

Т. Г. Сабірзянов, проф., д-р. техн. наук

Кіровоградський національний технічний університет

## Метод точного розрахунку константи рівноваги складної хімічної реакції

У статті розглянуто запропонований автором метод точного розрахунку константи рівноваги складної хімічної реакції, реагенти якої зазнають фазових перетворень на заданому температурному інтервалі, наведено приклад практичного використання методу

**константа рівноваги, точний розрахунок, приклад**

Одне із достоїнств хімічної термодинаміки полягає у тому, що вона надає можливість теоретичним шляхом визначати рівноважний стан термодинамічної системи, в якій може протікати та чи інша хімічна реакція, для чого необхідно знати чисельне значення її константи рівноваги.

На сьогодні відомі як наближені, так і точні способи визначення констант рівноваги практично при будь-яких температурах для випадку, коли на заданому температурному інтервалі жоден із реагентів не зазнає фазових перетворень [1...6]. Для цих умов методично точною формулою для розрахунку константи рівноваги є співвідношення, запропоноване М.І. Тьомкіним і Л.А. Шварцманом [7]:

$$R \ln K = -\Delta H_{298}^0 / T + \Delta S_{298}^0 + M_0 \Delta a + M_1 \Delta b + M_{-2} \Delta c + M_2 \Delta d, \quad (1)$$

де  $K$  – константа рівноваги;

$\Delta H_{298}^0$  і  $\Delta S_{298}^0$  – зміни ентальпії та ентропії системи внаслідок хімічної реакції при температурі 298 K (25 °C);

$R$  – універсальна газова стала;

$\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  і  $\Delta d$  – коефіцієнти температурної залежності зміни теплоємності при протіканні хімічної реакції, яка характеризується рівнянням

$$\Delta c_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^{-2} + \Delta d T^2. \quad (2)$$

Величини  $M_0$ ,  $M_1$ ,  $M_{-2}$  і  $M_2$ , що входять до складу виразу (1), залежать лише від температури і визначаються за допомогою співвідношень:

$$M_0 = \ln(T/298) + 298/T - 1; \quad (3)$$

$$M_1 = (1/2T)(T - 298)^2; \quad (4)$$

$$M_{-2} = (1/2)(T - 298)^2 / 298^2 T^2; \quad (5)$$

$$M_2 = (1/6)(T^2 + 2 \cdot 298^3 / T - 3 \cdot 298^2). \quad (6)$$

Якщо хімічна реакція супроводжується на певному температурному інтервалі фазовими перетвореннями реагентів, та розрахунок константи рівноваги при довільній температурі значно ускладнюється, а точна формула для її визначення відсутня. Спроби ж урахування у таких випадках зміни термодинамічних функцій стану при фазових перетвореннях реагентів не завжди приводили до позитивних результатів, на що вказують принципово неприпустимі стрибки на графіках  $\Delta G^0(T)$  при температурах фазових перетворень [3].

Методично точну формулу для розрахунку константи рівноваги складної реакції при будь-якій температурі на заданому температурному інтервалі можна вивести, скориставшись виразами [8] для залежностей зміни ентальпії і ентропії від температури за умов, що розглядаються:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{T_{i-1}}^0 \pm L_{i-1} + (T - T_{i-1}) \left[ \Delta a_i + \frac{1}{2} \Delta b_i (T + T_{i-1}) + \frac{\Delta c_i}{TT_{i-1}} + \frac{1}{3} \Delta d_i (T^2 + TT_{i-1} + T_{i-1}^2) \right]; \quad (7)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{T_{i-1}}^0 \pm \frac{L_{i-1}}{T_{i-1}} + \Delta a_i \ln \frac{T}{T_{i-1}} + (T - T_{i-1}) \left[ \Delta b_i + \frac{\Delta c_i (T + T_{i-1})}{2T^2 T_{i-1}^2} + \frac{1}{2} \Delta d_i (T - T_{i-1}) \right], \quad (8)$$

де  $\Delta H_{T_{i-1}}^0$  і  $\Delta S_{T_{i-1}}^0$  – ентальпія і ентропія реакції на початку  $i$ -ої ділянки;

$\Delta H_T^0$  і  $\Delta S_T^0$  – ентальпія і ентропія реакції при деякій температурі  $T$  на  $i$ -ій ділянці температурного інтервалу  $298 \dots T$  K;

$\Delta a_i$ ,  $\Delta b_i$ ,  $\Delta c_i$  і  $\Delta d_i$  – коефіцієнти залежності  $\Delta c_p$  реакції від температури на  $i$ -ій ділянці;

$L_{i-1}$  – ентальпія фазового перетворення при температурі  $T_{i-1}$ .

**Підставивши рівняння (7) і (8) у відому формулу**

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0, \quad (9)$$

після перетворень одержуємо відшукувану залежність вільної енергії реакції  $\Delta G_T^0$  для будь-якої температури  $T$  на  $i$ -ій ділянці:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 = \Delta H_{T_{i-1}}^0 - T \Delta S_{T_{i-1}}^0 - \left[ T \left( \ln \frac{T}{T_{i-1}} - 1 \right) + T_{i-1} \right] \Delta a_i - \frac{1}{2} (T - T_{i-1})^2 \Delta b_i - \\ - \frac{(T - T_{i-1})^2}{2T^2 T_{i-1}^2} \Delta c_i - \frac{1}{6} (T^3 - 3TT_{i-1}^2 + 2T_{i-1}^3) \Delta d_i. \end{aligned} \quad (10)$$

Слід зауважити, що при відсутності фазових переходів реагентів математичні моделі (10) і (1)...(6) є ідентичними.

Маючи чисельне значення величини  $\Delta G_T^0$ , за формулою

$$\ln K = -\Delta G_T^0 / RT \quad (11)$$

можна розрахувати логарифм константи рівноваги і саму константу для реакції з будь-якою кількістю фазових перетворень реагентів.

Приклад. Розрахувати значення константи рівноваги реакції непрямого відновлення оксиду заліза  $0,25\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 0,75\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$  в інтервалі температур 298...3000 K.

Розв'язання. Випишемо дані [8] (табл. 1), необхідні для розрахунку.

Таблиця 1 – Початкові дані для розрахунку термодинамічних характеристик реакції  $0,25\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 0,75\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$

Реагент	$\Delta H_{\text{утв}}^0$ , Дж/моль	$S^0$ , Дж/моль·К	$T$ , K	$L$ , Дж/моль	Коефіцієнти рівняння $c_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2$ , Дж/моль·К			
					$a$	$b$	$c$	$d$
$\text{Fe}_3\text{O}_{4,\alpha}$	-1117450	151,56	866	0	200,96	-	-	-
$\text{Fe}_3\text{O}_{4,\beta}$	-	-	1870	138160	200,96	-	-	-
$\text{Fe}_3\text{O}_{4,\rho}$	-	-	-	-	200,96	-	-	-
$\text{H}_2$	-	130,67	-	-	27,29	$3,26 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^5$	-
$\text{Fe}_\alpha$	-	27,17	1033	1710	14,11	$29,72 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^5$	-
$\text{Fe}_\beta$	-	-	1180	910	43,54	-	-	-
$\text{Fe}_\gamma$	-	-	1674	630	20,30	$12,56 \cdot 10^{-3}$	-	-
$\text{Fe}_\delta$	-	-	1808	16160	43,12	-	-	-
$\text{Fe}_\rho$	-	-	3043	354280	41,87	-	-	-
$\text{H}_2\text{O}_\Gamma$	-241990	188,95	-	-	30,02	$10,72 \cdot 10^{-3}$	$0,33 \cdot 10^5$	-

На температурній осі позначаємо температури і ентальпії фазових переходів, а також номери температурних дільниць (рис. 1).

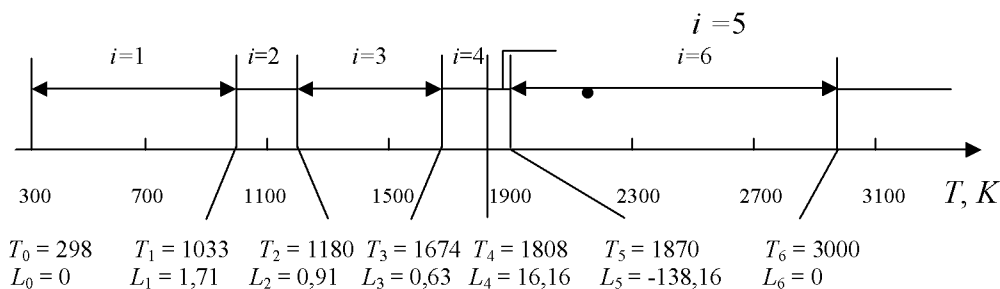


Рисунок 1 – Температури (K) і ентальпії фазових перетворень (кДж/моль) реагентів реакції  $0,25\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 0,75\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$

Далі за одним і тим же алгоритмом розраховуємо  $\Delta H_{298}^0$  і  $\Delta S_{298}^0$ , а також параметри  $\Delta a_1$ ,  $\Delta b_1$ ,  $\Delta c_1$  і  $\Delta d_1$  для першої дільниці:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= -0,25\Delta H_{\text{утвFe}_3\text{O}_4}^0 - \Delta H_{\text{утвH}_2}^0 + 0,75\Delta H_{\text{утвFe}}^0 + \Delta H_{\text{утвH}_2\text{O}}^0 = \\ &= -0,25(-1117450) - 0 + 0 + (-241990) = 37372,5 \text{ Дж/моль}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 &= -0,25S_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0 - S_{\text{H}_2}^0 + 0,75S_{\text{Fe}}^0 + S_{\text{H}_2\text{O}}^0 = \\ &= -0,25 \cdot 151,56 - 130,67 + 0,75 \cdot 27,17 + 188,95 = 40,76 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}; \end{aligned}$$

$$\Delta a_1 = -0,25 \cdot 200,96 - 27,29 + 0,75 \cdot 14,11 + 30,02 = -36,93;$$

$$\Delta b_1 = -0,25 \cdot 0 - 3,26 \cdot 10^{-3} + 0,75 \cdot 29,72 \cdot 10^{-3} + 10,72 \cdot 10^{-3} = 29,75 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c_1 = -0,25 \cdot 0 - 0,50 \cdot 10^5 + 0,75 \cdot 1,80 \cdot 10^5 + 0,33 \cdot 10^5 = 1,18 \cdot 10^5;$$

$$\Delta d_1 = 0.$$

Аналогічно розраховуємо значення температурних коефіцієнтів зміни теплоємності реакції на інших температурних дільницях. Оскільки ентальпія фазового переходу  $\text{Fe}_3\text{O}_{4,\alpha} = \text{Fe}_3\text{O}_{4,\beta}$  дорівнює нулю (див. табл. 1), дільниці 298...866 і 866...1033 об'єднуємо в одну дільницю 298...1033 К. Одержані дані про вищезазначені температурні коефіцієнти заносимо до табл. 2.

Таблиця 2 – Значення коефіцієнтів  $\Delta a_1$ ,  $\Delta b_1$ ,  $\Delta c_1$  і  $\Delta d_1$  на різних температурних дільницях

№ дільниці	$\Delta a_1$	$\Delta b_1$	$\Delta c_1$	$\Delta d_1$
1	-36,93	$29,75 \cdot 10^{-3}$	$1,18 \cdot 10^5$	0
2	-14,86	$7,46 \cdot 10^{-3}$	$-0,17 \cdot 10^5$	0
3	-32,29	$16,88 \cdot 10^{-3}$	$-0,17 \cdot 10^5$	0
4	-15,17	$7,46 \cdot 10^{-3}$	$-0,17 \cdot 10^5$	0
5	-16,11	$7,46 \cdot 10^{-3}$	$-0,17 \cdot 10^5$	0
6	-16,11	$7,46 \cdot 10^{-3}$	$-0,17 \cdot 10^5$	0

Подальші розрахунки проводимо за формулами (7)...(11), використовуючи дані таблиць 1 і 2.

Для першої температурної дільниці ( $i = 1$ )  $\Delta H_{T_{i-1}}^0 = \Delta H_{298}^0$ ,  $\Delta S_{T_{i-1}}^0 = \Delta S_{298}^0$ ,  $L_{i-1} = 0$ .

Розрахунки можна проводити з будь-яким температурним кроком. Термодинамічні величини для проміжних температур, у разі потреби, розраховуються методом інтерполяції.

На кожній дільниці в останню чергу розрахунок  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $\Delta G^0$  і  $\ln K$  проводиться обов'язково для кінцевої температури дільниці, при якій  $\Delta H^0$  і  $\Delta S^0$  мають по два значення завдяки додаванню (для продуктів реакції) або відніманню (для початкових речовин) величин, відповідно,  $L_i$  і  $L_i/T_i$ . Отже, при температурах фазових перетворень  $\Delta H^0$  і  $\Delta S^0$  змінюються стрибкоподібно. Що ж стосується зміни енергії Гібса, то вона при цих температурах не зазнає стрибкоподібних змін тому, що  $\Delta G^0$  фазового перетворення має дорівнювати нулю:  $\Delta G_i^0 = \pm L_i \mp T_i L_i/T_i = 0$ . Таким чином, на графіку залежності  $\Delta G^0(T)$  при температурах фазових переходів стрибки будуть відсутні і мають спостерігатись лише злами.

На кафедрі “Матеріалознавство та ливарне виробництво” Кіровоградського національного технічного університету розроблена і використовується у навчальному процесі та науково-дослідних роботах комп'ютерна програма розрахунку термодинамічних характеристик реакцій будь-якої складності при максимально спрощеній процедурі підготовки і введення початкових даних.

Результати розрахунку друкуються у вигляді таблиці типу табл. 3 і чотирьох графіків, що відображають залежності  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $\Delta G^0$  і  $\ln K$  від температури.

Розрахунки можна проводити також на програмованому мікрокалькуляторі типу “Електроніка БЗ-34”, для чого спочатку, наприклад, у відповідності до формули (7) складається програма обчислення  $\Delta H^0$ , за якою у вищезазначений спосіб через певний крок, наприклад, 200 К розраховуються значення  $\Delta H^0$  для всього температурного інтервалу 298... $T$  К.

Далі за аналогічною програмою, що відповідає виразу (8), для тих же температур розраховуються значення  $\Delta S^0$  і тут же за формулами (9) і (11) –  $\Delta G^0$  і  $\ln K$ .

Результати розрахунків заносяться до таблиці.

Таблиця 3 – Результати розрахунку термодинамічних характеристик реакції  $0,25\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 0,75\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$

$T, K$	$\Delta H^0$ , кДж/моль	$\Delta S^0$ , Дж/мольК	$\Delta G^0$ , кДж/моль	$\ln K$
298	37,37	40,76	25,22	-10,18
500	32,47	28,09	18,43	-4,43
700	28,72	21,73	13,51	-2,32
866	26,49	18,85	10,17	-1,41
1033	25,06	17,34	7,15	-0,83
1033	26,34	18,57	7,15	-0,83
1180	25,37	17,69	4,50	-0,46
1180	26,05	18,26	4,50	-0,46
1400	23,73	16,45	0,70	-0,06
1600	22,34	15,52	-2,49	0,19
1674	21,99	15,30	-3,62	0,26
1674	22,46	15,58	-3,62	0,26
1800	22,18	15,42	-5,58	0,37
1808	22,17	15,41	-5,69	0,38
1808	34,29	22,12	-5,69	0,38
1870	34,14	22,04	-7,07	0,46
1870	-0,40	3,57	-7,07	0,46
2100	-0,70	3,42	-7,88	0,45
2300	-0,64	3,44	-8,55	0,45
2500	-0,28	3,59	-9,26	0,45
2700	0,37	3,84	-10,00	0,45
2900	1,33	4,18	-10,79	0,45
3000	1,92	4,38	11,22	0,45

Розрахункові дані, одержані для заданої реакції за вищезазначеною методикою, представлені у табл. 3. Видно, що майже на всьому інтервалі температур 298...3000 K реакція ендотермічна, крім відрізка 1870...2500 K, де реакція є слабоекзотермічною.

Важливою особливістю реакції є те, що із початкового стандартного стану на інтервалі 298...1450 K вона іде вліво, а при більш високих температурах – вправо. При температурі ж 1450 K стандартна система є рівноважною.

Все це означає, що відновлення оксиду заліза  $Fe_3O_4$  воднем має здійснюватись при температурах, більших за 1450 K (1147 °C).

### Висновки

Запропоновано метод точного розрахунку термодинамічних характеристик хімічних реакцій, в тому числі їх констант рівноваги, для ускладненого випадку, коли на заданому температурному інтервалі реагенти зазнають фазових перетворень. Наведено приклад використання методу. Проаналізовані результати розрахунку.

### Список літератури

1. Курс физической химии. – Т. 1/ Я.И. Герасимов, В.П. Древи́г, Е.Н. Ерёмин и др. Под общей ред. проф. Я.И. Герасимова. – М.: Химия, 1963. – 624 с.
2. Справочник по расчётам равновесий металлургических реакций / А.Н. Крестовников, Л.П. Владимиров, Б.С. Гуляницкий, А.Я. Фишер. – М.: Металлургиздат, 1963. – 416 с.
3. Владимиров Л.П. Термодинамические расчёты равновесия металлургических реакций. – М.: Металлургия, 1970. – 528 с.
4. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. – 584 с.

5. Киреев В.А. Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1975. – 536 с.
6. Киреев В.А. Курс физической химии. – М.: Химия, 1975. – 776 с.
7. Темкин М.И. и Шварцман Л.А. Вспомогательная таблица для расчётов по химической термодинамике // Успехи химии. – 1948. – Т. XVII. – В. 2.
8. Сабірзянов Т.Г., Кропівний В.М. Теплотехніка ливарних процесів. – Кіровоград: КНТУ, 2005. – 402с.

*Т. Сабирзянов*

***Метод точного расчёта константы равновесия сложной химической реакции***

В статье рассмотрен предложенный автором метод точного расчёта константы равновесия сложной химической реакции. Приведен пример практического использования метода.

*T. Sabirjanov*

***The method for exact calculation of complex reaction equilibrium constant***

In the article the offered by author method for exact calculation of equilibrium constant of complex chemical reaction is considered. An example of calculation by the method is given.

Одержано 19.04.11