

АНАЛИЗ РАСЧЕТОВ ЭНЕРГИИ ГИББСА И КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ (ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ) ПРОГРАММНЫМИ СРЕДСТВАМИ

В.А. Храмцов

Рассмотрены возможности применения программных средств в процессе изучения дисциплины «Физическая химия» направления подготовки «Металлургия» при изучении темы «Зависимость энергии Гиббса от константы равновесия», а также использование программы Excel для расчета константы равновесия реакций.

Ключевые слова: информационные технологии, программные средства, электронная таблица, Excel, физическая химия.

Название дисциплины – физическая химия – показывает, что она находится на стыке двух дисциплин: физика и химия. Изучение реальных явлений в большинстве случаев сложно разделить на физические и химические процессы, чаще всего они имеют тесную взаимосвязь. Изучением этой взаимосвязи и занимается физическая химия. Первые упоминания о ней встречаются в работах известного русского ученого М.В. Ломоносова: «Физическая химия – наука, которая должна на основании положений и опытов физических объяснить причину того, что происходит через химические операции в сложных телах» [1], а как отдельная наука она сформировалась в середине XIX века.

Физическая химия при изучении химических и сопутствующих физических явлений использует не только соответствующие теоретические и практические методы обеих наук, но и свои собственные. Это позволяет заранее прогнозировать ход и результат химического процесса, добиваться достижения оптимального результата. Практическое применение физической химии распространяется на влияние химических параметров на физические свойства и, наоборот, фазовые и химические превращения. Основные задачи, решаемые с помощью физической химии, это определение факторов, влияющих на скорость протекания процесса, а также возможности его протекания и его скорости.

Возможности физической химии имеют широкое применение в металлургии, она описывает теорию процессов, имеющих на металлургических производствах. Применение возможностей физической химии позволяет добиться оптимизации технологических режимов получения требуемых металлов и сплавов, рассчитать скорости протекания всех процессов с

учетом поглощаемого или выделяемого тепла, рассчитать условия максимально полного их протекания.

Физическая химия может считаться одной из теоретических основ получения материалов с заданными свойствами в металлургии. Металлургическое производство – это сложный процесс, на каждой стадии которого задаются необходимые свойства и структура создаваемого конструкционного материала. Именно методы физической химии применяются для подбора химического состава сплава с заданными свойствами, они позволяют определить способы его получения, оптимизировать процессы, которые возникают при кристаллизации, рассчитать скорость охлаждения материала для получения нужного фазового состава и структуры.

В формировании научного мировоззрения специалиста в области металлургии немалую роль играет физическая химия, которая дает общую картину получения и обработки сплавов и металлов, позволяет прогнозировать и анализировать течение процессов на каждом этапе.

Основными целями изучения физической химии являются:

- знакомство с основными закономерностями этой научной дисциплины и их следствиями;
- знакомство с теоретическими и экспериментальными методами исследования параметров равновесного состояния систем и кинетики протекающих процессов;
- выработка умений и навыков физико-химического анализа, необходимых для изучения металлургических процессов и технологий.

При изучении темы «Термодинамика» в дисциплине физическая химия широко используется понятие энергии Гиббса.

Энергию Гиббса можно понимать как полную потенциальную химическую энергию системы (кристалла, жидкости и т.д.).

Самопроизвольное протекание изобарно-изотермического процесса определяется двумя факторами: энтальпийным, связанным с уменьшением энтальпии системы (ΔH), и энтропийным $T\Delta S$, обусловленным увеличением беспорядка в системе вследствие роста её энтропии. Функция состояния системы является разностью этих термодинамических факторов, называемой изобарно-изотермическим потенциалом или свободной энергией Гиббса (G , кДж).

Классическим определением энергии Гиббса является выражение:

$$G=U+PV-TS,$$

где U – внутренняя энергия, P – давление, V – объём, T – абсолютная температура, S – энтропия.

Дифференциал энергии Гиббса для системы с постоянным числом частиц, выраженный в собственных переменных – через давление P и температуру T :

$$dG = -S dT + V dP.$$

Для системы с переменным числом частиц этот дифференциал записывается так:

$$dG = -S dT + V dP + \mu dN.$$

Здесь μ – химический потенциал, который можно определить как энергию, которую необходимо затратить, чтобы добавить в систему ещё одну частицу [2].

Завершается изучение данной темы решением типовых задач.

«Пользуясь справочными данными, рассчитать константы равновесия реакций:



при T_1 и T_2 (К)».

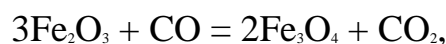
Таблица 1

Справочные данные для расчёта

Вариант	T_1	T_2
1	600	1200
2	650	1300
3	700	1400
4	750	1450
5	800	1500
6	900	1600
7	1000	1650
8	1100	1700
9	1200	1850
10	1250	1900
11	1300	2000
12	1350	2100
13	1400	2200
14	1500	2400

Пример решения задачи

Пользуясь справочными данными, рассчитать константы равновесия реакций:



при 800 и 1500 К.

Из уравнения:

$$\Delta G_T^\square = -RT \ln K_p$$

следует, что константу равновесия реакции можно вычислить по формуле:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G_T^0}{RT}}$$

Для нахождения Энергии Гиббса воспользуемся формулой

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Энтальпию и энтропию находим из следствия закона Гесса, данные берем из табл. 2.

Таблица 2

Данные для расчета энтальпии и энтропии

Вещество		
	ΔH , кДж	ΔS , Дж/К
CO ₂	-393,51	213,6
Fe ₃ O ₄	-1117,71	151,46
CO	-110,5	197,4
Fe ₂ O ₃	-821,23	89,96
FeO	-263,68	58,79

1. T = 800 К

$$\Delta H_{p-ции}^0 = 2\Delta H_{298(Fe_3O_4)}^0 + \Delta H_{289(CO_2)}^0 - 3\Delta H_{298(Fe_2O_3)}^0 - \Delta H_{298(CO)}^0$$

$$\Delta H_{p-ции}^0 = 2 * (-1117,71) + (-393,51) - 3 * (-821,23) - (-110,5) = -54,74 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta S_{p-ции}^0 = 2\Delta S_{298(Fe_3O_4)}^0 + \Delta S_{289(CO_2)}^0 - 3\Delta S_{298(Fe_2O_3)}^0 - \Delta S_{298(CO)}^0$$

$$\Delta S_{p-ции}^0 = 2 * 151,46 + 213,6 - 3 * 89,96 - 197,4 = 49,24 \text{ Дж/моль*К}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = -54740 - 800 * 49,24 = -94,44 * 10^3 \text{ кДж/моль.}$$

$$K_p = e^{\frac{\Delta G}{TR}}$$

$$K_p = e^{(941328,314 * 800)} = 1,40 * 10^6$$

2. T = 1500 К.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = -54740 - 1500 * 49,24 = -128,60 * 10^3 \text{ кДж/моль}$$

$$K_p = e^{\frac{\Delta G}{TR}}$$

$$K_p = e^{(1286008,314 * 1500)} = 3,008 * 10^4$$

При решении задач на вычисление константы равновесия реакции во время учебного процесса и на производстве часто возникает необходимость использования справочных данных, кроме этого, необходимо вы-

полнять расчеты для разных значений температуры. Все эти неудобства можно решить с помощью возможностей программного продукта – электронные таблицы. Рассмотрим пример решения типовой задачи по расчету константы равновесия реакций.

Чтобы сделать решение универсальным, организуем выбор веществ, участвующих в реакции, и значений ΔH и ΔS из заранее заданного списка, оформленного в виде отдельного листа «Константы» электронной таблицы (рис. 1.).

Вещество	ΔH , кДж	ΔS , Дж/К
CO ₂	-393,51	213,6
Fe ₃ O ₄	-1117,71	151,46
CO	-110,5	197,4
Fe ₂ O ₃	-821,23	89,96
FeO	-263,68	58,79

Рис. 1. Табличные значения

На следующем листе реализуем средствами программы выбор наименования вещества и табличные данные для них согласно решаемому выражению $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$. Выбор вещества осуществляется командой Выбрать из раскрывающегося списка... [3], а значения ΔH и ΔS – с помощью команд: $=\text{ВПР}(C2;\text{Константы!A2:C6};2)$ и $=\text{ВПР}(C2;\text{Константы!A2:C6};3)$. Итоговые формулы на этом листе записаны в ячейку N3: $=\$B\$2*C3+\$E\$2*F3-\$H\$2*I3-\$K\$2*L3$ и ячейку N4: $=\$B\$2*C4+\$E\$2*F4-\$H\$2*I4-\$K\$2*L4$.

Уравнение	ΔH	ΔS
$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$	-110,5	197,4
	-821,2	89,96
	-393,51	213,6
	-1117,71	151,46
	-263,68	58,79
	-931,73	-287,36

Рис. 2. Расчетное уравнение

На листе Итоги выполнен расчет константы равновесия реакций на заданном диапазоне температур (рис. 3.).

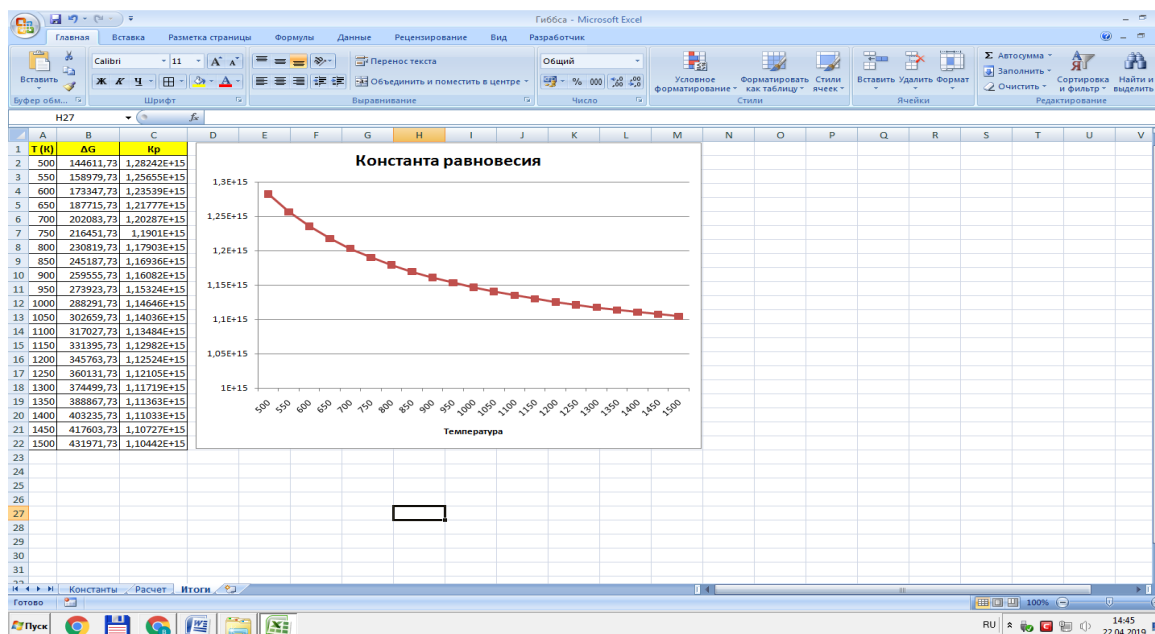


Рис. 3. Итоговая таблица и график

Расчет ΔG выполняется по формуле: $=\text{Расчет!}\$N\$3 - \text{Итоги!}A2 * \text{Расчет!}\$N\$4$.

Расчет K_p выполняется по формуле: $=\text{EXP}(B2 / (8,314 * A2))$.

График зависимости между температурой и константой равновесия позволяет наглядно представить условия проведения химических реакций, позволяющие получить максимальный выход нужного продукта.

Библиографический список

1. Харитонов, Ю.Я. Физическая химия: учебник / Ю.Я. Харитонов. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2013. – 608 с.: ил.
2. Физическая химия. Практикум для студентов, обучающихся по специальности 330200 «Инженерная защита окружающей среды»: учебное пособие / В.Т. Письменко, Е.Н. Калюкова. – Ульяновск: УлГТУ, 2009. – 230 с.
3. Зелинский, С.Э. Microsoft Office Excel 2007. Настоящий самоучитель / С.Э. Зелинский. – М.: Век +, Корона-Век, 2015. – 320 с.

[К содержанию](#)