

Теория к заданию № 3

Исследование зависимости изменения энергии Гиббса ΔG_T^0 и $\lg K_p$ по таблицам температурной зависимости термодинамических функций

Литература:

1 Владимиров Л. П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций. – М.: Металлургия, 1970.

2 Основные свойства неорганических фторидов. Справочник. Под ред. Н. П. Галкина. – М.: Атомиздат, 1975.

Для определения K_p используют таблицы температурной зависимости термодинамических функций, вычисляемых статистическими методами.

Обычно применяют таблицы зависимости приведенных энергий Гиббса Φ_T' и Φ_T'' от температуры:

$$\Phi_T' = -\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}, \quad (3.1)$$

$$\Phi_T'' = -\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T}. \quad (3.2)$$

Подставим в эти выражения значение:

$$G_T^0 = H_T^0 - T \cdot S_T^0.$$

$$\Phi_T' = S_T^0 - \frac{H_T^0 - H_0^0}{T}, \quad (3.3)$$

$$\Phi_T'' = S_T^0 - \frac{H_T^0 - H_{298}^0}{T}. \quad (3.4)$$

Известно, что

$$(H_T^0 - H_{298}^0) = (H_T^0 - H_0^0) - (H_{298}^0 - H_0^0).$$

Выразим Φ_T'' через Φ_T' :

$$\Phi_T'' = S_T^0 - \frac{H_T^0 - H_{298}^0}{T} + \frac{H_0^0}{T} - \frac{H_0^0}{T} = \Phi_T' + \frac{H_{298}^0 - H_0^0}{T}. \quad (3.5)$$

Для вычисления $\lg K_p$ и ΔG_T^0 существуют уравнения:

$$\lg K_p = \frac{1}{2,3 \cdot R} \cdot \left(\Delta \Phi_T' - \frac{H_0^0}{T} \right), \quad (3.6)$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_0^0 - \Delta \Phi_T' \cdot T \quad (3.7)$$

или

$$\lg K_p = \frac{1}{2,3 \cdot R} \cdot (\Delta \Phi_T'' - \frac{H_{298}^0}{T}), \quad (3.8)$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_0^0 - \Delta \Phi_T'' \cdot T. \quad (3.9)$$

Изменения приведенных энергий Гиббса $\Delta \Phi_T'$ и $\Delta \Phi_T''$ (см. табл. 15) и энтальпий ΔH_0^0 , H_{298}^0 (см. табл. 2) в результате реакций находятся по следствию из закона Гесса.

Значение ΔH_0^0 находят по уравнению:

$$\Delta H_0^0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta(H_{298}^0 - H_0^0). \quad (3.10)$$

Приведенные термодинамические потенциалы мало изменяются при изменении температуры по сравнению с другими термодинамическими функциями. Поэтому их можно использовать при интерполяции в пределах 100 градусов. Это обычный интервал температуры, используемый во всех таблицах термодинамических величин.

В таких таблицах часто приводят значения энтальпии $H_T^0 - H_{298}^0$, энтропии $S_T^0 - S_{298}^0$ и логарифмы K_p . Значения энтальпии ΔH_T^0 и энтропии ΔS_T^0 вычисляют по уравнениям:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta(H_T^0 - H_{298}^0), \quad (3.11)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \Delta(S_T^0 - S_{298}^0). \quad (3.12)$$

Значения ΔG_T^0 и $\lg K_p = f(T)$ определяют по уравнениям:

– Гиббса–Гельмгольца

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0,$$

– уравнению изотермы

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{2,3 \cdot R \cdot T}.$$

В последнее время для расчета термодинамических параметров реакции применяют следующие функции: H_T , S_T , G_T и ВТ (β – функция) (см. табл. 16).

Значения функций H_T^0 и S_T^0 для простых веществ и соединений находят по уравнению:

$$H_T^0 = \Delta H_T^0 + (H_T^0 - H_{298}^0) \quad (3.13)$$

Функции G_T^0 и ВТ вычисляют по уравнениям:

$$G_T^0 = H_T^0 - T \cdot S_T^0, \quad (3.14)$$

$$\text{ВТ} = \beta_i(T) = -\frac{\Delta G_T^0}{2,3 \cdot R \cdot T} \quad (3.15)$$

Таблицы функций H_T , G_T и VT позволяют находить по закону Гесса теплоты, энергии Гиббса и логарифмы K_p любых реакций:

$$\lg K_p = \sum_{VT} \nu_i \cdot \beta_i(T). \quad (3.16)$$