кал/моль, градус C°),
 x — степень превращения исходного вещества (в молях на
моль взятого вещества),
 λ — теплота превращения фаз на моль вещества, — поло-
жительна при поглощении.

Индекс $_0$ (например U_0 , S_0 и т. д.) означает, что данная
величина отнесена к температуре, равной абсолютному нулю

Индекс °, как мы уже говорили, означает, что данная величина отнесена к стандартному состоянию, т. е. к летучести, равной 1 атмосфере и гипотетическому состоянию вещества, когда оно подчиняется закону идеальных газов

$$pv = RT,$$

ΔH_T° — теплота реакции, протекающей при температуре T между веществами, находящимися в стандартных состояниях,

$(H_T^\circ - H_0^\circ)$ — Теплота, потребная для нагревания моля вещества в газообразном стандартном состоянии от 0°K до T .

Парциальные величины пишутся прописной буквой с индексом, характеризующим компонент, и с чертой наверху.

c — скорость света,

h — постоянная Планка,

k — постоянная Больцмана,

K_c, K_p, K_f, K_N, K_T — константы равновесия, выраженные соответственно через концентрации, парциальные давления, летучести, молярные дроби, коэффициенты активности.

$$\varphi = \frac{v}{v_{кр}}; \quad \pi = \frac{P}{P_{кр}}; \quad \vartheta = \frac{T}{T_{кр}},$$

приведенные объем, давление и температура.

$v_{кр}, P_{кр}, T_{кр}$ — критические объем, давление и температура

V — потенциал, тормозящий внутри молекулярные вращения отдельных групп в молекулах.

Сноски на литературу даны в квадратных скобках [].

Сноски на уравнения, встречающиеся в тексте, даны в круглых скобках, (1.3) означает уравнение 3 главы 1.

ЛИТЕРАТУРА

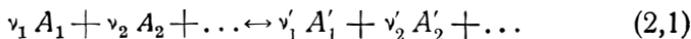
1. А. В. Раковский. Введение в физическую химию 1939 г.
2. А. В. Раковский. Курс физической химии 1938 г.
3. Г. Улих. Химическая термодинамика, 1933.
4. Г. Н. Льюис, М. Рендалл. Химическая термодинамика, 1936.
5. Г. Паркс, Г. Хаффман. Свободные энергии органических соединений. Москва, 1936.
6. E. Justi. „Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technische Gase“, Берлин, 1938.
7. H. Zeise. Thermodynamik, т. 1, Лейпциг, 1944 г.
8. М. Планк. Термодинамика. Ленинград. Москва. Госиздат 1925 г.
9. W. Gibbs. The collected Works. Vol I. Thermodynamics. N. I. 1931 г.

Глава II

ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА РАВНОВЕСИЙ*

В настоящее время свободные энергии при 25 °С известны для нескольких сот органических соединений и лишь для небольшого числа веществ имеются данные по зависимости их свободной энергии от температуры. Поэтому весьма часто приходится прибегать к приближенным расчетам, позволяющим находить константы равновесия интересующих нас реакций при различных температурах.

Для какой-либо реакции в газовой фазе, которая в общем виде может быть изображена уравнением:



константа равновесия определяется уже известным нам выражением:

$$K_p = \frac{P_1^{\nu'_1} \cdot P_2^{\nu'_2} \dots}{P_1^{\nu_1} \cdot P_2^{\nu_2} \dots} \quad (1,15)$$

при условии, что пары реагирующих веществ подчиняются законам идеальных газов.

$A_1, A_2 \dots$ обозначают в этих уравнениях индексы веществ, вступающих в реакцию и $A'_1, A'_2 \dots$ и т. д. — индексы веществ при ней образующихся, ν — соответствующие им стехиометрические коэффициенты и P — парциальные упругости пара, обычно выражаемые в атмосферах.

Величина K_p , определяемая уравнением (1,15), не зависит от давления и является функцией температуры.

Концентрации реагирующих веществ в момент равновесия мы можем, при желании, выразить в молях на литр.

* Список литературы на стр. 65.

Переход от одного способа выражения к другому может быть сделан с помощью соотношений:

$$P = C \cdot RT \quad (2,2)$$

или

$$C = \frac{P}{RT} \quad (2,3)$$

Для смесей, не подчиняющихся законам идеальных газов, уравнения (1,15), (2,2) и (2,3) не применимы. Этот случай, требующий учета коэффициентов активностей, рассматривается нами в одном из последующих параграфов.

В случае, если одно или несколько веществ в момент равновесия образуют твердые или жидкие фазы, между собой не смешивающиеся (не образующие твердых или жидких растворов), их упругости пара можно не вводить в уравнение, которое в этом случае будет справедливо только для систем, содержащих вполне определенное число компонентов в конденсированном состоянии.

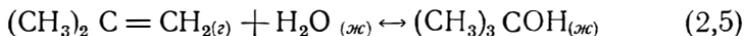
При установлении равновесия в растворе, подчиняющемся закону Рауля, справедливо уравнение

$$K_c = \frac{C_1^{v_1} \cdot C_2^{v_2} \dots}{C_1^{v_1} \cdot C_2^{v_2} \dots} \quad (2,4)$$

аналогичное уравнению для равновесия в газовой фазе.

K_c не зависит от давления и концентраций для идеальных систем, как газовых, так и жидких, и является функцией только температуры.

Если в равновесной смеси содержатся как жидкие, так и газообразные компоненты и приходится принимать в расчет концентрации в обеих фазах, то константу равновесия находят с помощью смешанного уравнения. Например для гидратации изобутилена в третичный бутиловый спирт



можно написать

$$K = \frac{C_{(CH_3)_3 COH}}{C_{H_2O} \cdot P_{(CH_3)_2 C = CH_2}} \quad (2,6)$$

Мы можем найти константу равновесия, интересующей нас реакции при данной температуре, пользуясь уравнением

$$RT \ln K_p = 4,576 T \lg K_p = - \Delta Z^\circ, \quad (2,7)$$

если нам известны свободные энергии образования из элементов при той же температуре для всех веществ, вступающих в реакцию и образующихся в результате ее.

Для реакции (2,1) ΔZ° — изменение стандартной свободной энергии определяется уравнением

$$\Delta Z^\circ = \nu'_1 \Delta Z_1^\circ + \nu'_2 \Delta Z_2^\circ + \dots - \nu_1 \Delta Z_1^\circ - \nu_2 \Delta Z_2^\circ - \dots \quad (2,8)$$

В этом уравнении свободные энергии всех веществ взяты для тех их состояний, в которых вещества участвуют в реакции, т. е. для реакций, полностью протекающих в газовой фазе, нужно брать свободные энергии образования из элементов (ΔZ_i°) газообразных веществ. Для реакций в растворах — ΔZ_i° , жидких веществ, а в случае если одно или несколько веществ при реакции конденсируются в несмешивающиеся между собой фазы, то мы не учитываем в уравнениях (1,15) и (2,4) их концентраций в газовой фазе и подставляем в ур. (2,8) ΔZ образования из элементов этих веществ в том фазовом состоянии, в котором они участвуют в реакции. Например для реакции (2,5)

$$\Delta Z^\circ = \Delta Z^\circ_{(\text{CH}_3)_2\text{COH}(\text{ж})} - \Delta Z^\circ_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})} - \Delta Z^\circ_{(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2(\text{г})}. \quad (2,9)$$

Для того, чтобы иметь возможность точно рассчитывать константы равновесия при различных температурах, нам нужно знать ΔZ_i° в их зависимости от температуры. В первом приближении мы можем предположить, что в уравнении

$$\Delta Z^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ, \quad (2,10)$$

определяющем свободную энергию реакции, ΔH° и ΔS° , т. е. тепловой эффект реакции и изменение энтропии при реакции не зависят от температуры. Тогда, зная величины, входящие в уравнение (2,10) при какой-либо стандартной температуре, мы можем найти приближенное значение ΔZ° для любой температуры. Заметим, что величина ΔH° определяется по теплотам образования реагирующих веществ из элементов и ΔS° из их энтропий, по уравнениям:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \nu'_1 \Delta H_1 + \nu'_2 \Delta H_2 + \dots \\ &- \nu_1 \Delta H_1 - \nu_2 \Delta H_2 - \dots \end{aligned} \quad (2,11)$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \nu'_1 S_1 + \nu'_2 S_2 + \dots \\ &- \nu_1 S_1 - \nu_2 S_2 - \dots \end{aligned} \quad (2,12)$$

Теплоты образования из элементов и энтропии большинства веществ определены для температуры 25 °С (298,16 °К). На основании теплот образования и энтропий веществ при 298,16° приближенное значение ΔZ_T реакции находят по уравнению

$$\Delta Z_T \cong \Delta H_{298,16} - T\Delta S_{298,16} \quad (2,13)$$

Разделив обе части уравнения (2,13) на $2,303RT = 4,576T$ получим приближенную формулу для подсчета констант равновесия химических реакций:

$$\lg K_p \cong -\frac{\Delta H_{298,16}}{4,576T} + \frac{\Delta S_{298,16}}{4,576} \quad (2,14)$$

Несколько большую точность мы можем получить, если учтем изменение ΔH и ΔS с температурой. Найдем изменение теплоемкости веществ при реакции:

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= \nu'_1 C'_{p1} + \nu'_2 C'_{p2} + \\ &\dots - \nu_1 C_{p1} - \nu_2 C_{p2} - \dots \end{aligned} \quad (2,15)$$

Считая во втором приближении, что теплоемкости не зависят от температуры

$$\Delta C_p \cong a \quad (2,16)$$

получаем формулы:

$$\Delta H = \Delta H_{298,16} + a(T - 298,16) \quad (2,17)$$

и

$$\Delta S = \Delta S_{298,16} + a \cdot \ln \frac{T}{298,16}, \quad (2,18)$$

позволяющие приближенно вычислять изменение теплот образования и энтропий веществ при нагревании.

Подставляя выражения (2,17) и (2,18) в уравнение (2,10) находим:

$$\begin{aligned} \Delta Z &= \Delta H_{298,16} - T\Delta S_{298,16} + a \left(T - 298,16 - T \ln \frac{T}{298,16} \right) = \\ &= \Delta H_{298,16} - T\Delta S_{298,16} - aF \left(\frac{T}{298,16} \right) \end{aligned} \quad (2,19)$$

На основании уравнений (2,14) и (2,19) находим:

$$\lg K_p = \frac{-\Delta H_{298,16}}{4,576T} + \frac{\Delta S_{298,16}}{4,576} + \frac{a}{4,576} F \left(\frac{T}{298,16} \right) \quad (2,20)$$

Величины функции:

$$F \left(\frac{T}{298,16} \right) = \ln \frac{T}{298,16} + \frac{298,16}{T} - 1, \quad (2,21)$$

вычисленные Улихом [1], приводим в табл. 1. Там же даны величины этой функции, деленной на 4,576.

Таблица 1

Величины функций $F\left(\frac{T}{298,16}\right)$ и $F\left(\frac{T}{298,16}\right)/4,576$

T	$F\left(\frac{T}{298,16}\right)$	$\frac{F\left(\frac{T}{298,16}\right)}{4,576}$	T	$T\left(\frac{T}{298,16}\right)$	$\frac{F\left(\frac{T}{298,16}\right)}{4,576}$
300	0,000	0,0000	2100	1,094	0,239
350	0,020	0,0043	2200	1,134	0,248
400	0,039	0,0085	1300	1,173	0,256
450	0,072	0,0157	2400	1,210	0,264
500	0,113	0,0247	2500	1,246	0,272
550	0,153	0,0334	2600	1,280	0,280
600	0,196	0,0428	2700	1,314	0,287
700	0,279	0,0610	2800	1,336	0,297
800	0,360	0,0787	2900	1,3775	0,301
900	0,436	0,0953	3000	1,408	0,308
1000	0,508	0,111			
1100	0,5765	0,126			
1200	0,641	0,140			
1300	0,702	0,153			
1400	0,7595	0,166			
1500	0,814	0,178			
1600	0,8665	0,189			
1700	0,916	0,200			
1800	0,9635	0,211			
1900	1,009	0,221			
2000	1,0525	0,230			

В табл. 2 даны энтропии и теплоемкости некоторых химических элементов в их стандартных состояниях, а также изменения энтропии и теплосодержания и свободной энергии при переходах элементов из стандартных состояний в различные другие состояния.

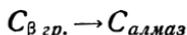
В табл. 3 приведены величины теплот образования из элементов, теплоемкости при 25 °С, энтропии при 25 °С, а также изменение энтропии и свободной энергии при образовании из элементов некоторых неорганических веществ, употребляемых в качестве реагентов в органическом синтезе.

В табл. 4 сведен основной числовой материал этой главы: теплоемкости и энтропии органических соединений при 25 °С, изменения энтропии, теплосодержания и свободной энергии при образовании этих соединений из элементов.

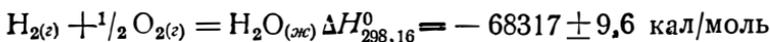
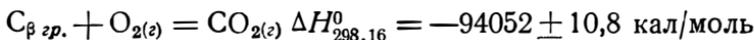
Приведенные в табл. 2, 3 и 4 данные для энтропий и теплот образования в большей части являются результатами

непосредственных измерений или расчетов по спектроскопическим данным.

При составлении табл. 2, 3 и 4 нами были использованы следующие источники: монография Быховского и Россини [2], из которой мы заимствовали теплоты образования некоторых неорганических и многих органических соединений (с одним и двумя атомами углерода). Теплоты образования органических соединений, приведенных у Быховского и Россини, вычислены для 291°K, причем за стандартное состояние углерода принимался алмаз. Ввиду не очень большой точности величин, приводимых по Быховскому и Россини, мы пренебрегли изменениями теплот образования при изменении температуры на 7°K (от 291° до 298°), однако пересчитали все теплоты образования из алмаза, приняв за стандартное состояние углерода модификацию, известную под названием β —графита. При этом тепловой эффект реакции



принимался равным —453,2 кал/моль ($\Delta H_{298,16} = 453,2 \pm 20,3$ кал/моль). Величины для углеводородов ($\Delta H_{298,16}$, $C_{298,16}$, $S_{298,16}$, $\Delta Z_{298,16}$) взяты нами из работ опубликованных в журнале Американского бюро стандартов в 1945—48 гг*, а также из вычисленных одним из нас таблиц (см. [8]). Часть данных по энтропиям органических соединений взята из работ Годнева [10]. Для тех веществ, для которых с 1932 г. не появилось новых данных, мы вычислили теплоты образования на основании теплот сгорания, приведенных в обзоре Паркса и Хафмана [9], принимая для теплот сгорания водорода и β —графита, следующие величины:



Свободные энергии всех этих соединений вычислены нами на основании полученных указанным образом $\Delta H_{298,16}^0$ и величин изменения энтропии при образовании из элементов по формуле

$$\Delta Z_{298,16} = \Delta H_{298,16} - T\Delta S_{298,16}$$

* Парафины — [38], олефины [4], ацетиленовые [5], нафтыны [6], ароматика [7].

Величины для энтропий элементов брались по табл. 2. Аналогичные вычисления проводились нами во всех случаях, когда авторы оригинальных работ вычисляли $\Delta H_{298,16}$ и $\Delta S_{298,16}$ соединений на основании теплот образования CO_2 и H_2O или энтропий элементов, отличных от приводимых в табл. 3 и 2.

Точность величин, вошедших в таблицы 2, 3 и 4, весьма различна. Средняя погрешность в значениях $\Delta H_{298,16}$ колеблется от ± 10 кал/моль до ± 5000 кал/моль и в энтропии от $\pm 0,01$ ед. энтропии до нескольких единиц энтропии. Все, приводимые в табл. 2, 3 и 4, величины $\Delta H_{298,16}$ мы делим на следующие классы:

погрешность не выше ± 50 кал/моль — класс „а“
 погрешность не выше ± 300 кал/моль — класс „в“
 погрешность не выше ± 1000 кал/моль — класс „с“.

Без буквы приведены величины с неизвестной нам погрешностью или с погрешностью, превышающей ± 1000 кал/моль. Из энтропий подчеркнуты те величины, погрешность которых не превышает $\pm 0,3$ ед. энтропии. В большинстве остальных случаев следует ожидать погрешности порядка $\pm 1,0$.

Расчет по данным, приводимым в табл. 2, 3 и 4, указанными выше методами не очень точен. Основным источником ошибок, помимо неточности положенных в основу расчета допущений, являются отмеченные выше погрешности в приводимых данных для теплот образования и энтропий.

Напомним, что средние погрешности, приводимых нами в табл. 2 и 3 величин, вычисляются по уравнению

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum \delta_i^2}{n-1}} \quad (2,22)$$

Здесь

$$\delta_i = A_i - A \quad (2,23)$$

Разница между отдельным результатом измерения A_i и средним значением величины

$$A = \frac{A_1 + A_2 + \dots + A_i + \dots + A_n}{n} \quad (2,24)$$

n — число измерений.

При подсчете средних погрешностей значений термодинамических функций, вычисленных по данным приведенным в таблицах, следует принимать для каждой табличной величины максимальную погрешность (т. е. ± 50 кал/моль для класса „а“, ± 300 кал. для класса „в“, $\pm 0,3$ эн. единицы для подчеркнутых значений энтропии и т. д.) и пользоваться следующими правилами:

1. Произведение величины A , обладающей средней погрешностью δ_A , на постоянную величину n равно

$$a \pm \delta_a = n (A \pm \delta_A) \quad (2,25)$$

откуда

$$\delta_a = n\delta_A \quad (2,26)$$

2. При делении величины A , обладающей погрешностью δ_A на постоянную величину n имеем:

$$a \pm \delta_a = \frac{1}{n} (A \pm \delta_A) \quad (2,27)$$

и

$$\delta_a = \frac{\delta_A}{n} \quad (2,28)$$

3. Погрешность δ_B алгебраической суммы B , получающейся при сложении или вычитании величин A_1, A_2, \dots и т. д., обладающих погрешностями δ_1, δ_2 и т. д., определяется уравнением

$$\delta_B = \sqrt{\delta_1^2 + \delta_2^2 + \dots + \delta_n^2} \quad (2,29)$$

4. Если нам известна погрешность δ_z в логарифме какой-то величины x , то погрешность δ_x самой величины определяется уравнением:

$$\delta_x = \delta_z e^z \quad \text{или} \quad \delta_z = \delta_x x^{-1} \quad (2,30)$$

здесь

$$z = \ln x \quad \text{или} \quad x = e^z$$

Первые три правила служат для оценки погрешностей величин $\Delta H, \Delta S$ и ΔZ реакций, вычисляемых по уравнениям (2,11), (2,12) и (2,8). Четвертое правило применяется для оценки погрешности константы равновесия, когда вычислена погрешность в логарифме этой величины.

Таблица 2

Энтропии и теплоемкости некоторых химических элементов в их стандартных состояниях, а также энтропии, теплоты и свободные энергии переходов их из стандартных состояний в другие состояния

Формула	Элемент	Фаза	$\Delta H_{298,16}^0$ кал/моль	$S_{298,16}^0$			$\Delta Z_{298,16}^0$ кал/моль	Примечание
				кал/моль, градус С				
H_2	Водород	г	0	6,892	31,211	0	0	
H	Водород атомарный . . .	г	+51900	4,97	27,41	+23,59	+43900	
C	Углерод β графит	тв	0	2,666	1,3609	0	0	
C	Углерод алмаз	тв	453,2 а	1,449	0,5829	-0,7780	221	
N_2	Азот	г	0	6,960	45,767	0	0	
O_2	Кислород	г	0	7,017	49,003	0	0	
O_3	Озон	г	+33930в	9,13	57,0	-16,54	+38870	
P	Фосфор	г	+31600	-	38,99	28,89	+22990	

Таблица 2 (продолжение)

Формула	Элемент	фаза	$\Delta H_{298,16}^0$ кал/моль	$CP_{298,16}^0$	$S_{298,16}^0$	$\Delta S_{298,16}^0$	$\Delta Z_{298,16}^0$	Примечание
				кал/моль, градус С				
P ₂	Фосфор	г	+20700	—	52,15	31,95	+10170	
P ₄	Фосфор	г	+13220	—	66,88	26,48	+5850	
P	Фосфор белый	тв	0	5,6	10,10	0	0	
S	Сера ромбическая	тв	0	5,48	7,624	0	0	
F ₂	Фтор	г	0	7,522	48,58	0	0	
Cl ₂	Хлор	г	0	7,10	53,32	0	0	
Br ₂	Бром	г	+7590	8,618	58,65	22,87	+760	
Br ₂	Бром	ж	0	17,1	35,78	0	0	
I ₂	Иод	г	+15120	—	62,29	35,11	+4670	
I ₂	Иод кристаллический	тв	0	13,28	13,56	0	0	

Таблица 3

Энтропии и теплоемкости некоторых неорганических соединений, а также энтропии, теплоты и свободные энергии образования их из элементов

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^0$ кал/моль	$Cp_{298,16}^0$ $S_{298,16}^0$ $\Delta S_{298,16}^0$			$\Delta Z_{298,16}^0$ кал/моль	Примечание
				кал/моль, градус С				
CO	Окись углерода	г	-26416 а	6,965	47,301	+21,439	-32808	
CO ₂	Двуокись углерода	г	-94052 а	8,874	51,061	+0,697	-94260	
N ₂ O	Закись азота	г	+19650	9,25	52,58	-17,69	+24920	
NO	Окись азота	г	+21600 в	7,14	50,35	+2,97	+20650	
NO ₂	Двуокись азота	г	+7960 в	8,9	57,47	-14,42	+12260	
N ₂ O ₄	Азотноватый ангидрид . .	г	+2240	11,4	72,73	-71,05	+23420	
NH ₃	Аммиак	г	-11040 в	8,49	45,94	-19,76	-5150	
NOCl	Нитрозилхлорид	г	+12600	9,29	63,0	-10,00	+15890	
H ₂ O	Вода	г	-57797 а	8,025	45,106	-10,611	-54635	
		ж	-68317 а	17,65	16,716	-39,00	-56690	
H ₂ O ₂	Перекись водорода	г	-33590	10,03	55,271	-24,94	-26050	
		ж	-45200	19,67				
PH ₃	Фосфин	г	-2300	8,63	50,20	-6,72	-300	

Т а б л и ц а 3 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^0$ кал/моль	$CP_{298,16}^0$	$S_{298,16}^0$	$\Delta S_{298,16}^0$	$\Delta Z_{298,16}^0$	Примечание
				кал/моль, градус С				
PCl_3	Треххлористый фосфор . .	г	-70000	27,3	74,49	-15,59	-65400	
PCl_5	Пятихлористый фосфор . .	г	-91000	—	84,30	-59,10	-73400	
$POCl_3$	Хлороокись фосфора . . .	г	-138400	27,3	77,59	-36,99	-127400	
SO_2	Двуокись серы	г	-70940 в	9,51	59,23	+2,60	-71720	
SO_3	Трехокись серы	г	-94430 в	—	51,2	-19,93	-88500	
H_2S	Сероводород	г	-5300	8,12	49,10	+10,20	-8300	
SO_2Cl_2	Хлористый сульфурил . .	г	-86200	18,51	74,45	-500	-75620	
HF	Фтористый водород . . .	г	-64200	6,963	41,527	+0,632	-64400	
HCl	Хлористый водород . . .	г	-21890 а	6,95	44,685	+2,42	-22610	
HBr	Бромистый водород . . .	г	-7840 в	6,960	47,48	+13,98	-12000	
HI	Иодистый водород	г	+6090	6,95	49,5	+27,11	-1990	
ClI	Хлористый иод	г	+4160	—	59,15	+25,71	-3510	
ICl_3	Треххлористый иод . . .	тв	-21150	—	41,1	-45,66	-7540	

Таблица 4

Энтропии и теплоемкости органических соединений, а также энтропии теплоты и свободные энергии образования их из элементов при 25 °С и 1 атм

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^0$ кал/моль	$C_P^0_{298,16}$ $S^0_{298,16}$ $\Delta S^0_{298,16}$			$\Delta Z^0_{298,16}$ кал/моль	Примечание
				кал/моль, градус С				
<chem>CCl2O</chem>	Фосген	г	-53100	12,73	69,17	-10,01	-50100	
<chem>CCl2S</chem>	Тиофосген	г	—	15,45	70,19	+7,88	—	
<chem>CCIN</chem>	Хлорциан	г	+36900 с	10,72	54,72	+3,82	+35500	
<chem>CBrN</chem>	Бромциан	г	(44800)	11,14	58,26	+16,13	(40 000)	
<chem>CJN</chem>	Иодциан	г	+55600 с	11,57	60,76	+29,74	+46750	
		ж	+39500 с		38,8	+7,78	+37200	
<chem>CS2</chem>	Сероуглерод	г	+22400 с	10,91	56,84	+40,23	+10400	
		ж	+15800 с	18,0	36,1	+19,49	+10000	
<chem>CF4</chem>	Четырехфтористый углерод	г	-162600 с	13,69	62,43	-36,09	-151840	
<chem>CCl4</chem>	Четыреххлористый углерод	г	-25500 с	19,30	73,7	-34,3	-15270	
		ж	-33400 с	31,5	51,25	-56,75	-16480	
<chem>CBr4</chem>	Четырехбромистый углерод	г	+12400 с	21,84	85,59	+12,67	+8500	
<chem>CCl3F</chem>	Трихлорфторметан	г	—	18,93	74,1	-31,53	—	
		ж	—	—	53,9	-51,73	—	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^0$ кал/моль	$Cp_{298,16}^0$	$S_{298,16}^0$	$\Delta S_{298,16}^0$	$\Delta Z_{298,16}^0$	Примечание
				кал/моль, градус С				
HCN	Синильная кислота	г	+31100	16,9	48,219	+ 8,37	+28600	
		ж	+24310	—	26,97	-12,88	+28220	
CHCl ₃	Трихлорметан	г	-23200 с	15,11	70,82	-26,12	-15410	
		ж	-30800 с	27,0	—	—	—	
CHBr ₃	Трибромметан	г	+6400 с	17,08	79,14	+8,51	+3860	
		ж	—	32	—	—	—	
CHJ ₃	Триодметан	г	+33400 с	—	—	—	—	
		ж	—	—	—	—	—	
CH ₂	Метен радикал	г	—	8,04	44,87	+12,30	—	
CH ₂ O	Формальдегид	г	-28000 с	8,45	52,28	-4,78	-26880	
		ж	-33460	—	—	—	—	
CH ₂ O ₂	Муравьиная кислота	г	-88250 с	—	59,13	-22,44	-81500	
		ж	-99600 с	23,6	30,82	-50,75	-87450	
CH ₂ Cl ₂	Дихлорметан	г	-21300 с	11,86	64,68	-21,21	-14970	
		ж	-28200 с	—	—	—	—	
CH ₂ Br ₂	Дибромметан	г	-600 с	14,25	70,84	+2,49	-1340	
		ж	—	—	—	—	—	
CH ₂ J ₂	Диодметан	г	+25400 с	—	—	—	—	
		ж	+15400 с	—	—	—	—	
CH ₃	Метил радикал	г	+31200	8,5	47,34	-0,84	+31450	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,10}^{\circ}$ кал/моль	$Cp_{298,16}^{\circ}$	$S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$	Примечание
				кал/моль, градус С				
CH_3NO_2	Нитрометан	г	-18200 с	—	65,73	-54,42	-1970	
CH_3F	Фтористый метил . . .	г	—	8,95	53,30	-19,17	—	
CH_3Cl	Хлористый метил . . .	г	-23200 с	9,34	55,99	-18,85	-17600	
		ж	-30800 с	—	36,74	-38,1	-19400	
CH_3Br	Бромистый метил . .	г	-8100 с	10,18	58,74	-7,33	-5920	
		ж	-13770 с	—	—	—	—	
CH_3J	Иодистый метил	г	+4900 с	10,55	60,85	+5,88	+3140	
		ж	-1700 с	—	—	—	—	
CH_4	Метан	г	-17889 а	8,536	44,50	-19,28	-12140	
CH_4O	Метиловый спирт . . .	г	-48100 а	—	57,04	-31,24	-38790	
		ж	-57020 в	19,3	33,3	-57,98	-39730	
$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	Мочевина	тв	-79690 а	22,4	25,2	-108,85	-47250	
CH_5N	Метиламин	г	-6900 с	12,71	57,73	-44,54	+6380	
		ж	-13100 с	23,8	35,9	-66,37	6700	
C_2N_2	Циан	г	+71800 с	13,60	57,91	+9,42	+68990	

Т а б л и ц а 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$Cp_{298,16}^{\circ}$	$S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	Примечание
				кал/моль, градус С				
C_2H_2	Этин (ацетилен)	г	+54190 в	10,499	47,997	+14,233	+50000	
$1,1C_2H_2Cl_2$	Дихлорэтилен	г	+8000	—	63,06	-24,19	+15210	
C_2H_2O	Кетен	г	-14000	11,60	57,20	-1,23	-13600	
$C_2H_2O_2$	Глиоксаль	г		14,07	64,09	-18,85		
$C_2H_2O_4$	Щавелевая кислота . .	тв	-196800 с	—	28,7	-103,2	-166130	
C_2H_3N	Цианистый метил . . .	г	+20190 с	12,49	58,15	-14,27	+24450	
		ж	+12590 с	21,3	—	—	—	
C_2H_3N	Изоцианистый метил . .	г	+35090 с	12,76	58,80	-13,62	+39160	
		ж	+28090 с	—	—	—	—	
C_2H_3NO	Метилизоцианат . . .	г	—	10,025	56,735	-40,188	—	
$C_2H_3F_3$	1, 1, 1-Трифторэтан . .	г	—	—	66,87	-55,54	—	
$C_2H_3Cl_3$	1, 1, 1-Трихлорэтан . .	г	—	—	76,97	-52,55	—	
		ж	—	—	54,37	-75,15	—	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$Cp_{298,16}^{\circ}$		$S_{298,16}^{\circ}$		$\Delta S_{298,16}^{\circ}$		$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	Примечание
				кал/моль, градус С		кал/моль, градус С		кал/моль			
$C_2H_3Cl_3$	1, 1, 2-Трихлорэтан . .	г	-32400	—	80,40	-49,12	-18,750				
C_2H_4	Этен (этилен)	г	-12498	10,41	52,45	-12,74	+16295				
C_2H_4O	Ацетальдегид	г	-39500	15,0	63,5	-26,1	-31600				
		ж	-49800	—	(29,5)	-60,1	-31880				
C_2H_4O	Окись этилена	г	-12200 в	11,51	58,13	-31,52	-2800				
$C_2H_4O_2$	Уксусная кислота мономер димер Уксусная кислота	г	—	—	69,39	-44,75	—				
		г	—	—	99,66	129,22	—				
		ж	-114900	29,0	38,2	-76,0	-94250				
$C_2H_4O_2$	Метилформиат	г	-84100 с	—	(69,7)	(44,4)	70850				
		ж	-90800 с	29,0	(47,7)	(66,4)	71010				
$C_2H_4Cl_2$	1,2-Дихлорэтан	г	-31100 с	18,8	73,91	-44,6	-17800				
		ж	-36800 с	—	49,84	-69,06	-16210				
$C_2H_4Br_2$	1,2-Дибромэтан	г	-9800 с	—	75,10	-25,82	-2100				
		ж	-18900 с	32,2	53,4	-46,52	-5030				
C_2H_4ClBr	1,2-Хлорбромэтан . . .	г	—	—	75,75	-33,94	—				
		ж	—	—	—	—	—				
$C_2H_4I_2$	1,2 Диодэтан	г	+16790 с	—	—	—	—				
		тв	-790 с	—	—	—	—				

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$CP_{298,16}^{\circ}$	$S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$	Примечание
				кал/моль, градус С				
C_2H_5	Этил радикал	г	+24100	—	—	—	—	
$C_2H_5NO_2$	Глицин	тв	-126300	24,0	26,1	-126,5	-88580	
C_2H_5Cl	Хлористый этил	г	-24900	26,6	65,94	-41,47	-1254	
		ж	-30800	27,0	—	—	—	
C_2H_5Br	Бромистый этил	г	-17700	—	—	—	—	
		ж	-21500	—	65,0	-33,64	-11470	
C_2H_6	Этан	г	-20236 в	12,59	54,85	-41,50	-7860	
C_2H_6O	Этиловый спирт	г	-56240 в	17,59	66,45	-54,41	-39930	
		ж	-66340 в	26,7	38,4	-82,46	-41750	
C_2H_6O	Диметиловый эфир	г	-45600 с	15,7	63,72	-57,14	-28560	
		ж	—	—	44,98	-75,88	—	
$C_2H_6O_2$	Этиленгликоль	г	-97200 с	—	—	—	—	
		ж	-108700 в	35,7	39,9	-105,46	-77300	
C_2H_6S	Диметилсульфид	г	-7200 с	—	68,28	-35,70	+3440	
		ж	-15500 с	28,23	46,94	-57,04	+1510	
C_2H_7N	Диметиламин	г	-7400 с	—	65,24	-69,50	+13320	
		ж	-13900 с	16,58	43,58	-91,26	+13300	
$C_2H_7NO_3S$	Таурин	тв	—	—	36,8	-179,17	—	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$CP_{298,16}^{\circ}$			$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	Примечание
				кал/моль, градус С				
C_3O_2	Недокись углерода . .	г	—	15,72	61,62	+8,53	—	
C_3H_3N	Винилцианид	г	+44040	15,24	65,47	—8,31	+46700	
C_3H_4	Пропин	г	+44320 в	14,50	59,30	—7,2	+46470	
C_3H_4	Пропадиен	г	+46050 в	14,10	56,04	—10,59	+49200	
C_3H_6	Пропен	г	+4880 в	15,27	63,8	—33,9	+14990	
C_3H_6	Циклопропан	г	+12400	13,27	56,75	41,0	+24600	
C_3H_6O	Ацетон	г	—51790 в	18,38	70,72	—51,5 ^а	—36400	
		ж	—59340 в	30,1	47,8	—74,42	—37150	
$C_3H_6O_3$	<i>dl</i> -Молочная кислота .	ж	—161100	—	45,9	—125,3	—123800	
$C_3H_6O_2S$	β -Тиомолочная кислота	тв	—111320	44,3	54,7	—99,81	—81560	
$C_3H_7NO_2$	<i>dl</i> -Аланин	тв	—134700 в	—	31,6	—153,8	—88800	
$C_3H_7NO_2$	<i>d</i> -Аланин	тв	—134200 в	28,9	31,6	—153,8	—88350	
$C_3H_7NO_2S$	<i>l</i> -Цистеин	тв	—127040	40,0	46,6	—152,4	—81600	

Т а б л и ц а 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$Cp_{298,16}^{\circ}$	$S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$	Примечание
				кал/моль, градус С				
C_3H_8	Пропан	г	-24820 в	17,57	64,51	-64,42	-5610	
		ж	-28640 в	—	—	—	—	
C_3H_8O	<i>n</i> -Пропиловый спирт .	г	-62220 с	—	—	—	—	
		ж	-73370 с	31,35	46,1	-107,32	-41370	
C_3H_8O	<i>изо</i> -Пропиловый спирт .	г	-66860	18,4	75,1	-78,33	-43510	
		ж	-76550	39,0	43,0	-110,42	-43620	
$C_3H_8O_3$	Глицерин	г	—	—	—	—	—	
		ж	-159800 в	35,9	48,87	-153,56	-114010	
C_3H_9N	Триметиламин	г	—	—	—	—	—	
		ж	+10900	32,0	49,82	-117,60	24200	
$C_3H_{12}N_6O_3$	Гуанидин карбонат . .	тв	-232290 с	—	70,6	-331,55	-133470	
C_4H_4O	Фуран	г	-6100	—	58,9	-33,47	-3880	
		ж	-12500	17,0	—	—	—	
$C_4H_4N_2O_5$	Аллоксан	тв	-239600 в	36,56	44,6	-191,54	-182150	
$C_4H_4O_4$	Фумаровая кислота . .	тв	-194130 в	33,9	39,7	-126,2	-156410	
$C_4H_4O_4$	Малеиновая кислота . .	тв	-188700 в	32,36	38,1	-127,8	-150600	
C_4H_4S	Тиофен	г	+27820	17,32	66,62	-8,87	+30350	
		ж	+19520	—	43,30	-32,19	+29120	
C_4H_6	1,3-Бутадиен	г	+26750 в	19,01	66,52	-33,46	+36730	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$			$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	Примечание
				$C_p^{\circ}_{298,16}$	кал/моль, градус С			
C_4H_8	2-Бутин	г ж	+35370 в	18,63	67,71	-31,4	+44720	
			—	—	46,6	-52,5	—	
C_4H_8	1-Бутин	г	+39700 с	19,46	69,51	-29,6	+48520	
$C_4H_8N_4O_8$	Аллантоин	тв	-171610	—	46,6	-217,52	-106750	
$C_4H_6O_4$	Янтарная кислота . . .	тв	-224920 в	35,8	42,0	-155,08	-178680	
$C_4H_6O_5$	l-Яблочная кислота . .	тв	-263000	—	49,0	-172,58	-211500	
$C_4H_7NO_4$	Аспаргиновая кислота .	тв	-232310 в	37	41,5	-194,07	-174440	
$C_4H_7N_3O$	Креатинин	тв	-57060 в	—	40,0	-167,83	-7020	
C_4H_8	1-Бутен	г	+280 в	21,35	73,48	-56,81	+17220	
C_4H_8	2-цис-Бутен	г ж	-1360 в	18,86	71,90	-58,39	+16050	
			-660	30,15	52,56	-77,73	+1630	
C_4H_8	2-транс-Бутен	г	-2400 в	20,99	70,86	-59,43	+15310	
C_4H_8	2-Метилпропен	г	-3340 в	21,30	70,17	-60,12	+14580	

Т а б л и ц а 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$CP_{298,16}^{\circ}$	$S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$	Примечание
				кал/моль, градус С				
$C_4H_8N_2O_3$	<i>l</i> -Аспаргин	тв	-188850 в	38,3	41,7	-207,86	-126870	
$C_4H_8N_2O_3$	Глицилглицин	тв	-178120 в	—	45,4	-204,16	-117240	
C_4H_8O	Тetraгидрофуран	г	-42700		61,5	-93,29	-14900	
C_4H_8O	Метилэтилкетон	г ж	-53360 с -67200 с	— 38,5	— —	— —	— —	
C_4H_8O	Диоксан	г ж	-85470 -95080	— 36,5	— 47,0	— -132,29	— -55630	
$C_4H_8O_2$	Масляная кислота	г ж	— -128080	— 42,1	— 54,1	— -125,19	— -90750	
$C_4H_8O_2$	Этилацетат	г ж	(-105580) с (-112570) с	— 40,4	81,3 62,0	- 98,0 -117,3	-76360 -77600	
$C_4H_8Br_2$	1,2-Дибромбутилен	г	-20980	—	—	—	—	
$C_4H_9N_3O_2$	Креатин	тв	-128420 в	41,1	45,3	-218,25	-63350	
C_4H_9Cl	Хлористый изобутил	г ж	— —	— —	— —	— —	-14470 —	
C_4H_9Br	Бромистый изобутил	г ж	— —	— —	— —	— —	- 5350 -6850	
C_4H_9Br	Бромистый <i>n</i> -бутил	г ж	— —	— 37,0	— 78,2	— -85,58	— —	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$C_p^{\circ}_{298,16}$			$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	Примечание
				кал/моль, градус С				
C_4H_9Br	Бромистый <i>третичн.</i> бутил	г	—	—	—	—	—6860	
		ж	—	—	—	—	—7860	
C_4H_9I	Иодистый <i>изо</i> -бутил	г	—	—	—	—	+4180	
C_4H_{10}	<i>n</i> -Бутан	г	—29810 в	23,61	74,10	—87,4	—3750	
		ж	—34950 в	—	—	—	—	
C_4H_{10}	<i>изо</i> -Бутан	г	—31450 в	23,14	70,42	—91,07	—4300	
		ж	—36 70 в	—	—	—	—	
$C_4H_{10}N_2O_4$	<i>l</i> -Аспаргингидрат . . .	тв	—259550	49,4	51,0	—253,27	—184030	
$C_4H_{10}O$	<i>n</i> -Бутиловый спирт . .	г	—67890 с	—	—	—	—	
		ж	—79690 с	43,8	54,5	—131,5	—40480	
$C_4H_{10}O$	<i>третичн.</i> Бутиловый спирт	г	—77590	—	—	—	—	
		ж	—88690 с	53,8	45,3	—11,7	—46240	
$C_4H_{10}O$	Диэтиловый эфир . . .	г	—59700 с	—	(84,4)	(—101,6)	—28090	
		ж	—65300 с	40,8	60,5	—125,5	—27880	
$C_4H_{10}O_4$	<i>dl</i> -Эритрит	тв	—214090	40	39,9	—219,6	—148620	
$C_4H_{10}S$	Диэтилсульфид	г	—	—	84,0	—85,12	—	
		ж	—	—	—	—	—	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$Cp_{298,16}^{\circ}$	$S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	Примечание
				кал/моль, градус С				
$C_5H_4N_4O$	Гипоксантин	тв	-26690 в	32,1	34,8	-150,46	+18170	
$C_5H_4N_4O_2$	Ксантин	тв	-90870 с	36,1	38,5	-171,26	-39310	
$C_5H_4N_4O_3$	Мочевая кислота . . .	тв	-14059 в	39,5	41,4	-192,86	-90550	
C_5H_5N	Пиридин	г	+29060	19,72	68,6	-39,11	+40720	
		ж	+18850	33	42,8	-64,91	+38200	
$C_5H_5N_5$	Аденин	тв	+22690 в	34,2	36,1	-163,15	+71330	
$C_5H_5N_5O$	Гуанин	тв	-44240	37,6	38,3	-185,45	+11030	
C_5H_8	1,3-Пентадиен	г	+18880 в	—	—	—	—	
C_5H_8	1,4-Пентадиен	г	+25560 в	—	—	—	—	
		ж	+18060	35,4	58,2	-73,45	+4000	
C_5H_8	1-Пентин	г	+34500 с	25,50	79,10	-52,55	+50170	
C_5H_8	2-Пентин	г	+30800 с	23,59	79,30	-52,35	+46410	
C_5H_8	3-Метил-1-бутин . . .	г	+32600 с	25,02	76,23	-55,42	+49120	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$Cp_{298,16}^{\circ}$	$S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$	Примечание
				кал/моль, градус С			кал/моль	
C_5H_8	2-Метил-1,3-бутадиен . .	г ж	+22900 с	22,32	77,5	-54,14	+39040	..
			+17400	36,6	54,8	-76,84	+40310	
$C_5H_9NO_4$	<i>d</i> -Глутаминовая кислота	тв	-240330 в	41,7	45,7	-222,44	-174000	
C_5H_{10}	1-Пентен	г ж	-5000 в	27,39	83,08	-79,78	+18790	
			—	37,12	62,75	-100,11	—	
C_5H_{10}	2- <i>цис</i> -Пентен	г ж	-6710 в	24,32	82,76	-80,10	+17170	
			—	36,26	61,81	-101,05	—	
C_5H_{10}	2- <i>транс</i> -Пентен	г ж	-7590 в	26,80	81,81	-81,06	+16570	
			—	37,52	61,31	-101,55	—	
C_5H_{10}	2-Метил-1-бутен	г ж	-8680 в	26,69	81,73	-81,13	+15510	
			—	37,57	60,70	-102,16	—	
C_5H_{10}	3-Метил-1-бутен	г ж	-6920 в	23,35	79,70	-83,16	+17870	
			-15200	37,30	60,54	-102,32	+15300	
C_5H_{10}	2-Метил-2-бутен	г ж	-10170 в	25,49	78,5	-84,35	+15000	
			—	36,52	60,0	-102,86	—	
C_5H_{10}	Циклопентан	г ж	-18460 в	—	70,7	-92,16	+9018	
			-25310 в	30,8	48,79	-114,08	+8700	
$C_5H_{10}N_2O_8$	<i>dl</i> -Аланин глицин	тв	-185900	—	51,0	-231,13	+116990	
$C_5H_{11}Br$	<i>n</i> -Бромистый амил	—	—	41,1	97,3	-99,0	—	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$Cr_{298,16}^{\circ}$	$S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$	Примечание
				кал/моль, градус С				
C_5H_{12}	<i>n</i> -Пентан	г	-35000 в	29 30	83 27	-110,80	-1960	
		ж	-41360 в	(41,3)	62,8	-131,27	-2220	
C_5H_{12}	2-Метилбутан	г	-36920 в	28,83	81,98	-112,08	-3500	
		ж	-42660 в	39,4	62,24	-131,87	-3550	
C_5H_{12}	2,2-Диметилпропан. . .	г	-39670 в	29,07	73,23	-120,84	-3640	
		ж	-44980 в	—	54,5	-139,57	-3370	
$C_5H_{12}N_2O_2$	<i>dl</i> -Орнитин	тв	—	—	46,2	-242,63	—	
$C_5H_{12}O$	<i>n</i> -Амиловый спирт . .	г	-73410 с	—	—	—	—	
		ж	-85860 с	50,0	60,9	-157,67	-38850	
$C_5H_{12}O$	<i>третичн.</i> Амиловый спирт	г	—	—	—	—	—	
		ж	-95560	—	54,7	-163,87	-46710	
$C_6H_4N_2O_4$	<i>o</i> -Динитробензол . . .	тв	+2060	—	51,7	-162,66	+50560	
$C_6H_4N_2O_4$	<i>m</i> -Динитробензол . . .	тв	-4040	—	52,8	-161,56	+44130	
$C_6H_4O_2$	Бензохинон	тв	-44460	—	38,9	-80,7	-20400	
$C_6H_5NO_2$	Нитробензол	г	+15480	—	—	—	—	
		ж	+3800	44,4	53,6	-104,48	+24950	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$Cp_{298,16}^{\circ}$	$S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$	Примечание
				кал/моль, градус С				
C_6H_5F	Фторбензол	г	—	—	—	—	—	
		ж	+10700	35,07	46,6	-63,88	+29750	
C_6H_5Cl	Хлорбензол	г	+36400	—	71,7	-41,15	+48700	Теплота испарения вычислена нами
		ж	+27800	35,9	47,2	-65,65	+47380	
C_6H_5Br	Бромбензол	г	—	—	—	—	—	
		ж	+11600	37,17	49,7	-54,38	+27820	
C_6H_5I	Иодбензол	г	—	—	—	—	—	
		ж	+35600	37,95	49,1	-43,87	+48680	
C_6H_6	Бензол	г	+19820 в	19,54	64,46	-37,46	+37000	
		ж	+11720 в	32,3	41,41	-59,9	+29580	
$C_6H_6N_2O_2$	<i>o</i> -Нитроанилин	тв	-3450	39,3	42,1	-154,47	+42600	
$C_6H_6N_2O_2$	<i>m</i> -Нитроанилин	тв	-4460	40,2	42,1	-154,47	+41600	
$C_6H_6N_2O_2$	<i>p</i> -Нитроанилин	тв	-8450	40,4	42,1	-154,47	+37600	

Т а б л и ц а 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$298,16^{\circ}$			$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	Примечание
				$Cp_{298,16}^{\circ}$	$S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$		
				кал/моль, градус С				
C_6H_6O	Фенол	тв	-37260	32,2	34,0	-92,3	-9740	
$C_6H_6O_2$	Пирокатехин	тв	-84450	31,6	35,9	-114,9	-50200	
$C_6H_6O_2$	Резорцин	тв	-86460	31,3	35,3	-115,5	-50000	
$C_6H_6O_2$	Гидрохинон	тв	-86460	33,9	33,5	-117,3	-49480	
C_6H_6S	Тиофенол	ж	-	-	52,6	-56,82	-	
C_6H_7N	Анилин	г	+20900	-	-	-	-	Теплота испарения вычислена нами
		ж	+8440	45,6	45,8	-94,49	+36620	
C_6H_{10}	1,5-Гексаднен	г	+19950	-	-	-	-	
C_6H_{10}	Циклогексен	г	-6400	25,6	74,20	-90,02	+20440	Теплота испарения вычислена нами
		ж	-14200	34,83	51,67	-112,55	+19400	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$Cp_{298,16}^{\circ}$	$S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$	Примечание
				кал/моль, градус.С			кал/моль	
$C_6H_{10}O_4S_2$	β -Дитиомолочная кислота	тв	-230550	57,2	65,5	-212,0	-167300	
C_6H_{12}	Метилциклопентан . .	г	-25500 в	26,24	81,24	-114,19	8560	
		ж	-33080 в	37,6	59,220	-136,21	6760	
C_6H_{12}	Циклогексан	г	-29430 в	25,40	71,28	-124,15	7590	
		ж	-37340 в	37,4	48,84	-146,63	5910	
C_6H_{12}	1-Гексен	г	-9860 в	33,08	92,25	-103,18	20800	
		ж	-21910	—	68,1	-127,33	16050	
C_6H_{12}	<i>цис</i> -2-Гексен	г	-11560 с	30,36	92,35	-103,08	19180	
C_6H_{12}	<i>транс</i> -2-Гексен	г	-12960 с	32,84	91,40	-101,03	18460	
C_6H_{12}	<i>цис</i> -3-Гексен	г	-11560 с	29,55	90,73	-104,07	19660	
C_6H_{12}	<i>транс</i> -3-Гексен	г	-12560 с	32,63	90,04	-105,39	18860	
C_6H_{12}	Метил-2,1-пентен . . .	г	-13560 с	32,73	91,32	-104,11	17480	
C_6H_{12}	3-Метил-1-пентен . . .	г	-11020 в	34,04	90,45	-104,98	20280	
C_6H_{12}	4-Метил-1-пентен . . .	г	-11660 в	32,61	89,58	-105,75	19900	
C_6H_{12}	2-Метил 2-пентен . . .	г	-14960 в	30,26	90,45	-104,98	16340	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$C_p^{\circ}_{298,16}$	$S^{\circ}_{298,16}$	$\Delta S^{\circ}_{298,16}$	$\Delta Z^{\circ}_{298,16}$	Примечание
				кал/моль, градус С				
C_6H_{12}	<i>цис</i> -3-Метил-пентен . .	г ж	-14320 с —	30,26 —	90,45 —	-104,98 —	+16980 —	
C_6H_{12}	<i>транс</i> -3-Метил-пентен .	г ж	-14320 с —	30,26 —	91,26 —	-104,17 —	+16740 —	
C_6H_{12}	<i>цис</i> -4-Метил-2-пентен .	г ж	-13269 с —	31,92 —	89,23 —	-106,20 —	+18400 —	
C_6H_{12}	<i>транс</i> -4-Метил-2-пентен	г ж	-14260 —	23,80 —	88,02 —	-107,41 —	+17700 —	
C_6H_{12}	2-Этил-1-бутен	г ж	-12920 с —	31,92 —	90,01 —	-105,42 —	+18510 —	
C_6H_{12}	2,3-Диметил-1-бутен .	г ж	-14780 в —	34,29 —	87,39 —	-108,04 —	+17430 —	
C_6H_{12}	3,3-Диметил-1-бутен .	г ж	-14250 в —	31,72 —	83,79 —	-111,64 —	+19040 —	
C_6H_{12}	2,4-Диметил-2-бутен .	г ж	-15910 —	30,48 42,2	86,67 65,1	-103,76 -130,33	+16520 —	
$C_6H_{12}N_2O_4S$	<i>l</i> -Цистин	тв	—	64,2	68,5	-278,33	—	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$ кал/моль, градус С			$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	Примечание
				$Cp_{298,16}^{\circ}$	$S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$		
$C_6H_{12}O$	Циклогесанол	г ж	— — 84480	— 49,93	— 47,7	— —172,23	— —33100	
$C_6H_{12}O_6$	αD -Глюкоза	тв	—304630 в	—	50,7	—291,74	—217600	
$C_6H_{12}O_6$	βD -Глюкоза	тв	—303130 в	—	(54,4)	—288,04	—217200	
$C_6H_{12}O_6$	<i>l</i> -Сорбоза	тв	—303910 в	—	52,8	—289,6	—217600	
$C_6H_{12}O_6$	βD -Левулеза	тв	—302510 в	—	—	—	—	
$C_6H_{12}O_6$	αD -Галактоза	тв	—307450 в	—	49,1	—293,34	—220000	
$C_6H_{13}NO_2$	<i>d</i> -Лейцин	тв	—152360 в	—	49,5	—233,42	— 82760	
$C_6H_{13}NO_2$	<i>dl</i> -Лейцин	тв	—153140 в	—	49,5	—233,42	— 83540	
$C_6H_{13}NO_2$	<i>l</i> -Лейцин	тв	—152390 в	—	49,5	—233,42	— 82790	
$C_6H_{13}Br$	<i>n</i> -Бромистый гексил	—	—	—	108,3	—120,63	—	
C_6H_{14}	<i>n</i> -Гексан	г	— 399°0 в	35,96	92,45	—134,09	+ 50	
		ж	— 47520 в	45,2	70,76	—155,04	— 1040	
C_6H_{14}	2-Метилпентан	г	— 41660 в	84,46	90,65	—136,0	— 110	
		ж	— 48820 в	47,4	69,45	—157,19	— 1950	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$Cp_{298,16}^{\circ}$	$S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$	Примечание
				кал/моль, градус С				
C_6H_{14}	3-Метилпентан	г	— 41020 в	35,14	90,77	—135,87	— 510	
		ж	— 48280 в	44,8	—	—	—	
C_6H_{14}	2,2-Диметилбутан	г	— 44350 в	34,25	85,72	—140,92	— 2350	
		ж	— 51010 в	43,8	65,01	—161,63	— 2820	
C_6H_{14}	2,3-Диметилбутан	г	— 42490 в	34,64	87,33	—139,31	— 950	
		ж	— 49480 в	44,1	66,33	—160,31	—1680	
$C_6H_{14}N_4O_2$	<i>d</i> -Агринин	тв	—148050 в	—	59,9	—307,28	— 57430	
$C_6H_{14}O$	Диизопропиловый эфир	г	— 77650 в	—	—	—	—	
		ж	— 85210	52,2	70,4	—174,7	—33100	
$C_6H_{14}O$	<i>n</i> -Гексильовый спирт	г	— 78920 с	—	—	—	—	
		ж	— 91970 с	55,57	68,6	—182,54	— 37550	
$C_6H_{14}O_6$	Дульцит	тв	—321900	—	56,0	—317,65	— 227190	
$C_6H_{14}O_6$	Маннит	тв	—319610	—	57,0	—316,65	—225200	
$C_7H_5NO_4$	<i>o</i> -Нитробензойная кислота	тв	— 94250	45,9	49,8	—158,64	— 46950	
$C_7H_5NO_4$	<i>m</i> -Нитробензойная кислота	тв	—100250	41,4	49,0	—159,44	— 52710	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$CP_{298,16}^{\circ}$	$S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$	Примечание
				кал/моль, градус С				
$C_7H_5NO_4$	<i>n</i> -Нитробензойная кислота	тв	-101250	43,3	51,2	-158,24	- 53070	
$C_7H_6O_2$	Бензойная кислота	тв	- 91910	34,7	40,8	-111,36	- 58700	
$C_7H_6O_3$	<i>o</i> -Оксибензойная кислота	тв	-140640	38,03	42,6	-134,06	-100700	
$C_7H_6O_3$	<i>m</i> -Оксибензойная кислота	тв	-140490	37,59	42,3	-134,36	-100400	
$C_7H_6O_3$	<i>p</i> -Оксибензойная кислота	тв	-141380	37,08	42,0	-134,63	-101200	
C_7H_8	Толуол	г	+ 11950 в	24,80	76 42	- 57,95	+ 29230	
		ж	+ 2860 в	37,3	52,4	- 81,97	+ 27310	
C_7H_8O	Бензиловый спирт	г	-	-	-	-	-	
		ж	- 38720	51,6	50,7	-108,17	- 6500	
C_7H_{14}	Этилциклопентан	г	- 30370 в	31,93	90,62	-137,38	+ 10600	
		ж	- 39080 в	-	67,1	-160,9	+ 8900	
C_7H_{14}	1,2-Диметилциклопентан	ж	-	-	64,5	-163,5	-	
C_7H_{14}	Метилциклогексан	г	- 36990 в	32,27	82,06	-145,94	+ 6510	
		ж	- 45450 в	43,8	59,25	-168,75	+ 4100	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$Cp_{298,16}^{\circ}$	$S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$	Примечание
				кал/моль, градус С			кал/моль	
C_7H_{14}	1-Гептен	г	-14890 в	38,84	101,43	-126,57	+22600	
		ж	-25380	43,7	78,6	-149,4	+19200	
C_7H_{14}	Циклогептан	г	-288,0	—	—	—	—	
		ж	-377,0 с	—	—	—	—	
C_7H_{16}	н-Гептан	г	-44890 в	35,1	101,64	-157,57	+ 209,0	
		ж	-53630 в	53,8	78,6	-180,6	+ 220	
C_7H_{16}	2-Метилгексан	г	-46300 в	—	99,63	-159,58	+ 980	
		ж	-54930 в	52,6	77,0	-182,2	+ 550	
C_7H_{16}	3-Метилгексан	г	-45960 в	—	101,4	-157,83	+ 1100	
		ж	-54350 в	52,1	75,7	-183,5	- 360	
C_7H_{16}	3-Этилпентан	г	-45340 в	—	98,5	-160,74	+ 2590	
		ж	-53770 в	52,4	76,2	-183,0	+ 800	
C_7H_{16}	2,2-Диметилпентан	г	-49290 в	—	93,6	-165,6	+ 90	
		ж	-57060 в	52,3	69,6	-189,6	- 520	
C_7H_{16}	2,3-Диметилпентан	г	-47620 в	—	99,01	-160,2	+ 160	
		ж	-55810 в	51,8	74,9	-184,3	- 860	
C_7H_{16}	2,4-Диметилпентан	г	-48300 в	—	94,7	-164,5	+ 720	
		ж	-56170 в	53,3	71,3	-187,9	- 150	
C_7H_{16}	3,3-Диметилпентан	г	-48170 в	—	95,5	-163,7	+ 630	
		ж	-56070 в	51,3	71,5	-187,7	- 110	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$Cp_{298,16}^{\circ}$	$S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$	Примечание
				кал/моль, градус С				
C_7H_{16}	2,2,3-Триметилбутан . .	г	— 4°960 в	—	92,5	—166,7	+ 760	
			ж	— 56630 в	50,2	66,2	—193,0	
$C_8H_4O_3$	Фталевый ангидрид . .	тв	—109340	38,5	42,9	—103,91	— 78360	
$C_8H_4O_3$	о-Фталевая кислота . .	тв	—187650	45,0	49,7	—152,84	—142090	
C_8H_8	Стирол (фенилэтен) . .	г	+ 35110 в	29,18	82,48	— 53,25	+ 51100	
			ж	+ 24720 в	43,64	56,78	— 78,93	
C_8H_8	1,3,5,7—Циклоктатетраен	ж	+59070 в	—	—	—	—	
C_8H_{10}	Этилбензол	г	+ 7120 в	30,69	86,14	— 80,80	31200	
			ж	— 2980 с	44,56	60,95	—105,99	
C_8H_{10}	о-Ксилол	г	+ 4540 в	31,85	84,31	— 82,60	+ 29100	
			ж	— 550 в	44,9	58,8	—108,14	
C_8H_{10}	м-Ксилол	г	+ 4120 в	30,49	85,49	— 81,45	+ 28400	
			ж	— 6090 в	43,8	60,5	—106,44	
C_8H_{10}	п-Ксилол	г	+ 4190	30,52	84,23	— 82,71	+ 28 50	
			ж	— 5850 в	43,9	59,2	—107,74	
C_8H_{16}	н-Пропилциклопентан	г	— 35390 с	37,69	99,80	—160,77	+ 12540	
			ж	— 45210 в	—	—	—	
C_8H_{16}	Этилциклогексан . .	г	— 41050 с	37,96	91,44	—169,13	+ 9380	
			ж	— 50720 с	50,62	67,14	—193,14	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$Cp_{298,16}^{\circ}$	$S_{293,16}^{\circ}$	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$	Примечание
				кал/моль, градус С				
C_8H_{16}	1,1-Диметилциклогексан	г	— 43°60 с	36,9	87,24	—173,33	+ 8420	
		ж	— 52300 с	50,01	63,88	—196,69	+ 6340	
C_8H_{16}	<i>цис</i> -1,2-Диметилциклогексан	г	— 41150 с	37,4	89,51	—171,06	+ 9850	
		ж	— 50640 с	50,24	65,53	—195,04	+ 7510	
C_8H_{16}	<i>транс</i> -1,2-Диметилциклогексан	г	— 43020 с	38,0	88,65	—171,92	+ 8240	
		ж	— 52180 с	50,05	65,30	—195,27	+ 6040	
C_8H_{16}	<i>цис</i> -1,3-Диметилциклогексан	г	— 44160 с	37,6	88,54	—172,03	+ 7130	
		ж	— 53290 с	50,04	65,16	—195,41	+ 4970	
C_8H_{16}	<i>транс</i> -1,3-Диметилциклогексан	г	— 42200 с	37,6	89,92	—171,4	+ 8680	
		ж	— 51570 с	50,87	65,82	—194,75	+ 6500	
C_8H_{16}	<i>цис</i> -1,4-Диметилциклогексан	г	— 42220 с	37,6	88,54	—172,03	+ 9070	
		ж	— 51550 с	50,69	64,83	—195,74	+ 6810	
C_8H_{16}	<i>транс</i> -1,4-Диметилциклогексан	г	— 44120 с	37,6	87,19	—173,38	+ 7580	
		ж	— 53170 с	50,25	63,70	—196,87	+ 7530	
C_8H_{16}	Циклооктан	г	—30200	—	—	—	—	
		ж	—40600 с	—	—	—	—	
C_8H_{16}	1-Октен	г	— 19820 в	44,60	110,89	—149,68	+24890	
		ж	—	—	—	—	—	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$Cr_{298,16}^{\circ}$	$S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$	Примечание
				кал/моль, градус С				
C_8H_{16}	2,4,4-Триметил—1-пентен	г	— 39500	—	98,6	—161,97	+ 18790	
		ж	— 36360	56,6	73,2	—187,37	+ 19510	
C_8H_{16}	2,4,4-Триметил—2-пентен	г	— 31100	—	96,8	—163,77	+ 17730	
		ж	— 35250	57,4	74,5	—189,07	+ 21110	
$C_8H_{16}N_2O_3$	<i>dl</i> -Лейцилглицин	тв	—205540 в	—	67,2	—312,65	—112320	
C_8H_{18}	<i>n</i> -Октан	г	— 49820 в	—	110,82	—180,97	+ 4140	
		ж	— 59740 в	60,1	86,2	—205,59	+ 1560	
C_8H_{18}	2-Метилгептан	г	— 51500 в	—	108,7	—183,1	+ 3100	
		ж	— 60990 в	—	—	—	—	
C_8H_{18}	3-Метилгептан	г	— 50820 в	—	110,3	—181,40	+ 3000	
		ж	— 60380	—	—	—	—	
C_8H_{18}	4-Метилгептан	г	— 50690 в	—	108,4	—183,4	+ 4000	
		ж	— 60180 в	—	—	—	—	
C_8H_{18}	3-Этилгексан	г	— 50400 в	—	109,5	—182,3	+ 3950	
		ж	— 59880 в	—	—	—	—	
C_8H_{18}	2,2-Диметилгексан	г	— 53710 в	—	103,29	—188,5	+ 2500	
		ж	— 62630 в	—	—	—	—	

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$C_p^{\circ}_{298,19}$	$S^{\circ}_{298,16}$	$\Delta S^{\circ}_{298,16}$	$\Delta Z^{\circ}_{298,16}$	Примечание
				кал/моль, градус С				
C_8H_{18}	3,3-Диметилгексан . . .	г	— 52610 в	—	104,5	—187,3	+ 3170	
		ж	— 61590 в	—	—	—	—	
C_8H_{18}	2,3-Диметилгексан . . .	г	— 51130 в	—	105,9	—185,9	+ 4230	
		ж	— 60410 в	—	—	—	—	
C_8H_{18}	2,4-Диметилгексан . . .	г	— 52440 в	—	106,5	—185,3	+ 2800	
		ж	— 61470 в	—	—	—	—	
C_8H_{18}	2,5-Диметилгексан . . .	г	— 53210 с	—	104,7	—186,9	+ 2500	
		ж	— 62270 с	—	—	—	—	
C_8H_{18}	3,4-Диметилгексан . . .	г	— 50610 с	—	105,5	—186,1	+ 4970	
		ж	— 60230 с	—	—	—	—	
C_8H_{18}	2-Метил—3-этилпентан	г	— 50480 в	—	105,2	—186,0	+ 5080	
		ж	— 59690 в	—	—	—	—	
C_8H_{18}	3-Метил—3-этилпентан	г	— 51380 в	—	103,3	—188,0	+ 4760	
		ж	— 60470 в	—	—	—	—	
C_8H_{18}	2,2,3-Триметилпентан .	г	— 52610 с	—	101,6	—190,0	+ 4090	
		ж	— 61440 с	—	—	—	—	
C_8H_{18}	2,2,4-Триметилпентан .	г	— 53570 в	—	101,6	—190,0	+ 3130	
		ж	— 61980 в	57,2	78,4	—213,4	— 28180	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$Cp_{292,16}^{\circ}$	$S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$	Примечание
				кал/моль, градус С				
C_8H_{18}	2,3,4-Триметилпентан .	г	— 51970 с	—	103,0	—188,8	+ 4320	
		ж	— 60990 с	59,2	78,71	—223,18	+ 5550	
C_8H_{18}	2,2,3,3-Тетраметилбутан	г	— 53990 с	—	94,4	—197,4	+ 4880	
		ж	— 64240 с	55,9	61,4	—130,4	— 25370	
		тв	— 64240 с	—	—	—	—	
$C_8H_{18}O$	<i>n</i> -Октиловый спирт . .	г	— 89660	—	—	—	—	
		ж	— 103610 с	—	84,0	—232,3	—34400	
C_9H_7N	Хинолин	г	—	—	—	—	—	
		ж	+ 37330	—	51,9	— 92,47	+ 64900	
$C_9H_9NO_3$	Гипуровая кислота . .	тв	—146040	—	57,2	—191,89	— 88830	
$C_9H_{11}NO_3$	<i>l</i> -Тирозин	тв	—163860 с	—	53,0	—227,29	— 96090	
C_9H_{12}	<i>n</i> -Пропилбензол	г	+ 1870 в	36,73	95,74	—103,77	+32810	
		ж	— 9180 в	—	69,0	—130,5	+29700	
C_9H_{12}	<i>изо</i> -Пропилбензол . . .	г	+ 940 в	36,26	92,87	—106,64	+32740	
		ж	— 9850 в	—	—	—	—	
$C_{11}H_{12}$	1-Метил—2-этилбензол	г	+ 290 в	37,34	95,42	—104,09	+31320	
		ж	— 11100 в	—	—	—	—	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$Cp_{298,16}^{\circ}$	$S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	Примечание
				кал моль, градус С				
C_9H_{12}	1-Метил—3-этилбензол	г	— 460 в	36,38	96,60	—102,91	+30220	
		ж	— 11670 в	—	—	—	—	
C_9H_{12}	1-Метил—4-этилбензол	г	— 780 в	36,22	95,34	—104,18	+30280	
		ж	— 11920 в	—	—	—	—	
C_9H_{12}	1,2,3-Триметилбензол	г	— 2290 в	36,85	93,50	—106,02	+29300	
		ж	— 1400 в	—	—	—	—	
C_9H_{12}	1,3,5-Триметилбензол	г	— 3840 в	35,91	92,15	—107,21	+28170	
		ж	— 15180 в	—	—	—	—	
C_9H_{12}	1,2,4-Триметилбензол	г	— 3330 в	37,10	94,73	—104,79	+27900	
		ж	— 14790 в	50,8	67,7	—131,81	+24500	
C_9H_{18}	<i>n</i> -Бутилциклопентан	г	— 40220	43,45	108,99	—184,15	+14690	
		ж	—	—	—	—	—	
C_9H_{18}	<i>n</i> -Пропилциклогексан	г	— 46200	43,59	100,11	—193,03	+11330	
		ж	— 56970	—	—	—	—	
C_9H_{18}	1-Нонен	г	— 24740 в	50,36	119,79	—173,35	+26940	
		ж	—	—	—	—	—	
C_9H_{20}	<i>n</i> -Нонан	г	— 54740 в	—	120,0	—204,34	+6180	
		ж	— 65840 в	67,1	94,0	—230,36	+3840	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$CP_{298,16}^{\circ}$	$S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$	Примечание
				кал/моль, градус С				
C_9H_{20}	3,3-Диэтилпентан . . .	г ж	— — 65840 с	— —	— —	— —	— —	
C_9H_{20}	2,2,3,3-Тетраметилпентан	г ж	— — 66530 с	— —	— —	— —	— —	
C_9H_{20}	2,2,3,4-Тетраметилпентан	г ж	— — 66390 в	— —	— —	— —	— —	
C_9H_{20}	2,2,4,4-Тетраметилпентан	г ж	— — 66940 в	— —	— —	— —	— —	
C_9H_{20}	2,3,3,4-Тетраметилпентан	г ж	— — 66450 с	— —	— —	— —	— —	
$C_{10}H_8$	Нафталин	тв	+18030	40,2	39,9	— 98,55	+ 47410	
$C_{10}H_{14}$	<i>n</i> -Бутилбензол	г ж	— 3300 в — 15280 в	42,42 57,4	104,91 76,9	—127,18 —155,19	+34620 +31000	
$C_{10}H_{14}$	<i>третичн</i> -Бутилбензол .	г ж	— 5420 с — 16920 в	— 56,0	— 66,6	— —165,49	— +32420	
$C_{10}H_{14}$	<i>n</i> -Цимол	г ж	— 6900 с — 18780 с	— 56,6	— 73,3	— —158,79	— +28600	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$CP_{298,16}^{\circ}$	$S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	Примечание
				кал/моль, градус С				
$C_{10}H_{14}$	Дурол (1,2,4,5-тетраметилбензол)	ж	— 10820 с	—	—	—	—	
		тв	— 23580 с	51,6	58,7	—173,39	+28120	
$C_{10}H_{14}$	Изодурол (1,2,3,5-тетраметилбензол)	г	— 10710 с	—	—	—	—	
		ж	— 23540 с	57,5	74,1	—157,99	+23570	
$C_{10}H_{14}$	Пренитол (1,2,3,4-тетраметилбензол)	г	— 10020 с	—	—	—	—	
		ж	— 23040 с	56,8	69,5	—162,59	+25440	
$C_{10}H_{18}$	<i>цис</i> -Декалин	ж	— 52970 в	—	—	—	—	
$C_{10}H_{18}$	<i>транс</i> -Декалин	ж	— 55070 в	—	—	—	—	
$C_{10}H_{20}$	<i>н</i> -Амилциклопентан	г	— 45150 в	49,21	118,17	—207,55	+ 16730	
		ж	—	—	—	—	—	
$C_{10}H_{20}$	<i>н</i> -Бутилциклогексан	г	— 50950 в	49,35	109,29	—216,43	+ 13550	
		ж	— 62910 в	—	—	—	—	
$C_{10}H_{20}$	1-Децен	г	— 29670 в	—	128,97	—196,75	+ 27700	
		ж	— 42680	56,12	—	—	—	
$C_{10}H_{22}$	<i>н</i> -Декан	г	— 59670 в	—	129,2	—227,7	+ 8230	
		ж	— 71950 в	74,4	102,7	—254,23	+ 3850	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$			$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	Примечание
				$Cp_{298,16}^{\circ}$	$S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$		
				кал/моль, градус С				
$C_{10}H_{22}$	2-Метилнонан	ж	- 74740 с	74,9	100,4	-256,53	+ 1750	
$C_{10}H_{22}$	5-Метилнонан	ж	- 74280 с	75,2	101,3	-255,63	+ 1940	
$C_{11}H_{10}$	β -Метилнафталин	ж	+ 7750	-	48,8	-122,22	+ 44190	
$C_{11}H_{12}N_2O_4$	Гипурилглицин	тв	-199080 с	-	75,2	-270,81	-118340	
$C_{11}H_{16}$	<i>n</i> -Амилбензол	г	- 8230	48,18	114,09	-160,57	+36670	
		ж	-	-	-	-	-	
$C_{11}H_{16}$	Пентаметилбензол	тв	- 32440 в	66,2	70,3	-194,36	+ 25510	
$C_{11}H_{22}$	<i>n</i> -Гексилциклопентан .	г	- 50070	54,97	127,35	-230,94	+ 18780	
		ж	-	-	-	-	-	
$C_{11}H_{22}$	<i>n</i> -Амилциклогексан . .	г	- 45150	49,21	118,17	-240,12	+ 16730	
		ж	-	-	-	-	-	
$C_{11}H_{22}$	1-Ундецен	г	- 34600 в	61,9	138,15	-220,14	+ 31000	
		ж	-	-	-	-	-	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$CP_{298,16}^{\circ}$	$S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$	Примечание
				кал/моль, градус С				
$C_{11}H_{24}$	<i>n</i> -Ундекан	г	— 64600 в	—	141,4	—250,1	+ 10280	
		ж	— 78060 в	81,9	111,0	—278,5	+ 4980	
$C_{12}H_{10}$	Дифенил	г	+ 41300	—	83,3	— 89,09	+ 67860	
		ж	—	—	—	—	—	
		тв	+ 24530	47,1	49,2	—123,19	+ 61260	
$C_{12}H_{10}N_2$	<i>цис</i> -Азобензол	тв	+ 75400	—	—	—	—	
$C_{12}H_{10}N_2$	<i>транс</i> -Азобензол	тв	+ 85300	—	—	—	—	
$C_{12}H_{10}O_4$	Хингидрон	тв	—19790	66,2	77,9	—192,5	— 77190	
$C_{12}H_{18}$	<i>n</i> -Гексилбензол	г	— 13150	53,54	123,28	—173,95	+38720	
		ж	—	—	—	—	—	
$C_{12}H_{18}$	Гексаметилбензол	тв	— 39190 с	61,5	74,0	—232,2	+ 30000	
$C_{12}H_{22}O_{11}$	β -Лактоза	тв	—534630 в	97,0	92,3	—536,9	—374600	
$C_{12}H_{22}O_{11}$	Сахароза	тв	—532000	—	86,1	—543,1	—370000	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$Cp_{298,16}^{\circ}$	$S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta Z_{228,16}^{\circ}$	Примечание
				кал/моль, градус С				
$C_{12}H_{24}$	<i>n</i> -Гептилциклопентан .	г ж	— 55000 —	60,73 —	136,54 —	—254,32 —	+ 20830 —	
$C_{12}H_{24}$	<i>n</i> -Гексилциклогексан .	г ж	— 60800 —	60,87 —	127,66 —	—263,20 —	+ 17650 —	
$C_{12}H_{24}$	1-Долецен	г ж	— 39520 с —	67,64 —	147,33 —	—243,53 —	+ 33080 —	
$C_{12}H_{24}O_{12}$	α -Лактоза моногидрат .	тв	—593760 в	105,26	99,1	— 585,78	—419100	
$C_{12}H_{24}O_{12}$	β -Мальтоза моногидрат	тв	—587920 в	108,5	99,8	—586,08	—413170	
$C_{12}H_{26}$	<i>n</i> -Додекан	г ж	— 69520 с — 84160 с	88,7 —	150,1 117,6	—274,0 —304,47	+ 12330 + 6620	
$C_{13}H_{10}O$	Бензофенон	тв	—7600	—	58,6	—139,6	+34000	
$C_{13}H_{12}$	Дифенилметан	г тв	+ 2064 ¹⁾ + 22130	55,7	57,2	—147,76	+ 66190	
$C_{13}H_{12}O$	Дифенилкарбинол . . .	тв	—18000	56,6	57,3	—172,2	+3130 ¹⁾	
$C_{13}H_{20}$	<i>n</i> -Гептилбензол	г ж	— 18080 —	59,70 —	132,46 —	—197,34 —	+ 40760 —	
$C_{13}H_{26}$	<i>n</i> -Октилциклопентан .	г ж	— 59920 —	66,49 —	145,72 —	—277,71 —	+ 22880 —	
$C_{13}H_{26}$	<i>n</i> -Гептилциклогексан .	г ж	— 65730 —	66,63 —	136,84 —	—286,59 —	+ 19690 —	

Т а б л и ц а 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$ кал/моль, градус С			$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	Примечание
				$C_p^{\circ}_{298,16}$	$S^{\circ}_{298,16}$	$\Delta S^{\circ}_{298,16}$		
$C_{13}H_{26}$	1-Тридецен	г	- 44450 с	73,40	156,51	-266,92	+ 35130	
		ж	—	—	—	—	—	
$C_{13}H_{23}$	н-Тридекан	г	- 74450 с	—	156,7	-297,9	+ 14370	
		ж	- 90270 с	—	—	—	—	
$C_{14}H_{10}$	Антрацен	тв	+ 25530 с	49,7	49,6	-125,5	+ 62950	
$C_{14}H_{10}$	Фенатрен	тв	+ 26650 с	56,0	50,6	-124,5	+ 63770	
$C_{14}H_{12}$	Стильбен	тв	+ 32180 с	53,9	60,0	-115,11	+ 66500	
$C_{14}H_{14}$	Дибензил	тв	+ 10530 с	61,0	64,4	-173,13	+ 62150	
$C_{14}H_{22}$	н-Октилбензол	г	- 23000	65,46	141,64	-220,73	+ 42810	
		ж	—	—	—	—	—	
$C_{14}H_{23}$	н-Нонилциклопентан	г	- 64830	72,25	154,90	-301,1	+ 2490	
		ж	—	—	—	—	—	
$C_{14}H_{28}$	н-Октилциклогексан	г	- 70650	72,39	146,03	-809,97	+ 21740	
		ж	—	—	—	—	—	
$C_{14}H_{28}$	1-Тетрадецен	г	- 49380 с	79,16	165,69	-290,31	+ 37180	
		ж	—	—	—	—	—	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$Cp_{298,16}^{\circ}$	$S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$	Примечание
				кал/моль, градус С				
$C_{14}H_{30}$	<i>n</i> -Тетрадекан	г	-79380 с	—	165,91	-321,3	+16420	
		ж	-96380 с	104,0	134,4	-352,82	+8820	
$C_{15}H_{24}$	<i>n</i> -Нонилбензол	г	-27930	71,22	150,82	-244,12	+44860	
		ж	—	—	—	—	—	
$C_{15}H_{30}$	<i>n</i> -Децилциклопентан . .	г	-69780	78,01	164,08	-325,49	+26970	
		ж	—	—	—	—	—	
$C_{16}H_{30}$	<i>n</i> -Нонилциклогексан . .	г	-75580	78,15	155,21	-334,36	+23790	
		ж	—	—	—	—	—	
$C_{15}H_{30}$	1-Пентадецен	г	-54310 с	84,92	174,87	-314,66	+39500	
		ж	—	—	—	—	—	
$C_{16}H_{32}$	<i>n</i> -Пентадекан	г	-84310 с	—	175,09	-344,7	+18470	
		ж	-102490 с	—	141,0	-397,85	+16130	
$C_{16}H_{10}$	Пирен	г	+26550 с	56,4	51,4	-126,43	+64250	
		ж	—	—	—	—	—	
$C_{16}H_{12}O_2$	Дибензоилэтилен . . .	тв	-29400	—	76,3	-181,7	+24800	
$C_{16}H_{14}O_2$	Дибензоилэтан	тв	-62400	70	77,6	-211,7	+700	
$C_{16}H_{26}$	<i>n</i> -Децилбензол	г	-32860	76,98	160,01	-267,5	+46910	
		ж	-59230 с	90,68	184,05	-243,46	+41270	
$C_{16}H_{32}$	<i>n</i> -Ундецилциклопентан	г	-74700	83,77	173,27	-349,87	+29020	
		ж	—	—	—	—	—	
$C_{16}H_{32}$	<i>n</i> -Децилциклогексан . .	г	-80510	83,91	164,39	-358,75	+25840	
		ж	—	—	—	—	—	
$C_{16}H_{32}$	1-Гексадецен	г	-59230 с	90,68	184,05	-339,09	+41270	
		ж	—	—	—	—	—	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$ кал/моль, градус С			$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	Примечание
				$Cp_{298,16}^{\circ}$	$S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$		
$C_{16}H_{32}O_2$	Пальмитиновая кислота	тв	—	113,7	—456,5	—76800		
$C_{16}H_{34}$	<i>n</i> -Гексадекан	г	—89230	—	184,26	—368,1	+20520	
		ж	—108590 с	—	148,6	—403,76	+11790	
$C_{16}H_{34}O$	Цетиловый спирт . . .	тв	—164440	—	—	—	—	
$C_{17}H_{36}$	<i>n</i> -Ундецилбензол . . .	г	—37760 с	82,74	159,19	—290,90	+48960	
		ж	—	—	—	—	—	
$C_{17}H_{34}$	<i>n</i> -Додецилциклопентан	г	—79650	89,53	182,45	—374,26	+31070	
		ж	—	—	—	—	—	
$C_{17}H_{34}$	<i>n</i> -Ундецилциклогексан	г	—85430	89,67	173,57	—383,14	+27850	
		ж	—	—	—	—	—	
$C_{17}H_{34}$	1-Гептадецен	г	—64150 с	96,44	193,23	—360,48	+43300	
		ж	—	—	—	—	—	
$C_{17}H_{36}$	<i>n</i> -Гептадекан	г	—94150 с	—	193,54	—391,4	+22560	
		ж	—114690 с	—	—	—	—	
$C_{18}HN_5$	Трифениламин	тв	+62000	71,1	73,0	—208,4	+124100	
$C_{18}H_{30}$	<i>n</i> -Додецилбензол . . .	г	—12710	88,50	178,37	—314,29	+51000	
		ж	—	—	—	—	—	
$C_{18}H_{36}$	<i>n</i> -Тридецилциклопентан	г	—84550	95,29	191,63	—397,66	+33120	
		ж	—	—	—	—	—	
$C_{18}H_{36}$	<i>n</i> -Додецилциклогексан	г	—90360	95,43	182,76	—406,53	+29930	
		ж	—113010 с	—	147,5	—438,79	+17820	
$C_{18}H_{36}$	1-Октадецен	г	—69080 с	102,20	202,41	—383,88	+45370	
		ж	—	—	—	—	—	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$\text{кал/моль, градус С}$			$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	Примечание
				$Cp_{298,16}^{\circ}$	$S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$		
$C_{18}H_{38}$	<i>n</i> -Октадекан	г	-990800 с	—	204,03	-414,84	+24610	
		ж	-120800 с	—	—	—	—	
		тв	-135920	—	—	—	—	
$C_{19}H_{40}$	Трифенилметан	тв	+38710	70,5	74,6	-200,95	+98600	
$C_{19}H_{32}$	<i>n</i> -Тридецилбензол	г	-47630	94,26	187,56	-337,56	+53050	
		ж	—	—	—	—	—	
$C_{19}H_{38}$	<i>n</i> -Тетрадецилциклопентан	г	-89480	101,05	200,82	-418,04	+35170	-
		ж	—	—	—	—	—	
$C_{19}H_{38}$	<i>n</i> -Тридецилциклогексан	г	-95280	101,19	191,94	-426,92	+32000	
		ж	—	—	—	—	—	
$C_{19}H_{38}$	1-Нонадецен	г	-74000 с	107,96	211,58	-407,23	+47400	
		ж	—	—	—	—	—	
$C_{19}H_{40}$	<i>n</i> -Нонадекан	г	-104000 с	—	211,86	-438,21	+26660	
		ж	-126900 с	—	—	—	—	
$C_{20}H_{42}$	Трифенилэтан	тв	+67220	73,8	78,7	-198,21	+126300	
$C_{20}H_{34}$	<i>n</i> -Тетрадецилбензол	г	-52560	100,02	194,74	-361,06	+55100	
		ж	—	—	—	—	—	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$Cp_{298,16}^{\circ}$	$S_{278,16}^{\circ}$	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$	Примечание
				кал/моль, градус С				
$C_{20}H_{40}$	<i>n</i> -Пентадецилциклопентан	г ж	-94410 —	106,81 —	210,00 —	-444,43 —	+37210 —	
$C_{20}H_{40}$	<i>n</i> -Тетрадецилциклогексан	г ж	-100210 —	106,95 —	201,12 —	-453,31 —	+34030 —	
$C_{20}H_{40}$	1-Эйкозен	г ж	-78930 с —	113,72 —	220,77 —	-430,66 —	+49470 —	
$C_{20}H_{42}$	<i>n</i> -Эйкозан	г ж тв	-108930 с -133010 с -134000 с	— — —	224,05 — 133,5	-458,6 — -549,15	+2780 — -2970	
$C_{21}H_{36}$	<i>n</i> -Пентадецилбензол . .	г ж	-57490 —	105,78 —	205,92 —	-384,45 —	+57150 —	
$C_{21}H_{42}$	<i>n</i> -Гексадецилциклопентан	г ж	-99330 —	112,57 —	219,18 —	-467,82 —	+39260 —	
$C_{21}H_{42}$	<i>n</i> -Пентадецилциклогексан	г ж	-105140 —	112,71 —	210,31 —	-476,69 —	+36080 —	
$C_{22}H_{38}$	<i>n</i> -Гексадецилбензол . .	г ж	-62410 —	111,54 —	215,11 —	-407,83 —	+ 59200 —	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль, градус С				Примечание
				$CP_{298,16}^{\circ}$	$S_{228,16}^{\circ}$	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	
$C_{22}H_{44}$	<i>n</i> -Гексадецилциклогексан	г ж	-110060 —	118,47 —	219,49 —	-500,08 —	+38130 —	
$C_{24}H_{18}$	1,3,5-Трифенилбензол	тв	+52420	—	87,8	-225,76	+119700	
$C_{25}H_{20}$	Тетрафенилметан . . .	тв	+66830	87,9	91,6	-254,53	-142720	
$C_{26}H_{52}$	<i>n</i> -Пентакозан	тв	-186040	—	160,4	-665,1	+12260	
$C_{26}H_{46}$	3-Фенилэйкозан . .	тв	-131540	—	—	—	—	
$C_{26}H_{46}$	9-Фенилэйкозан . . .	ж	-114140	—	—	—	—	
$C_{26}H_{52}$	3-Циклогексилэйкозан	ж	-159590	—	—	—	—	
$C_{26}H_{52}$	9-Циклогексилэйкозан	ж	-161490	—	—	—	—	

Таблица 4 (продолжение)

Формула	Название вещества	Фаза	$\Delta H_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	$\Delta Z_{296,16}^{\circ}$ кал/моль, градус С				Примечание
				$Cp_{208,16}^{\circ}$	$S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta S_{298,16}^{\circ}$	$\Delta Z_{296,16}^{\circ}$ кал/моль	
$C_{16}H_{52}$	11-Циклопентиленэйкозан	ж	-155390	-	-	-	-	
$C_{26}H_{54}$	5-н-Бутилдоказан . . .	тв	-189920	-	-	-	-	
$C_{26}H_{54}$	11-н-Бутилдоказан . . .	ж	-170910	-	-	-	-	
$C_{27}H_{48}$	11-Фениленэйкозан . .	ж	-120830	-	-	-	-	
$C_{27}H_{54}$	11-Циклогексиленэйкозан	ж	-165070	-	-	-	-	
$C_{31}H_{56}$	13-Фенилпентакозан . .	ж	-171510	-	-	-	-	
$C_{31}H_{64}$	11-н-Дециленэйкозан .	ж	-201720	-	-	-	-	
$C_{32}H_{66}$	н-Дотриаконтан	ж	-	-	272,7	-800,8	-	
$C_{33}H_{63}$	н-Тритриаконтан	тв	-	220	209,8	-896,3	-	

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ II

1. Улих Г. Успехи химии 1940, 9, № 2—3, 214.
 2. Bichowsky F. R., Rossin F. D. „The Thermochemistry of the Chemical Substances“ 1936 г.
 3. Prosen E, Rossini F. D. J. Research Nat. Bur. St. 1945, 34, 163.
 4. Kilpatrick J. E., Prosen E. J., Pitzer K. S., Rossini F. D. J. Research Nat. Bur. St. 1946, 36, № 6, 559.
 5. Wagman D. D., Kilpatrick J. E., Pitzer K. S., Rossini F. D. J. Research Nat. Bur. St. 1945, 35, № 6, 467.
 6. Prosen E. J., Johnson W. H., Rossini F. D. J. Research Nat. Bur. St. 1946, 37, № 1, 51.
 7. Taylor W. J., Wagman D. D., Williams M. G., Pitzer K. S., Rossini E. D. J. Research Nat. Bur. St. 1946, 37, № 2, 95.
 8. Физико-химические свойства индивидуальных углеводов, вып. I—II, гл. 2 и 6.
 9. Паркс Г., Хафман Г. „Свободные энергии органических соединений“, Москва, 1936.
 10. Годнев И., Паюжина А., Свердлов А. Ж. Ф. Х. 1940, 14, № 3, 374 (ацетон).
 11. Годнев И., Морозов В. Ж. Ф. Х. 1947, 21, № 7, 799 (дивинил).
 12. Годнев И., Морозов В., Ж. Ф. Х. 1948, 22, 801 (окись этилена).
 13. Годнев И. Докторская диссертация. Иваново 1947 г. (кетен, глио-саль, цетальдегид, хлорпроизводные этилена).
-

Глава III

ТОЧНЫЕ МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

§ 1. Введение

Вычисляя константы равновесия химических реакций по формуле (2,20) мы допускаем известную неточность, так как считаем, что теплоемкости веществ, участвующих в реакции, не меняются с температурой. Учитывать зависимость величины ΔC_p от температуры можно различными способами. Улих [1] предлагает вместо $\Delta C_{p,298,16} = a$ подставлять в формулу (2,20) некоторое среднее значение ΔC_p для заданного интервала температур и рассматривает несколько способов, которыми можно произвести подобного рода усреднение. Можно также выражать зависимость от температуры теплоемкостей, участвующих в реакции веществ, эмпирическими уравнениями вида

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (3,1)$$

или

$$C_p = a + bT - cT^{-2} \quad (3,2)$$

и через коэффициенты этих уравнений выражать зависимость изменения свободной энергии при реакции от температуры

$$\Delta Z = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{6} T^3 - IT \quad (3,3)$$

или

$$\Delta Z = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{2} T - IT \quad (3,4)$$

В главе IV мы рассмотрим подробнее вопрос о том, в каких случаях целесообразно стремиться заменить формулу (2,20) более точным уравнением. Здесь же заметим,

что погрешности большинства величин $\Delta H_{298,16}$, приведенных в табл. 4, столь велики, что поправка на зависимость теплоемкости от температуры при выводе уравнений для $\Delta Z = f(T)$ или $\lg K_p = f(T)$ себя не оправдывает. В тех же случаях, когда имеющиеся данные позволяют вычислить тепловой эффект реакции с достаточной точностью, мы не рекомендуем пользоваться ни упомянутым выше „третьим приближением“ Улиха, ни уравнениями вида (3,3) или (3,4). Подобные расчеты трудоемки а, главное, точность их весьма неопределенна. Рассматриваемые ниже методы вычисления констант равновесия с помощью таблиц термодинамических функций позволяют получать вполне надежные результаты с меньшей затратой времени.

§ 2. Φ^* — потенциалы и тепловой эффект реакции и при абсолютном нуле

С помощью уравнений статистической термодинамики проще всех других величин вычисляются значения функции, которую мы будем обозначать Φ^* и которая равна зависимой от температуры части термодинамического потенциала Планка

$$\Phi = -\frac{Z}{T} \quad (3.5)$$

Эта зависимая от температуры часть определяется уравнением

$$\Phi^* = -\frac{Z^0 - U_0^0}{T} \quad (3.6)$$

Здесь U_0^0 — внутренняя энергия нашего газа при температуре 0°K , а Z^0 — полная величина термодинамического потенциала при температуре T . Изменение Φ^* — потенциала при какой-либо реакции обозначается, как и для всех других функций, значком Δ :

$$\Delta\Phi^* = -\frac{\Delta Z^0}{T} + \frac{\Delta U_0^0}{T} \quad (3.7)$$

Откуда, учитывая, что ΔU_0^0 равно ΔH_0^0 — тепловому эффекту реакции при 0°K , получаем:

$$R \ln K_p = -\frac{\Delta Z^0}{T} = +\Delta\Phi^* - \frac{\Delta H_0^0}{T} \quad (3.8)$$

По уравнению (3,8), пользуясь приведенными ниже таблицами Φ^* — потенциалов для различных веществ, можно легко вычислять константы равновесия реакций после

того, как мы вычислим значение ΔU_0^0 для интересующей нас реакции.

Для нахождения $\Delta H_0^0 = \Delta U_0^0$ следует пользоваться соотношением, которое вытекает из (3,8):

$$\Delta H_0^0 = 7\Delta\Phi^* + \Delta Z^0 \quad (3,9)$$

и позволяет вычислить ΔH_0^0 , зная Φ^* — потенциалы всех участвующих в реакции веществ и ΔZ^0 — реакции для одной какой либо температуры. Для удобства вычислений величин ΔH_0^0 мы ввели в таблицы 5—12 значения $\Delta Z_{298,16}^0$, приведенные ранее в таблицах 2, 3 и 4. Заметим здесь, что тепловой эффект реакции при 0°К можно также вычислить по следующим формулам:

$$\Delta H_0^0 = T(\Delta\Phi^* - \Delta S^0) + \Delta H^0 \quad (3,10)$$

и

$$\Delta H_0^0 = \Delta H_T^0 - \Delta(H_T - H_0^0), \quad (3,11)$$

первая из них является лишь вариантом соотношения (3,9) и не имеет самостоятельного значения. Уравнение (3,11) весьма интересно в одном отношении: оно показывает, что для проведения расчета констант равновесия, по излагаемой в настоящем параграфе схеме, необходимо знать лишь одну величину, являющуюся результатом термодинамических измерений, а именно, тепловой эффект реакции при одной температуре. Все остальные величины, требующиеся для выполнения расчета, могут быть получены методами статистической термодинамики, на основании геометрических и энергетических постоянных молекул паровых веществ, участвующих в реакции, при условии, что пары этих веществ подчиняются законам идеальных газов.

Мы лишены возможности излагать здесь методы статистической термодинамики, поэтому отсылаем интересующихся этими вопросами к обзорам Фроста [2], Веннера [3], или Цейзе [4]. Желающие могут найти в перечисленных работах как простое изложение приемов расчета термодинамических функций веществ по молекулярным данным [2], [3], так и принципиальные основы метода [4].

В таблицах 5—15 мы приводим значения Φ^* — потенциалов для элементов неорганических и органических веществ. Мы старались выбрать наиболее точные величины для каждого вещества и избегали повторений.

Из данных, приведенных в табл. 5 и 6, как наиболее точные, следует отметить величины Φ^* — потенциалов для

H_2 , N_2 , O_2 , CO , H_2O и CO_2 . Остальной материал, содержащийся в табл. 5 и 6, также представляется нам заслуживающим доверия. Возможные погрешности здесь весьма невелики. Заметим, однако, что часть величин, приводимых в этих таблицах, взята нами из работ, вышедших 10—15 лет назад; заметно изменившиеся с тех пор значения констант, входящих в уравнения статистической термодинамики, делают желательным пересчет старых работ по новым постоянным*.

Кроме источников, перечисленных в главе II, для составления таблиц данной главы мы использовали обзор Цейзе [5] и литературные данные, опубликованные до конца 1948 г.

*) Приводим наиболее точные значения основных констант $R = 1,98718$ кал/моль, град; константа в уравнении Закура—Тетроде $= 2,3141$ кал/моль, град., $\frac{ch}{k} = 1,43847$ см. град.

Таблица 5
Ф* — потенциалы химических элементов

Т° К	H_2	С графит	N_2	O_2	O_3	S*	P*
298,16	24,423	0,5172	38,817	42,061	48,558	34,757	30,61
300	24,465	0,5227	38,859	42,097	48,828	34,791	—
400	26,422	0,8245	40,861	44,104	51,142	36,338	52,07
500	27,950	1,146	42,415	45,671	53,167	37,547	33,18
600	29,167	1,477	43,688	46,964	54,860	38,535	34,09
700	30,265	1,810	44,768	48,072	56,408	39,369	34,85
800	31,186	2,138	45,711	49,044	57,759	40,083	35,52
900	32,004	2,459	46,550	49,912	58,992	40,721	36,10
1000	32,738	2,771	47,306	50,697	60,116	41,284	36,62
1100	33,402	3,073	47,994	51,416	—	—	37,10
1200	34,012	3,365	48,629	52,079	—	—	37,53
1300	34,576	3,647	49,218	52,695	—	—	37,93
1400	35,098	3,919	49,768	53,270	—	—	30,30
1500	35,590	4,181	50,284	53,810	64,689	43,431	38,64
1600	—	—	—	54,318	—	—	—
1700	—	—	—	54,799	—	—	—
1800	—	—	—	55,256	—	—	—
1900	—	—	—	55,691	—	—	—
2000	56,103	—	53,38	56,103	68,073	44,934	—
2500	39,328	—	54,228	57,939	—	—	—
3000	40,719	—	55,687	59,473	—	—	—
3500	41,922	—	56,941	60,797	—	—	—
4000	42,988	—	58,043	61,965	—	—	—
4500	43,942	—	59,025	63,011	—	—	—
5000	44,809	—	59,910	63,960	—	—	—

$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	0	0	0	0	-38870	—	-28986
---	---	---	---	---	--------	---	--------

* Атомарные.

Т а б л и ц а 5 (продолжение)

Т° К	F ₂	Br ₂ (г)	Cl ₂	J (г)
298,16	41,488	50,868	45,951	54,180
300	41,533	50,918	—	—
400	43,594	53,196	48,148	56,576
500	45,230	55,005	49,865	58,474
600	46,594	56,509	51,298	58,981
700	—	57,797	52,531	—
800	48,802	58,922	53,614	62,508
900	—	59,923	54,550	—
1000	50,561	60,823	55,453	64,376
1100	—	61,643	56,248	—
1200	52,024	62,394	56,979	65,967
1300	—	63,087	57,656	—
1400	53,281	63,732	58,286	67,332
1500	—	64,334	58,876	67,988
1600	54,380	64,898	—	68,497
1800	55,354	—	—	69,531
2000	56,243	—	—	70,473
$\Delta Z_{298,16}$ кал/моль	0	0	-4670	-760

Т а б л и ц а 5а

Теплосодержание продуктов сгорания органических соединений
($H_T^0 - H_0^0$)

Т°К	H ₂	N ₂	O ₂	ОН	СО	H ₂ O	CO ₂
298,16	2024	2072	2070	2100	2073	2365	2238
1000	6966	7202	7501	7110	7257	8580	10222
1100	7692	7992	8340	—	8056	9580	11536
1200	8428	8793	9113	—	8868	10613	12872
1250	8798	9196	—	8970	9278	11140	13551
1300	9173	9605	10045	—	9690	11675	14234
1400	9929	10425	10909	—	10521	12762	15611
1500	10694	11254	11780	10910	11359	13876	17004
1750	12654	13357	13984	—	13481	16748	20542
2000	14672	15499	16223	14960	15636	19760	24144
2500	18851	19839	20806	19200	20007	26050	31480
3000	23186	24245	25520	23562	24434	32580	38950
3500	27637	28695	30350	8080	28900	—	46520

Ф* — потенциалы неорганических соединений
в газообразном состоянии

Т°К	H ₂ O	H ₂ O ₂	N ₂ O	NH ₃	NOCl	NO	NO ₂
298,16	37,172	46,673	49,257	37,964	55,675	42,985	50,813
300	37,221	—	49,306	38,015	55,730	43,033	—
350	—	—	50,513	—	57,033	—	—
400	39,508	49,275	51,592	40,362	58,187	45,141	53,283
450	—	—	52,574	—	59,226	—	—
500	41,295	—	53,479	42,245	60,176	46,769	55,228
550	—	—	54,219	—	61,052	—	—
600	42,768	53,163	55,107	43,818	61,867	48,100	56,879
650	—	—	55,847	—	62,630	—	—
700	44,026	—	56,547	45,180	63,348	49,228	58,320
750	—	—	57,318	—	64,014	—	—
800	45,131	56,229	57,855	46,428	64,671	50,214	59,613
850	—	—	58,451	—	65,284	—	—
900	46,120	—	59,032	47,554	65,870	51,088	60,779
950	—	—	59,590	—	66,430	—	—
1000	47,018	58,776	60,127	48,601	66,967	51,878	61,853
1050	—	—	60,644	—	—	—	—
1100	47,842	—	61,145	49,614	—	—	—
1150	—	—	61,627	—	—	—	—
1200	48,605	61,006	62,096	50,535	—	—	63,771
1250	48,968	—	62,549	—	—	53,570	—
1300	49,318	—	62,990	51,408	—	—	—
1350	—	—	63,418	—	—	—	—
1400	49,989	—	63,834	52,239	—	54,442	65,442
1450	—	—	64,239	—	—	—	—
1500	50,622	63,868	64,634	53,033	—	54,979	—
1600	—	—	—	53,798	—	55,683	66,932
1700	—	—	—	54,522	—	55,960	—
1800	—	—	—	55,224	—	56,413	68,286
1900	—	—	—	55,914	—	56,844	—
2000	53,38	—	—	56,559	—	57,255	69,520
2500	55,65	—	—	—	—	59,063	—
3000	57,59	—	—	—	—	60,567	—
3500	—	—	—	—	—	61,860	—
$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	—54635	—26053	—24924	—5148	—15782	—20645	—12263

Таблица 6 (продолжение)

T °K	PCl ₅	POCl ₃	HCl	HF	HJ	HBr	JBr
298,16	66,76	63,45	37,734	34,634	42,418	40,550	53,887
300	—	—	—	34,677	—	40,594	—
350	69,53	65,77	39,847	—	—	41,663	56,256
400	71,97	67,85	39,771	36,663	—	42,589	—
450	—	—	—	—	—	43,407	—
500	76,30	71,57	41,321	30,207	46,412	44,139	—
550	—	—	—	—	—	44,802	—
600	80,08	74,71	42,588	39,440	—	45,409	59,598
650	—	—	—	—	—	45,968	—
700	83,41	77,69	43,663	—	—	46,487	—
750	—	—	—	—	—	46,971	—
800	86,36	80,32	44,597	41,467	49,315	47,426	62,034
850	—	—	—	—	—	47,854	—
900	89,14	82,60	45,425	—	—	48,259	—
950	—	—	—	—	—	48,644	—
1000	91,56	84,76	46,171	43,023	50,916	49,010	63,936
1050	—	—	—	—	—	49,360	—
1100	—	—	46,849	—	—	49,695	—
1150	—	—	—	—	—	50,016	—
1200	—	—	47,472	44,301	—	50,325	65,506
1250	—	—	—	—	—	50,623	—
1300	—	—	48,051	—	—	50,911	—
1350	—	—	—	—	—	—	—
1400	—	—	48,590	45,392	—	51,456	66,835
1450	—	—	—	—	—	—	—
1500	—	—	49,096	—	53,916	51,969	—
1550	—	—	—	—	—	—	—
1600	—	—	—	46,346	—	52,451	68,006
1650	—	—	—	—	—	—	—
1700	—	—	—	—	—	—	—
1750	—	—	—	—	—	—	—
1800	—	—	—	47,197	—	—	69,033
1850	—	—	—	—	—	—	—
1900	—	—	—	—	—	—	—
1950	—	—	—	—	—	—	—
2000	—	—	—	47,968	—	—	69,942
$\Delta Z_{293,16}^{\circ}$ кал/моль	-73379	-127370	-22612	-64400	-1993	-12008	—

Таблица 6 (продолжение)

T °K	SO ₂ Cl ₂	CC	CO ₂	PH ₃	PCl ₃	PBr
298,16	61,57	40,350	43,855	42,10	61,66	68,89
300	61,65	40,391	43,601	—	—	—
350	—	—	—	43,42	63,75	71,28
400	65,58	42,393	45,828	44,54	65,61	73,31
450	67,36	—	—	—	—	—
500	—	43,947	47,667	46,47	68,87	76,82
550	—	—	—	—	—	—
600	—	45,222	49,233	48,13	71,68	79,72
650	—	—	—	—	—	—
700	—	46,308	50,636	49,61	74,09	82,32
750	—	—	—	—	—	—
800	—	47,254	51,895	50,95	76,30	84,04
850	—	—	—	—	—	—
900	—	48,097	53,047	52,19	78,31	—
950	—	—	—	—	—	—
1000	—	48,860	54,109	53,34	80,07	—
1050	—	—	—	—	—	—
1100	—	49,554	55,096	54,43	—	—
1150	—	—	—	—	—	—
1200	—	50,196	56,019	55,45	—	—
1250	—	50,497	56,460	—	—	—
1300	—	50,789	56,887	56,41	—	—
1350	—	—	—	—	—	—
1400	—	51,345	57,706	57,34	—	—
1500	—	51,884	58,461	58,24	—	—
1600	—	—	—	—	—	—
1700	—	—	—	—	—	—
1750	—	53,041	60,26	—	—	—
1800	—	—	—	—	—	—
1900	—	—	—	—	—	—
2000	—	54,078	61,85	—	—	—
2500	—	55,892	64,60	—	—	—
3000	—	57,314	67,11	—	—	—
3500	—	58,578	68,98	—	—	—
4000	—	59,688	—	—	—	—
4500	—	60,676	—	—	—	—
5000	—	51,566	—	—	—	—
$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал, моль	-39422	-32808	-94260	-296	-65352	—

Таблица 6 (продолжение)

Ф* — потенциалы неорганических соединений
в газообразном состоянии

Т° К	H ₂ S	SO ₂	CS ₂	Т° К	H ₂ S	SO ₂	CS ₂
298,16	41,174	50,56	48,28	1150	—	—	—
300	—	50,62	—	1200	52,92	64,00	62,67
350	—	51,93	—	1250	—	—	—
400	43,53	53,10	50,90	1300	53,67	—	63,65
450	—	—	—	1350	—	—	—
500	45,34	55,11	53,04	1400	54,39	65,73	64,57
550	—	—	—	1450	—	—	—
600	46,83	56,83	54,89	1500	55,06	—	65,44
650	—	—	—	1550	—	—	—
700	48,13	58,33	56,51	1600	55,70	67,27	66,25
750	—	—	—	1650	—	—	—
800	49,27	59,67	57,97	1700	56,31	—	67,02
850	—	—	—	1750	—	—	—
900	50,30	60,89	59,30	1800	56,90	—	67,75
950	—	—	—	1850	—	—	—
1000	51,24	62,01	60,51	1900	—	—	—
1050	—	—	—	1950	—	—	—
1100	52,11	—	61,63	2000	—	69,92	—
				$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	-8332	-71716	-10400

Таблица 7

Ф* — потенциалы паров парафиновых углеводородов (алканов)

Т° К	CH ₄ метан	C ₂ H ₆ этан	C ₃ H ₈ пропан	Т° К	CH ₄ метан	C ₂ H ₆ этан	C ₃ H ₈ пропан
298,16	36,46	45,25	52,73	1000	47,65	61,08	74,10
300	36,51	45,31	—	1100	48,78	62,87	—
400	38,86	48,22	56,48	1200	49,86	64,60	—
500	40,75	50,76	59,81	1250	50,38	—	—
600	42,39	53,07	62,93	1300	50,89	66,27	—
700	43,86	55,22	—	1400	51,88	67,88	—
800	45,21	57,27	68,74	1500	52,84	69,44	85,85
900	46,47	59,21	—				
				$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	-12140	-7860	-5614

Таблица 7 (продолжение)

Ф* — потенциалы парафиновых углеводородов (алканов)

Т° К	<i>n</i> -бутан	изо-бутан	<i>n</i> -пентан	2-метил- бутан	2,2-диметил- пропан
298,16	58,52	56,08	54,26	54,74	56,36
300	58,62	56,16	94,37	64,84	56,46
400	63,49	60,72	70,33	70,35	61,93
500	67,93	64,95	75,76	75,52	67,04
600	72,05	68,95	80,84	80,40	71,96
700	75,95	72,98	85,66	85,13	76,70
800	79,69	76,45	90,26	89,67	81,27
900	83,28	79,98	95,68	94,01	85,67
1000	86,73	83,38	98,92	98,21	89,90
1100	90,03	86,65	102,98	102,24	93,98
1200	93,20	89,80	106,88	106,12	97,92
1300	96,25	92,86	110,64	109,88	101,71
1400	99,20	95,81	114,27	113,51	105,37
1500	102,04	98,64	117,76	116,98	108,91
$\Delta Z_{298,16}^2$ кал/моль	—3750	—4300	—1960	—3500	—3640

Таблица 7 (продолжение)

Ф* — потенциалы парафиновых углеводородов (алканов)

Т° К	<i>n</i> -гексан	2-метил- пентан	3-диметил- пентан	2,2-диметил- бутан	2,3-диметил- бутан
298,16	70,01	70,20	70,15	65,81	66,97
300	70,15	70,34	70,29	65,93	67,08
400	77,20	76,9	76,9	72,4	73,6
500	83,65	83,0	83,1	78,4	19,8
600	89,65	88,8	89,0	84,2	85,7
700	95,41	94,4	94,6	89,8	91,2
800	100,89	99,8	100,1	95,2	96,6
900	106,14	105,0	105,3	100,4	101,8
1000	111,18	110,0	110,3	105,4	106,8
1100	116,0	114,7	115,1	110,2	111,6
1200	120,64	118,3	119,7	114,8	116,0
1300	125,1	122,8	124,2	119,3	120,6
1400	129,4	129,1	128,5	123,6	125,0
1500	133,63	132,2	132,6	127,8	129,1
$\Delta Z_{298,16}^2$ кал/моль	+50	—1110	—510	—2350	—950

Таблица 7 (продолжение)

Т° К	C_7H_{16} н-гептан	C_7H_{16} 2-метил- гексан	C_7H_{16} 3-метил- гексан	C_7H_{16} 3-этил- пентан	C_7H_{16} 2,2-диме- тилпентан	C_7H_{16} 2,3-диме- тилпентан
298,16	75,76	75,5	77,8	75,7	71,0	76,5
300	—	—	—	—	—	—
400	84,06	—	—	—	—	—
500	91,54	—	—	—	—	—
600	98,42	97,6	99,5	96,8	92,2	97,7
700	—	—	—	—	—	—
800	111,52	—	—	—	—	—
900	—	—	—	—	—	—
1000	123,43	122,9	124,6	121,5	117,3	122,4
1100	—	—	—	—	—	—
1200	—	—	—	—	—	—
1250	—	—	—	—	—	—
1300	—	—	—	—	—	—
1400	—	—	—	—	—	—
1500	149,29	—	—	—	—	—
$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	—2090	—980	—1100	—2590	—90	—160

Таблица 7 (продолжение)

Т° К	2,4-дмме- тилпентан	3,3-дмме- тилпентан	2,2,3-три- метилбутан	н-октан	2 метил- гептан	3-метил- гептан	4-метил- гептан	3-этилгек- сан
298,16	72,3	72,7	70,2	81,51	81,48	83,32	81,40	84,22
300	—	—	—	—	—	—	—	—
400	—	—	—	90,93	90,50	92,28	90,52	92,78
500	—	—	—	99,42	98,72	100,43	98,61	100,52
600	98,6	94,3	91,5	107,24	106,35	107,99	106,10	107,71
700	—	—	—	—	—	—	—	—
800	—	—	—	122,14	121,14	122,67	120,70	121,91
900	—	—	—	—	—	—	—	—
1000	118,6	119,4	119,6	135,69	134,56	136,10	134,12	135,12
1100	—	—	—	—	—	—	—	—
1200	—	—	—	—	—	—	—	—
1300	—	—	—	—	—	—	—	—
1400	—	—	—	—	—	—	—	—
1500	—	—	—	165,06	—	—	—	—
$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	720	630	760	4140	3060	3290	4000	3950

Таблица 7 (продолжение)

Т° К	2,2-диме- тилгексан	2,3-диме- тилгексан	2,4-диме- тилгексан	2,5-диме- тилгексан	3,3-диме- тилгексан	3,4-диме- тилгексан	2-метил- 3-этилпен- тан	3-метил- 3-этилпен- тан
298,16	77,07	79,75	81,26	79,34	79,48	78,09	79,57	78,2
300	—	—	—	—	—	—	—	—
400	85,87	88,71	89,93	88,08	88,08	87,05	88,33	86,90
500	93,86	96,87	97,79	95,99	95,92	95,92	96,32	95,75
600	101,28	104,45	105,13	103,36	103,26	102,69	103,79	102,09
700	—	—	—	—	—	—	—	—
800	115,86	119,21	119,55	117,75	117,69	117,43	118,42	116,64
900	—	—	—	—	—	—	—	—
1000	129,31	132,75	133,00	131,21	131,15	130,94	131,86	130,12
1100	—	—	—	—	—	—	—	—
1205	—	—	—	—	—	—	—	—
1300	—	—	—	—	—	—	—	—
1400	—	—	—	—	—	—	—	—
1500	—	—	—	—	—	—	—	—
$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	2560	4230	2800	2500	3170	4970	5080	4760

Таблица 7 (окончание)

Т° К	2,2,3-три- метилпен- тан	2,3,4-три- метилпен- тан	2,3,3-три- метилпен- тан	2,3,4-три- метилпен- тан	2,2,3,3-тетра- метилбутан
298,16	76,84	76,84	77,96	78,24	69,76
300	—	—	—	—	—
400	85,42	85,42	86,66	86,88	78,82
500	93,22	93,22	94,54	94,70	86,15
600	101,51	101,51	101,90	102,03	93,58
700	—	—	—	—	—
800	114,91	114,91	116,38	116,45	108,26
900	—	—	—	—	—
1000	128,36	128,36	129,90	129,89	121,7
1100	—	—	—	—	—
1200	—	—	—	—	—
1300	—	—	—	—	—
1400	—	—	—	—	—
1500	—	—	—	—	—
$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	4000	3130	4520	4320	4880

Ф* — потенциалы олефиновых углеводородов (алкенов)

Т° К	C_2H_4 этилен	C_3H_6 пропилен	C_4H_8 1-бутен	C_4H_8 цис— 2-бутен	C_4H_8 транс— 2 бутен	C_4H_8 2-метил- пропен	1-бутен	цис- 2-бутен	транс- 2-бутен
298,16	43,92	52,95	59,32	58,67	56,80	56,47	59,47	58,32	51,91
300	44,03	53,02	59,41	58,75	56,89	56,56	59,56	58,41	57,00
400	46,61	56,36	63,87	62,89	61,31	60,90	63,82	62,59	61,38
500	48,74	59,32	67,84	66,51	65,19	64,87	67,67	66,32	65,23
600	50,70	62,05	71,56	69,94	63,84	68,42	71,23	69,79	68,91
700	52,50	64,61	75,08	73,19	72,27	71,88	74,69	73,07	72,33
800	54,19	67,04	78,42	76,30	75,53	75,15	77,94	76,21	75,60
900	55,98	69,36	81,61	79,29	78,64	78,29	81,05	79,22	78,69
1000	57,29	71,57	84,66	82,17	81,62	81,29	84,03	82,12	81,68
1100	58,74	73,66	87,58	84,65	84,47	84,17	86,89	84,91	84,54
1200	60,12	75,73	90,39	87,62	87,22	86,94	89,64	87,61	87,30
1300	61,44	77,70	93,09	90,20	89,87	89,60	91,30	90,21	89,96
1400	62,71	79,60	95,70	92,70	92,44	92,17	94,87	92,73	92,54
1500	63,94	81,43	98,21	95,12	94,01	94,66	97,34	95,16	95,01
$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	16290	14900	17218	16048	15315	14470	17390	16070	15300

Таблица 8 (продолжение)

Ф* — потенциалы олефиновых углеводородов (алкенов)

Т° К	1-пентен	<i>цис</i> - 2-пентен	<i>транс</i> - 2-пентен	2-метил —1-бутен	3-метил -1-бутен	2-метил —2-бутен	1-гексен	<i>цис</i> -2-гексен
298,16	65,11	66,51	64,54	64,96	62,47	64,52	70,85	72,30
300	65,23	66,60	64,65	65,06	62,37	64,63	70,98	72,43
400	70,88	71,73	70,13	70,41	57,99	69,84	77,7	78,7
500	75,96	76,30	75,01	75,23	73,12	74,48	83,8	84,4
600	80,68	80,64	79,60	79,80	77,87	78,88	89,5	80,8
700	83,13	84,80	83,97	84,14	82,34	83,09	94,8	94,9
800	89,37	88,76	88,12	88,27	86,56	87,09	99,9	99,7
900	93,42	92,59	92,07	92,24	90,65	90,93	104,8	104,4
1000	97,29	96,27	95,87	96,04	94,51	94,62	109,5	108,5
1100	100,98	99,2	99,51	99,69	98,23	98,18	113,9	—
1200	104,52	103,22	103,02	103,18	100,77	101,60	118,2	—
1300	107,91	106,52	106,39	106,55	105,20	104,91	122,3	—
1400	111,20	109,70	109,64	109,70	108,51	108,19	126,3	—
1500	114,39	112,81	112,79	112,96	111,73	111,19	130,1	—
$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	18790	17170	16570	15510	17870	14270	20800	19180

Таблица 8 (продолжение)

Ф* — потенциалы олефиновых углеводородов (алкенов)

Т° К	<i>транс</i> - 2-гексен	<i>цис</i> - 3-гексен	<i>транс</i> - 3-гексен	2-метил— 1-пентен	3-метил— 1-пентен	4-метил— 1-пентен	2-метил— 2-пентен	<i>цис</i> -метил— 2-пентен	<i>транс</i> - 3-метил— 2-пентен
298,16	70,33	71,44	69,53	70,75	70,32	69,95	71,46	71,40	72,21
300	70,47	71,54	69,66	70,88	70,44	70,07	71,51	71,51	72,32
400	77,1	77,7	76,2	77,4	76,8	76,4	77,6	77,6	78,4
500	83,1	83,6	82,1	83,4	82,9	82,2	83,2	83,1	83,9
600	88,7	88,4	87,6	88,9	88,5	87,7	88,3	88,3	89,2
700	94,0	93,4	92,9	94,2	93,9	92,9	93,4	93,4	94,2
800	99,1	98,2	98,0	99,2	99,0	98,0	98,2	98,2	99,0
900	103,9	102,9	102,8	104,1	103,9	102,8	102,8	102,8	103,6
1000	108,5	107,3	107,4	108,7	108,5	107,4	107,3	107,3	108,1
1100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1200	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1300	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1400	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1500	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	18460	19660	18860	17480	20280	19900	16340	16980	16740

Таблица 8 (продолжение)

Ф* — потенциалы олефиновых углеводородов (алкенов)

Т° К	<i>цис</i> -4-метил— 2-пентен	<i>транс</i> - 4-метил— 2-пентен	2-этил— 1-бутен	2,3-диметил— 1-бутен	3,3-диметил— 1-бутен	2,3-диметил— 2-бутен	1-гептен	1-октен	1-нонен	1-децен
298,16	69,72	67,69	70,20	67,36	65,08	67,56	76,60	82,35	88,10	93,85
300	99,88	67,81	70,31	67,48	65,19	67,68	76,76	82,34	88,31	94,09
400	76,0	74,3	76,7	73,9	71,4	73,8	84,6	91,5	98,3	105,2
500	81,8	80,4	82,4	79,8	77,1	79,3	91,7	99,6	107,5	115,3
600	87,2	85,9	87,9	85,6	82,4	84,5	98,3	107,2	116,0	124,9
700	92,4	91,2	93,1	90,9	87,5	89,5	104,6	114,4	124,1	133,9
800	97,3	96,3	98,1	96,1	92,4	94,3	110,6	121,2	131,8	142,5
900	102,1	101,1	102,8	100,9	97,2	98,9	116,3	127,7	139,2	150,7
1000	106,6	105,7	107,4	105,5	101,9	103,3	121,7	134,0	146,3	158,5
1100	—	—	—	—	—	—	127,0	140,0	153,0	166,0
1200	—	—	—	—	—	—	132,0	145,7	159,5	173,2
1300	—	—	—	—	—	—	136,8	151,2	165,7	180,2
1400	—	—	—	—	—	—	141,4	156,5	171,7	186,8
1500	—	—	—	—	—	—	145,9	161,7	177,4	193,2
$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	18400	17770	18510	17430	19040	16520	22840	24890	26940	28990

Ф* — потенциалы олефиновых углеводородов (алкенов)

Т° К	1-ундецен	1-додецен	1-тридецен	1-тетрадецен	1-пентадецен	1-гексадецен	1-гептадецен	1-октадецен	1-нонадецен	1-эйкодецен
298,16	99,60	105,35	111,10	116,85	122,60	128,35	134,10	139,85	145,60	151,35
300	99,86	105,64	111,41	117,19	122,96	128,74	134,51	140,29	146,06	151,84
400	112,1	118,9	125,8	132,7	139,5	146,4	153,2	160,1	167,0	173,8
500	123,2	131,1	139,0	146,9	154,8	162,7	170,5	178,4	186,3	194,2
600	133,7	142,5	151,4	160,2	169,1	177,9	186,8	195,6	204,5	213,3
700	143,6	153,4	163,1	172,9	182,6	192,4	202,1	211,9	221,7	231,4
800	153,1	163,7	174,3	185,0	195,6	206,2	216,8	227,5	238,1	248,7
900	162,1	173,6	185,1	195,6	208,0	219,4	230,9	242,3	253,8	265,3
1000	170,8	183,0	195,3	207,6	219,8	232,1	244,3	255,6	268,9	281,1
1100	179,1	192,1	205,1	218,2	231,2	244,2	257,3	270,3	283,3	296,3
1200	187,0	200,8	214,5	228,3	242,0	257,8	269,6	283,3	297,1	310,8
1300	194,6	209,1	223,6	238,1	252,5	267,0	281,5	295,9	310,4	314,6
1400	202,0	217,1	232,2	247,4	262,5	277,7	292,8	307,9	323,1	338,2
1500	209,0	224,7	249,5	256,3	272,0	287,8	303,6	319,4	335,1	350,9
$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	31030	34080	35130	37180	39270	41270	43320	45370	47420	49470

Таблица 9

Ф* — потенциалы диеновых углеводородов

Т° К	Пропадиен	1,3 бутадиен			
		транс-форма	форма со свободным вращен.	равновесная смесь <i>цис</i> и <i>транс</i> -изомеров	
				у ^{в)}	Ф*
298,16	45,84	53,114	58,435	—	—
300	45,97	—	—	0,016	54,71
400	49,09	56,493	61,842	0,038	58,55
500	53,81	—	—	0,064	62,03
600	54,29	62,426	67,708	0,088	65,31
700	56,48	—	—	0,107	68,43
800	58,74	67,846	73,022	0,125	71,32
900	60,75	—	—	0,138	74,19
1000	62,67	72,876	77,940	0,146	76,84
1100	—	—	—	—	—
1200	—	—	—	—	—
1300	—	—	—	—	—
1400	—	—	—	—	—
1500	—	84,008	88,821	0,175	83,71
$\Delta Z'_{298,16}$ кал/моль	49190	37319 ^{б)}	35660 ^{б)}	36050 ^{г)} кал/моль	

а) Энтропия *транс*-формы 1,3 бутадиена $S_{298,16}^{\circ} = 63,647$, $\Delta H_{298,16}^{\circ} = 26750$.

б) Энтропия формы со свободным вращением $S_{298,16}^{\circ} = 69,078$, $\Delta H_{298,16}^{\circ} = 26750$:

в) у-молярная доля *транс*-изомера;

г) $S_{298,16}^{\circ} = 66,87$; $\Delta H_{298,16}^{\circ} = 26750$.

Ф* — потенциалы паров алкинов (ацетиленовых углеводородов)

Т° К	C_2H_2 этин	C_3H_4 пропин	C_4H_6 1-бутин	C_4H_6 2-бутин	C_5H_8 1-пентин	C_5H_8 2-пентин	C_5H_8 2-метил- 1-бутин
298,16	39,076	48,88	56,70	54,43	32,49	63,62	60,86
300	40,025	48,95	56,78	54,51	62,60	63,72	60,95
400	42,451	52,14	60,78	58,59	67,8	68,6	65,8
500	44,508	54,92	64,38	62,18	72,5	73,0	70,3
600	46,313	57,44	67,70	65,44	76,8	77,1	74,5
700	47,930	59,76	70,81	68,48	80,9	80,9	78,5
800	49,400	61,91	73,74	71,35	84,7	84,5	82,2
900	50,752	63,94	76,51	74,06	88,3	68,0	85,8
1000	52,005	65,86	79,16	76,65	91,8	91,3	89,2
1100	53,75	67,68	81,69	79,12	95,1	94,5	92,5
1200	54,225	69,42	84,11	81,50	98,2	97,6	95,6
1300	55,313	71,07	86,43	83,78	101,2	100,5	98,6
1400	56,206	72,66	88,66	85,97	104,2	103,3	101,6
1500	57,231	74,19	90,81	88,09	107,0	106,1	104,4
$\Delta Z^{\circ}_{298,16}$ кал/МОЛЬ	50000	46310	48520	44720	50170	46410	49120

Таблица 11

Ф* — потенциалы диметилциклогексанов

Т °К	1,1	Цис— 1,2—	Транс— 1,2—	Цис— 1,3—	Транс— 1,3—	Цис— 1,4—	Транс— 1,4—
298,16	67,52	69,35	68,21	68,19	69,57	68,19	66,81
300	67,67	66,49	68,36	68,34	69,72	68,34	66,96
400	74,1	76,1	75,1	75,0	76,4	75,0	73,6
500	80,6	82,6	81,7	81,6	83,0	81,6	80,2
600	87,0	89,1	88,3	88,1	89,4	88,1	86,7
700	93,3	95,5	94,7	94,5	95,8	94,5	93,2
800	99,6	101,8	101,1	100,8	102,1	100,8	99,6
900	105,7	107,9	107,3	107,0	108,3	105,9	105,7
1000	111,7	113,6	113,3	113,0	114,2	112,8	111,8
1100	117,5	119,7	119,1	118,8	120,0	118,6	117,6
1200	123,1	125,3	124,8	124,4	125,6	124,2	123,2
1300	128,5	130,7	130,2	129,0	131,0	129,6	128,7
1400	133,8	136,0	135,6	135,2	136,3	134,9	134,0
1500	136,1	141,3	140,8	140,4	141,5	140,1	139,3
$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	+8420	+9850	+8240	+7130	+8680	+9070	+7580

Таблица 12

Ф* — потенциалы паров углеводородов различных классов

Т °К	C_6H_8 цик- лопентен	C_6H_{10} цик- логексен	C_8H_8 сти- рол	C_9H_{10} п-ме- тилстирол	C_9H_{10} транс- β - метилсти- рол	C_3H_6 цик- лопропан-	C_3H_4 винилце- тилен
298,16	57,62	60,29	65,76	71,4	71,0	(40,67)	55,11
300	57,69	60,38	65,86	71,5	71,1	47,73	55,18
400	61,37	64,96	71,28	78,1	77,6	50,60	58,82
500	64,82	69,43	76,44	84,2	83,7	53,22	62,06
600	68,18	73,84	81,42	90,1	89,6	55,72	65,03
700	71,46	78,16	86,21	95,8	95,3	58,15	67,79
800	74,67	82,38	90,82	101,2	100,7	60,47	70,37
900	77,80	86,49	95,26	106,4	105,9	62,71	72,82
1000	80,85	90,48	99,54	111,4	111,0	64,90	75,10
1100	83,81	94,36	103,66	116,3	115,8	—	—
1200	86,70	98,12	107,61	120,9	120,5	—	—
1300	89,50	101,75	111,44	125,4	125,0	—	—
1400	92,23	105,27	115,13	129,7	129,4	—	—
1500	94,87	108,68	118,68	133,9	133,5	—	85,07
$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль		20440	51100	—	—	24600	—

Ф* — потенциалы газообразных

Углеводород	Формула	Т е м			
		298,16	300	400	500
		$\Phi^* = - \frac{Z^\circ - U_0^\circ}{T}$			
Циклопентан	C ₅ H ₁₀	57,93	58,00	61,88	65,62
Метилциклопентан	C ₆ H ₁₂	65,23	65,33	70,45	75,3
Этилциклопентан	C ₇ H ₁₄	71,71	71,83	77,90	83,72
<i>n</i> -Пропилциклопентан	C ₈ H ₁₆	77,46	77,61	84,8	91,6
<i>n</i> -Бутилциклопентан	C ₉ H ₁₈	83,22	83,38	91,6	99,5
<i>n</i> -Амилциклопентан	C ₁₀ H ₂₀	88,97	89,16	98,5	107,4
<i>n</i> -Гексилциклопентан	C ₁₁ H ₂₂	94,72	94,94	105,4	115,3
<i>n</i> -Гептилциклопентан	C ₁₂ H ₂₄	100,48	100,72	112,2	123,2
<i>n</i> -Октилциклопентан	C ₁₃ H ₂₆	106,23	106,49	119,1	131,0
<i>n</i> -Нонилциклопентан	C ₁₄ H ₂₈	111,98	112,27	126,0	138,9
<i>n</i> -Децилциклопентан	C ₁₅ H ₃₀	117,73	118,05	132,8	146,8
<i>n</i> -Ундецилциклопентан	C ₁₆ H ₃₂	123,49	123,82	139,7	154,7
<i>n</i> -Додецилциклопентан	C ₁₇ H ₃₄	129,24	129,60	146,6	162,6
<i>n</i> -Тридецилциклопентан	C ₁₈ H ₃₆	134,99	135,38	153,4	170,5
<i>n</i> -Тетрадецилциклопентан	C ₁₉ H ₃₈	140,75	141,15	160,3	178,4
<i>n</i> -Пентадецилциклопентан	C ₂₀ H ₄₀	146,50	146,93	167,2	186,2
<i>n</i> -Гексадецилциклопентан	C ₂₁ H ₄₂	152,25	152,71	174,0	194,1
На группу CH ₂	—	5,753	5,777	6,87	7,89

n-алкилциклопентанов

температура °K

600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
$\Phi^* = - \frac{Z^0 - U_0^0}{T}$									
69,30	72,95	76,52	80,04	83,48	86,84	90,13	93,31	96,40	99,42
80,07	84,72	89,26	93,68	97,97	102,13	106,18	110,08	113,89	117,63
89,34	94,89	100,30	105,53	110,62	115,54	120,32	124,97	129,41	133,79
98,2	104,6	110,9	117,0	122,9	128,6	134,1	139,4	144,5	149,6
107,0	114,4	121,6	128,4	135,1	141,6	147,8	153,9	159,7	165,3
115,9	124,2	132,2	139,9	147,4	154,6	161,6	168,4	174,8	181,1
124,7	133,9	142,8	151,4	159,6	167,6	175,4	182,8	189,9	196,9
133,6	143,7	153,4	162,8	171,9	180,7	189,1	197,3	205,1	212,6
142,4	153,4	164,1	174,3	184,2	193,7	202,9	211,8	220,2	228,4
151,2	163,2	174,7	185,8	196,4	206,7	216,6	226,2	235,3	244,2
160,1	172,9	185,3	197,2	208,7	219,7	230,4	240,7	250,5	259,9
168,9	182,7	195,9	208,7	220,9	232,8	244,2	255,1	265,6	275,7
177,8	192,4	206,6	220,1	233,2	245,8	257,9	269,6	280,7	291,5
186,6	202,2	217,2	231,6	245,4	258,8	271,7	284,1	295,9	307,2
195,5	211,9	227,8	243,0	257,7	271,8	285,4	298,5	311,0	323,0
204,3	221,7	238,4	254,5	270,0	284,8	299,2	313,0	326,1	338,8
213,1	232,4	249,1	266,0	282,2	297,9	313,0	327,4	341,3	354,5
8,84	9,75	10,63	11,46	12,26	13,02	13,76	14,46	15,13	15,77

Ф* — потенциалы газообразных

Углеводород	Формула	Т е м			
		298,16	300	400	500
		$\Phi^* = \frac{Z^{\circ} - U_0^{\circ}}{T}$			
Циклогексан	C_6H_{12}	57,07	57,16	61,80	66,39
Метилциклогексан	C_7H_{14}	64,51	64,62	70,38	76,06
Этилциклогексан	C_8H_{16}	70,99	71,12	77,8	84,5
<i>n</i> -Пропилциклогексан	C_9H_{18}	76,45	76,62	84,4	91,9
<i>n</i> -Бутилциклогексан	$C_{10}H_{20}$	82,20	82,40	91,3	99,8
<i>n</i> -Амилциклогексан	$C_{11}H_{22}$	87,96	88,17	98,1	107,7
<i>n</i> -Гексилциклогексан	$C_{12}H_{24}$	93,71	93,95	105,0	115,6
<i>n</i> -Гептилциклогексан	$C_{13}H_{26}$	99,46	99,73	111,9	123,4
<i>n</i> -Октилциклогексан	$C_{14}H_{28}$	105,22	105,51	118,7	131,3
<i>n</i> -Нонилциклогексан	$C_{15}H_{30}$	110,97	111,28	125,6	139,2
<i>n</i> -Децилциклогексан	$C_{16}H_{32}$	116,72	117,06	132,5	147,1
<i>n</i> -Ундецилциклогексан	$C_{17}H_{34}$	122,47	122,84	139,3	155,0
<i>n</i> -Додещилциклогексан	$C_{18}H_{36}$	128,23	128,61	146,2	162,9
<i>n</i> -Тридецилциклогексан	$C_{19}H_{38}$	133,98	134,39	153,1	170,8
<i>n</i> -Тетрадецилциклогексан	$C_{20}H_{40}$	139,73	140,17	159,9	178,1
<i>n</i> -Пентадецилциклогексан	$C_{21}H_{42}$	145,49	145,94	166,8	186,5
<i>n</i> -Гексадецилциклогексан	$C_{22}H_{44}$	151,24	151,72	173,7	194,4
Na CH_2 -группу	—	5,753	5,777	6,87	7,89

n-алкилциклогексанов

температура °К

600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
$\Phi^* = \frac{Z^0 - U_0^0}{T}$									
70,96	75,50	79,98	84,40	88,74	93,0	97,1	101,1	105,0	108,8
87,68	87,24	92,70	98,04	103,24	108,3	113,2	118,0	122,6	127,1
91,0	97,4	103,7	109,9	121,7	127,3	132,8	138,1	138,1	143,3
99,4	106,7	113,9	120,9	127,7	134,2	140,5	146,8	152,7	158,5
108,2	116,5	124,5	132,4	140,0	147,2	154,3	161,3	167,8	174,3
117,1	126,2	135,2	143,8	152,2	160,2	168,0	175,7	183,0	190,0
125,9	136,0	145,8	155,3	164,5	173,3	181,8	190,2	198,1	205,8
134,8	145,7	156,4	166,7	176,7	186,3	195,5	204,7	213,2	221,6
143,6	155,5	167,0	178,2	189,0	199,3	209,3	219,1	228,4	237,3
152,5	165,2	177,7	189,7	201,2	212,3	223,1	233,6	243,5	253,1
161,3	175,0	188,3	201,1	213,5	225,4	236,8	248,0	258,6	268,9
170,1	184,7	198,9	212,6	225,8	238,4	250,6	262,5	273,8	284,6
179,0	194,5	209,5	224,0	238,0	251,4	264,3	277,0	288,9	300,4
187,8	204,2	220,2	235,5	250,3	264,4	228,1	291,4	304,0	316,2
196,7	214,0	230,8	247,0	262,5	277,5	291,8	305,9	319,2	331,9
214,4	233,5	241,4	258,4	274,8	290,5	305,6	320,4	334,3	347,7
214,4	233,5	252,1	269,9	287,0	303,5	319,4	334,8	349,4	353,5
8,84	9,75	10,63	11,46	12,26	13,02	13,76	14,46	15,13	15,77

Таблица 15

Ф* — потенциалы ароматических углеводородов

Т °К	C ₆ H ₆ бензол	C ₇ H ₈ толуол	C ₉ H ₁₀ о-ксилол	C ₉ H ₁₀ м-ксилол	C ₈ H ₁₀ п-ксилол	C ₈ H ₁₀ этилбензол	C ₉ H ₁₂ н-пропил- бензол
298,16	52,93	61,98	65,61	67,63	66,26	68,26	74,05
300,00	53,00	62,07	65,73	67,74	66,37	68,37	74,16
400	56,69	66,74	71,74	73,50	72,15	74,14	81,2
500	60,24	71,20	77,40	78,95	77,59	79,64	87,8
600	63,70	75,52	82,81	84,20	82,83	84,94	94,1
700	67,06	76,72	88,01	89,28	87,89	90,08	100,1
800	70,34	83,76	93,01	94,18	92,76	95,05	106,0
900	73,50	87,72	97,82	98,91	97,48	99,84	111,6
1000	76,57	91,53	102,46	103,48	102,02	104,47	117,1
1100	79,54	95,21	106,93	107,89	106,42	108,94	122,3
1200	82,40	98,77	111,24	112,15	110,66	113,25	127,4
1300	85,18	102,21	115,39	116,27	114,77	117,42	132,2
1400	87,85	105,53	119,42	120,25	118,74	121,44	136,9
1500	90,45	108,75	123,30	124,11	122,59	125,32	141,5
$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	30990	29230	29180	28405	28950	31210	32810

Таблица 15 (продолжение)

Т °К	C ₉ H ₁₂ изо-про- пилбен- зол	C ₉ H ₁₂ 1-ме- тил-2- этил- бензол	C ₉ H ₁₂ 1-ме- тил-3- этил- бензол	C ₉ H ₁₂ 1-ме- тил-4- этил- бензол	C ₉ H ₁₂ 1,2,3- триме- тилбен- зол	C ₉ H ₁₂ 1,2,4- триме- тилбен- зол
298,16	72,42	73,27	75,29	73,92	71,40	72,57
300,00	72,54	73,41	75,42	74,05	71,53	72,70
400	79,2	80,5	82,3	80,9	78,4	79,6
500	85,6	87,2	88,8	87,4	84,9	86,2
600	91,8	93,6	95,0	93,6	91,2	92,4
700	97,6	99,8	101,0	99,6	97,2	98,4
800	103,6	105,6	106,8	105,4	102,9	104,2
900	109,2	111,3	112,4	111,0	108,5	109,8
1000	114,6	116,8	117,8	116,3	113,8	115,1
1100	119,8	122,0	123,0	121,5	119,0	120,3
1200	124,8	127,1	128,0	126,5	123,9	125,3
1300	129,6	132,0	132,9	131,4	128,7	130,1
1400	134,4	136,7	137,6	136,6	133,4	134,7
1500	138,9	141,2	142,1	140,5	137,8	139,2
$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	32740	31320	30220	30280	29320	29320

Т а б л и ц а 15 (продолжение)

Т °К	1,3,5-три- метил- бензол	н-бутил- бензол	н-амил- бензол	н-гексил- бензол	н-гептил- бензол	н-октил- бензол	н-нонил- бензол
298,16	70,93	79,79	85,54	91,30	97,05	102,80	108,56
300,00	71,06	79,94	85,72	91,49	97,27	103,05	108,82
400	77,66	88,0	94,9	101,7	108,6	115,5	122,3
500	84,04	95,6	103,5	111,4	119,2	127,1	135,0
600	90,18	102,8	111,7	120,6	129,4	138,2	147,1
700	96,08	109,8	119,6	129,4	139,1	148,9	158,0
800	101,77	116,6	127,2	137,8	148,4	159,1	169,7
900	107,26	123,0	134,5	146,0	157,4	168,9	180,4
1000	112,56	129,3	141,6	153,8	166,1	178,3	190,6
1100	117,68	135,3	148,3	161,3	174,4	187,4	200,4
1200	122,62	141,1	154,8	168,6	182,3	196,1	209,9
1300	127,40	146,6	161,1	175,6	190,0	204,5	218,9
1400	132,03	152,0	167,1	182,3	197,4	212,5	227,7
1500	136,50	157,2	173,0	188,8	204,5	220,3	236,1
$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	28170	34620	36670	38720	40760	42810	44860

Т а б л и ц а 15 (окончание)

Т °К	н-децил- бензол	н-ундецил- бензол	н-додецил- бензол	н-триде- цилбензол	н-тетраде- цилбензол	н-пентаде- цилбензол	н-гексаде- цилбензол
298,16	114,31	120,06	125,81	131,57	137,32	143,07	148,83
300,00	114,30	120,38	126,16	131,93	137,71	143,49	149,26
400	129,2	136,1	142,9	149,8	156,7	163,5	170,4
500	142,9	150,8	158,7	166,6	174,5	182,4	190,2
600	155,9	164,8	173,6	182,4	191,3	200,1	209,0
700	168,4	178,1	187,9	197,6	207,4	204,1	226,9
800	180,3	191,0	201,6	212,2	222,8	233,5	244,1
900	191,8	203,3	214,7	226,2	237,6	249,1	260,6
1000	202,8	215,1	227,4	239,6	251,9	264,1	276,1
1100	213,4	226,4	239,5	252,5	265,5	278,5	291,6
1200	223,6	237,4	251,1	264,9	278,6	292,4	306,4
1300	233,4	247,9	262,3	276,8	291,3	305,7	320,2
1400	242,8	257,9	273,1	288,2	303,3	318,5	333,6
1500	251,8	267,6	283,4	299,1	314,9	330,7	346,4
$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	46910	48960	51000	53050	55100	57150	59200

Таблица 16

Ф* — потенциалы паров органических соединений

Т °К	HCN	SiCN	BrCN	JCN	COCl ₂	CSCl ₂	CCl ₄	СВг ₄
	синильная к-та	хлористый циан	бромистый циан	иодистый циан	фосген	тиофосген	четыре- хлор- ист. угле- род	четыре- бромистый углерод
298,16	40,828	46,20	49,48	51,59	57,312	58,62	60,29	69,21
300	40,871	—	—	—	—	58,69	—	—
400	43,060	48,80	52,32	54,39	60,356	62,19	64,64	74,29
500	44,846	50,90	54,34	56,64	—	65,13	—	78,43
600	46,371	52,72	56,11	58,55	64,997	67,70	71,51	81,96
700	47,712	54,30	57,83	60,23	—	69,94	—	—
800	48,913	55,72	59,18	61,77	68,608	71,96	—	—
900	50,005	57,01	60,59	—	70,163	73,81	—	—
1000	51,010	58,20	61,82	—	—	75,49	—	—
1100	—	—	—	—	—	—	—	—
1200	52,811	—	—	—	—	—	—	—
1500	—	—	—	—	—	—	—	—
$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	28690	35510	(40000)	46750	-50120	—	-15275	8520

Таблица 16 (продолжение)

Т °К	CF ₃ Cl	CFCl ₂	CCl ₃ H	СВг ₃ H	СН ₂ O	СН ₂ O ₂	СН ₄ O
	трифторхлор- метан	дифторхлор- метан	трихлорметан	трибромметан	формальдегид	муравьиная кис- лота	метиловый спирт
298,16	—	61,22	59,42	66,33	44,254	50,724	47,893
300	57,31	61,28	—	—	44,304	—	—
400	60,70	65,27	62,97	70,28	46,642	53,272	50,682
500	63,70	68,72	—	73,56	48,539	—	—
600	66,31	71,73	68,59	76,42	50,115	57,141	54,982
700	—	—	—	—	51,531	—	—
800	—	—	73,11	—	52,813	60,233	58,512
900	—	—	—	—	54,004	—	—
1000	—	—	—	—	55,111	62,867	61,597
1100	—	—	—	—	56,145	—	—
1200	—	—	—	—	57,179	65,184	64,412
1500	—	—	—	—	59,807	68,240	68,060
$\Delta Z_{298,16}^{\circ}$ кал/моль	—	—	-15410	3860	-26880	-81560	-38790

Таблица 16 (продолжение)

Т°К	CH_2Cl_2 метан дихлор-	CH_2Br_2 метан дибром-	CH_3Cl метан хлор-	CH_3Br бромметан	C_2N_2 циан	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ кетен	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2$ глиок- саль
298,16	55,11	60,21	47,64	50,22	47,71	48,15	53,59
300	—	—	—	—	47,77	48,20	53,65
400	58,07	63,50	50,17	52,81	50,82	50,93	56,83
500	—	—	—	—	53,47	53,25	59,60
600	62,72	68,67	54,05	56,80	55,71	55,31	62,03
700	—	—	—	—	57,70	57,16	64,36
800	66,52	—	57,22	60,05	59,47	58,87	65,43
900	—	—	—	—	61,15	60,45	68,43
1000	—	—	59,98	62,87	62,66	61,94	70,21
1100	—	—	—	—	—	—	—
1200	—	—	62,45	65,38	—	—	—
1300	—	—	—	—	—	—	—
1400	—	—	—	—	—	—	—
1500	—	—	—	—	—	—	—
$\Delta Z_{298,16}^\circ$ кал/моль	-14975	-1340	-19400	-5920	68990	-13600	—

Таблица 16 (продолжение)

К°Т	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ дихлорэтилен <i>транс-</i>	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ дихлорэтилен <i>цис-</i>	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ цианистый метил	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ винил хлорид	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ацеталь- дегид	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ окись этилена
298,16	57,55	58,06	48,51	53,65	52,73	49,37
300	57,64	58,14	48,56	53,71	52,80	49,42
400	—	—	51,48	—	56,14	52,09
500	63,92	64,34	53,99	59,12	59,02	54,43
600	—	—	56,18	—	61,60	56,60
700	68,94	69,33	58,21	63,47	63,96	58,64
800	—	—	60,08	—	66,17	60,57
900	73,22	73,59	61,88	67,23	68,23	62,41

Таблица 16 (продолжение)

Т°К	$C_2H_2Cl_2$ транс- дихлор-этилен	$C_2H_2Cl_2$ цис-ди- хлор-этилен	C_2H_5N цианистый метил	C_2H_5Cl винил хлорид	C_2H_5O ацеталь- дегид	$C_2H_4O_2$ окись этилена
1000	—	—	63,58	—	70,15	64,18
1100	76,97	77,32	65,05	70,58	—	—
1200	—	—	66,56	—	—	—
1300	80,33	80,66	—	73,59	—	—
1500	83,35	83,68	—	76,35	—	—
$\Delta Z_{298,16}$ кал/моль	—	—	24450	—	-31700	-2800

Таблица 16 (окончание)

Т°К	CH_3NCO Метилизоцианат	C_2H_5OH этило- вый спирт	C_3O_2 недоокись углерода	C_3H_6O ацетон	C_4H_4S тиофен	C_3H_8O изопропи- ловый спирт	C_5H_6N пиридин
298,16	48,238	54,27	—	57,53	55,89	—	56,57
300	48,289	54,34	50,68	57,62	56,05	—	56,65
400	50,799	58,11	54,06	61,67	59,45	64,68	60,39
500	52,862	61,42	57,00	65,20	62,62	68,81	63,05
600	54,701	64,43	59,75	68,55	65,64	—	97,36
700	—	67,22	61,98	71,53	—	—	70,69
800	—	69,84	64,04	74,40	71,27	—	73,85
900	—	72,31	66,63	77,23	—	—	76,92
1000	—	74,65	67,33	79,72	76,42	—	97,87
1100	—	76,88	—	82,18	—	—	—
1200	—	79,02	—	84,61	87,52	—	—
1300	—	81,07	—	—	—	—	—
1400	—	83,03	—	—	—	—	—
1500	—	84,92	—	91,10	—	—	—
$\Delta Z_{298,16}$ кал/моль	—	-40010	—	-36435	—	-43510	-40720

§ 3. Свободные энергии образования веществ из элементов в их зависимости от температуры

С помощью методов статистической термодинамики мы можем вычислять энтропии паров различных веществ, если строение и энергетические свойства их молекул изучены достаточно подробно, а сами пары подчиняются уравнению Клайперона. Следовательно, желая вычислить точную величину изменения свободной энергии для реакции образования какого-либо вещества из элементов при некоторой температуре T , мы сможем воспользоваться формулой

$$\Delta Z_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ \quad (3,12)$$

в том случае, если сумеем вычислить по значению ΔH образования при стандартной температуре, ΔH образования при любой температуре, не прибегая к термохимическим измерениям. Для решения этой задачи нам надо знать величины функций изменения теплосодержания ($H_T^\circ - H_0^\circ$) для нашего вещества и для всех элементов, входящих в состав вещества, при температурах T и $298,16^\circ \text{K}$. Определенные функции ($H_T^\circ - H_0^\circ$) дано нами выше (см. стр. 5), теплота реакции при температуре T вычисляется с помощью функций изменения теплосодержания по уравнению:

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298,16}^\circ + \Delta(H_T^\circ - H_0^\circ) - \Delta(H_{298,16}^\circ - H_0^\circ) \quad (3,13)$$

Таким образом, вычислив статистическими методами энтропии и изменения теплосодержания соединений и элементов при различных температурах мы можем, применяя формулы (3,13) и (3,12), составить таблицы изменений свободной энергии при образовании веществ из элементов. Вычисление констант равновесия реакций по такого рода таблицам является задачей весьма нетрудной. Желая вычислить константу равновесия реакции (2,1) при температуре T находим ΔZ_T для реакции по уравнению (2,8), подставляем в него значения ΔZ_T для веществ—участников реакции из соответствующих таблиц и, с помощью уравнения

$$\lg K_p = \frac{-\Delta Z_T}{4,576 T}, \quad (3,14)$$

вычисляем константы равновесия.

Свободные энергии образования из элементов неорганических соединений
в газообразном состоянии ΔZ° кал/моль

Т °К	H ₂ O	CO	CO ₂	NH ₃	H ₂ S	SO ₂	SO ₃
298,16	-54635	-32808	-94260	-3980	- 7870	-71750	-87650
300	-54615	-32846	-94260	-	-	-	-
400	-53516	-35007	-94325	-1480	- 8850	-71990	-85820
500	-52358	-37184	-94392	970	- 9700	-72160	-83930
600	-51154	-39358	-94444	3730	-10440	-72270	-81970
700	-49912	-41524	-94497	6430	-11100	-72320	-79930
800	-48643	-43677	-94539	9170	-11680	-72310	-77820
900	-47349	-45816	-94578	11960	-12190	-72250	-75630
1000	-46036	-47942	-94610	14760	-12620	-72130	-73380
1100	-44710	-50053	-94637	16610	-12960	-21950	-71070
1200	-43370	-52153	-94661	20380	-13290	-71720	-69090
1300	-42017	-54235	-94677	-	-	-	-
1400	-40661	-56308	-94690	-	-	-	-
1500	-39296	-58370	-94707	-	-	-	-

Таблица 18

Свободные энергии образования из элементов ΔZ° кал/моль газообразных органических соединений

T °K	CS ₂ сероуг- лерод	COCl ₂ фосген	CCl ₄ четырёх- хлористый углерод	CHCl ₃ трихлор- метан	CH ₂ O формаль- дегид	CH ₂ Cl ₂ дихлор- метан	CH ₃ Cl хлор- метан	C ₂ H ₃ CN метил- цианид	C ₂ H ₅ OH этиловый спирт	C ₂ H ₄ O ацеталь- дегид
298,16	15600	-49250	-15500	-15500	-27170	-15100	-14200	-	-40010	-31600
300	-	-49200	-	-	-27160	-	-	24110	-39910	-
350	-	-	-13800	-14200	-	-14100	-13300	-	-	-
400	11550	-48200	-12100	-12900	-26600	-12400	-12300	25630	-34310	-28900
500	7660	-47300	-8900	-10200	-26000	-10600	-10100	27260	-28470	-26100
600	3860	-46300	-5500	-7500	-25200	-8300	-7900	29000	-22490	-23100
700	140	-45400	-	-4800	-24400	-5900	-5500	30800	-16390	-20000
800	-3470	-44500	-	-1800	-23600	-3500	-3200	32600	-10230	-16900
900	-6990	-43600	-	-	-22700	-	-700	34500	-4030	-13800
1000	-10400	-42600	-	-	-21900	-	-1700	36300	-2190	-10700
1100	-13700	-	-	-	-21000	-	-4200	38300	-8430	-7600
1200	-16390	-	-	-	-20150	-	-6500	40200	-14680	-4400
1300	-	-	-	-	-19200	-	-	-	-20920	-1300
1400	-	-	-	-	-18250	-	-	-	-27170	+1700
1500	-	-	-	-	-17300	-	-	-	-33410	+4700

Величины свободных энергий образования

Соединение	Т е м п е			
	0	298,16	300	400
	ΔZ° в кал/моль			
Метан	-15987	-12140	-12105	-10048
Этан	-16517	-7860	-7785	-3447
Пропан	-19482	-5614	-5541	-1191
н-Бутан	-23332	-3754	-3595	5435
2-Метилпропан	-24602	-4296	-4127	5273
н-Пентан	-27270	-1960	-1760	9660
2-Метилбутан	-28660	-3500	-3380	8260
2,2-Диметилпропан	-31300	-3640	-3420	8990
н-Гексан	-30980	50	300	14110
2-Метилпентан	-32030	-960	-710	13250
3-Метилпентан	-31360	-290	-40	13940
2,2-Диметилбутан	-34520	-2350	-2090	12300
2,3-Диметилбутан	-32820	-730	-470	13810
н-Гептан	-34650	2090	2380	18580
2-Метилгексан	-35770	980	1270	17610
3-Метилгексан	-34980	1100	1390	17570
3-Этилпентан	-34100	2590	2880	19360
2,2-Диметилпентан	-38000	90	390	17330
2,3-Диметилпентан	-36290	160	450	16830
2,4-Диметилпентан	-36980	720	1020	17810
3,3-Диметилпентан	-36920	630	930	17640
2,2,3-Триметилбутан	-37570	760	1060	18060
н-Октан	-38330	4140	4470	23060
2-Метилгептан	-39420	3060	3390	22140
3-Метилгептан	-38640	3290	3620	22210
4-Метилгептан	-38430	4000	4340	23120

алканов в газообразном состоянии

температура в °К

500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
ΔZ° в кал/моль										
-78410	-5490	-3050	-0550	2010	4610	7220	9850	12500	15140	17790
-11680	-5970	10900	15920	21000	26130	31280	36450	41620	46790	51990
82300	15500	22930	30450	38050	45690	53340	61010	68680	76350	84080
148680	24590	34500	44500	54590	64710	74870	85050	95250	105420	115610
150880	25180	35440	45820	56290	66790	77320	87860	98390	10890	119440
21570	33790	46220	58770	71410	84100	96810	109550	12230	136010	147750
20290	32660	45190	57840	70620	83410	96230	109070	121890	134680	147530
21890	35080	48460	61930	75490	89080	102680	116270	129880	143440	157000
28460	43180	58130	73210	88400	103640	118900	132190	149480	164750	180040
27790	42720	57880	73150	88510	103860	—	—	—	—	—
28500	43450	58620	73890	89230	104530	—	—	—	—	—
27300	42690	58290	73970	89710	105370	—	—	—	—	—
28670	43920	59380	74540	90570	106180	—	—	—	—	—
35390	52600	70080	87700	105430	123220	141020	158850	176690	194500	212380
34600	52010	69670	87470	105330	123180	—	—	—	—	—
34400	51680	69210	86870	104590	122290	—	—	—	—	—
36520	54150	73060	90090	108190	126250	—	—	—	—	—
34950	53010	71330	89730	108180	126550	—	—	—	—	—
33900	51430	69240	87170	105180	123160	—	—	—	—	—
35280	53190	71370	89660	107990	126270	—	—	—	—	—
35020	52840	70920	89100	107340	125530	—	—	—	—	—
35750	53870	72240	90720	109230	127680	—	—	—	—	—
42320	62030	82030	102170	122450	142790	163140	183510	203900	224260	244710
41580	61470	81630	101880	122270	142830	—	—	—	—	—
41500	61270	81310	101440	121680	142070	—	—	—	—	—
42620	62610	82880	103230	123680	144270	—	—	—	—	—

Соединение	Т е м п е				
	0	298,16	300	400	
	ΔZ° кал/моль				
3-Этилгексан	-37710	3950	4280	22940	
2,2-Диметилгексан	-41230	2560	2910	22180	
2,3-Диметилгексан	-38760	4230	4570	23510	
2,4-Диметилгексан	-39740	2800	3140	22050	
2,5-Диметилгексан	-40610	2500	2840	21920	
3,3-Диметилгексан	-39900	3170	3510	22630	
3,4-Диметилгексан	-38520	4970	5310	24420	
2-Метил-3-этилпентан	-37960	5080	5430	24470	
3-Метил-3-этилпентан	-38680	4760	5110	24320	
2,2,3-Триметилпентан	-39770	4090	4440	23820	
2,2,4-Триметилпентан	-40730	3130	3480	22860	
2,3,3-Триметилпентан	-39010	4520	4860	24090	
2,3,4-Триметилпентан	-39120	4320	4670	23890	
2,2,3,3-Тетраметилбутан	-41090	4880	5240	25340	
n-Нонан	-42000	6180	5560	27540	
n-Декалн	-45670	8230	8650	32010	
n-Ундекалн	-49340	10280	10740	36490	
n-Додекалн	-53020	12330	12830	40970	
n-Тридекалн	-56690	14370	14920	45450	
n-Тетрадекалн	-60360	16420	17010	49930	
n-Пентадекалн	-64040	18470	19100	54410	
n-Гексадекалн	-67710	20520	21190	58890	
n-Гептадекалн	-71380	22560	23270	63360	
n-Октадекалн	-75060	24610	25360	67840	
n-Нонадекалн	-78730	26660	27450	72320	
n-Эйкозан	-82400	28710	29540	76800	
На CH_2 группу	- 36730	20500	2090	4479	

Таблица 20 (продолжение)

рагура в °К

500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
ΔZ° кал/моль										
42390	62370	82640	102980	123420	143980	—	—	—	—	—
42200	62710	83480	108300	125210	14627	—	—	—	—	—
43160	63270	83640	104090	124630	14530	—	—	—	—	—
41720	61890	82320	102840	123430	14407	—	—	—	—	—
41750	62080	82690	103410	124200	14499	—	—	—	—	—
42500	62850	83470	104160	124930	14576	—	—	—	—	—
44270	64570	85120	105759	126490	14735	—	—	—	—	—
44230	64470	84960	105520	126210	13709	—	—	—	—	—
44300	64770	85480	106220	127050	14801	—	—	—	—	—
43980	64630	85540	106520	127570	14868	—	—	—	—	—
43020	63670	84580	105560	126610	14772	—	—	—	—	—
44080	64550	85300	106100	126980	14790	—	—	—	—	—
43890	64370	85110	105940	12684	14780	—	—	—	—	—
46190	67470	88970	110520	132190	15405	—	—	—	—	—
49250	71460	93980	116660	139480	162370	184200	208180	231120	254030	277040
56180	80890	105930	131140	156510	181950	205260	232850	258330	283790	309370
63110	90310	117880	145630	173540	201530	226320	257520	285540	313550	341700
70040	99740	129830	160110	190570	220110	247380	282190	312760	343320	374030
76970	109170	141780	174590	207600	240690	268450	306860	339860	373080	406360
83900	118600	153730	189680	224630	260260	289510	331520	367190	402850	438690
90930	128030	165680	203560	241660	279840	310570	356190	394400	432610	471020
97760	137460	177630	218040	258690	299420	331630	380860	421620	462380	503360
104690	146880	18980	23230	275720	319000	352690	405530	448830	492140	535690
111620	156310	201530	247010	292750	338580	373750	430200	476050	521900	568020
118550	165740	21340	261490	309780	358160	294810	45480	503260	551670	600350
125480	175170	225430	275980	326810	377740	415870	479530	530580	581430	632680
6931	9428	11951	14484	17029	19579	21061	24668	27215	29764	32331

Свободные энергии образования из элементов

Соединение	Т е м п е				
	298,16	300	400	500	600
	ΔZ° кал/моль				
Этилен	16 282	16 305	17 675	19 245	20 918
Пропилен	14 990	15 051	18 610	22 450	26 460
1-Бутен	17 217	17 320	23 305	29 430	35 850
<i>цис</i> -2-Бутен	16 046	16 154	22 232	28 730	35 460
<i>транс</i> -2-Бутен	15 15	15 424	21 578	28 100	34 830
2-Метилпропен	14 582	14 693	20 910	27 580	34 250
1-Пентен	18 787	18 930	27 160	35 780	44 650
<i>цис</i> -2-Пентен	17 173	17 322	25 620	34 410	43 480
<i>транс</i> -2-Пентен	16 575	16 723	25 080	33 870	42 910
2-Метил-1-бутен	15 505	15 659	24 030	32 820	41 850
2-Метил-2-бутен	17 874	18 029	26 620	35 500	44 630
3-Метил-1-бутен	14 267	14 414	22 880	31 820	41 030
1-Гексен	20 800	20 990	31 600	42 700	54 100
<i>цис</i> -2-Гексен	19 180	19 360	30 000	41 500	52 700
<i>транс</i> -2-Гексен	18 460	18 650	29 300	40 500	52 000
<i>цис</i> -3-Гексен	19 660	19 860	30 700	42 000	53 700
<i>транс</i> -3-Гексен	18 860	19 060	29 900	41 200	52 800
2-Метил-1-пентен	17 480	17 600	28 400	39 600	51 100
3-Метил-1-пентен	20 230	20 470	31 300	42 500	54 100
4-Метил-1-пентен	19 500	20 090	31 000	42 300	54 000
2-Метил-2-пентен	16 340	16 540	27 400	38 800	50 500
<i>цис</i> -3-Метил-2-пентен	16 980	17 180	28 000	39 400	51 100
<i>транс</i> -3-Метил-2-пентен	16 740	16 930	27 700	39 000	50 600
<i>цис</i> -4-Метил-2-пентен	18 400	18 600	29 600	41 000	52 700
<i>транс</i> -4-Метил-2-пентен	17 770	17 960	29 000	40 500	52 200
2-Этил-1-бутен	18 510	18 710	29 600	40 900	52 500
2,3-Диметил-1-бутен	17 430	17 630	28 700	40 200	52 000
3,3-Диметил-1-бутен	19 040	19 250	30 700	42 600	54 900
2,3-Диметил-2-бутен	16 520	16 720	27 900	39 700	51 800
1-Гептен	22 840	23 080	36 100	49 600	63 500
1-Октен	24 890	25 170	40 600	56 600	72 900
1-Нонен	26 940	27 260	45 100	63 500	82 400
1-Децен	28 990	29 350	49 500	70 400	91 800
1-Ундецен	31 030	31 440	54 000	77 400	101 200
1-Додецен	33 080	33 530	58 500	84 000	110 600
1-Тридецен	35 130	35 620	63 000	91 200	120 100
1-Тетрадецен	37 180	37 710	67 400	98 200	129 500
1-Пентадецен	39 230	39 800	71 900	105 100	138 900
1-Гексадецен	41 270	41 890	76 400	112 000	148 300
1-Гептадецен	43 320	43 980	80 900	118 000	157 800
1-Октадецен	45 370	46 070	85 400	125 900	167 200
1-Нонадецен	47 420	48 160	89 800	132 800	176 600
1-Эйкозен	49 470	50 250	94 300	139 700	186 100
На C_nH_2 — группу	2 048	2 090	4 400	6 930	9 430

наров алкен з (олефинов)

раура в °К

700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
ΔZ° кал/моль								
22 676	24 490	26 354	28 249	30 160	32 090	34 030	35 970	37 920
30 590	34 810	39 100	43 430	47 780	52 150	56 520	60 900	65 280
42 410	49 050	55 780	62 540	69 310	76 110	82 900	89 670	96 460
42 370	4 390	56 500	63 660	70 840	78 060	85 290	92 510	99 740
41 720	48 710	55 800	62 930	70 080	77 250	84 400	91 590	98 770
41 170	48 190	55 280	62 420	69 580	76 760	83 960	91 130	98 310
53 690	62 810	72 020	81 270	90 550	99 860	109 190	118 460	127 710
52 720	62 110	71 580	81 100	90 630	100 220	109 800	119 360	128 880
52 120	61 430	70 860	80 370	89 790	99 280	108 780	118 260	127 740
51 060	60 370	69 760	79 200	88 650	98 140	107 630	117 100	126 530
53 940	63 340	72 820	82 350	91 880	101 460	111 010	120 520	130 000
50 420	59 940	69 570	79 250	88 940	98 660	108 390	118 120	127 810
65 600	77 300	89 100	100 900	112 700	124 600	136 500	148 300	160 100
64 400	76 300	88 000	100 300	—	—	—	—	—
63 700	75 500	87 400	99 400	—	—	—	—	—
65 700	77 700	89 500	102 100	—	—	—	—	—
64 600	76 000	88 600	100 600	—	—	—	—	—
62 700	74 500	86 400	98 300	—	—	—	—	—
65 600	77 400	89 200	101 200	—	—	—	—	—
65 800	77 700	89 700	101 800	—	—	—	—	—
62 400	74 400	86 600	98 800	—	—	—	—	—
63 000	75 100	87 200	99 400	—	—	—	—	—
62 400	74 400	86 500	98 000	—	—	—	—	—
64 600	76 700	88 800	101 100	—	—	—	—	—
64 200	76 200	88 400	100 700	—	—	—	—	—
64 400	76 300	88 400	100 500	—	—	—	—	—
64 000	76 000	88 200	100 400	—	—	—	—	—
67 300	79 900	92 400	105 000	—	—	—	—	—
64 100	76 600	89 200	101 800	—	—	—	—	—
77 600	91 800	106 100	120 500	134 800	149 200	163 700	178 300	192 400
89 500	106 300	123 100	140 000	157 000	173 900	190 900	207 800	224 700
101 500	120 800	140 200	159 600	179 100	198 600	218 100	237 600	257 100
113 400	135 200	157 200	179 200	201 200	223 300	245 300	267 300	289 400
125 400	149 700	174 200	198 800	223 300	247 900	272 500	297 100	321 760
137 300	164 200	191 300	218 400	245 400	272 600	299 700	326 900	354 100
149 300	178 700	208 300	237 900	267 600	297 300	327 000	356 600	386 400
161 200	193 200	225 300	257 500	289 700	321 900	354 200	386 400	418 700
173 200	207 700	242 300	277 100	311 800	346 600	386 600	416 000	451 100
185 100	222 100	259 400	296 700	333 900	371 300	408 600	445 900	483 400
197 100	236 600	276 400	316 300	356 600	395 900	435 800	475 700	515 700
209 000	251 100	293 400	335 800	378 100	420 600	463 000	505 400	548 100
221 000	265 600	310 500	355 400	400 300	445 500	490 300	535 200	580 400
232 900	280 100	327 500	375 000	422 400	469 900	517 500	565 000	612 700
11 950	14 480	17 030	19 580	22 120	24 660	27 220	29 760	32 330

**Свободные энергии образования из элементов паров алкинов
(ацетиленовых углеводородов)
(ΔZ° кал/моль)**

T°K	C ₂ H ₂ этин	C ₃ H ₄ пропин	C ₄ H ₆ 1-бутин	C ₄ H ₆ 2-бутин	C ₅ H ₈ 1-пентин	C ₅ H ₈ 2-пентин	C ₆ H ₈ 2-метил- 1-бутин
0	54 329	46 017	42 960	38 491	38 800	35 480	37 370
298,16	50 000	46 313	48 520	44 725	50 170	46 410	49 120
300	48 975	46 481	48 570	44 783	50 260	46 510	49 230
400	49 577	47 287	51 670	48 080	50 710	51 960	54 960
500	47 196	48 224	54 990	51 620	61 420	57 740	60 670
600	45 835	49 255	58 450	55 340	67 330	63 750	67 170
700	44 498	50 360	62 020	59 180	73 380	69 920	73 500
800	43 178	51 514	65 660	63 100	79 500	76 190	79 920
900	41 882	52 715	69 360	67 100	85 690	82 550	86 400
1000	40 604	53 950	73 100	74 140	91 920	88 960	92 930
1100	39 339	55 200	76 850	75 200	98 170	95 380	99 470
1200	30 088	56 460	80 620	79 290	104 460	101 840	106 040
1300	36 854	57 740	84 410	83 390	110 780	108 320	112 610
1400	35.624	59 020	88 200	87 490	117 060	114 790	119 150
1500	34 411	60 320	91 990	91 600	123 316	121 260	125 680

Таблица 2Д

**Свободные энергии образования из элементов паров
углеводородов различных классов
 ΔZ° кал/моль**

T°K	Пропадиен	1,3-бута- диен	C ₆ H ₁₀ циклогексен	C ₈ H ₈ стирол	C ₆ H ₁₂ циклогексен
298,16	49 190	36 430	20 440	51 100	7 600
300	49 320	36 400	20 560	52 200	7 830
400	50 360	39 890	29 920	56 720	20 650
500	51 650	43 490	39 670	62 570	34 070
600	53 030	47 210	49 690	68 640	47 840
700	54 470	51 040	59 890	74 860	61 830
800	55 950	54 920	70 170	81 120	75 950
900	57 410	58 830	80 530	87 480	90 120
1000	59 650	62 780	90 910	93 900	104 310
1100	—	66 740	—	—	118 510
1200	—	70 720	—	—	132 690
1300	—	74 690	—	—	146 820
1400	—	78 670	—	—	160 920
1500	—	82 660	—	—	175 000

Таблица 23

**Свободные энергии образования из элементов семи диметилциклогексанов
в газообразном состоянии**

Название углеводорода	Формула	Температура °К						
		298,16	300	400	500	600	700	800
1,1-Диметилциклогексан	C_8H_{16}	+8470	8 740	26 600	45 200	64 100	83 400	102 700
<i>цис</i> -1,2-Диметилциклогексан	C_8H_{16}	+9850	10 170	27 800	46 100	64 800	83 800	102 900
<i>транс</i> -1,2-Диметилциклогексан	C_8H_{16}	+8240	8 550	26 200	44 600	63 400	82 400	101 500
<i>цис</i> -1,3-Диметилциклогексан	C_8H_{16}	+7130	7 440	25 200	43 600	62 400	81 400	100 600
<i>транс</i> -1,3-Диметилциклогексан	C_8H_{16}	+8680	8 990	26 600	44 800	63 600	82 500	101 500
<i>цис</i> -1,4-Диметилциклогексан	C_8H_{16}	+9070	9 380	27 100	45 500	64 300	83 400	102 600
<i>транс</i> -1,4-Диметилциклогексан	C_8H_{16}	+7580	7 890	25 800	44 300	63 200	82 400	101 600

Таблица 23 (окончание)

Название углеводорода	Формула	Температура °К						
		900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
1,1-Диметилциклогексан	C_8H_{16}	122 100	141 400	160 800	180 200	199 500	218 400	237 100
<i>цис</i> -1,2-Диметилциклогексан	C_8H_{16}	122 100	160 400	179 500	179 500	198 600	217 400	236 000
<i>транс</i> -1,2-Диметилциклогексан	C_8H_{16}	120 600	139 900	159 100	178 100	197 300	216 100	234 900
<i>цис</i> -1,3-Диметилциклогексан	C_8H_{16}	119 8 0	139 000	158 300	177 500	196 600	215 600	234 500
<i>транс</i> -1,3-Диметилциклогексан	C_8H_{16}	120 600	139 800	158 900	178 000	197 2 0	216 000	234 700
<i>цис</i> -1,4-Диметилциклогексан	C_8H_{16}	121 800	141 200	160 400	179 700	190 000	217 800	236 500
<i>транс</i> -1,4-Диметилциклогексан	C_8H_{16}	121 000	140 300	159 600	179 000	198 200	217 900	235 900

Свободные энергии образования из элементов (ΔZ° в кал/моль)

Соединение	Формула	Т е м			
		298,16	300	400	500
		ΔZ°			
Циклопентан	C_5H_{10}	9 230	9 400	19 060	29 250
Метилциклопентан	C_6H_{12}	8 550	8 760	20 590	33 000
Этилциклопентан	C_7H_{14}	10 590	10 840	25 050	39 900
n-Пропилциклопентан	C_8H_{16}	12 640	12 940	29 400	46 700
n-Бутилциклопентан	C_9H_{18}	14 690	15 020	34 000	53 800
n-Амилциклопентан	$C_{10}H_{20}$	16 730	17 110	38 500	60 700
n-Гексилциклопентан	$C_{11}H_{22}$	18 780	19 200	43 000	67 600
n-Гептилциклопентан	$C_{12}H_{24}$	20 830	21 290	47 400	74 600
n-Октилциклопентан	$C_{13}H_{26}$	22 880	23 380	51 900	81 500
n-Нонилциклопентан	$C_{14}H_{28}$	24 930	25 470	56 400	88 400
n-Децилциклопентан	$C_{15}H_{30}$	26 970	27 560	60 900	95 400
n-Ундецилциклопентан	$C_{16}H_{32}$	29 020	29 650	65 400	102 300
n-Додецилциклопентан	$C_{17}H_{34}$	31 070	31 740	69 800	109 200
n-Тридецилциклопентан	$C_{18}H_{36}$	33 120	33 830	74 300	116 100
n-Тетрадецилциклопентан	$C_{19}H_{38}$	35 170	35 920	78 800	123 100
n-Пентадецилциклопентан	$C_{20}H_{40}$	37 210	38 010	83 300	130 000
n-Гексадецилциклопентан	$C_{21}H_{42}$	39 260	40 100	87 800	136 900
На группу CH_2 для $n \geq 8$	—	2048	2090	4480	6930

газообразных *n*-алкилциклопентанов в зависимости от температуры

температура °К									
600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
кал/моль									
39 780	50 520	61 400	72 370	83 380	94 410	105 430	116 470	127 480	138 470
45 780	58 790	71 930	85 170	98 460	111 770	125 080	138 410	151 680	164 870
55 170	70 660	86 290	102 060	117 860	133 680	149 500	165 290	181 110	196 830
64 500	82 500	100 700	119 000	137 400	155 700	174 100	192 400	210 800	229 100
74 000	94 600	115 300	136 100	157 000	177 900	198 880	219 700	240 600	261 500
83 400	106 500	129 700	153 200	176 600	200 000	223 500	246 900	270 400	293 800
92 900	118 500	144 200	170 200	196 200	222 200	248 200	274 200	300 200	326 200
102 300	130 400	158 700	187 200	215 800	244 300	272 800	301 400	329 900	358 500
111 700	142 400	173 200	204 200	235 300	266 400	297 500	328 600	359 700	390 800
121 200	154 300	187 700	221 300	254 900	288 600	322 200	355 800	389 500	423 200
130 600	166 300	202 200	238 200	274 500	310 700	346 800	383 000	419 200	455 500
140 000	178 200	216 600	255 300	294 100	332 800	371 500	410 200	449 000	487 800
149 400	190 200	231 100	272 400	313 600	354 900	396 200	437 400	478 800	520 100
158 900	202 100	245 600	289 400	333 200	377 000	420 800	464 700	508 500	552 500
168 300	214 100	260 100	306 400	352 800	399 200	445 500	491 900	538 300	584 800
177 700	226 000	274 600	323 400	372 400	421 300	470 200	519 100	568 000	617 000
187 200	238 000	289 100	340 500	392 000	443 400	494 800	546 800	597 800	649 500
9 430	11 950	14 480	17 030	19 580	22 120	24 640	27 220	29 760	32 330

Свободные энергии образования из элемен

Соединение	Формула	Т е м			
		293,16	300	400	500
		ΔZ° ,			
Циклогексан	C_6H_{12}	7 590	7 810	20 660	34 070
Метилциклогексан	C_7H_{14}	6 520	6 790	21 840	37 510
Этилциклогексан	C_8H_{16}	9 380	9 690	27 120	45 190
н-Пропилциклогексан	C_9H_{18}	11 330	11 700	31 500	52 200
н-Бутилциклогексан	$C_{10}H_{20}$	13 550	13 970	36 200	59 300
н-Амилциклогексан	$C_{11}H_{22}$	15 600	16 060	40 700	66 200
н-Гексилциклогексан	$C_{12}H_{24}$	17 650	18 150	54 200	73 200
н-Гептилциклогексан	$C_{13}H_{26}$	19 690	20 240	49 600	80 100
н-Октилциклогексан	$C_{14}H_{28}$	21 740	22 330	54 100	87 000
н-Нонилциклогексан	$C_{15}H_{30}$	23 790	24 420	58 600	94 000
н-Децилциклогексан	$C_{16}H_{32}$	25 840	26 510	63 100	100 900
н-Ундецилциклогексан	$C_{17}H_{34}$	27 890	28 600	67 600	107 800
н-Додещилциклогексан	$C_{18}H_{36}$	29 930	30 690	72 000	114 800
н-Тридецилциклогексан	$C_{19}H_{38}$	31 980	32 780	76 500	121 700
н-Тетрадецилциклогексан	$C_{20}H_{40}$	34 030	34 870	81 000	128 600
н-Пентадецилциклогексан	$C_{21}H_{42}$	36 080	36 960	85 500	135 500
н-Гексадецилциклогексан	$C_{22}H_{44}$	38 130	39 050	90 000	142 500
на группу CH_2 для $n \geq 8$	—	2 048	2 090	4 480	6 930

Тов газообразных *n*-алкилциклогексанов

температура °К

600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500
кал/моль									
47 860	61 850	75 960	90 130	104 300	118 420	132 580	146 690	160 730	174 720
53 550	69 800	86 160	102 590	119 030	135 430	151 830	168 130	184 430	200 650
63 720	82 500	101 370	120 280	139 230	158 170	177 110	214 710	214 710	233 360
73 200	94 600	116 000	137 600	159 100	180 700	202 300	223 600	245 000	266 400
82 800	106 700	130 700	154 800	178 800	203 000	227 100	251 000	275 000	298 900
92 300	118 700	145 200	171 800	198 400	225 100	251 800	278 200	304 800	331 200
101 700	130 600	159 600	188 800	218 000	247 200	276 500	305 400	334 500	363 500
111 100	142 600	174 100	205 800	237 600	269 400	301 100	332 600	364 300	395 900
120 600	154 500	188 600	222 900	257 200	291 500	325 800	359 800	394 000	428 200
130 000	166 500	203 100	239 900	276 700	313 600	350 500	387 000	423 800	460 500
139 400	178 400	217 600	256 900	296 300	335 700	375 100	414 300	453 600	492 900
148 800	190 400	232 100	274 000	315 900	357 900	399 800	441 500	483 300	525 200
158 300	202 300	246 600	291 000	335 500	380 000	424 500	468 700	513 100	557 500
167 700	214 300	261 000	308 000	355 000	402 100	449 100	495 900	542 900	589 900
177 100	226 200	275 500	325 000	374 600	424 200	473 800	523 100	572 600	622 200
186 600	238 200	290 000	342 100	394 200	446 400	498 500	550 300	602 400	654 500
196 000	250 100	304 500	359 100	413 800	468 500	523 100	577 600	632 200	686 800
9 430	11 950	14 480	17 030	19 580	22 120	24 670	27 220	29 760	32 330

Таблица 26

Свободные энергии образования из элементов паров ароматических углеводородов

Т° К	C_6H_6 бен- зол	C_7H_8 толуол	C_8H_{10} о-ксилол	C_9H_{10} м-ксилол	C_8H_{10} п-ксилол	C_8H_{10} этилбен- зол	$C_{10}H_{12}$ н-пропил бензол
298,16	30 989	29 228	29 177	28 405	28 952	31 208	32 810
300,00	31 058	29 335	29 329	28 554	29 104	31 357	33 000
400	35 008	35 390	37 883	37 008	37 688	39 741	43 730
500	39 242	41 811	46 852	45 906	46 724	48 554	54 940
600	43 663	48 477	56 103	55 099	56 060	57 646	66 480
700	48 211	53 306	65 548	64 492	65 604	66 921	78 220
800	62 838	62 236	75 110	74 006	75 275	76 302	90 090
900	57 537	69 255	84 777	83 630	85 058	85 779	10 207
1000	62 270	76 320	94 494	93 307	94 847	95 303	114 080
1100	67 020	83 400	104 230	104 230	103 000	10 484	126 100
1200	71 790	90 500	113 090	112 720	114 640	114 390	138 200
1300	76 570	97 610	123 760	122 450	124 540	123 950	150 300
1400	81 340	104 710	122 450	132 150	134 4 0	133 480	162 300
1500	86 110	111 810	124 540	141 850	144 270	143 020	174 300

Таблица 26 (продолжение)

Т° К	C_9H_{12} кумол	C_9H_{12} 1-метил- 2-этил- бензол	C_9H_{12} 1-метил- 3-этил- бензол	C_9H_{12} 1-метил- 4-этил- бензол	C_9H_{12} 1,2,3-три- метил- бензол	C_9H_{12} псевдо- кумол
298,16	32 738	31 323	30 217	20 281	29 319	27 912
300	32 934	31 514	30 406	30 472	29 513	28 104
400	43 960	42 260	41 050	41 250	40 560	39 020
500	55 460	53 480	52 200	52 540	52 030	50 390
600	67 290	65 120	63 680	64 160	63 910	62 110
700	79 330	76 780	75 380	76 020	76 010	74 070
800	91 480	88 650	87 200	88 000	88 250	86 070
900	103 740	100 640	99 140	100 100	100 630	98 410
1000	116 060	112 670	111 140	112 260	113 070	110 710
1100	128 460	124 700	123 200	124 403	125 500	123 000
1200	140 700	136 800	135 200	136 600	138 000	135 400
1300	153 100	148 900	147 200	148 800	150 600	147 800
1400	165 400	160 900	159 200	161 000	163 000	160 100
1500	177 600	173 000	171 200	173 200	175 500	172 400

Таблица 26 (продолжение)

Т°К	C ₉ H ₁₂ мези- телен	C ₁₀ H ₁₄ н-бутил- бензол	C ₁₁ H ₁₆ н-амил- бензол	C ₁₂ H ₁₈ н-гексил- бензол	C ₁₃ H ₂₀ н-гептил- бензол	C ₁₄ H ₂₂ н-октил- бензол	C ₁₅ H ₂₄ н-нонил- бензол
298,16	27 912	34 620	36 670	38 720	40 760	42 810	44 860
300	29 104	34 860	36 950	39 040	41 130	43 220	4 310
400	39 020	47 980	52 460	56 940	61 420	65 900	70 380
500	50 390	61 50	69 580	75 510	82 440	89 370	96 300
600	62 110	75 700	85 130	94 560	103 980	11 341	122 840
700	74 070	89 970	1 1 920	118 870	125 820	137 770	149 720
800	86 170	104 380	119 860	133 350	147 830	162 320	176 800
900	98 410	118 900	135 930	152 960	169 990	187 020	204 040
1000	110 710	133 485	153 60	172 640	192 220	211 800	231 380
1100	123 000	148 100	170 200	192 300	214 400	226 500	258 700
1200	135 400	162 700	187 400	212 000	236 700	261 400	286 000
1300	147 800	177 300	204 500	231 800	259 000	286 200	313 400
1400	160 100	191 900	221 700	251 400	281 200	311 000	34 700
1500	172 400	206 500	238 800	271 100	303 500	335 800	368 100

Таблица 26 (продолжение)

Т°К	C ₁₆ H ₂₂ н-децил- бензол	C ₁₇ H ₂₄ н-ундецил- бензол	C ₁₈ H ₂₆ н-додецил- бензол	C ₁₉ H ₂₈ н-триде- цилбензол	C ₂₀ H ₃₀ н-тетраде- цилбензол	C ₂₁ H ₃₂ н-пентаде- цилбензол	C ₂₂ H ₃₄ н-гексаде- цилбензол	На группу C _n H _{2n}
298,16	46 920	48 960	51 000	53 050	55 100	57 150	59 200	2 048
300	47 400	49 490	51 580	53 670	55 670	57 850	59 940	2 090
400	74 850	79 330	83 810	88 290	92 770	97 250	101 730	4 479
500	103 240	110 170	117 100	124 030	130 960	137 890	144 820	6 931
600	132 270	141 700	151 120	160 550	169 980	179 410	188 840	9 428
700	161 680	173 630	195 580	197 530	209 480	221 430	233 380	11 951
800	191 280	205 770	220 250	234 740	249 220	263 700	278 190	14 484
900	221 070	238 100	255 130	272 160	286 190	3 6 220	323 250	17 029
1000	250 950	270 530	290 110	309 690	329 270	348 850	368 430	19 579
1100	280 800	302 900	325 000	347 100	369 200	391 400	413 500	2 212
1200	310 700	335 100	360 000	384 700	409 400	434 000	458 700	24 670
1300	340 600	367 800	395 000	422 300	449 500	476 700	503 900	27 220
1400	370 500	4 0 200	430 000	459 800	489 500	519 300	549 100	29 760
1500	400 500	432 800	465 100	497 400	529 800	562 100	594 400	32 330

Приводимые в таблицах 16—25 величины ΔZ образования неорганических и органических веществ из элементов при различных температурах являются, как правило, весьма точными. Исключение составляют свободные энергии образования \ddagger NH_3 , H_2S , SO_2 , SO_3 (табл. 16), \parallel которые были вычислены на основании грубых эмпирических правил для теплоемкостей по уравнениям вида (3,4).

Остальные величины вполне надежны, их точность определяется, в основном, погрешностями в значениях $\Delta H_{298,16}^\circ$, которые указаны в пояснениях к таблице 4, главы II.

§ 4. Влияние давления на равновесие в газовой фазе для систем, не подчиняющихся законам идеальных газов

В случае, если пары, реагирующие по стехиометрическому уравнению (2,1), не подчиняются законам идеальных газов, мы вместо уравнения закона действующих масс (1,15) должны применять уравнение:

$$K_j = \frac{f_1^{v_1'} \cdot f_2^{v_2'} \dots}{f_1^{v_1''} \cdot f_2^{v_2''} \dots} \quad (3,15)$$

в котором парциальные давления, фигурирующие в уравнении (2,2), заменены на летучести f_i .

Летучесть (или фугативность) — величина, введенная Льюисом и Рендалл вместо парциального давления для замены его в выражении химического потенциала. Для реального газа летучесть определяется уравнениями:

$$\mu_i = \mu_{oi} + RT \ln f_i \quad (3,16)$$

или

$$f_i = \exp[(\mu_i - \mu_{io})/RT] \quad (3,17)$$

При переходе к достаточно низким давлениям, когда свойства реальных газов приближаются к идеальным, летучесть становится равной парциальному давлению

$$f_i = p_i = N_i P \quad (\text{при } P \sim 0) \quad (3,18)$$

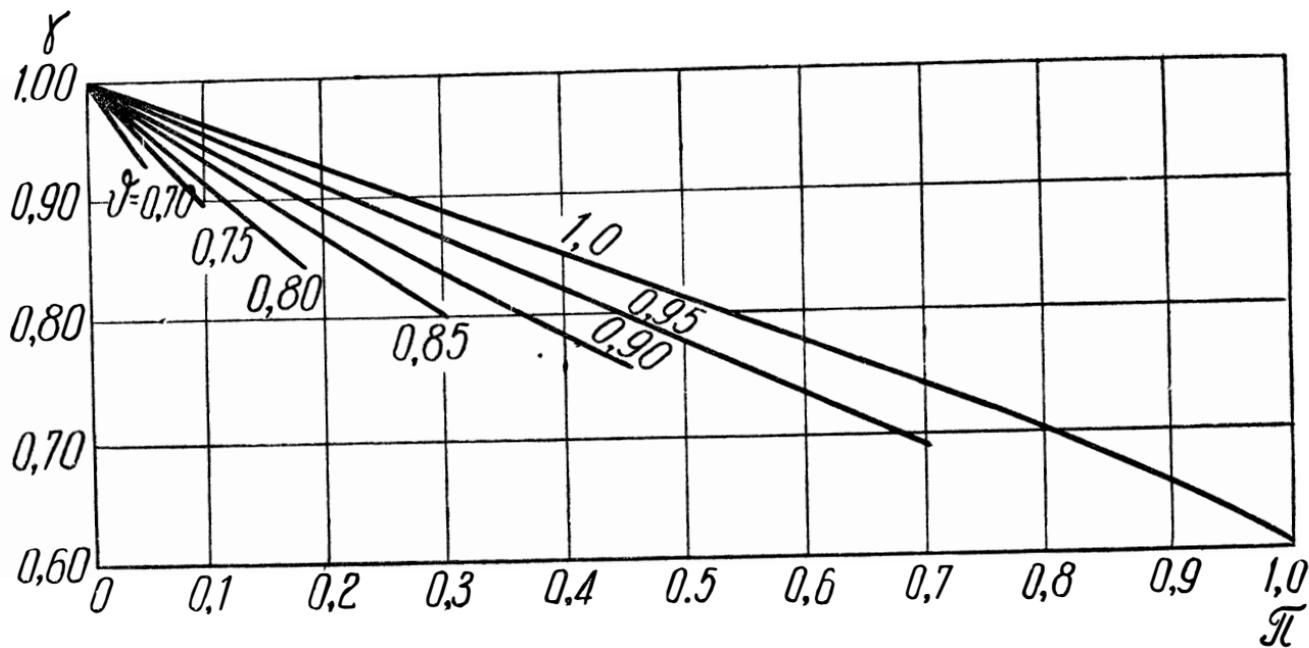


Рис. 1. Зависимость коэффициента активности (γ) от приведенных давления (π) и температуры (θ).

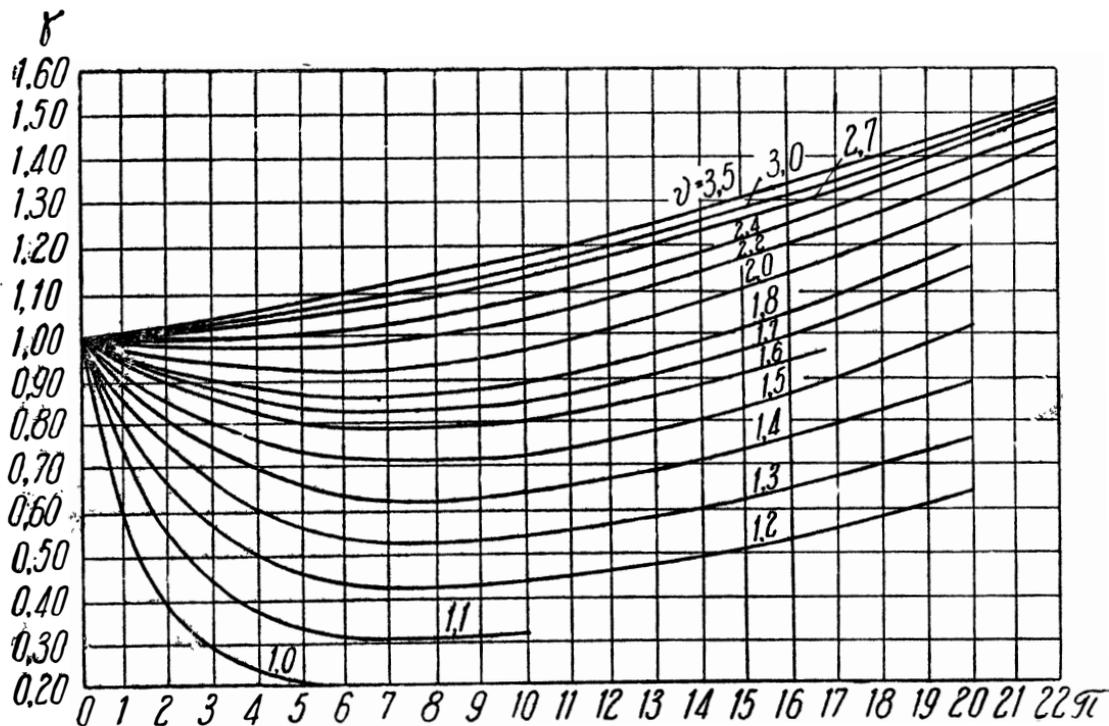


Рис. 2. Зависимость коэффициента активности (γ) от приведенных давления (π) и температуры (θ).

(здесь N_i — молярная дробь компонента, а P — общее давление). При наличии отклонений от законов идеальных газов летучесть связана с давлением соотношением

$$f_i = \gamma_i N_i P \quad (3,19)$$

Здесь γ_i — коэффициент активности, величина которого в общем случае является функцией состава газа, общего давления и температуры.

Для определения f_i или γ_i служат общеизвестные термодинамические уравнения:

$$RT \ln f_i / f_{io} = \int_{P_o}^P \bar{V}_i dp \quad (3,20)$$

или

$$RT \ln \gamma_i = \int_0^P \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{p} N_i \right) dp \quad (3,21)$$

Здесь f_{oi} летучесть, отвечающая достаточно малому давлению P_o , при котором можно положить:

$$p_{oi} = N_i P_o = f_{oi}$$

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right) P, T, \angle n \quad (3,22)$$

парциальный молярный объем или производная общего объема смеси по молярному количеству i -го компонента при постоянных давлении, температуре и количествах всех прочих компонентов.

Решение уравнений (3,20) и (3,21) часто затруднено недостаточно подробным знанием зависимости общего объема смеси от состава, давления и температуры; фактически для большинства случаев мы не знаем достаточно точно вида зависимости \bar{V}_i от давления, что не дает нам возможности решить уравнения (3,20) и (3,21) в численном виде. Поэтому для решения вопроса о зависимости γ_i и f_i от давления, состава и температуры приходится прибегать к приближенным правилам, дающим возможность довольно точно оценить эти величины. Сюда относятся:

1) правило Льюиса утверждающее, что в смеси газов коэффициент активности γ_i какого-либо компонента равен таковому для чистого компонента при общем давлении

смеси P . Согласно этому правилу, зная состав смеси и коэффициенты активности компонентов в чистом виде, отвечающие общему давлению смеси P , можно найти летучесть по уравнению:

$$f_i = \gamma_{ip} \cdot N_i \cdot P \quad (3,23)$$

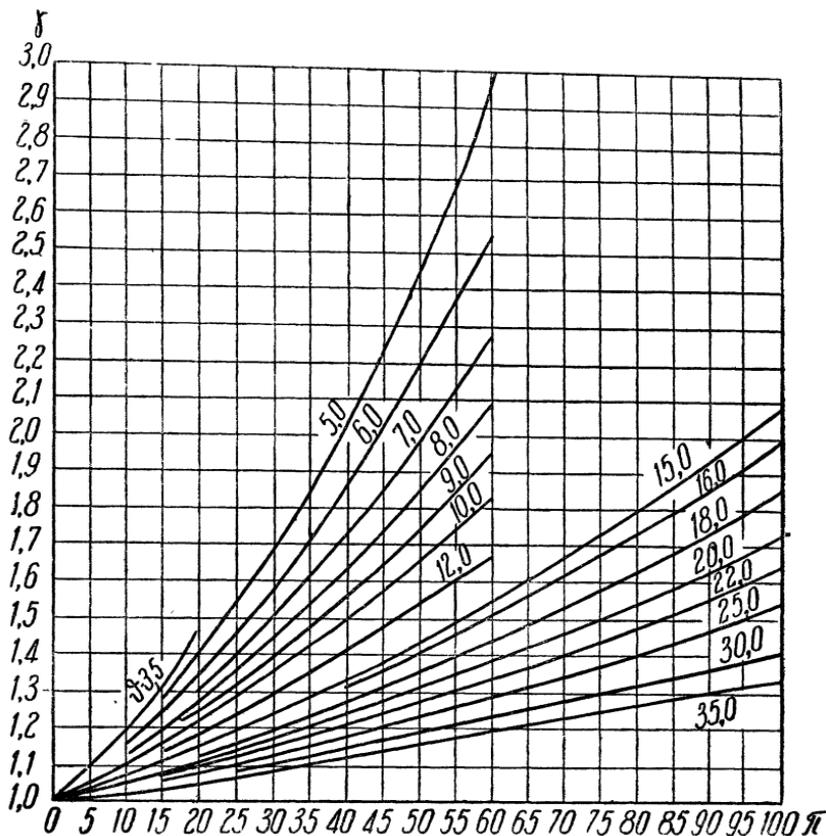


Рис. 3. Звсисимость коэффициента активности (γ) от приведенных давления (π) и температуры (θ).

2) правило Ньютона [50], утверждающее, что для всех газов коэффициент активности является однозначной функцией от приведенных:

$$\begin{aligned} \text{давления*} \quad \pi &= \frac{P}{P_{кр}} \\ \text{и температуры*} \quad \vartheta &= \frac{T}{T_{кр}} \end{aligned}$$

Ньютон составил графики зависимости γ от приведенных давления и температуры, изображенные на рис. 1, 2 и 3, основанные на экспериментальных данных для большого числа газов. Исключением явились только три газа неподчинившиеся правилу Ньютона — водород, гелий и неон. Для того, чтобы по графикам Ньютона найти коэффициенты активности для этих газов, нужно вычислять приведенные давления и температуру по уравнениям:

$$\pi = \frac{P}{P_{кр} + 8} \quad (3,24)$$

и

$$\vartheta = \frac{T}{T_{кр} + 8}$$

Определив в коэффициенты активности, мы можем рассчитывать равновесия по уравнению (3,15), представив его в виде:

$$K_f = \frac{p_1'^{v_1} \cdot p_2'^{v_2} \dots \cdot \gamma_1'^{v_1} \cdot \gamma_2'^{v_2} \dots}{p_1^{\nu_1} \cdot p_2^{\nu_2} \dots \cdot \gamma_1^{\nu_1} \cdot \gamma_2^{\nu_2} \dots} \quad (3,25)$$

обозначая в нем через $p_i = N_i P$ величину аналогичную по форме выражения парциальному давлению для идеальных смесей, но не равную ему в реальных системах, не подчиняющихся уравнению Клапейрона. Уравнение (3,25) может быть переписано в виде

$$K_f = K_p \cdot K_\gamma \quad (3,26)$$

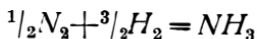
Здесь K_p определяется уравнением, (1,15), а K_γ — аналогичным ему с той разницей, что p_i заменено на γ_i . Величина K_f от давления не зависит, тогда как K_p и K_γ являются функциями давления.

Уравнение (3,25), вместе с изложенным методом расчета γ_i по Льюису — Ньютону, проверялось только для случая равновесия синтеза аммиака и применялось для учета не-

* Здесь $P_{кр}$ и $T_{кр}$ соответственно критические давление и температура.

идеальности паров при подсчете равновесия реакции образования метилового спирта из водяного газа и этилового спирта из этилена и водяного пара (см. [6]).

В виде примера приводим расчет для случая синтеза аммиака при 450°C (723, 16°K):



Использованы величины:

	$P_{кр}$	$T_{кр}$	θ
NH_3	111,5 атм.	405,5°K	1,78
N_2	33,5	126	5,74
H_2	20,8	41,3	14,7

Таблица 27

P атм	π			K_p по (1,15)	γ			K_γ	K_f
	NH_3	N_2	H_2		NH_3	N_2	H_2		
10	0,09	0,30	0,35	0,00659	0,99	1,01	1,00	0,98	0,0065
100	0,90	2,99	3,47	0,00725	0,96	1,04	1,02	0,91	0,0066
300	2,69	8,96	10,41	0,00884	0,91	1,17	1,09	0,74	0,0065
600	5,38	17,9	20,8	0,01294	0,86	1,32	1,17	0,61	0,0078
1000	8,97	29,9	34,7	0,02328	0,88	1,61	1,30	0,47	0,0109

$$K_p = \frac{P_{NH_3}}{P_{N_2}^{1/2} \cdot P_{H_2}^{3/2}} \text{ и т. д.}$$

Из приведенной таблицы видно, что данные для K_p , вычисленные по уравнению (1,15), отличаются значительным непостоянством и сильно возрастают при увеличении давления.

Введение поправок к переходу от P_i к f_i , в виде найденных по графикам Ньютона коэффициентов активности γ_i , значительно улучшает постоянство константы равновесия K_f , которая до 600 атм практически остается постоянной*.

Аналогичным образом зная K_f , можно подсчитать K_γ и K_p и, на основании последних, установить зависимость

* Непостоянство K_f выше 300 атм. обусловлено неточностью. для данного случая, правил Ньютона и Льюиса, проявляющийся в данном случае при давлениях выше 300 атм.

равновесных выходов от давления более точно, чем это можно сделать по уравнению (1,15), основанному на законах идеальных газов.

§ 5. Расчет равновесных концентраций по константам равновесия

Вычислив константы равновесия одним из приведенных выше способов, неопытный исследователь часто останавливается перед вопросом—как же по константе найти выход интересующих его продуктов. Дело в том, что уравнение, связывающее константу с равновесными выходами и давлением, для ряда реакций оказывается третьей или выше степени и решение его в общем виде требует большой работы. В этом случае рекомендуется применять метод подбора, который состоит в том, что, подставляя в уравнение для константы равновесия различные значения для степени превращения (при заданном давлении), находят такие ее значения, которые удовлетворяли бы заданному значению константы равновесия.

В случае, если для одной и той же реакции приходится делать не одно, а несколько вычислений, по различным значениям констант, рекомендуется составить таблицы или графики, связывающие константу равновесия, давление и степень превращения.

В табл. 27 и на рис. 4—10 мы приводим для семи классов типичных реакций, значения вспомогательных величин A_n , вычисленные по равновесным степеням превращения. С помощью этих величин приближенный расчет равновесных выходов проводится без особых затруднений.

Расчет приводится для следующих классов реакций, отличающихся значениями стехиометрических коэффициентов:

$$A = 2B \quad (1)$$

$$A = B + C \quad (2)$$

$$A + B = C + D \quad (3)$$

$$A = B + 2C \quad (4)$$

$$A = B + 3C \quad (5)$$

$$A = B + 4C \quad (6)$$

$$2B = A \quad (7)$$

Для этих реакций при стехиометрическом соотношении концентраций реагирующих компонентов константы рав-

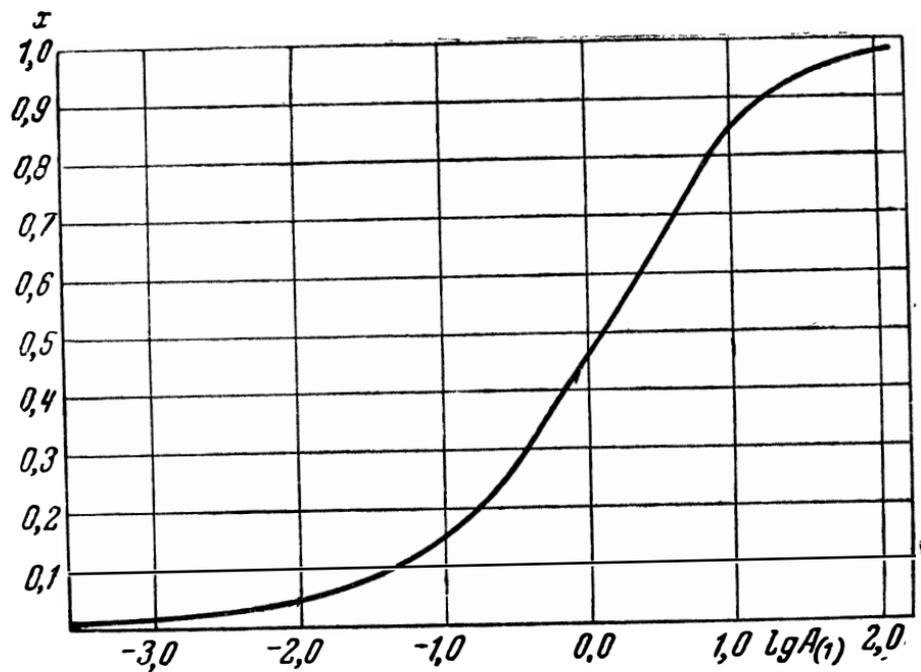


Рис. 4. Зависимость глубины превращения (x) от величины $A(1) = Kp^{(1)} P^{-1}$ для реакций вида $A = 2B$

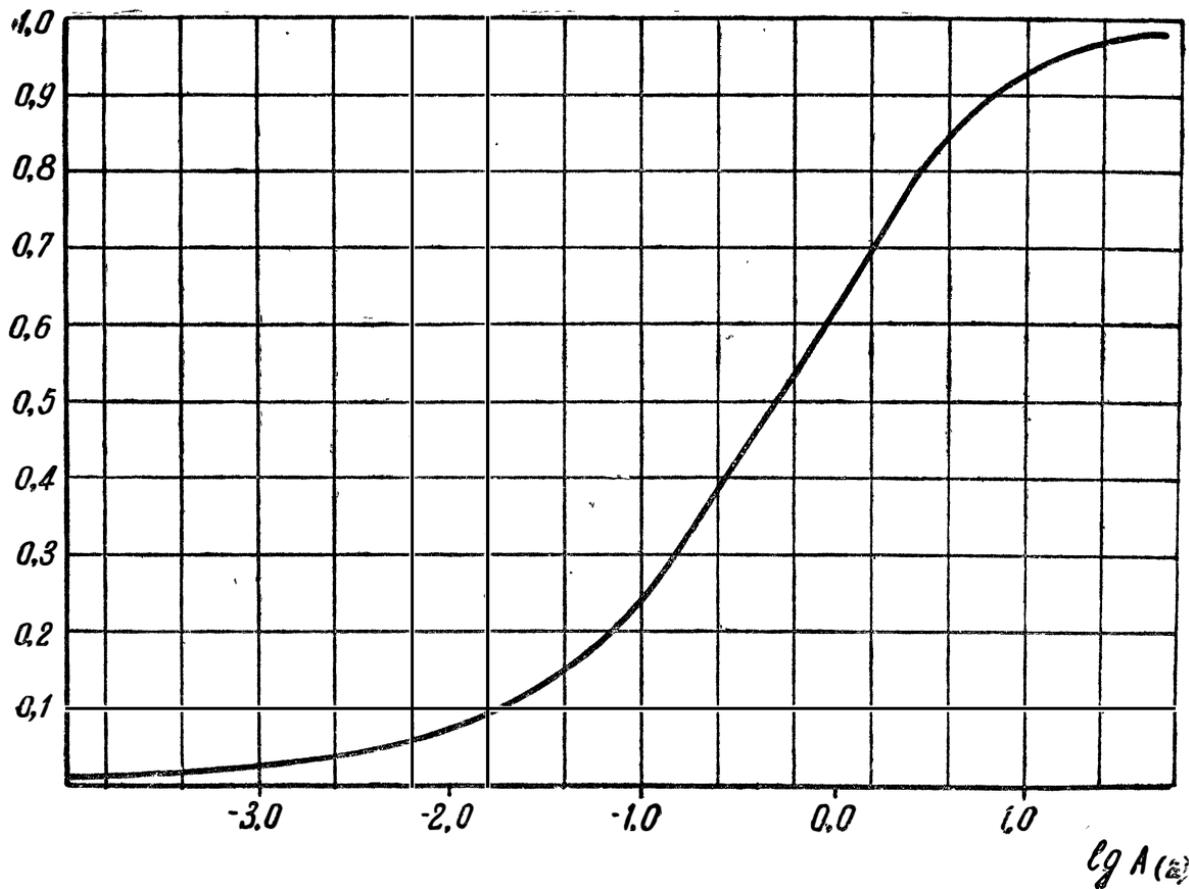


Рис. 5. Зависимость глубины превращения (x) от величины $A_2 = Kp^{(2)}P^{-2}$ для реакций вида $A = B + C$

новесия связаны с давлениями и степенью превращения исходного вещества x (в молях на моль взятого вещества) следующими соотношениями:

$$K_p^{(1)} = \frac{P_B^2}{P_A} = \frac{4x^3 \cdot P}{1-x^2} \quad (\text{I})$$

$$K_p^{(2)} = \frac{P_B \cdot P_C}{P_A} = \frac{x^2 P}{1-x^2} \quad (\text{II})$$

$$K_p^{(3)} = \frac{P_C \cdot P_D}{P_A \cdot P_B} = \frac{x^3}{(1-x)^2} \quad (\text{III})$$

$$K_p^{(4)} = \frac{P_B \cdot P_C^2}{P_A} = \frac{4 \cdot x^3 \cdot P^2}{(1-x)(1+2x)^2} \quad (\text{IV})$$

$$K_p^{(5)} = \frac{P_B \cdot P_C^3}{P_A} = \frac{27 \cdot x^4 P^3}{(1-x)(1+3x)^3} \quad (\text{V})$$

$$K_p^{(6)} = \frac{P_B \cdot P_C^4}{P_A} = \frac{256 \cdot x^5 \cdot P^4}{(1-x)(1+4x)^4} \quad (\text{VI})$$

$$K_p^{(7)} = \frac{P_A}{P_B^2} = \frac{x(2-x)}{4P(1-x)^2} \quad (\text{VII})$$

В этих уравнениях P — общее давление в системе в момент равновесия P_A , P_B и т. д. равновесные парциальные давления реагирующих компонентов. Индексы у констант равновесия отвечают номерам стехиометрических уравнений реакций.

Примечание. Вывод этих уравнений производится следующим образом. Возьмем например реакцию (6). В момент равновесия общее число молей вещества A пропорционально $(1-x)$, вещества B — x и C — $4x$. Общее число молей пропорционально $1+4x$. Отсюда находим парциальные давления:

$$P_A = \frac{1-x}{1+4x} P; \quad P_B = \frac{x}{1+4x} P \quad \text{и} \quad P_C = \frac{4x}{1+4x} P$$

Подставляя эти значения в уравнение константы равновесия находим выражение (VI).

Из уравнений (I) — (VII) легко видеть, что глубина превращения x связана для каждой реакции однозначно с определенным для нее произведением из константы равновесия на давление в той или иной степени. Обозначим его через

A_n . Для приведенных нами реакций эти величины имеют вид:

$$A_{(1)} = K_p^{(1)} \cdot P^{-1}$$

$$A_{(2)} = K_p^{(2)} \cdot P^{-1}$$

$$A_{(3)} = K_p^{(3)}$$

$$A_{(4)} = K_p^{(4)} \cdot P^{-2}$$

$$A_{(5)} = K_p^{(5)} \cdot P^{-3}$$

$$A_{(6)} = K_p^{(6)} \cdot P^{-4}$$

$$A_{(7)} = K_p^{(7)} \cdot P$$

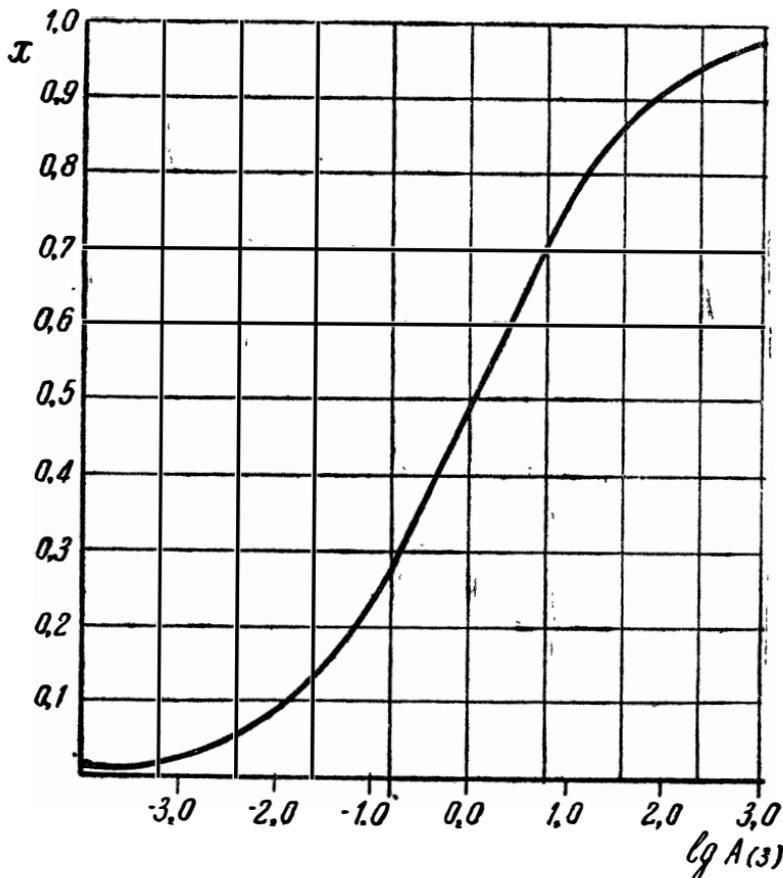


Рис. 6. Зависимость глубины превращения (x) от величины $A_{(3)} = K_p^{(3)}$ для реакций вида $A + B = C + D$.

Вспомогательные величины A_n легко вычисляются для данного класса реакции, как по заданному x , так и по заданным K_p и P .

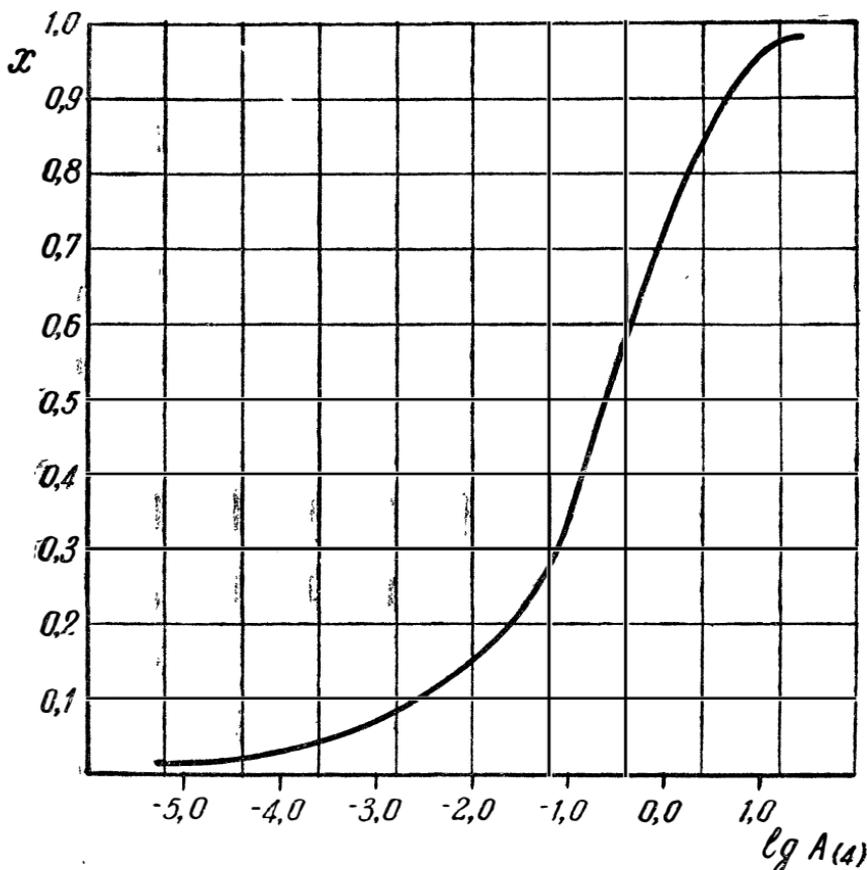


Рис. 7. Зависимость глубины превращения (x) от величины $A_{(4)} = K_p^{(4)}P^{-2}$ для реакций вида $A = B + 2C$.

С помощью составленных нами таблицы 27 и чертежей легко для любой из приведенных семи реакций рассчитать глубину превращения x при заданных K_p и P .

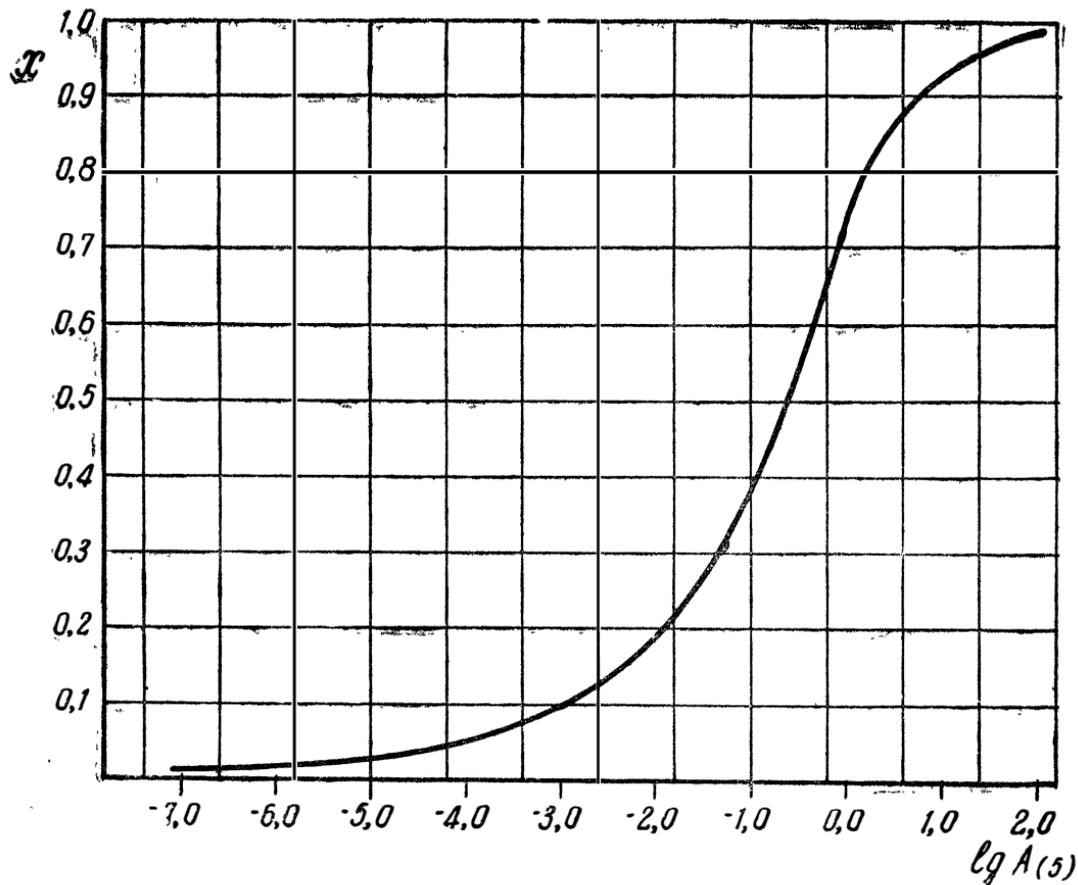


Рис. 8. Зависимость глубины превращения (x) от величины $A_5 = K_p^{(5)}P^{-3}$ для реакций вида $A = B + 3C$.

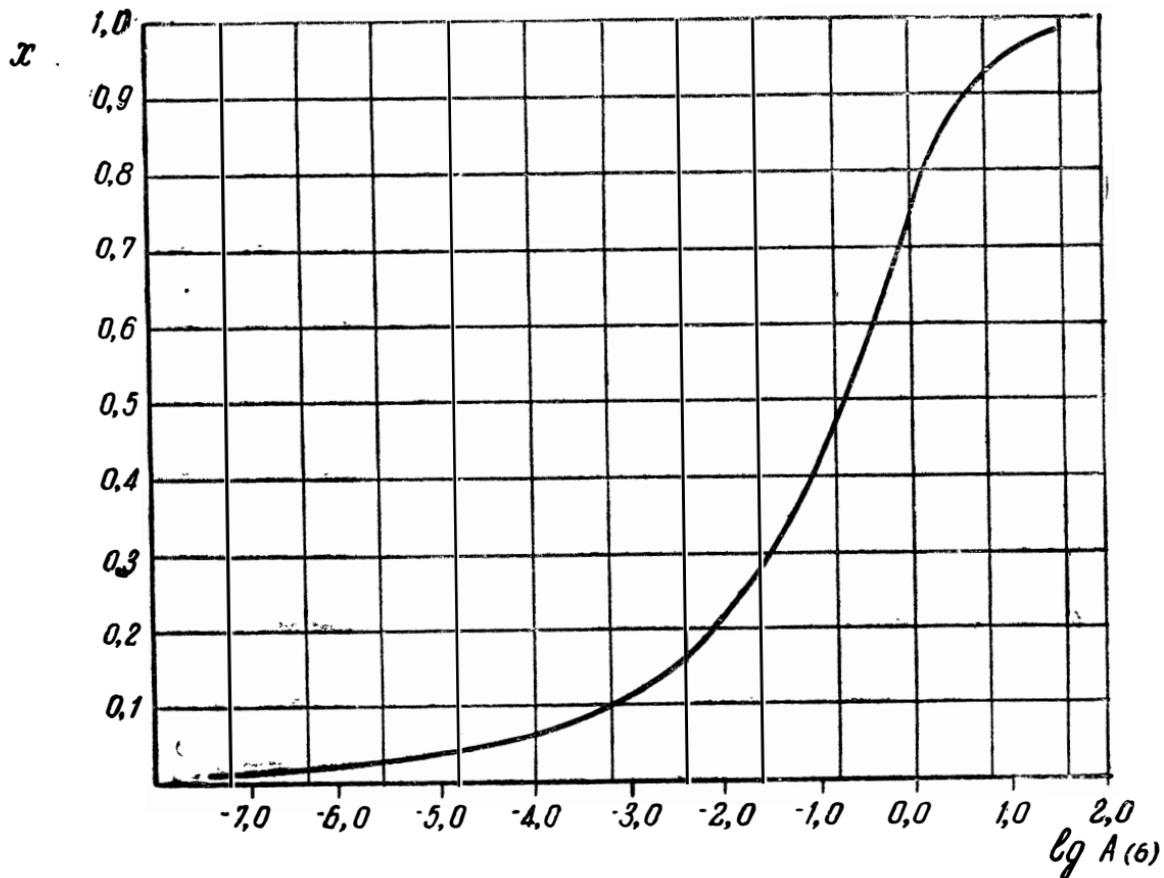


Рис. 9. Зависимость глубины превращения (x) от величины $A_{\text{ор}} = Kp^{(6)}P^{-4}$ для реакций вида $A \rightleftharpoons B + 4C$.

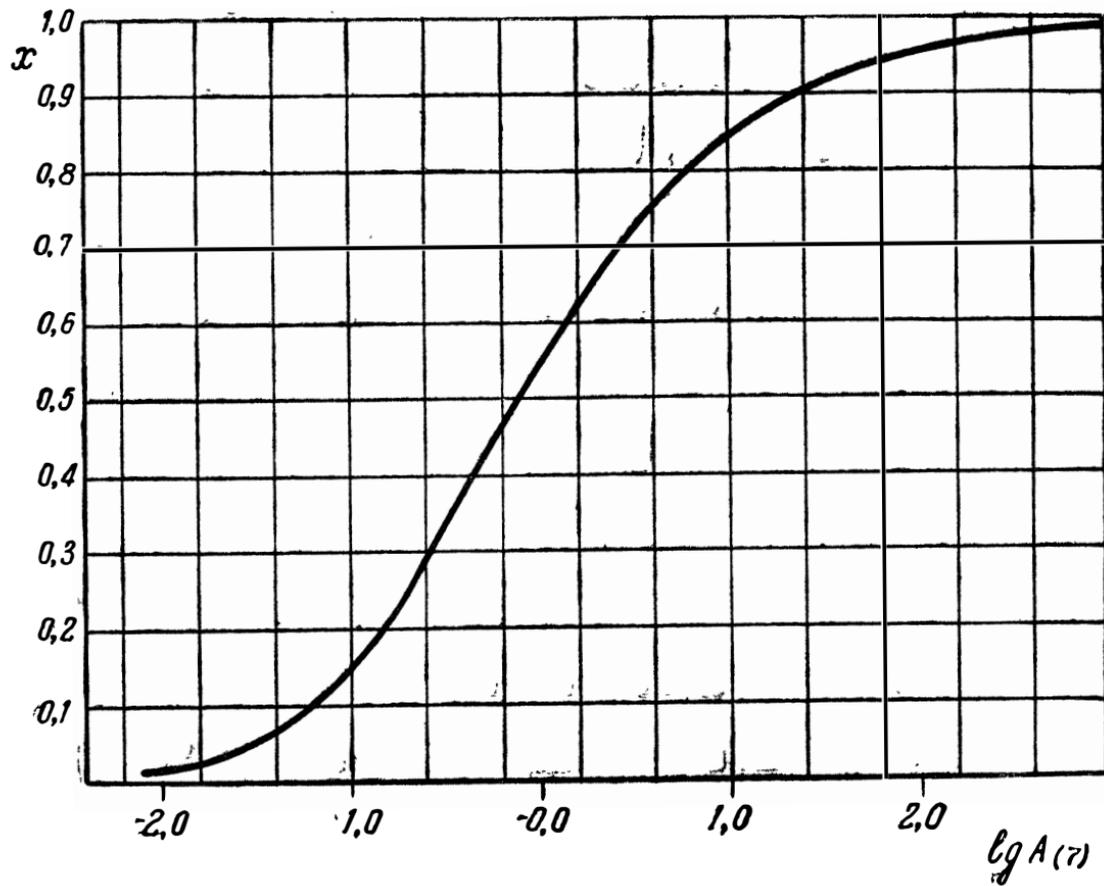


Рис. 10. Зависимость глубины превращения (x) от величины $A_{(\gamma)} = K_p^{(\gamma)} P$ для реакций вида $2B = A$.

x	$\frac{4x^2}{1-x^2} = \frac{Kp}{P} = A_{(1)}$		$\frac{x^2}{1-x^2} = \frac{Kp}{P} = A_{(2)}$		$\frac{x^2}{(1-x)^2} = Kp = A_{(3)}$		$\frac{4x^3}{(1-x)(1+2x)^2} = \frac{Kp}{P^2} = A_{(4)}$	
	$A_{(1)}$	$\lg A_{(1)}$	$A_{(2)}$	$\lg A_{(2)}$	$A_{(3)}$	$\lg A_{(3)}$	$A_{(4)}$	$\lg A_{(4)}$
0,01	0,0004000	-3,3979	0,00010 0	-4,0009	0,0001020	-3,9913	0,000003885	-5,41056
0,02	0,001601	-2,7957	0,0004002	-3,3978	0,0004166	-3,3804	0,0000301	-4 52143
0,03	0,003603	-2,4433	0,0009,08	-3,0454	0,0009566	-3,0193	0,0000991	-4,00493
0,04	0,006410	-2,1931	0,001603	-2,7952	0,0017361	-2,7604	0,0002286	-3,64092
0,05	0,010025	-1,9989	0,002506	-2,6010	0,002755	-2,5599	0,00043497	-3,46154
0,06	0,014425	-1,8401	0,003613	-2,4421	0,004074	-2,3899	0,0007327	-3,13507
0,07	0,019696	-1,7056	0,004924	-2,3077	0,005666	-2,2468	0,0011351	-2,94496
0,08	0,025765	-1,5890	0,006441	-2,1910	0,007561	-2,1214	0,0016544	-2,78140
0,09	0,03670	-1,4354	0,008166	-2,0880	0,009782	-2,0096	0,0023013	-2,63805
0,10	0,04040	-1, 936	0,010101	-1,9955	0,012347	-1,9085	0,00309	-2,51004
0,15	0,09207	-1,0359	0,02302	-1,6399	0,03114	-1,5066	0,0093978	-2,02698
0,20	0,16667	-0,7782	0,04148	-1,3822	0,06250	-1,2041	0,0204	-1,69037
0,30	0,3956	-0,4027	0,09890	-1,0048	0,18367	-0,7359	0,06026	-1,21997
0,40	0,7619	-0,1181	0,19048	-0,7202	0,4444	-0,3522	0,1317	-0,47925
0,50	1,3333	0,1249	0,3333	-0,4771	1,0000	0,0000	0,2500	-0,60206
0,60	2,2500	0,3522	0,5625	-0,2499	2,250	0,3522	0,4462	-0,35047
0,70	3,843	0,5847	0,9607	-0,0174	5,444	0,7359	0,7939	-0,10023
0,80	7,111	0,8519	1,7778	0,2499	16,000	1,2041	1,514	0,18013
0,85	10,177	0,0078	2,604	0,4156	32,111	1,5066	2,246	0,35141
0,90	17,053	1,2318	4,263	0,6297	81,00	1,9085	2,789	0,44545
0,91	19,27	1,2849	4,817	0,6828	102,23	2,0096	4,211	0,62439
0,92	22,04	1,3432	5,510	0,7412	132,25	2,1214	4,826	0,68359
0,93	25,61	1,4084	6,402	0,8063	176,51	2,2468	5,618	0,74958
0,94	30,36	1,4824	7,591	0,8803	245,44	2,3899	6,676	0,82452
0,95	35,36	1,5485	9,257	0,9664	363,0	2,5599	8,157	0,91153
0,96	47,02	1,6723	11,755	1,0702	576,0	2,7604	10,376	1,01603
0,97	64,78	1,8114	16,194	1,2094	1045,4	3,0193	14,077	1,14841
0,98	96,12	1,9828	24,25	1,3848	2401	3,3804	21,488	1,33220
0,99	197,00	2,2945	49,25	1,6924	9801	3,9913	43,707	1,64055

Таблица 28 (окончание)

x	$\frac{27x^4}{(1-x)(1+3x)^3} = \frac{Kp}{P^3} = A_{(5)}$		$\frac{256x^5}{(1-x)(1+4x)^4} = \frac{Kp}{P^4} = A_{(6)}$		$\frac{x(2-x)}{4(1-x)^2} = Kp \cdot P = A_{(7)}$	
	$A_{(5)}$	$\lg A_{(5)}$	$A_{(6)}$	$\lg A_{(6)}$	$A_{(7)}$	$\lg A_{(7)}$
0,01	0,0000002495	-7,60293	0,0722	-7,65758	0,0050505	-2,29667
0,02	0,000003701	-5,43168	0,066143	-6,21162	0,010310	-1,98674
0,03	0,00001741	-4,75920	0,054075	-5,38937	0,01570	-1,80410
0,04	0,000051283	-4,29003	0,041508	-4,82160	0,02128	-1,67223
0,05	0,00011679	-3,93260	0,044062	-4,39126	0,02701	-1,56848
0,06	0,00022657	-3,64480	0,048998	-4,04585	0,032905	-1,48274
0,07	0,00039348	-3,40508	0,0501723	-3,76371	0,039050	-1,40838
0,08	0,00063048	-3,200302	0,0003033	-3,52244	0,04536	-1,34333
0,09	0,00095036	-3,02211	0,0004856	-3,31382	0,05181	-1,28475
0,10	0,001365	-2,86487	0,007404	-3,13053	0,05864	-1,23181
0,15	0,0050764	-2,29444	0,002181	-2,66134	0,096021	-1,01764
0,20	0,01318	-1,88008	0,009762	-2,01046	0,1406	-0,85201
0,30	0,045553	-1,34148	0,03794	-1,42090	0,26020	-0,58469
0,40	0,10818	-0,96581	0,09561	-1,01950	0,4444	-0,35223
0,50	0,2160	-0,66555	0,1975	-0,70442	0,7560	-0,12494
0,60	0,3984	-0,39968	0,3724	-0,42899	1,3125	0,11809
0,70	0,7253	-0,13948	0,6878	-0,16254	2,5277	0,40273
0,80	1,4068	0,14823	1,3479	0,12965	6,0000	0,77815
0,85	2,100	0,32222	2,0203	0,30542	10,8611	1,03557
0,90	3,135	0,49624	3,3761	0,52841	24,75	1,39258
0,91	3,9647	0,59821	3,7573	0,57490	30,614	1,48602
0,92	4,3138	0,63486	4,3965	0,64312	38,812	1,58897
0,93	5,300	0,72428	5,1262	0,70980	56,539	1,75235
0,94	6,302	0,79936	6,0996	0,78530	69,194	1,84007
0,95	7,7082	0,88696	7,4634	0,87293	99,750	1,99891
0,96	9,8169	0,99198	9,5098	0,9783	156,000	2,19312
0,97	13,333	1,12493	12,9147	1,11109	277,527	2,44330
0,98	20,6784	1,31530	19,7455	1,29547	624,750	2,79571
0,99	41,450	1,61752	40,2314	1,60156	2499,5	3,39789

Для примера возьмем реакцию (2), $K_p^{(2)}=1,00$ и $P=3$ атм
 $A_{(2)} = K_p^{(2)}/P=0,333$. В табл. 27 находим для этого значения
 A_2 $x=0,50$ или выход 50%.

Пусть $A_{(2)}=0,77$. Интерполируя линейно между $A_{(2)}=0,5625$ — соответствующее $x=0,60$ и $A_{(2)}=0,9607$, соответствующее $x=0,70$, находим $x=0,652$ и рассчитывая по уравнению (2) обратно $A_{(2)}$, находим его равным 0,74. Точное значение x для $A_{(2)}=0,77$ равно 0,660.

Как видим погрешность расчета по таблице не превышает 1%.

ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ III.

1. У л и х. Г. Успехи химии, 1940.
 2. Фрост А. В. Физико-химические свойства индивидуальных углеводов, вып. 1, гл. 2.
 3. Веннер В. „Термодинамические вычисления“ перевод под ред. проф. Фроста. Москва 1949 г.
 4. Zeise H. Thermodynamik. Лейпциг, 1944 г.
 5. Zeise H. Z. f. Elektrochem., 1933, 33, 758, 895; 1934, 40, 662, 885; 1942, 40 425, 476, 703.
 6. Введенский А. А., Фельдман Л. Ф. Ж. О. Х. 1945, 15, № 1—2, 37.
-

Глава IV.

ПРИМЕРЫ РАСЧЕТОВ РАВНОВЕСИЙ

Применим изложенные в предыдущих главах методы для расчетов равновесий некоторых химических реакций. Первый вопрос, который при этом возникает, связан с выбором расчетной формулы. По какой из трех рассмотренных формул (2,14), (2,20), (3,8) вести расчет в каждом конкретном случае? Выбор обуславливается, в первую очередь, наличием необходимых величин в соответствующих таблицах. Если для всех веществ, участвующих в интересующей нас реакции, мы знаем не только теплоты образования и энтропии, но также $Cp_{298,16}^0$ и Φ^* , то выбор способа расчета определяется точностью, с которой мы можем вычислить тепловой эффект реакции и изменение энтропии при реакции, соответствующие стандартным условиям.

Пользоваться формулами (2,20) и (3,8) следует лишь тогда, когда погрешность в $\lg Kp$, проистекающая от неучета изменения величин $\Delta H_{298,16}$ и $\Delta S_{298,16}$ реакции с температурой, превышает погрешность, обуславливаемую неточностью величин $\Delta H_{298,16}$ и $\Delta S_{298,16}$, входящих в уравнение (2,14). Выведем некоторые простые закономерности. Представляя зависимость константы равновесия от температуры в виде уравнения

$$\lg Kp = -\frac{\Delta H_{298,16}}{4,576 T} + \frac{\Delta S_{298,16}}{4,576} \quad (2,14)$$

или

$$\lg Kp = -\frac{A}{T} + B,$$

в котором

$$A = \frac{\Delta H_{298,16}}{4,576} \text{ и } B = \frac{\Delta S_{298,16}}{4,576}$$

постоянные, мы, пользуясь элементарными сведениями из теории ошибок, изложенными в главе II, находим порядок величин погрешностей для вычисляемых $\lg Kp$, в зависимости от погрешностей в величинах теплового эффекта реакции и изменения энтропии при реакции. Погрешности в величинах A и B мы определяем с помощью уравнения (2,28). Погрешность в $\lg Kp$ по погрешностям A и B определяется по уравнениям (2,28) и (2,29). Составим следующую таблицу:

Величина средней погрешности		Средняя погрешность в коэффициентах уравнения		Средняя погрешность в $\lg Kp$ при температуре	
в ΔH реакции	в ΔS реакции	A	B	300°K	1000°K
± 10	$\pm 0,05$	$\pm 2,2$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$
± 300	$\pm 1,0$	± 65	$\pm 0,22$	$\pm 0,31$	$\pm 0,23$
± 1000	$\pm 5,0$	± 220	$\pm 1,1$	$\pm 1,30$	$\pm 1,10$

При переходе от первого приближения ко второму мы вводим в уравнение (2.14) дополнительное слагаемое $\Delta Cp_{298,16} \frac{1}{4,576} \cdot F\left(\frac{T}{298,16}\right)$. Очевидно, что эта поправка будет иметь смысл лишь тогда, когда ее абсолютная величина превышает возможную ошибку в значении $\lg Kp$, проистекшую из-за неточности величин $\Delta H_{298,16}$ и $\Delta S_{298,16}$ для данной реакции. Так для 1000°K:

$$\Delta Cp_{298,16} \frac{1}{4,576} \cdot F\left(\frac{T}{298,16}\right) = \Delta Cp_{298,16} \cdot 0,111$$

подставляя в это выражение различные значения $\Delta Cp_{298,16}$ и сопоставляя получаемые значения произведения $\Delta Cp_{298,16} \cdot 0,111$ с вычисленными нами выше величинами ошибки в $\lg Kp$ в зависимости от погрешностей ΔH и ΔS реакции, устанавливаем следующие ориентировочные правила, по которым можно выбирать уравнение для подсчета констант равновесия при температурах, не превышающих 1000°K:

1) если величина погрешности в $\Delta H_{298,16}^0$ реакции не превышает ± 10 кал/моль, а в $\Delta S_{298,16}^0$ реакции $\pm 0,05$ ед. эн. нужно всегда пользоваться вторым приближением, а когда есть необходимые данные, то прибегать к точному расчету;

2) если возможная ошибка в тепловом эффекте реакции не превышает ± 300 кал/моль, а в $\Delta S_{298,16}^0$ реакции $\pm 1,0$, то желая вычислить значения констант равновесия для тем-

ператур, не превышающих 1000°K, следует вести расчет по формуле (2,20) (второе приближение) в том случае, если величина $\Delta C_p_{298,16} \geq 2$;

3) при возможной погрешности в $\Delta H_{298,16}^0$ реакции выше ± 300 и до ± 1000 и в $\Delta S_{298,16}^0$ реакции выше $\pm 1,0$ и до $\pm 5,0$ пользоваться формулой (2,20) следует лишь при $\Delta C_p_{298,16} \geq 10,0$.

Пример 1. Равновесие изомеризации бутанов в газовой фазе



По данным табл. 4 (гл. 2) находим интересующие нас величины:

$$\Delta H_{298,16}^0 = -31450 - 29810 = -1640 \pm 425$$

$$\Delta S_{298,16}^0 = 70,43 - 74,10 = -3,67 \pm 0,25^*)$$

$$\Delta C_{298,16}^0 = 22,7 - 21,75 = 0,95$$

Зависимость $\lg K_p$ от температуры выразится для реакции (4,1) в первом приближении уравнением

$$\lg K_p = \frac{358 \pm 93}{T} - 0,802 + 0,055 \quad (4,2)$$

В табл. 29 мы сравниваем результаты расчета по уравнению (4,2) с константами равновесия, экспериментально найденными Молдавским и Низовкиной [3].

Таблица 29

Равновесие изомеризации бутанов

t°С	T°K	lg K _p		
		Эксперимент [3]	по ур. (4,2)	по II приближению
70	343,2	0,580	0,242 ± 0,28	0,249
110	383,2	0,415	0,132	—
130	403,2	0,301	0,086	0,094
150	423,2	0,230	0,044	—
180	453,2	0,146	-0,012 ± 0,20	0,022

*) По данным Астона и Мессерли [24] средняя погрешность величины энтропии *n*-бутана составляет $\pm 0,2$ кал/моль, градус °С и для изобутана $\pm 0,15$. Откуда по формуле (2,29) вычисляем

$$\delta S = \sqrt{0,04 + 0,0225} = 0,25$$

Значения логарифмов констант равновесия, вычисленные по уравнению (4,2), значительно отличаются от найденных экспериментально. Однако это расхождение почти полностью обусловлено неточностью исходных величин ΔH° и S° .

Если на основании $a = \Delta Cp = 22,7 - 21,75 = 0,95$ ввести поправки на зависимость теплового эффекта от температуры с помощью табл. 1 (гл. 2) и уравнения (2,20), то получим несколько лучшее совпадение, чем дает рассчитанное по первому приближению уравнение (4,2). Однако расхождения, обязанные сравнительно большими погрешностями в величинах ΔH и S , превышают неточности, вызванные тем, что мы не учитывали зависимости этих величин от температуры. Для того, чтобы точно удовлетворить опыту, как это было показано одним из нас [4] ранее, нужно уменьшить теплоту реакции до $\Delta H = -2270 \pm 200$ кал. на моль, т. е. на $\delta H = 640$ кал. на моль, величину в три раза превышающую указанную Россини для теплоты превращения бутанов.

Погрешность в 600 кал/моль в теплоте реакции является обычной для тепловых эффектов. Поэтому достигнутое совпадение нужно признать удовлетворительным.

Пример 2. Изомеризации 1-бутена в *цис*-2-бутен. Для реакции:



мы получаем по данным табл. 4 следующие значения величин, нужных нам для расчета:

$$\Delta H_{298,16}^\circ = -1362 - 280 = -1642$$

$$\Delta S_{298,16}^\circ = 71,90 - 73,48 = -1,58$$

$$\Delta Cp_{298,16}^\circ = 18,86 - 21,35 = -2,49$$

На основании этих величин зависимость ΔZ и $\lg Kp$ реакции (4,3) от температуры выразится в первом приближении уравнениями:

$$\Delta Z = -1642 + 1,58 T \quad (4,4)$$

$$\lg Kp = \frac{359}{T} - 0,345 \quad (4,4a)$$

Экспериментально равновесие изомеризации бутенов с прямой цепочкой изучалось в работах Фрея и Хеппке [1], Жарковой [12], Мак Карти и Туркевича [13], Фогге и Майя [14]. В табл. 30 и на рис. 1 мы сравниваем вычисленные значения $\lg Kp$ с результатами экспериментальных измерений, выполненных различными авторами. Расхождения эксперимента с расчетом, в общем, довольно велики, причем применение точных

методов расчета и весьма надежных величин Φ^* — потенциалов, вычисленных для бутенов Кильпатриком и Питцером (см. табл. 8) не улучшает дела.

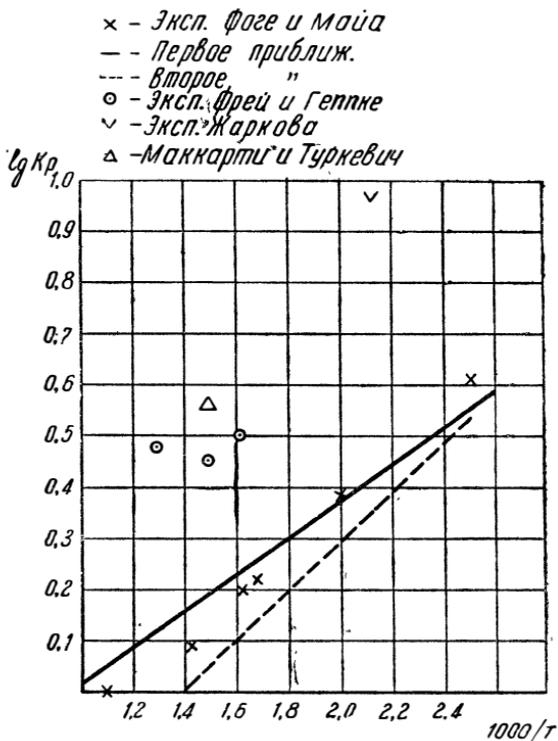


Рис. 11. Равновесие изомеризации 1—бутена в цис—2—бутен. Расчет: — по первому приближению, — — — по второму приближению, Эксперимент: × — данные Фоге и Майя, ○ — данные Фрея и Геппке, ∨ — данные Жарковой, △ — данные Мак-Карти и Туркевича.

Указанные расхождения обусловлены, вероятно, погрешностями, допущенными при измерении равновесных концентраций изомерных бутенов. Как мы увидим ниже (пример 6), расчеты, произведенные на основании термодинамических величин, избранных нами для изомеров бутена, дают прекрасное совпадение с экспериментом в тех случаях, когда

экспериментальное определение равновесия осуществимо несколько легче.

Для реакции (4,3) даже наиболее точные экспериментальные данные по определению равновесия дают резкое расхождение с соответствующими термодимическими величинами. Так Фогге и Май, на основании выполненных ими измерений равновесия реакции (4,3), выводят для зависимости ΔZ реакции от температуры уравнение

$$\Delta Z = -2370 + 3,00 T \quad (4,4в)$$

Таблица 30

Равновесие изомеризации 1-бутена в *цис*-2-бутен

Т°К	lg K _p приближен расчет		lg K _p точный расчет		Эксперимент	
	по уравн. (4,4)	по втор. приближ.	Расчет по данным табл. 8	Расчет Астона [2]	lg K _p	Сноска
300	0,851	—	—	0,963	—	—
400	0,552	0,531	0,54	0,637	0,612	14
473	0,414	—	—	—	0,967	16
500	0,373	0,311	0,306	0,431	0,386	14
600	0,251	0,144	0,144	0,279	0,217	14
623	0,231	—	—	—	0,20	14
623	—	—	—	—	0,501	1
673	0,188	—	—	—	0,455	1
673	—	—	—	—	0,562	13
700	0,172	0,022	0,013	0,164	0,097	14
773	0,119	—	—	—	0,477	1
903	0,052	0,187	0,018	0,0043	-0,009	14

Тепловой эффект реакции изомеризации, соответствующий эмпирическому уравнению (4,4в), равен -2370 кал/моль и отличается на 728 кал/моль от величины, вычисленной нами на основании теплот образования бутенов.

Пример 3. Равновесие изомеризации циклогексана в метилциклопентан в жидкой фазе



По данным табл. 4, гл. 2 находим:

$$\Delta H_{298,16} = -33080 + 37340 = +4260 \pm 274$$

$$\Delta S_{298,16} = 59,22 - 48,84 = -10,38 \pm 0,3$$

Зависимость константы равновесия от температуры выразится в первом приближении уравнением

$$\lg Kp = \frac{-981 \pm 60}{T} + 2,27 \pm 0,066 \quad (4,6)$$

В табл. 31, вычисленные по уравнению (4,6), величины сравниваются с данными эксперимента.

Таблица 31

Равновесие изомеризации циклогексана в метилциклопентан
в жидкой фазе

°C	°K	lg Kp эксперимент	lg Kp расчет по (4,6)	Ссылка на литературу
20	293,16	-0,906	-0,91 ±0,21	8
25	298,16	-0,844	-0,85	7
35	308,16	-0,770	-0,75	7
45	318,16	-0,714	-0,65	7
55	328,16	-0,624	-0,57	7
65	338,16	-0,566	-0,48	7
77,4	350,56	-0,463	-0,38	7
80	353,16	-0,524	-0,37 ±0,18	8
110	383,16	-0,268	-0,02	8
140	413,16	-1,041	-0,001 ±0,075	8

Из табл. 31 видно, что вычисленные по уравнению (4,6), данные в пределах погрешностей расчета согласуются с данным экспериментом.

Пример 4. Равновесие дегидрирования этана до этилена.

Термодинамические функции этилена и этана для температуры 298,16° K приведены в табл. 4. Энтропию и теплоемкость водорода можно найти в табл. 2. На основании этих данных вычисляем изменение теплосодержания, энтропии и теплоемкости для реакции:



$$\Delta H_{298,16}^{\circ} = +20240 + 12510 = +32750$$

$$\Delta S_{298,16}^{\circ} = -54,83 + 52,45 + 31,21 = 28,83$$

$$\Delta Cp_{298,16}^{\circ} = -12,59 + 10,41 + 6,89 = +4,71$$

По вычисленным величинам $\Delta H_{298,16}^{\circ}$ и $\Delta S_{298,16}^{\circ}$ состав-

ляем уравнение для зависимости константы равновесия от температуры

$$\lg K_p = -\frac{7157}{T} + 6,30 \quad (4,8)$$

Переходя от первого приближения ко второму, получим уравнение

$$\lg K_p = -\frac{7157}{T} + 6,30 + \frac{4,71}{4,576} F\left(\frac{T}{298,16}\right) \quad (4,9)$$

В табл. 32 мы сравниваем результаты вычислений по уравнениям (4,8) и (4,9) с экспериментальными данными. Там же помещены значения константы равновесия рассматриваемой реакции, вычисленные нами по уравнению (3,14) с помощью точных данных, рассчитанных по спектроскопическим величинам, помещенными в табл. 7 и 8.

Таблица 32
Равновесие дегидрирования этана до этилена

Т°К	K_p приближен. расчет		K_p точный расчет		Эксперимент	
	по ур. (4,8)	по ур. (4,9)	по ур. (3,14)	расчет Бри-кведа и др. [16]	K_p	Снос-ка
500	$9,77 \cdot 10^{-9}$	$1,28 \cdot 10^{-9}$	—	$1,25 \cdot 10^{-8}$	—	—
600	$2,34 \cdot 10^{-6}$	$3,72 \cdot 10^{-6}$	$5,13 \cdot 10^{-6}$	$3,68 \cdot 10^{-6}$	—	—
673	$4,68 \cdot 10^{-5}$	$8,51 \cdot 10^{-5}$	—	$7,98 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-5}$	[1]
700	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,95 \cdot 10^{-4}$	$2,69 \cdot 10^{-4}$	$2,12 \cdot 10^{-4}$	—	—
773	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	—	$2,16 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	[1]
773	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	—	$2,16 \cdot 10^{-3}$	$3,15 \cdot 10^{-3}$	[6]
800	$2,24 \cdot 10^{-3}$	$5,25 \cdot 10^{-3}$	$5,37 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	—	—
873	$2,26 \cdot 10^{-2}$	—	—	$2,81 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	[17]
883	$1,59 \cdot 10^{-2}$	$4,27 \cdot 10^{-2}$	—	$3,51 \cdot 10^{-2}$	$3,59 \cdot 10^{-2}$	[18]
900	0,024	0,063	0,056	0,508	—	—
903	0,024	—	—	0,0542	0,054	[18]

Ввиду того, что величины констант равновесия, приведенные в табл. 32, относятся к сравнительно высоким температурам и величина ΔC_p велика, то неудивительны некоторые расхождения между значениями константы равновесия, вычисленными по первому приближению и экспериментом. Эти расхождения происходят почти исключительно из-за неучета зависимости теплового эффекта реакции и изменения энтропии при реакции от температуры. Теплоты образования и энтропии, участвующих в данной реакции

веществ известны в настоящее время со столь большой точностью, что расчеты равновесия данной реакции, выполненные по второму приближению или по уравнениям вида (3,14), приводят к практически полному совпадению с экспериментом.

Пример 5. Равновесие гидрирования пропена до пропана в газовой фазе



По данным табл. 2 и 4, главы 2 и табл. 5, 7 и 8, главы 3, вычисляем следующие величины для реакции (4,10):

$$\Delta H_{298,16}^{\circ} = -24820 - 4880 = -2900 \pm 181$$

$$\Delta S_{298,16}^{\circ} = 64,51 - 63,8 - 31,21 = -30,50$$

$$\Delta C_p_{298,16}^{\circ} = 17,57 - 15,27 - 6,89 = -4,59$$

$$\Delta H_0^{\circ} = -298,16 \cdot 24,64 - 20600 = -27950$$

Во втором приближении зависимость логарифма константы равновесия от температуры выразится уравнением

$$\lg K_p = \frac{6490}{T} - 6,665 - \frac{4,59}{4,576} F \left(\frac{T}{298,16} \right) \quad (4,11)$$

Результаты вычислений приводим в табл. 33

Таблица 33

t°C	T°K	-ΔΦ*	- $\frac{\Delta H_0^{\circ}}{T}$	ΔΦ°	lgK _p	lg K _p		
						по ур. (4,11)	по ур. (4,12)	По ур. (4,13)
25	298	24,64	93,43	-68,79	15,04	15,00	—	—
127	400	26,33	69,88	-43,55	9,52	9,44	—	—
227	500	27,46	55,90	-28,28	6,12	6,21	—	—
327	600	28,32	46,59	-18,27	3,99	4,06	3,80	3,79
527	800	29,49	34,94	-5,45	1,31	1,37	1,19	1,17
727	1000	30,20	27,86	-2,25	-0,482	-0,25	-0,42	—

Фрей и Гепке [1], на основании экспериментальных данных при 350, 400 и 450°C, рассчитали следующее уравнение, связывающее константу равновесия реакции (4,10) с температурой

$$\lg K_p = \frac{5665}{T} - 2,0131 \lg T - 0,0459 \quad (4,12)$$

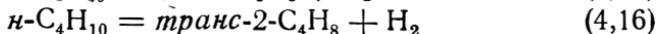
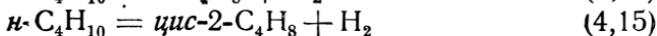
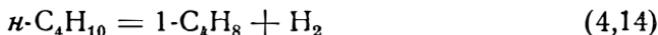
По тем же данным Введенский и Фрост [15] вычислили

$$\lg K_p = \frac{5660}{T} - 2,961 \lg T + 0,0007668 T - 0,0000001764 T^2 +$$

$$+ 2,19 \pm 0,03 \quad (4,13)$$

Значения величин $\lg K_p$, вычисленные по уравнениям (4,12) и (4,13), хорошо согласуются с результатами наших вычислений, помещенными в табл. 33.

Пример 6. Дегидрогенизация *n*-бутана до бутенов с прямой цепочкой в газовой фазе:



На основании табл. 4 и 2 вычисляем:
для реакции (4,14):

$$\Delta H_{298,16}^\circ = + 280 + 29810 = + 30090 \pm 81$$

$$\Delta S_{298,16}^\circ = 73,48 + 31,211 - 74,10 = 30,59$$

$$\Delta Cp_{298,16} = 21,35 + 6,892 - 21,75 = 6,49$$

для реакции (4,15)

$$\Delta H_{298,16}^\circ = - 1360 + 29810 = 28450 \pm 80$$

$$\Delta S_{298,16}^\circ = 71,90 + 31,211 - 74,10 = 29,01$$

$$\Delta Cp_{298,16} = 18,86 + 6,892 - 21,75 = 4,0$$

для реакции (4,16):

$$\Delta H_{298,16}^\circ = - 2400 + 29810 = + 27410 \pm 80$$

$$\Delta S_{298,16}^\circ = 70,95 + 31,211 - 74,10 = + 27,97$$

$$\Delta Cp_{298,16} = 20,99 + 6,892 - 21,75 = 6,13$$

Зависимость $\lg K_p$ от температуры выразится (в первом приближении) уравнениями:

для реакции (4,14)

$$\lg K_p = - \frac{6586}{T} + 6,685 \quad (4,17)$$

для реакции (4,15)

$$\lg K_p = - \frac{6209}{T} + 6,639 \quad (4,18)$$

для реакции (4,16)

$$\lg K_p = - \frac{5992}{T} + 6,112 \quad (4,19)$$

Равновесие дегидрогенизации н-бутана определялось экспериментально Фрейем и Хеппке [1] и рассчитывалось Астоном и сотрудниками. В табл. 34 мы сравниваем расчет по уравнениям (4,17) — (4,19) с данными эксперимента и расчета Астона и сотрудников [2].

Т а б л и ц а 34

**Равновесие дегидрогенизации н-бутана до бутенов
с прямой цепочкой**

Т°К	Данные	K_p в атм,		
		реакция (4,14)	реакция (4,15)	реакция (4,16)
623	Экспериментальные [1] . . .	0,00045	0,00052	0,00083
	Расчет Астона и др. [2] . . .	0,00015	0,00026	0,00045
	Наш расчет	0,00013	0,00025	0,00031
673	Эксперимент [1]	0,0022	0,0025	0,0039
	Расчет Астона и др. [2] . . .	0,0010	0,0015	0,0025
	Наш расчет	0,0008	0,0013	0,0017
723	Эксперимент [1]	0,0075	0,0 87	0,014
	Расчет Астона и др. [2] . . .	0,0048	0,0067	0,011
	Наш расчет	0,0037	0,0056	0,007

Значения Φ^* -потенциалов н-бутана и бутенов были вычислены для расчета равновесия Астоном [2], для водорода были использованы данные Вегемана и др. (см. табл. 5, гл. 3). $\Delta H_0^\circ = +28710$ для реакции (4,14), $+25860$ для реакции (4,15) и $+27050$ для реакции (4,16).

Так как изменение теплоемкости при реакциях (4,14) — (4,16) достаточно велико, то имеет смысл провести расчет по второму приближению. Функция $\frac{1}{4,576} F\left(\frac{T}{298,16}\right)$ равна для температур 623, 673 и 723°К: 0,0447; 0,0551; 0,0644. Результаты расчета по второму приближению видны из табл. 34. Найденные значения констант равновесия лучше согласуются с экспериментальными данными Фрея и Хеппке [1], чем вычисления Астона и сотрудников [2]. В табл. 35 мы приводим также значения констант равновесия реакции (4,14), вычисленные с помощью данных для 1-бутена, помещенных в табл. 8. При температуре 723° К расчет практически совпадает с экспериментом (см. рис. 12).

Равновесие дегидрогенизации *n*-бутана до бутенов с прямой цепочкой

Т°К	Способы расчета	K_p в атм.		
		реакция (4,14)	реакция (4,15)	реакция (4,16)
623	Вычислено по II приближ. . .	0,00025	0,00038	0,00058
	Точный расчет по табл. 8 . .	0,00025		
673	Вычислено по II приближ. . .	0,0019	0,0020	0,0036
	Точный расчет по табл. 8 . .	0,0016		
723	Вычислено по II приближ. . .	0,0097	0,01	0,038
	Точный расчет по табл. 8 . .	0,0079		

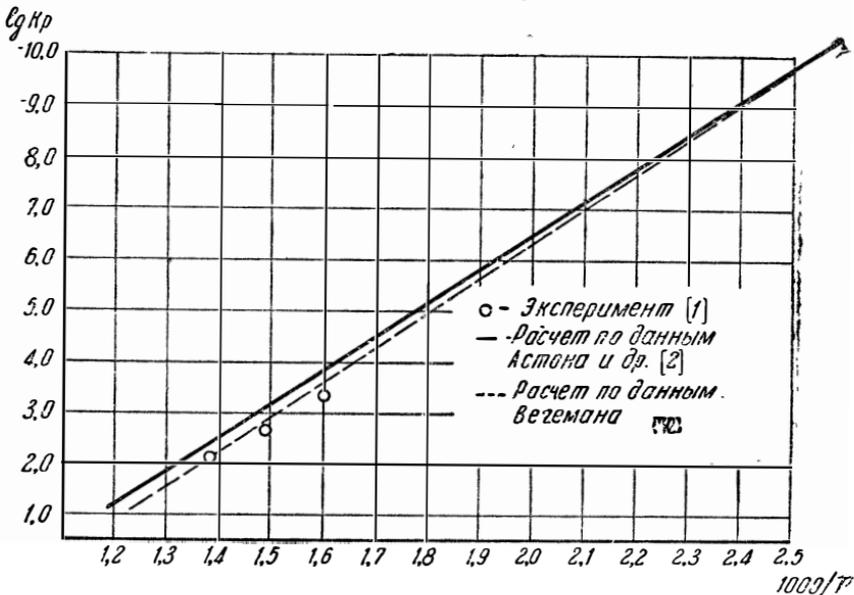
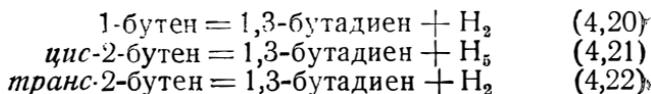


Рис. 12. Равновесие дегидрирования *n*-бутана до 1-бутена. Расчет: — по данным Астона и др. [2], — — — по данным Вегемана и др. [26], ⊙ экспериментальные данные Фрея и Гепке [1].

Пример 7. Дегидрогенизация смеси бутенов в 1,3-бутадиен.

Для того, чтобы решить вопрос о равновесии между смесью бутенов и 1,3-бутадиеном, нужно рассмотреть равновесие трех реакций:



По табл. 2 и 4, гл. 2 для реакции (4,20) получаем;

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{298,16}^{\circ} &= 26750 - 280 = + 26470 \\
 \Delta S_{298,16}^{\circ} &= 66,62 + 31,21 - 73,48 = + 24,35 \\
 \Delta Cp_{298,16} &= 19,01 + 6,89 - 21,35 = + 4,55
 \end{aligned}$$

для реакции (4,21)

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{298,16}^{\circ} &= 26750 + 1360 = 28110 \\
 \Delta S_{298,16}^{\circ} &= 66,62 + 31,21 - 71,90 = 25,93 \\
 \Delta Cp_{298,16} &= 19,01 + 6,89 - 18,86 = 7,04
 \end{aligned}$$

для реакции (4,22)

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{298,16}^{\circ} &= 26750 + 2400 = 29150 \\
 \Delta S_{298,16}^{\circ} &= 66,62 + 31,21 - 70,86 = 26,97 \\
 \Delta Cp_{298,16} &= 19,01 + 6,89 - 20,99 = 4,91
 \end{aligned}$$

Зависимость логарифмов констант равновесия от температуры выразится в первом приближении уравнениями:
для реакции (4,20)

$$\lg K_p = - \frac{5780}{T} + 5,321 \quad (4,23)$$

для реакции (4,21)

$$\lg K_p = - \frac{6145}{T} + 5,666 \quad (4,24)$$

для реакции (4,22)

$$\lg K_p = - \frac{6370}{T} + 5,893 \quad (4,25)$$

Точный расчет равновесий реакций (4,20), (4,21) и (4,22) был произведен Астоном и сотрудниками [2], которые принимали:

$$\begin{aligned}
 \text{для реакции (4,20)} \quad \Delta H_0^{\circ} &= 24830 \\
 \text{для реакции (4,21)} \quad \Delta H_0^{\circ} &= 26490 \\
 \text{для реакции (4,22)} \quad \Delta H_0^{\circ} &= 27680
 \end{aligned}$$

Результаты вычислений констант равновесия по уравнениям (4,23) — (4,25) мы приводим в табл. 36, там же для

сравнения приведены величины констант равновесия, вычисленные Астоном и сотрудниками [2].

Таблица 36

Равновесие дегидрогенизации бутенов до 1,3-бутадиена

Т°К	K_p приближенный расчет			K_p — точный расчет Астона [2]		
	по ур. (4,23)	по ур. (4,24)	по ур. (4,25)	K_{p1}	$K_{p_{цис}}$	$K_{p_{транс}}$
500	$5,66 \cdot 10^{-7}$	$2,38 \cdot 10^{-7}$	$1,42 \cdot 10^{-7}$	$9,77 \cdot 10^{-7}$	$3,61 \cdot 10^{-7}$	$1,84 \cdot 10^{-7}$
600	$4,80 \cdot 10^{-5}$	$2,79 \cdot 10^{-5}$	$1,81 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-4}$	$5,31 \cdot 10^{-5}$	$3,04 \cdot 10^{-5}$
700	$1,14 \cdot 10^{-3}$	$7,95 \cdot 10^{-4}$	$5,94 \cdot 10^{-4}$	$2,90 \cdot 10^{-3}$	$1,98 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$
753	$4,37 \cdot 10^{-3}$	$3,36 \cdot 10^{-3}$	$2,60 \cdot 10^{-3}$	—	—	—
800	$1,21 \cdot 10^{-2}$	$9,66 \cdot 10^{-3}$	$9,52 \cdot 10^{-3}$	$3,69 \cdot 10^{-2}$	$3,10 \cdot 10^{-2}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$
807	$1,43 \cdot 10^{-2}$	$1,18 \cdot 10^{-2}$	$9,60 \cdot 10^{-3}$	—	—	—
900	$7,83 \cdot 10^{-2}$	$7,25 \cdot 10^{-2}$	$6,25 \cdot 10^{-2}$	$2,71 \cdot 10^{-1}$	$2,69 \cdot 10^{-1}$	$1,80 \cdot 10^{-1}$

Вычислим теперь константы равновесия дегидрогенизации равновесной смеси бутенов до 1,3-бутадиена.

$$K_{p \text{ смеси}} = \frac{P_{1,3-C_4H_6} \cdot P_{H_2}}{P_{1-C_4H_8} + P_{цис-2-C_4H_8} + P_{транс-2-C_4H_8}}$$

Взяв величину, обратную $K_{p \text{ смеси}}$ получим:

$$\begin{aligned} \frac{1}{K_{p \text{ смеси}}} &= \frac{P_{1-C_4H_8} + P_{цис-2-C_4H_8} + P_{транс-2-C_4H_8}}{P_{1,3-C_4H_6} \cdot P_{H_2}} = \\ &= \frac{1}{K_{1-C_4H_8}} + \frac{1}{K_{цис-2-C_4H_8}} + \frac{1}{K_{т-2-C_4H_8}} \end{aligned} \quad (4,26)$$

Пользуясь выражением (4,26) и данными табл. 36, мы произвели вычисление констант равновесия для интересующей нас реакции. Результаты этих вычислений сравниваются в табл. 37 с расчетом Астона и сотрудников [2] и экспе-

Таблица 37

Равновесие дегидрогенизации смеси бутенов до 1,3-бутадиена

Т°К	I приближение	II приближение	Опыт (4,27)	Точный расчет Астона [2]
500	$7,7 \cdot 10^{-8}$	$1,05 \cdot 10^{-7}$	$6,46 \cdot 10^{-7}$	$1,08 \cdot 10^{-7}$
800	$3,32 \cdot 10^{-3}$	$1,11 \cdot 10^{-2}$	$4,07 \cdot 10^{-2}$	$9,14 \cdot 10^{-3}$

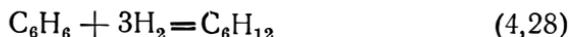
риментальными данными Дементьевой, Фроста и Серебряковой [9], которые они выражают в виде уравнения

$$\lg K_p = -\frac{6413}{T} + 6,63 \pm 0,13 \quad (4,27)$$

Вычисленные величины констант равновесия плохо согласуются с экспериментом. Это объясняется как возможной неточностью эксперимента, так и возрастанием погрешности в значениях констант равновесия при суммировании реакций по выражению (4,26).

Пример 8. Равновесие гидрирования бензола до циклогексана.

По данным, приведенным в табл. 4, находим для реакции гидрирования бензола в паровой фазе



следующие величины:

$$\Delta H_{298,16}^{\circ} = -29380 - 19820 = -49200$$

$$\Delta S_{298,16}^{\circ} = 71,41 - 64,34 - 3 \cdot 31,21 = -86,36$$

$$\Delta Cp_{298,16} = 25,15 - 19,51 - 3 \cdot 6,89 = -15,03$$

На основании этих величин в первом приближении получаем:

$$\lg K_p = \frac{49200}{4,576 T} - \frac{86,36}{4,576}$$

или

$$\lg K_p = \frac{10750}{T} - 18,87 \quad (4,29)$$

Во втором приближении зависимость константы равновесия реакции (4,28) от температуры выразится уравнением

$$\lg K_p = \frac{10750}{T} - 18,87 - \frac{15,03}{4,576} F\left(\frac{T}{298,16}\right) \quad (4,30)$$

Результаты подсчетов по уравнениям (4,29) и (4,30) приведены в табл. 38. Там же для сравнения приводятся константы равновесия рассматриваемой реакции, вычисленные Брикведдом, Московым и Астоном [16] на основании термодинамических функций бензола, водорода и циклогексана, рассчитанных по молекулярным постоянным, а также данные непосредственного эксперимента.

Равновесие гидрирования бензола в циклогексан

Т°К	K _p вычисленное			Эксперимент	
	по ур. (4,29)	по ур. (4,30)	Точный расчет [16]	K _p	Сноска
400	1·10 ⁸	9,70·10 ⁷	7,06·10 ⁷	—	—
500	4,27·10 ²	1,82·10 ²	1,85·10 ²	—	—
503,1	3,09·10 ²	—	134,0	135	[19]
522,6	50,1	18,7	19,5	11	[19]
540	11,0	—	3,92	5,10	[24]
548,1	5,50	—	1,91	1,61	[19]
549,6	4,90	1,7	1,68	1,52	[24]
553,2	3,63	—	1,23	1,11	[19]
600	1,12·10 ⁻¹	2,55·10 ⁻²	3,05·10 ⁻²	—	—
700	3,09·10 ⁻⁴	3,72·10 ⁻⁵	5,66·10 ⁻⁵	—	—

Рассматриваемая реакция сопровождается существенным изменением теплоемкости реагирующих веществ, поэтому естественно, что значения константы равновесия, вычисленные по первому приближению, уже при 700°К в 10 раз отличаются от экспериментальных и от вычисленных по точным формулам. Ввиду точности имеющихся величин для теплот образования и энтропий, участвующих в реакции веществ, применение второго приближения и точного метода вполне себя оправдывает. Уравнение (4,30) и точный расчет Брикведда, Москова и Астона дают практически между собой совпадающие и очень близкие к экспериментальным значения для констант равновесия гидрирования бензола.

Пример 9. Равновесие синтеза метанола



На основании табл. 2, 3 и 4, для этой реакции получаем:

$$\Delta H_{298,16}^0 = -48100 + 26416 = -21680$$

$$\Delta S_{298,16}^0 = 57,04 - 47,301 - 2 \cdot 31,211 = -52,68$$

Составим приближенное уравнение зависимости константы равновесия от температуры

$$\lg K_p = \frac{4729}{T} - 11,514 \quad (4,32)$$

В табл. 5, 6 и 16, гл. 3, можно найти Φ^* функции для всех участников реакции. Так как величины теплот образования из элементов для метилового спирта и CO, а также значения энтропий для всех участков реакции известны с хорошей точностью, то в данном случае мы произведем также и точный расчет. Величину ΔH_0^0 найдем по формуле (3,9)

$$\Delta H_0^0 = 298,16 (47,893 - 40,350 - 2 \cdot 24,423) - 5982 = -18297$$

Результаты точного расчета и расчета по приближенному уравнению (4,32) приводим в табл. 39.

Таблица 39

Равновесие синтеза метанола (расчетные данные)

Т° К:	$-\Delta \Phi^*$	$-\frac{\Delta H_0^0}{T}$	$\Delta \Phi^0$	$\lg K_p$	$\lg K_p$ по ур. (4,32)
298,16	41,303	61,266	19,963	4,363	4,342
400	44,555	15,742	1,87	0,2583	0,308
600	48,646	30,495	-18,151	-3,9563	-3,632
800	51,114	22,871	-28,243	-6,162	-5,603

Для того, чтобы сравнить результаты наших вычислений с экспериментом, выразим данные точного расчета в виде уравнения

$$\lg K_p = -\frac{A}{T} + B$$

Коэффициенты этого уравнения находим по формулам:

$$A = \frac{T_1 T_2 (\lg K_{p1} - \lg K_{p2})}{T_1 - T_2}$$

$$B = \lg K_p + \frac{A}{T}$$

В нашем случае коэффициент A (среднее для 3-х пар температур) равен -5079 , коэффициент $B = 12,283$.

Зависимость логарифма константы равновесия от температуры выразится уравнением

$$\lg K_p = \frac{5079}{T} - 12,283 \quad (4,33)$$

Константы равновесия, вычисленные по уравнению (4,33), экспериментальные данные Ньютона и Доджа [5] и значения констант равновесия, найденные по эмпирическому уравнению

$$\lg K_p = \frac{3724}{T} - 9,1293 \lg T + 0,00308T + 13,412, \quad (4,34)$$

предложенному Ньютоном и Доджем [5], мы даем в табл. 40.

Т а б л и ц а 40

Равновесие синтеза метанола (сравнение вычисленных значений констант равновесия с экспериментальными данными)

Т°К	K _p 10 ³			
	Вычислено по ур. (4,33)	Эксперимент [5]	Вычислено по ур. (4,34)	Вычислено по ур. (4,32)
498,16	8,2	6,08	6,03	9,6
523,16	2,58	2,32	2,2	3,4
549,16	0,73	0,88	0,8	0,13

Как видно из табл. 40 расчет хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Пример 10. Равновесие гидратации этилена до этилового спирта



Для реакции (4,35), идущей в паровой фазе, находим по данным табл. 3 и 4:

$$\Delta H_{298,16}^0 = -56240 - 12510 - 57800 = -10950$$

$$\Delta S_{298,16}^0 = 66,45 - 52,45 - 45,109 = -31,11$$

$$\Delta C_{p,298,16}^0 = 17,59 - 10,41 - 8,028 = -0,85$$

Зависимость константы равновесия от температуры выразится в первом приближении уравнением

$$\lg K_p = \frac{2393}{T} - 6,80 \quad (4,36)$$

Константы равновесия реакции (4,35), вычисленные по уравнению (4,36) по второму приближению, сравниваются в табл. 41 с результатами точного расчета Брикведда,

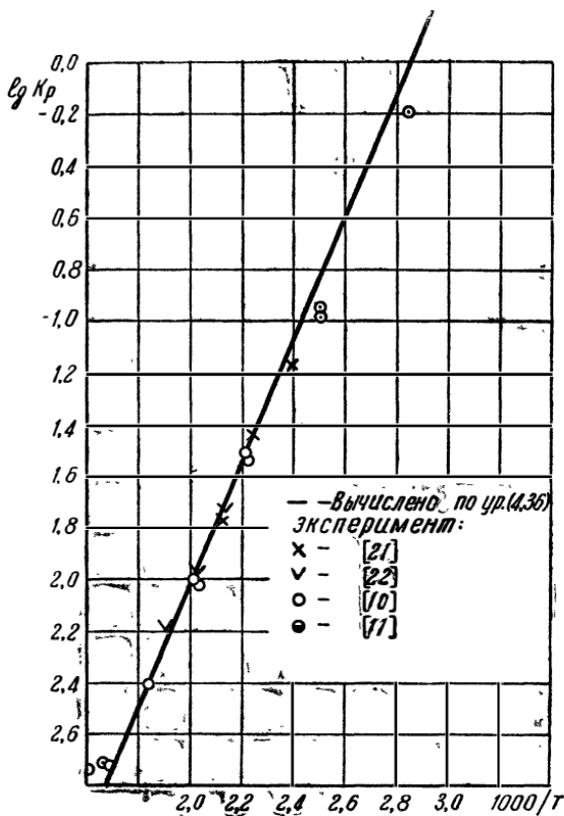


Рис. 13. Равновесие гидратации этилена: — расчет по ур. (4,36), экспериментальные данные: X — [21], ∇ — [22], ○ — [10], ● — [11].

Москова и Астона [16] и с экспериментальными данными, полученными различными авторами.

Изменение теплоемкости, сопровождающее реакцию гидратации этилена, настолько невелико, что уже расчет по первому приближению [ур. (4,36)] дает полностью совпадаю-

Равновесие гидратации этилена до этанола

Т°К	K_p вычислен.			Эксперимент	
	по ур. (4,36)	по ур. (2,20)	Точный расчет [16]	K_p	Сноска
400	$1,51 \cdot 10^{-1}$	$1,46 \cdot 10^{-1}$	$1,49 \cdot 10^{-1}$	$1,13 \cdot 10^{-1}$	[10]
418	$8,32 \cdot 10^{-2}$	—	$8,28 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$	[21]
448	$3,47 \cdot 10^{-2}$	—	$3,42 \cdot 10^{-2}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$	[21]
473	$1,82 \cdot 10^{-2}$	—	$1,78 \cdot 10^{-2}$	$1,65 \cdot 10^{-2}$	[21]
498	$1,01 \cdot 10^{-2}$	—	$0,989 \cdot 10^{-2}$	$1,72 \cdot 10^{-2}$	[22]
500	$0,977 \cdot 10^{-2}$	$0,934 \cdot 10^{-2}$	$0,947 \cdot 10^{-2}$	$0,984 \cdot 10^{-2}$	[22]
523	$5,96 \cdot 10^{-3}$	—	$5,83 \cdot 10^{-3}$	—	
548	$3,68 \cdot 10^{-3}$	—	$3,61 \cdot 10^{-3}$	$6,28 \cdot 10^{-3}$	[22]
593	$1,72 \cdot 10^{-3}$	—	$1,68 \cdot 10^{-3}$	$3,83 \cdot 10^{-3}$	[22]
600	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$1,42 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-3}$	$1,87 \cdot 10^{-3}$	[23]
623	$1,10 \cdot 10^{-3}$	—	$1,07 \cdot 10^{-3}$	—	
651	$0,75 \cdot 10^{-3}$	$0,67 \cdot 10^{-3}$	$0,736 \cdot 10^{-3}$	$1,49 \cdot 10^{-3}$	[23]
				$1,26 \cdot 10^{-3}$	[23]

щие с опытом результаты. В данном случае применение второго приближения и более точных методов вычисления констант равновесия оказывается излишним.

Вычислим теперь константы равновесия реакции гидратации этилена под давлением. Такого рода расчет производился Введенским и Фельдманом [25], у которых мы и заимствуем величины γ , найденные ими по методу Ньютона, изложенному нами выше. При расчете Введенский и Фельдман принимали следующие значения критических величин:

	$P_{кр}$ (атм)	$T_{кр}$ °К
Этилен	50,7	282,7
Вода	217,7	647,3
Этиловый спирт	63,1	516,3

В табл. 42 мы приводим величины констант равновесия

Т а б л и ц а 42

Константы равновесия (K_p) реакции гидратации этилена при различных давлениях

t°C	T°K	K _f	50 атм.		80 атм.		150 атм.		200 атм.	
			K _γ	K _p	K _γ	K _p	K _γ	K _p	K _γ	K _p
200	473	1,78 · 10 ⁻²	0,87	2,04 · 10 ⁻²	0,85	2,1 · 10 ⁻²	0,71	2,5 · 10 ⁻²	0,62	2,9 · 10 ⁻²
250	523	5,83 · 10 ⁻³	0,90	6,5 · 10 ⁻³	0,88	6,6 · 10 ⁻³	0,76	7,7 · 10 ⁻³	0,71	8,1 · 10 ⁻³
350	623	1,07 · 10 ⁻³	0,98	1,07 · 10 ⁻³	0,96	1,11 · 10 ⁻³	0,88	1,2 · 10 ⁻³	0,86	1,25 · 10 ⁻³

реакции гидратации этилена при различных давлениях, вычисленные по γ , найденным по методу Ньютона и K_p ; приведенным в табл. 41 (точный расчет [16]).

ЛИТЕРАТУРА к главе IV.

1. Frey F. E., Нирпке W. F. *Ind. Eng. Chem., Ind. Ed.*, 1933, **25**, 54.
2. Aston J. G., Szasz G., Woolley H. W., Brickwedde F. G. *J. Ch. Phys.*, 1946, **14**, No 2, 67.
3. Молдавский В. Л. и Низовкина Т. В. *Ж. О. Х.*, 1940, **10**, № 13, 183.
4. Фрост А. В. *Ж. О. Х.*, 1939, **9**, № 19, 1813.
5. Newton R. H., Dodge J. *Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, No 6, 1287.
6. Введенский А. А., Винникова С. Т., Жаркова В. Р., Фундылер В. *Ж. О. Х.*, 1933, **3** No 6, 718.
7. Glasebrook A. L., Lovell W. E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, No 7, 1717.
8. Schuit G. C. A., Hoog H., Vergeus I. *Rec. trav. him.*, 1940, **59**, No 7—3, 802.
9. Дементьева М., Н. Серебрякова Е. К., Фрост А. В. *ДАН СССР*, 1937, **15**, No 3, 141.
10. Stanley, Ysueil, Dymock J. *Soc. Ch. Ind.*, 1934, **53**, 205 т.
11. Applibey, Glass, Horsley. *J. Soc. Ch. Ind.*, 1937, **56**, 279 т.
12. Жаркова В. Р. Кандидатская диссертация ЦИАТИМ, 1942.
13. MacCarthy W. W., Turkevich J. *J. chem. Phys.*, 1944, **12**, 405.
14. Voge H. H., May N. C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, No 4, 550.
15. Введенский А. А., Фрост А. В. *Бюллетень ГИВД^а* 1933. № 1, 11.
16. Brickwedde F. G., M. Aston J. G. *J. Research. Nat. Bur. St.*, 1946, **37**, No 5, 263.
17. Peasse R. N., Durgan E. S. *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, **50**, No 10, 2715.
18. Travers M. W., Peasse T. I. *J. Soc. Chem. Ind.*, 1934, **53**, 321 т.
19. Жаркова В. Р., Фрост А. В. *Ж. О. Х.*, 1932 **2**, № 534.
20. Burrows G. H., Lucarini C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, **49**, No 5, 1157.
21. Козлов Н. и Федосеев *Синтетический каучук*, 1934, № 5, 3.
22. Pearce J. N., Newsome J. W. *Ind. Eng. Chem. Ind. Ed.*, 1938, **30**, No 588.
23. Frey F. E., Нирпке H. J. *Ind. Eng. Chem.*, 1933, **25**, No, 441.
24. Aston J. G., Messerly G. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, No 8, 1917.
25. Введенский А. А., Фельдман Л. Ф. *Ж. О. Х.*, 1945 **1**, № 1—2, 37.
26. Taylor W. J., Wagman D. D., Williams M. L., Pittzer K. S., Rossini W. D. *J. Research, Nat. Bur. St.* 1946, **37** № 2, 95.
27. Введенский А. А., Винникова С. Т. *Ж. О. Х.* 1934, **4**, № 1, 120.

О П Е Ч А Т К И

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
7	11 св.	единице	1 атмосфере
8	формула (1.10)	$\left(\frac{dZ}{dn_i}\right)_{T, P, n}$	$\left(\frac{dZ}{dn_i}\right)_{T, P, i^2}$
17	15 св.	энтропии и тепло- содержания	энтропии, тепло- содержания
17	10 "	изменение энтропии	изменения энтропии
18	8 св.	приведенных	приведенные
43	2 "	Циклогесанол	Циклогексанол
47	6 "	Циклоктатетраен	Циклооктатетраен
101	1 "	Таблица 20 (продолже- ние)	Таблица 19 (окончание)
133	18 "	$\lg K_p = \frac{358 \pm 93}{T}$	$\lg K_p = \frac{358 \pm 93}{T}$
134	21 "	- 0,802 ± 0,055 Изомеризации	- 0,802 ± 0,055 Изомеризация

Цена 11 руб.

11