Теория к заданию № 2

Исследование зависимости изменения энергии Гиббса ΔG^0_T и $\lg K_p$ методом абсолютных энтропий

Этот способ основан на **уравнении Гиббса–Гельмгольца**:

$$\Delta \mathbf{G}^0_T = \Delta \mathbf{H}^0_T - \mathbf{T} \cdot \Delta \mathbf{S}^0_T \qquad (2.1)$$

Зависимость ΔH^0_T и ΔS^0_T от температуры выражается уравнениями:

$$\Delta \mathbf{H}^0_T = \Delta \mathbf{H}^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta \mathbf{c_p}\, \mathbf{dT} \qquad (2.2)$$

$$\Delta \mathbf{S}^0_T = \Delta \mathbf{S}^0_{298} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta c_p}{T}\, \mathbf{dT} \qquad (2.3)$$

Следовательно:

$$\Delta \mathbf{G}^0_T = \Delta \mathbf{H}^0_{298} - \mathbf{T} \cdot \Delta \mathbf{S}^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta \mathbf{c_p}\, \mathbf{dT} - \mathbf{T} \cdot \int_{298}^{T} \frac{\Delta c_p}{T}\, \mathbf{dT} \qquad (2.4)$$

Подставим в уравнение (4) значение изменения теплоемкости

$$\Delta \mathbf{c_p} = \Delta \mathbf{a} + \Delta \mathbf{b} \cdot \mathbf{T} + \Delta \mathbf{c}' \cdot \mathbf{T}^{-2} \qquad (2.5)$$

и найдем значения 2 – х последних интегралов.

$$\Delta \mathbf{G}^0_T = \Delta H^0_{298} - T \cdot \Delta S^0_{298} + \int_{298}^{T} (\Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c' \cdot T^{-2})\, dT - T \cdot$$

$$\cdot \int_{298}^{T} \frac{\Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c' \cdot T^{-2}}{T}\, dT.$$

$$\int_{298}^{T} (\Delta \mathbf{a} + \Delta \mathbf{b} \cdot \mathbf{T} + \Delta \mathbf{c}' \cdot \mathbf{T}^{-2})\, \mathbf{dT} = \Delta a \cdot T\Big/_{298}^{T} + \frac{1}{2} \cdot \Delta b \cdot T^2\Big/_{298}^{T} - \Delta c' \cdot \frac{1}{T}\Big/_{298}^{T} =$$

$$\Delta a \cdot T - \Delta a \cdot 298 + \frac{1}{2} \cdot \Delta b \cdot T^2 - \frac{1}{2} \cdot \Delta b \cdot 298^2 - \Delta c' \cdot \frac{1}{T} + \Delta c' \cdot \frac{1}{298}.$$

$$\int_{298}^{T} \frac{\Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c' \cdot T^{-2}}{T}\, \mathbf{dT} = \int_{298}^{T} \left(\frac{\Delta a}{T} + \Delta b + \Delta c' \cdot \frac{1}{T^3}\right) dT = \Delta a \cdot \ln T\Big/_{298}^{T} +$$

$$\frac{1}{2} \cdot \Delta b \cdot T^2\Big/_{298}^{T} - \frac{1}{2} \cdot \Delta c' \cdot \frac{1}{T^2}\Big/_{298}^{T} = \Delta a \cdot \ln T - \Delta a \cdot \ln 298 + \Delta b \cdot T - \Delta b \cdot 298 -$$

$$\frac{1}{2} \cdot \Delta c' \cdot \frac{1}{T^2} + \frac{1}{2} \cdot \Delta c' \cdot \frac{1}{298^2}.$$

$$\mathbf{T} \cdot \int_{298}^{T} \frac{\Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c' \cdot T^{-2}}{T}\, \mathbf{dT} = 2{,}3\Delta a \cdot T \cdot \lg T - \Delta a \cdot T \cdot \ln 298 + \Delta b \cdot T^2 -$$

$$\Delta b \cdot T \cdot 298 - \frac{1}{2} \cdot \Delta c' \cdot \frac{1}{T} + \frac{1}{2} \cdot \Delta c' \cdot T \cdot \frac{1}{298^2} = 2{,}3\Delta a \cdot T \cdot \lg T - 5{,}698\Delta a \cdot T + \Delta b \cdot T^2 -$$

$$\Delta b \cdot T \cdot 298 - \frac{1}{2} \cdot \Delta c' \cdot \frac{1}{T} + 5{,}63 \cdot 10^{-6} \Delta c' \cdot T.$$

$$\int_{298}^{T} (\Delta \mathbf{a} + \Delta \mathbf{b} \cdot \mathbf{T} + \Delta \mathbf{c}' \cdot \mathbf{T}^{-2})\, \mathbf{dT} - \mathbf{T} \cdot \int_{298}^{T} \frac{\Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c' \cdot T^{-2}}{T}\, \mathbf{dT} = \Delta a \cdot T -$$
$$\Delta a \cdot 298 + \frac{1}{2} \cdot \Delta b \cdot T^2 - 4{,}44 \cdot 10^4 \Delta b - \Delta c' \cdot \frac{1}{T} + 3{,}356 \cdot 10^{-3} \Delta c' - 2{,}3 \Delta a \cdot T \cdot \lg T +$$
$$5{,}698 \Delta a \cdot T - \Delta b \cdot T^2 + \Delta b \cdot T \cdot 298 + \frac{1}{2} \cdot \Delta c' \cdot \frac{1}{T} - 5{,}63 \cdot 10^{-6} \Delta c' \cdot T = 6{,}698 \Delta a \cdot T -$$
$$\Delta a \cdot 298 - \frac{1}{2} \cdot \Delta b \cdot T^2 - 4{,}44 \cdot 10^4 \Delta b - \frac{1}{2} \Delta c' \cdot \frac{1}{T} + 3{,}356 \cdot 10^{-3} \Delta c' - 2{,}3 \Delta a \cdot T \cdot \lg T +$$
$$\Delta b \cdot T \cdot 298 - 5{,}63 \cdot 10^{-6} \Delta c' \cdot T. \qquad (2.6)$$

Подставим уравнение (2.6) в уравнение (2.4):

$$\Delta \mathbf{G}_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 + 6{,}698 \Delta a \cdot T - \Delta a \cdot 298 - \frac{1}{2} \cdot \Delta b \cdot T^2 - 4{,}44 \cdot 10^4 \Delta b -$$
$$- \frac{1}{2} \Delta c' \cdot \frac{1}{T} + 3{,}356 \cdot 10^{-3} \Delta c' - 2{,}3 \Delta a \cdot T \cdot \lg T + \Delta b \cdot T \cdot 298 - 5{,}63 \cdot 10^{-6} \Delta c' \cdot T. \qquad (2.7)$$

В уравнении (2.7) введем обозначения:

$$\mathbf{A = 6{,}698 \Delta a \cdot T + \Delta b \cdot T \cdot 298 - 5{,}63 \cdot 10^{-6} \Delta c' \cdot T - T \cdot \Delta S_{298}^0;}$$
$$\mathbf{I_1} = \frac{A}{T} \mathbf{= 6{,}698 \Delta a + \Delta b \cdot 298 - 5{,}63 \cdot 10^{-6} \Delta c' - \cdot \Delta S_{298}^0;}$$
$$\mathbf{B = - \Delta a \cdot 298 - 4{,}44 \cdot 10^4 \Delta b + 3{,}356 \cdot 10^{-3} \Delta c';}$$
$$\mathbf{I_2 = - B = 298 \Delta a + 4{,}44 \cdot 10^4 \Delta b - 3{,}356 \cdot 10^{-3} \Delta c'.}$$

Тогда, подставив эти значения в уравнение (4), получим:

$$\mathbf{\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - 2{,}3 \Delta a \cdot T \cdot \lg T - \frac{1}{2} \cdot \Delta b \cdot T^2 - \frac{1}{2} \Delta c' \cdot T^{-1} + I_1 \cdot T - I_2} \qquad (2.8)$$

Значение lg K_p рассчитываем из уравнения изотермы реакции:

$$\mathbf{\Delta G_T^0 = - R \cdot T \cdot \ln K_p} \qquad (2.9)$$
$$\mathbf{\ln K_p = -} \frac{\Delta G_T^0}{R \cdot T} \qquad (2.10)$$
$$\mathbf{\lg K_p = -} \frac{\Delta G_T^0}{2{,}3 \cdot R \cdot T} \qquad (2.11)$$