

Исследование зависимости изменения энергии Гиббса (ΔG_T^0) и константы равновесия (K_p) методом Улиха

Пусть теплоемкости веществ, участвующих в реакции, не зависят от температуры, тогда:

$$c_p = a = \text{const} \quad (5.1)$$

Уравнение зависимости энтальпии от температуры:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_0^0 + \int_0^T \Delta c_p dT$$

записывается в виде:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T a dT. \quad (5.2)$$

Такой же вид имеет уравнение для энтропии

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{a}{T} dT \quad (5.3)$$

Подставим значения ΔH_T^0 и ΔS_T^0 из уравнений (5.2) и (5.3) в уравнение для энергии Гиббса (5.4):

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0. \quad (5.4)$$

Получим:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T a dT - T \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{a}{T} dT. \quad (5.5)$$

Проинтегрируем уравнение (5.5):

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + a(T - 298) - T \cdot \Delta S_{298}^0 - a \cdot T \cdot \ln \frac{T}{298} = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 - a \cdot T \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right) \quad (5.6)$$

Выражение в скобках зависит только от температуры и его рассчитывают заранее для требуемой температуры.

Обозначим:

$$f(T) = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \quad (5.7)$$

Подставим (5.7) в (5.6):

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 - a \cdot T \cdot f(T). \quad (5.8)$$

Точность метода Улиха зависит от изменения теплоемкости веществ в заданном температурном интервале.

Методика расчета теплоемкости

Температурный интервал, в котором вычисляют изменение ΔG_T^0 , делят на участки. Для каждого участка определяют среднее значение теплоемкости.

Рекомендовано определять значения теплоемкостей (c_p) для веществ, участвующих в реакции при $T = 300, 600, 1200$ и 2400 К. Затем вычисляют средние значения $\overline{\Delta c_p}$ между этими температурными границами.

$$\overline{\Delta c_p}_{300-600} = \frac{1}{2} (\Delta c_{p 300} + \Delta c_{p 600}).$$

$$\overline{\Delta c_p}_{600-1200} = \frac{1}{2} (\Delta c_{p 600} + \Delta c_{p 1200}).$$

$$\overline{\Delta c_p}_{1200-2400} = \frac{1}{2} (\Delta c_{p 1200} + \Delta c_{p 2400}).$$

Средние значения теплоемкости принимают за истинные значения для средних температур выбранных участков – 450, 900 и 1800 К.

Средние значения теплоемкости c_p (а) вычисляют по формулам:

$$T = 300-450 \text{ К} \quad a_1 = c_{p 300}^0$$

$$T = 450-550 \text{ К} \quad a_2 = \frac{1}{2} (a_1 + a_3)$$

$$T = 550-1100 \text{ К} \quad a_3 = \overline{\Delta c_p}_{300-600}$$

$$T = 1100-1500 \text{ К} \quad a_4 = \frac{1}{2} (a_3 + a_5)$$

$$T = 1500-2600 \text{ К} \quad a_5 = \frac{1}{2} (\overline{\Delta c_p}_{300-600} + \overline{\Delta c_p}_{600-1200})$$

$$T = 2600-3400 \text{ К} \quad a_6 = \frac{1}{2} (a_5 + a_7)$$

$$T > 3400 \text{ К} \quad a_7 = \frac{1}{2} (\overline{\Delta c_p}_{300-600} + \overline{\Delta c_p}_{600-1200} + \overline{\Delta c_p}_{1200-2400})$$

Преимущество метода Улиха состоит в возможности вычисления с достаточно высокой точностью термодинамических параметров реакций (ΔG_T^0 , ΔH_T^0 , ΔS_T^0 и K_p) при температурах выше 2500 К. Таким образом можно исследовать термодинамические характеристики плазмохимических процессов, протекающих при температурах 3000-5000 К.