

Задание № 3

Пример. Определить значения ΔG_T^0 и $\lg K_p$ по таблицам температурной зависимости термодинамических функций для реакции:



при температуре 1000 К. Сравнить полученные значения со значениями, вычисленными по уравнению изобары.

Решение. Используя результаты термодинамического исследования данной реакции **методом изобары**, имеем:

$$\Delta H_{298}^0 = -239,8 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; \Delta S_{298}^0 = 46,7 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}};$$

$$\Delta a = 8,8; \Delta b = -25,7 \cdot 10^{-3}; \Delta c' = -16,7 \cdot 10^5.$$

Используя следствия из закона Гесса, вычислим значение $\Delta \Phi_T''$ при $T = 1000$ К:

$$\Delta \Phi_{1000}'' = \Phi_{1000}''(\text{UF}_6) - \Phi_{1000}''(\text{UF}_4) - \Phi_{1000}''(\text{F}_2).$$

Значения приведенных энергий Гиббса для веществ, участвующих в реакции, приведены в табл. 15 справочника *Рябин В. А., Остроумов Л. А., Свит Т. Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. Л.: Химия, 1977.*

Таблица
Значения Φ_T'' для фторидов урана
и элементарного фтора

Вещество	Φ_{1000}'' , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
F ₂	220,03
UF ₄	214,41
UF ₆	449,30

В результате получим:

$$\Delta \Phi_{1000}'' = 449,30 - 214,41 - 220,03 = 14,86 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

По уравнению (3.9) рассчитаем:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta \Phi_T'' \cdot T = -239800 - 14,86 \cdot 1000 = -224,940 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Значение $\lg K_p$ рассчитаем по уравнению (3.8):

$$\begin{aligned} \lg K_p &= \frac{1}{2,3 \cdot R} \cdot \left(\Delta \Phi_T'' - \frac{H_{298}^0}{T} \right) = \frac{1}{2,3 \cdot 8,314} \cdot \left(14,86 - \frac{239800}{1000} \right) = \\ &= \frac{1}{19,12} \cdot (14,86 + 239,8) = \frac{254,7}{19,12} = 13,32. \end{aligned}$$

Тогда

$$K_p = 10^{13,32} = 2,09 \cdot 10^{13}.$$

Значение ΔG_T^0 определяем по уравнению изотермы химической реакции:

$$\Delta G_T^0 = -R \cdot T \cdot \lg K_p.$$

При $T = 1000$ К:

$$\Delta G_{1000}^0 = -8,314 \cdot 1000 \cdot 13,32 = -254708.$$

В задании 1 получено, что значение $\Delta G_{1000}^0 = -301006 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$.

Выразим разность между значениями ΔG_{1000}^0 , полученными по 1 – ому и 3 – ему методам в процентах.

$$-301\ 006 \quad - \quad 100 \%$$

$$-254\ 708 \quad - \quad x \%$$

$$x = \frac{-254708 \cdot 100}{-301006} = 84,6 \% \approx 85 \%.$$

Тогда погрешность составит:

$$\Delta = 100 - 85 = 15 \%.$$