

УДК 669.786.788

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;

ΔH_{298}^0 і ΔS_{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 Δd – 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;

ΔH_T^0 і ΔS_T^0 – ентальпія і ентропія реакції при деякій температурі T на i -ій ділянці температурного інтервалу $298 \dots T$ К;

$\Delta a_i, \Delta b_i, \Delta c_i$ і Δd_i – коефіцієнти залежності Δc_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 ΔG_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 ΔG_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	-	-	-
$\text{Fe}_3\text{O}_{4,\text{p}}$	-	-	-	-	200,96	-	-	-
H_2	-	130,67	-	-	27,29	$3,26 \cdot 10^{-3}$	$0,5 \cdot 10^5$	-
Fe_α	-	27,17	1033	1710	14,11	$29,72 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^5$	-
Fe_β	-	-	1180	910	43,54	-	-	-
Fe_γ	-	-	1674	630	20,30	$12,56 \cdot 10^{-3}$	-	-
Fe_δ	-	-	1808	16160	43,12	-	-	-
Fe_p	-	-	3043	354280	41,87	-	-	-
$\text{H}_2\text{O}_\text{r}$	-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 ділянок (рис. 1).

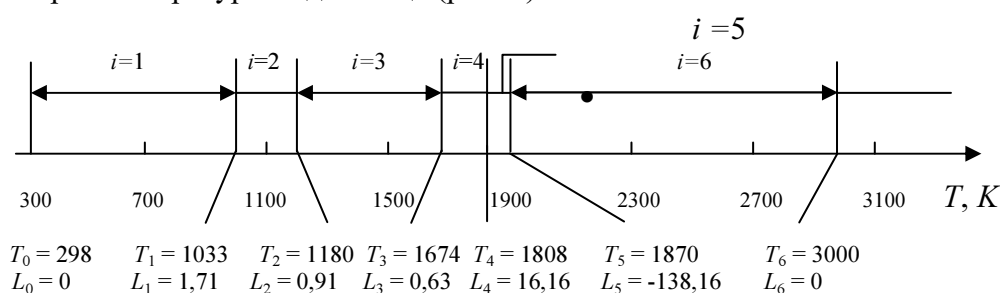


Рисунок 1 – Температури (K) і ентальпії фазових перетворень (кДж/моль) реагентів реакції $0,25\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 = 0,75\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$

Далі за одним і тим же алгоритмом розраховуємо ΔH_{298}^0 і ΔS_{298}^0 , а також параметри Δa_1 , Δb_1 , Δc_1 і Δd_1 для першої ділянки:

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

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

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

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

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

$$\Delta d_1 = 0.$$

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 Δa_1 , Δb_1 , Δc_1 і Δd_1 на різних температурних дільницях

№ дільниці	Δa_1	Δb_1	Δc_1	Δd_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 ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0 і $\ln K$ проводиться обов'язково для кінцевої температури дільниці, при якій ΔH^0 і ΔS^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 ΔH^0 і ΔS^0 змінюються стрибкоподібно. Що ж стосується зміни енергії Гібса, то вона при цих температурах не зазнає стрибкоподібних змін тому, що ΔG^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 ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^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 ΔH^0 , за якою у вищезазначений спосіб через певний крок, наприклад, 200 К розраховуються значення ΔH^0 для всього температурного інтервалу 298... T К.

Далі за аналогічною програмою, що відповідає виразу (8), для тих же температур розраховуються значення ΔS^0 і тут же за формулами (9) і (11) – ΔG^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	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/мольК	ΔG^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

УДК 621.791.92

М.В.Красота, доц., канд. техн. наук, І.В. Шепеленко, доц., канд. техн. наук, І.Ф. Василенко, доц., канд. техн. наук, В.В. Русских, доц., канд. техн. наук
Кіровоградський національний технічний університет

Дослідження методів обробки порошкових покриттів

В статті наведено аналіз методів обробки порошкових покриттів, що використовуються на теперішній час, виявлено їх недоліки. Розглянуто альтернативні методи обробки та можливість їх використання для покриттів, що отримуються методами наварювання, наплавлення та напилювання порошкових матеріалів. Запропоновано використання поверхневого пластичного деформування для калібрування поверхні та зменшення припуску на подальшу механічну обробку. Через високу твердість та крихкість порошкових покриттів деформування пропонується виконувати у твердому стані з використанням остаточного тепла в одному технологічному циклі з нанесенням покриття.

покриття, металевий порошок, механічна обробка

Для обробки покриттів, отриманих наплавленням, напилюванням, наварюванням традиційно використовують лезову та абразивну обробку.

Використання лезової обробки покриттів, як правило, обмежується високою твердістю та ламкістю матеріалу покриття, що в більшості випадків робить неможливим дану обробку.

Велика твердість і ламкість порошкових покриттів не допускає значних зусиль різання, які притаманні лезовій обробці. Тому використовувати токарну обробку навіть для чорнової обробки часто недоцільно внаслідок викидання припечених частинок з поверхневого шару і можливості розтріскування покриття. Обробку поверхні після