

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
"ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"
(ДГТУ)

Кафедра "Материаловедение и технологии металлов"

**РАСЧЁТ СТАНДАРТНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА И КОНСТАНТЫ
РАВНОВЕСИЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ПО СПРАВОЧНЫМ
ДАНЫМ**

Методические указания

Ростов-на-Дону
ДГТУ
2023

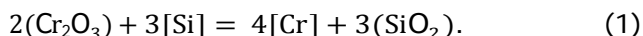
1. Цель работы

Научить обучающихся делать расчёт стандартной энергии Гиббса и константы равновесия химической реакции по справочным данным.

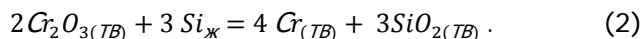
2. Общие сведения

Стандартной энергией Гиббса химической реакции ΔG^0 называют изменения энергии Гиббса системы в результате протекания реакции при условии, что исходные вещества и продукты реакции взяты в стандартах состояний.

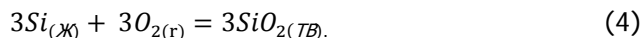
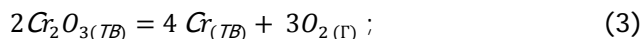
Для кремния, температура плавления которого меньше заданной, за стандартное состояние примем чистый жидкий кремний. Температура плавления остальных компонентов, участвующих в реакции (1),



превышает 1873 К, поэтому для них в качестве стандартного примем твёрдое состояние. При таком выборе стандартных состояний стандартная энергия Гиббса ΔG^0 равна изменению энергии Гиббса в результате реакции:



Реакцию (2) можно представить как сумму двух процессов:



Так что $\Delta G^0 = 3\Delta G^0_{\text{SiO}_{2(TB)}} - 2\Delta G^0_{\text{Cr}_2\text{O}_{3(TB)}}$, где $\Delta G^0_{\text{SiO}_{2(TB)}}$ и $\Delta G^0_{\text{Cr}_2\text{O}_{3(TB)}}$ - стандартные энергии образования оксидов при 1873 К. Константа равновесия К определяется известным соотношением: $\Delta G^0 = -RT \ln K$. Для определения энергии образования химических соединений из элементов по уравнениям (3) и (4) используют справочные таблицы (таблицы стандартных величин), которые составлены по-разному: 1) значения ΔG^0 (Т) приведены с определённым шагом по температуре (обычно 100 К); 2) приведены значения коэффициентов А и В, характеризующих

температурную зависимость энергии Гиббса: $\Delta G^0(T) = A + BT$, указаны температурные интервалы, в которых коэффициенты А и В принимают постоянными величинами, независимыми от температуры; 3) даны приведённые энергии Гиббса веществ $\phi^0(T)$:

$$\phi^0(T) = -\frac{[G^0(T) - H_0^0]}{T} \quad (5)$$

где H_0^0 - энтальпия веществ 0 К.

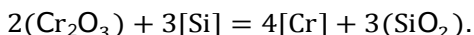
Расчёт констант равновесия с использованием приведённых энергии Гиббса (случай 3) приводиться по уравнению:

$$R \ln K = \Delta \phi^0(T) - \frac{H_0^0}{T},$$

где $\Delta \phi^0(T)$ – изменения приведённой энергии Гиббса в результате протекания реакции.

3. Порядок и пример выполнения работы

При помощи справочных таблиц определить стандартную энергию Гиббса и константу равновесия реакции восстановления хрома кремнием при 1873 К:



Исходные данные. 1. Значения стандартной энергии Гиббса образования соединений заданы в виде, Дж/моль: 1) табличных данных при 1873 К [1]: $\Delta G_{\text{SiO}_2(\text{TB})}^0 = -542070$; $\Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{TB})}^0 = -65107$; 2) уравнений [2]: $\Delta G_{\text{SiO}_2(\text{TB})}^0 = -947000 + 198,0T$; $\Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{TB})}^0 = -1131000 + 250,0T$; 3) приведённой энергии Гиббса при 1873 К [3]: $\phi_{\text{Si}(\text{Ж})}^0 = 46,06$; $\phi_{\text{Cr}(\text{TB})}^0 = 51,86$; $\phi_{\text{O}_2(\text{ГАЗ})}^0 = 236,92$; $\phi_{\text{SiO}_2(\text{TB})}^0 = 100,28$; $\phi_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{TB})}^0 = 192,82$.

2. Теплота образования диоксида кремния и триоксида дихрома при 0 К [3], Дж/моль: $\Delta H_{\text{SiO}_2}^0 = -905717$; $\Delta H_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^0 = -1134777$.

Решение.

По исходным данным определяем стандартные энергии образования жидкого диоксида кремния и кристаллического триоксида дихрома:

1. Из таблиц [1] имеем: $G_{\text{SiO}_2(\text{TB})}^0 = -542070 \text{ Дж/моль};$

$$\Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{TB})}^0 = -651079 \text{ Дж/моль}.$$

2. В соответствии с приведёнными уравнениями:

$$\begin{aligned} G_{\text{SiO}_2(\text{TB})}^0 &= -974000 + 198,0 \cdot T = -947000 + 198,0 \cdot 1873 = \\ &= -576146 \text{ Дж/моль}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{TB})}^0 &= -1131000 + 250,0 \cdot T = -1131000 + 250,0 \cdot 1873 = \\ &= -662750 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

3. По данным о приведённых энергиях Гиббса [3] находим:

$$\begin{aligned} \Delta \phi_{\text{SiO}_2(\text{TB})}^0 &= \phi_{\text{SiO}_2(\text{TB})}^0 - \phi_{\text{Si}(\text{ж})}^0 - \phi_{\text{O}(\text{r})}^0 = 100,28 - 46,06 - 236,92 = \\ &= -182,7 \text{ Дж/(К·моль)}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \phi_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{TB})}^0 &= \phi_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{TB})}^0 - 2\phi_{\text{Cr}(\text{TB})}^0 - \frac{3}{2} \cdot \phi_{\text{O}_2(\text{r})}^0 = \\ &= 192,82 - 2 \cdot 51,86 - \frac{3}{2} \cdot 236,92 = -266,28 \text{ Дж/ (К моль)}. \end{aligned}$$

Используя уравнение (5) и исходные данные о теплоте образования оксидов при 0 К, получаем:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{SiO}_2(\text{TB})}^0 &= \Delta H_{\text{SiO}_2}^0 - \Delta \phi_{\text{SiO}_2}^0 T = -905717 + 182,7 \cdot 1873 = \\ &= -563520 \text{ Дж/моль}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{TB})}^0 &= \Delta H_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^0 - \Delta \phi_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{TB})}^0 T = -1134777 + 266,28 \cdot 1873 = \\ &= -636035 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Стандартная энергия Гиббса реакции восстановления хрома кремнием [уравнение (2)] равна:

$$\Delta G^0 = -2\Delta G_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{TB})}^0 + 3\Delta G_{\text{SiO}_2(\text{ж})}^0$$

Подстановка найденных по разным данным значения

$\Delta G_{Cr_2O_3(TB)}^0$ $\Delta G_{SiO_2(ж)}^0$ даёт следующие результаты:

$$1) \Delta G^0 = 2 \cdot 651079 - 3 \cdot 542070 = -324052 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}; K=9,08 \cdot 10^{10};$$

$$2) \Delta G^0 = 2 \cdot 662750 - 3 \cdot 576146 = -402938 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}; K=2,10 \cdot 10^{11};$$

$$3) \Delta G^0 = 2 \cdot 636035 - 3 \cdot 563520 = -418490 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}; K=2,10 \cdot 10^{12}.$$

Примечание. 1. Рассчитанные разными способами значения ΔG^0 заметно различаются. Это связано с точностью определения величин $\Delta G_{SiO_2}^0$ и $\Delta G_{Cr_2O_3}^0$. По данным [1] при комнатной температуре она составляет ~ 2 кДж/моль для Cr_2O_3 и ~ 4 кДж/моль для SiO_2 .

Более точными являются значения ΔG^0 , рассчитанные по данным [3] о приведённых потенциалах.

2. В некоторых справочных таблицах даны приведённые потенциалы веществ не при 0 К, а при 298 К. В этом случае $\phi^0(T) = -[G^0(T) - H_{298}^0]! T$,

где H_{298}^0 -энтальпия вещества при 298 К.

4. Варианты заданий

Исходные данные для выполнения вариантов практической работы брать те, что и в примере выполнения работы.

5. Список литературы

1. Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1969. – 252 с.

2. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1979. – 255 с. 1987. – 270 с.

3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. / Гуревич Л.В., Вейц Н.В., Медведев В.А. и др.: Справочное издание. / Отв. Ред. В.П. Глушко. Т. 1 – 4. М.: Наука – 1978 – 1982.

4. Физико-химические расчёты электросталеплавильных процессов: учеб. пособие для вузов / Григорян В.А., Стомахин А.Я., Пономаренко А.Г. и др. М.: Металлургия, 1989. – 288 с.