

Исследование зависимости изменения энергии Гиббса ΔG_T^o и $\lg K_p$ методом Темкина-Шварцмана

Исходным уравнением, используемым в данном методе, является уравнение:

$$\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T \cdot \Delta S_{298}^o - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta c_p dT. \quad (6.1)$$

Зависимость изменения теплоемкости от температуры определяется из уравнения:

$$\Delta c_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \Delta c' \cdot T^{-2}. \quad (6.2)$$

Подставляя (6.2) в (6.1) получим:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^o = & \Delta H_{298}^o - T \cdot \Delta S_{298}^o - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta a dT - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta b \cdot T dT - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta c \cdot T^2 dT - \\ & - T \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T \Delta c' \cdot T^{-2} dT \end{aligned} \quad (6.3)$$

Вынесем постоянные a , b , c и c' из-под знака интеграла и разделим все члены этого уравнения на T :

$$\frac{\Delta G_T^o}{T} = \frac{\Delta H_{298}^o}{T} - \Delta S_{298}^o - \Delta a \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T dT - \Delta b \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T T dT - \Delta c \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T T^2 dT - \Delta c' \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T T^{-2} dT \quad (6.4)$$

Значения интегральных функций этого уравнения можно заранее вычислить для различных значений температуры и составить из них таблицу.

Обозначим эти функции:

$$\begin{aligned} M_0 &= \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T dT, & M_1 &= \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T T dT, \\ M_2 &= \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T T^2 dT, & M_{-2} &= \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298}^T T^{-2} dT. \end{aligned} \quad (6.5)$$

В результате получим:

$$\frac{\Delta G_T^o}{T} = \frac{\Delta H_{298}^o}{T} - \Delta S_{298}^o - (\Delta a \cdot M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}) \quad (6.6)$$

Кроме значений ΔH_{298}^o , ΔS_{298}^o и Δc_p , расчет по этому методу требует нахождения во вспомогательной таблице функций M_0 , M_1 , M_2 и M_{-2} для соответствующих значений температуры.

Значения интегральных функций M_0 , M_1 , M_2 и M_{-2} определяются по уравнениям:

$$M_0 = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1, \quad (6.7)$$

$$M_1 = \frac{1}{2T} (T - 298)^2, \quad (6.8)$$

$$M_2 = \frac{T^2}{6} + \frac{298^2}{3T} - \frac{298^2}{2}, \quad (6.9)$$

Таблица – Величины M_n для вычисления термодинамических функций методом Темкина-Шварцмана

T, K	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_{-2} \cdot 10^5$	T, K	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_{-2} \cdot 10^5$
300	0,0000	0,0000	0,0000	1660	0,8966	0,5587	0,3785
320	0,0024	0,0007	0,0025	1680	0,9065	0,5684	0,3806
340	0,0082	0,0026	0,0086	1700	0,9162	0,5780	0,3825
360	0,0167	0,0053	0,0165	1720	0,9258	0,5877	0,3844
380	0,0272	0,0088	0,0268	1740	0,9353	0,5974	0,3863
400	0,0392	0,0130	0,0365	1760	0,9449	0,6071	0,3880
420	0,0526	0,0177	0,0472	1780	0,9543	0,6169	0,3898
440	0,0668	0,0229	0,0584	1800	0,9636	0,6266	0,3915
460	0,0818	0,0285	0,0696	1820	0,9428	0,6363	0,3933
480	0,0973	0,0345	0,0807	1840	0,9819	0,6460	0,3949
500	0,1133	0,0407	0,0917	1860	0,9910	0,6558	0,3966
520	0,1296	0,0473	0,1024	1880	1,0000	0,6655	0,3982
540	0,1461	0,0542	0,1123	1900	1,0089	0,6752	0,3998
560	0,1627	0,0612	0,1229	1920	1,0178	0,6850	0,4013
580	0,1795	0,0685	0,1327	1940	1,0265	0,6948	0,4029
600	0,1962	0,0759	0,1423	1960	1,0352	0,7046	0,4044
620	0,2130	0,0835	0,1515	1980	1,0439	0,7143	0,4058
640	0,2297	0,0913	0,1600	2000	1,0524	0,7241	0,4073
660	0,2464	0,0992	0,1690	2020	1,0609	0,7339	0,4087
680	0,2629	0,1072	0,1773	2040	1,0692	0,7437	0,4101
700	0,2794	0,1153	0,1854	2060	1,0776	0,7535	0,4114
720	0,2957	0,1236	0,1930	2080	1,0858	0,7633	0,4128
740	0,3119	0,1319	0,2005	2100	1,0941	0,7730	0,4141
760	0,3280	0,1403	0,2077	2120	1,1022	0,7829	0,4153
780	0,3439	0,1488	0,2146	2140	1,1103	0,7927	0,4166
800	0,3597	0,1574	0,2213	2160	1,1183	0,8025	0,4179
820	0,3753	0,1661	0,2278	2180	1,1263	0,8123	0,4191
840	0,3907	0,1748	0,2340	2200	1,1342	0,8221	0,4203
860	0,4060	0,1835	0,2401	2220	1,1420	0,8319	0,4215
880	0,4212	0,1924	0,2459	2240	1,1497	0,8417	0,4227
900	0,4361	0,2012	0,2515	2260	1,1574	0,8516	0,4239
920	0,4509	0,2111	0,2570	2280	1,1651	0,8614	0,4250
940	0,4655	0,2191	0,2622	2300	1,1727	0,8712	0,4261
960	0,4799	0,2281	0,2673	2320	1,1802	0,8811	0,4272
980	0,4942	0,2372	0,2723	2340	1,1877	0,8909	0,4282
1000	0,5083	0,2463	0,2771	2360	1,1951	0,9007	0,4293
1020	0,5223	0,2555	0,2817	2380	1,2026	0,9106	0,4303
1040	0,5361	0,2646	0,2861	2400	1,2098	0,9204	0,4314
1060	0,5497	0,2738	0,2904	2420	1,2171	0,9303	0,4324
1080	0,5632	0,2830	0,2948	2440	1,2244	0,9401	0,4334
1100	0,5765	0,2923	0,2989	2460	1,2315	0,9500	0,4344

T, K	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_{-2} \cdot 10^5$	T, K	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_{-2} \cdot 10^5$
1120	0,5897	0,3016	0,3028	2480	1,2386	0,9598	0,4353
1140	0,6027	0,3109	0,3067	2500	1,2458	0,9697	0,4363
1160	0,6156	0,3202	0,3105	2520	1,2527	0,9795	0,4372
1180	0,6284	0,3296	0,3142	2540	1,2597	0,9894	0,4381
1200	0,6409	0,3389	0,3177	2560	1,2667	0,9993	0,4390
1220	0,6534	0,3483	0,3212	2580	1,2736	1,0091	0,4400
1240	0,6657	0,3577	0,3244	2600	1,2804	1,0190	0,4409
1260	0,6779	0,3672	0,3278	2620	1,2871	1,0289	0,4417
1280	0,6899	0,3766	0,3310	2640	1,2938	1,0387	0,4426
1300	0,7019	0,3860	0,3340	2660	1,3006	1,0486	0,4434
1320	0,7137	0,3956	0,3371	2680	1,3069	1,0585	0,4443
1340	0,7253	0,4051	0,3400	2700	1,3138	1,0684	0,4451
1360	0,7368	0,4146	0,3428	2720	1,3204	1,0782	0,4459
1380	0,7483	0,4240	0,3547	2740	1,3269	1,0881	0,4467
1400	0,7596	0,4336	0,3484	2760	1,3334	1,0980	0,4475
1420	0,7708	0,4432	0,3511	2780	1,3398	1,1079	0,4483
1440	0,7818	0,4528	0,3537	2800	1,3463	1,1178	0,4491
1460	0,7928	0,4623	0,3562	2820	1,3526	1,1277	0,4498
1480	0,8036	0,4719	0,3586	2840	1,3590	1,1375	0,4506
1500	0,8144	0,4815	0,3611	2860	1,3652	1,1474	0,4513
1520	0,8250	0,4911	0,3634	2880	1,3714	1,1573	0,4520
1540	0,8355	0,5008	0,3658	2900	1,3777	1,1672	0,4527
1560	0,8459	0,5104	0,3680	2920	1,3838	1,1771	0,4535
1580	0,8563	0,5200	0,3700	2940	1,3899	1,1870	0,4542
1600	0,8665	0,5296	0,3724	2960	1,3960	1,1969	0,4549
1620	0,8767	0,5393	0,3745	2980	1,4021	1,2068	0,4555
1640	0,8867	0,5490	0,3766	3000	1,4082	1,2167	0,4562

$$M_{-2} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right). \quad (6.10)$$

В уравнении (6.6) слагаемое $\Delta c \cdot M_2$ приводится для органических веществ, а слагаемое $\Delta c' \cdot M_{-2}$ для неорганических веществ.

В ряде случаев исходные данные для отдельных слагаемых могут отсутствовать.

Для определения $\lg K_p$ используют уравнение изотермы:

$$\lg K_p = - \frac{\Delta G_T^0}{2,303RT}. \quad (6.11)$$