

**Исследование зависимости изменения
энергии Гиббса (ΔG_T^0) и константы равновесия (K_p)
от температуры по уравнению изобары**



Основой термодинамического исследования ΔG_T^0 является уравнение изотермы химической реакции:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p. \quad (1)$$

Изменение энергии Гиббса ΔG_T^0 является функцией температуры и выражается уравнением:

$$d\left(\frac{\Delta G_T^0}{T}\right) = -\frac{\Delta H_T^0}{T^2} dT. \quad (2)$$

Объединяя (1) и (2), получаем уравнение изобары реакции:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}. \quad (3)$$

Оно устанавливает зависимость K_p от температуры при постоянстве давления. Уравнение изобары можно проинтегрировать, если известна температурная зависимость изменения ΔH_T^0 реакции, которая выражается уравнением Кирхгофа:

$$\left[\frac{\partial \Delta H_T^0}{\partial T} \right]_p = \Delta c_p,$$

где Δc_p – изменение теплоемкости системы в результате реакции.

Величину Δc_p рассчитывают по уравнению:

$$\Delta c_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c' \cdot T^{-2},$$

в котором Δa , Δb и $\Delta c'$ – алгебраические суммы соответствующих коэффициентов в аналогичных уравнениях теплоемкостей всех веществ, участвующих в реакции. Например,

$$\Delta a = n \sum a_{\text{кон}} - n \sum a_{\text{исх}}.$$

Точный расчет K_p по уравнению изобары возможен, если известны энтальпия ΔH_T^0 и K_p при какой-то одной температуре.

Обычно расчет ведут постадийно. Сначала по следствию из закона Гесса вычисляют величину ΔH_{298}^0 реакции по стандартным значениям теплот образования ΔH_{298}^0 всех соединений при 298 К. Затем, подставив значения ΔH_{298}^0 для всей реакции, а также значения коэффициентов Δa , Δb и $\Delta c'$ в уравнение Кирхгофа, получают:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_0 + \Delta a \cdot T + \frac{1}{2} \Delta b \cdot T^2 - \Delta c' \cdot T^{-2}. \quad (2)$$

Находят постоянную интегрирования ΔH_0 . Значение ΔH_0 и известную K_p подставляют в уравнение изобары

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H_0}{2,3RT} + \frac{\Delta a}{R} \lg T + \frac{\Delta b}{4,6R} T + \frac{\Delta c'}{4,6R} T^{-2} + I' \quad (5)$$

и определяют постоянную I' . Уравнение (5) относительно ΔG_T^0 можно представить в виде:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_0 - 2,3 \cdot \Delta a \cdot T \lg T - \frac{1}{2} \Delta b \cdot T^2 - \frac{1}{2} \Delta c' \cdot T^{-1} + IT, \quad (6)$$

где I – постоянная интегрирования, которую определяют из уравнения:

$$I = -2,3RI'.$$

Пример расчета

Таблица – Термодинамические свойства веществ

Вещество	$-\Delta H_{298}^0, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S_{298}^0, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
UF ₄ (тв)	1898,7	127,2	107,6	29,3	-0,3
UF ₆ (г)	2138,5	376,8	151,1	5,4	-20,4
F ₂ (г)	0	202,9	34,7	1,8	-3,35

По закону Гесса:

$$T = 298 \text{ К} :$$

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{\text{UF}_6}^0 - \Delta H_{\text{UF}_4}^0 - \Delta H_{\text{F}_2}^0 = -2138,5 - (-1898,7) - 0 = -239,8 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$$

$$\Delta S_{298}^0 = S_{\text{UF}_6}^0 - S_{\text{UF}_4}^0 - S_{\text{F}_2}^0 = 376,8 - 127,2 - 202,9 = 46,7 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

По уравнению Гиббса-Гельмгольца $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0$:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta S_{298}^0 = -239800 - 298 \cdot 46,7 = -253717 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

$$\Delta a = a_{\text{UF}_6} - a_{\text{UF}_4} - a_{\text{F}_2} = 151,1 - 107,6 - 34,7 = 8,8 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}};$$

$$\Delta b \cdot 10^3 = (b_{\text{UF}_6} - b_{\text{UF}_4} - b_{\text{F}_2}) \cdot 10^3 = 5,4 - 29,3 - 1,8 = -25,7 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}};$$

$$\Delta c' \cdot 10^{-5} = (c'_{\text{UF}_6} - c'_{\text{UF}_4} - c'_{\text{F}_2}) \cdot 10^{-5} = -20,4 - (-0,3) - (-3,35) = -16,7 \frac{\text{Дж} \cdot \text{К}}{\text{моль}}.$$

По уравнению изотермы

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_{298}^0}{RT} = -\frac{-253717}{8,314 \cdot 298} = 102,4;$$

$$\lg K_p = \frac{\ln K_p}{2,3} = 44,5.$$

Из уравнения Кирхгофа выразим ΔH_0 :

$$\Delta H_0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta a - \frac{1}{2} \cdot 298^2 \cdot \Delta b + 298^{-1} \cdot \Delta c' =$$

$$= -239800 - 298 \cdot 8,8 - \frac{1}{2} \cdot 298^2 \cdot (-25,7 \cdot 10^{-3}) + \frac{-16,7 \cdot 10^5}{298} = -253971 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Из уравнения (5) выразим I' :

$$I' = \lg K_p + \frac{\Delta H_0}{2,3RT} - \frac{\Delta a}{R} \lg T - \frac{\Delta b}{4,6R} T - \frac{\Delta c'}{4,6R} T^{-2} :$$

$$= 44,5 + \frac{-253971}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298} - \frac{8,8}{8,314} \lg 298 - \frac{-25,7 \cdot 10^{-3}}{4,6 \cdot 8,314} \cdot 298 - \frac{16,7 \cdot 10^5}{4,6 \cdot 8,314} \cdot \frac{1}{298^2} = -2,2.$$

Вычислим:

$$I = -2,3RI' = -2,3 \cdot 8,314 \cdot \left(2,2 \right) = 42,1$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{1000}^0 &= \Delta H_0 - 2,3 \cdot \Delta a \cdot 1000 \cdot \lg 1000 - \frac{1}{2} \cdot \Delta b \cdot 1000^2 - \frac{1}{2} \cdot \Delta c' \cdot 0,001 + 1000I = \\ &= -253971 - 2,3 \cdot 8,8 \cdot 1000 \cdot \lg 1000 - \frac{1}{2} \cdot \left(25,7 \cdot 10^{-3} \right) \cdot 1000^2 - \\ &\quad - \frac{1}{2} \cdot \left(16,7 \cdot 10^5 \right) \cdot 0,001 + 1000 \cdot 42,1 = -301006 \frac{\text{Дж}}{\text{МОЛЬ}}. \end{aligned}$$

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G_{1000}^0}{2,3R \cdot 1000} = -\frac{-301006}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 1000} = 36,2.$$