

**А. Б. Чанов, Г. В. Довнар, Б. М. Немененок, С. П. Задруцкий, В. А. Розум, А. П. Бежок, Е. В. Быцько\*, В. П. Каргинов\*\***

Белорусский национальный технический университет, Минск

\*ООО «Комплекс Плюс», Харьков

\*\*ООО «Союз», Днепропетровск

## Тепловые эффекты химических реакций и расчет энергии Гиббса

Описаны расчет энергии Гиббса и характеристика химических реакций по результатам вычислений. Показаны оптимизация расчета энергии Гиббса и прогнозирование протекания реакций, их характера в металлургии и литейном производстве.

**Ключевые слова:** энергия Гиббса, энтальпия, энтропия, температура, химическая реакция, вещество, металлургия

Энергия Гиббса характеризует химические процессы, осуществляемые при постоянных давлении и температуре. Способ расчета энергии Гиббса по абсолютным значениям энтальпии и энтропии основан на уравнении (1), называемом уравнением Гиббса [1]

$$\Delta G = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0, \quad (1)$$

где  $\Delta G$  – энергия Гиббса, Дж/моль;  $\Delta H_T^0$  – энтальпия, Дж/моль;  $\Delta S_T^0$  – энтропия, Дж/(моль·К).

Это одно из основных уравнений химической термодинамики. Знак минуса в нем отражает противоположное влияние энтальпийного и энтропийного факторов, для которых величина  $\Delta G$  (максимальная полезная работа) является равнодействующей.

Зависимость энтальпии (теплового эффекта реакции)  $\Delta H_T^0$  и изменения энтропии  $\Delta S_T^0$  от температуры выражаются уравнениями (2) и (3)

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_p(T - 298); \quad (2)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \Delta C_p \ln \frac{T}{298}, \quad (3)$$

где  $\Delta H_{298}^0$  – энтальпия образования вещества при 298 К из простых веществ в стандартном состоянии, Дж/моль;  $\Delta S_{298}^0$  – стандартная энтропия при 298 К, Дж/(моль·К);  $\Delta C_p$  – мольная теплоемкость, Дж/(моль·К).

Различные химические и фазовые превращения характеризуются разными по величине и знаку показателями тепловых эффектов. При этом эндотермические процессы, идущие слева направо с поглощением тепла, характеризуются положительными значениями  $\Delta H_{298}^0$ , а экзотермические, идущие слева направо с выделением тепла, – отрицательными.

Большое значение в термодинамике имеет закон Гесса: тепловой эффект реакции зависит от природы и состояния реагирующих (исходных и конечных) веществ и не зависит от числа и характера

промежуточных ступеней, через которые может проходить химическая реакция.

Мольная теплоемкость для вещества определяется по формуле (4)

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}, \quad (4)$$

где  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  – коэффициенты степенных рядов.

Мольная теплоемкость для реакции выражается уравнением (5)

$$\Delta C_p = \sum C_p(\text{продуктов реакции}) - \sum C_p(\text{исходных веществ}). \quad (5)$$

Количественное выражение взаимосвязи константы химического равновесия с изменением энтальпии и энтропии того или иного процесса имеет следующий вид (6):

$$-RT \ln K_p = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \Delta C_p(T - 298) - \Delta C_p \ln \frac{T}{298}, \quad (6)$$

где  $R$  – газовая постоянная ( $R = 8,3143$  Дж/(моль × град);  $K_p$  – константа химического равновесия, выраженная через парциальное давление.

Произведение  $-RT \ln K_p$  – характеристика изменения энергии системы при переходе из исходного состояния (когда концентрации реагирующих веществ равны единице) в равновесное, то есть представляет собой максимальную работу реакции. Эта величина называется изменением изобарного потенциала Гиббса либо энергией Гиббса (7)

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p. \quad (7)$$

В результате из формул (6) и (7) следует выражение расчета энергии Гиббса (8)

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \Delta C_p(T - 298) - \Delta C_p \ln \frac{T}{298}. \quad (8)$$

Температурная зависимость (8) может быть использована для расчета энергии Гиббса при любой

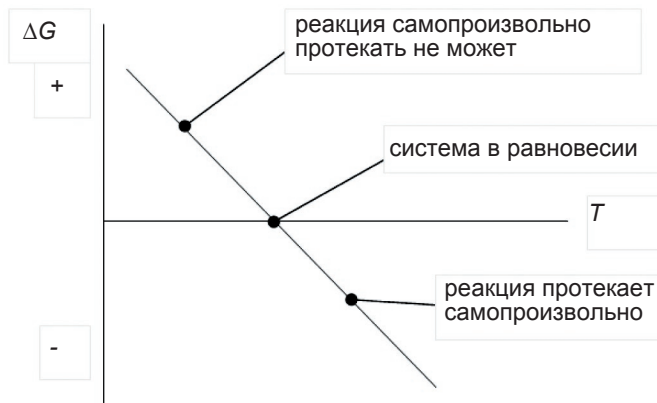


Рис. 1. Определение температуры начала самопроизвольной реакции

температуре. В случае отсутствия данных для составления точного уравнения (8) применяют приближенные способы расчета энергии Гиббса и констант равновесия. С учетом допущения  $\Delta C_p = 0$  (первое приближение) получаем уравнение (9)

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 \quad (9)$$

Изменение энергии Гиббса характеризует направление протекания реакции. Если  $\Delta G < 0$ , то реакция может протекать самопроизвольно. При  $\Delta G > 0$  процесс самопроизвольно протекать не может. Если  $\Delta G = 0$ , то система находится в равновесии. Чем большим уменьшением энергии Гиббса сопровождается реакция, тем больше сродство реагирующих веществ друг к другу. Изменение энергии Гиббса ( $\Delta G$ ), как и энтальпии, не зависит от пути процесса: оно равно разности между суммами изобарных потенциалов образования исходных веществ и продуктов реакции.

Таким образом, для металлурга, который разрабатывает либо исследует какой-нибудь металлургический процесс, имеют высокую ценность знания и расчеты в области тепловых эффектов химических реакций и химического равновесия процессов, протекающих в печи.

На основе проведенного анализа можно дать три важные характеристики:

- если  $\Delta H$  реакции больше 0, то процесс эндотермический, то есть с поглощением тепла, а если  $\Delta H$  реакции меньше 0, то процесс экзотермический, то есть с выделением тепла (например, для реакции  $Pb + S = PbS$  энтальпия составит  $\Delta H = -22,5$  ккал, значит, будет выделяться тепло); кроме того,  $\Delta H$  имеет реальную размерность (Дж/моль или кал/моль) и позволяет оценить энергозатраты на процесс без учета потерь тепла плавильным агрегатом;

- с помощью расчета энергии Гиббса для одной реакции при различных температурах определяют

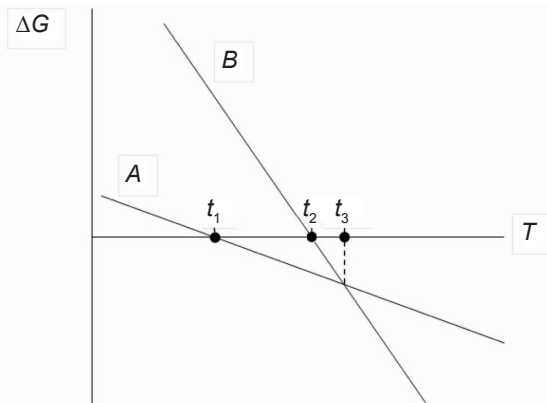


Рис. 2. Определение приоритетности реакций в зависимости от температуры

температуру начала самопроизвольного протекания реакции и уточняют нижнюю температурную границу для рассматриваемого восстановительного либо окислительного процессов; чтобы узнать температуру начала самопроизвольной реакции, вычисляют энергию Гиббса для нескольких температур и строят график  $\Delta G-T$ , на котором линия при пересечении с осью  $T$  указывает искомую температуру (рис. 1);

- расчет энергии Гиббса для нескольких реакций взаимодействия одного вещества с различными другими при разных температурах дает возможность фиксировать температуры, при которых вещества имеют большее сродство к базовому, либо если возможно протекание нескольких реакций параллельно из одних и тех же исходных веществ, то определить приоритетную реакцию и конечные вещества (рис. 2).

$\Delta G = \Delta H - \Delta S T$	$K^*a1 + K^*b1 + K^*c1 = K^*a2 + K^*b2 + K^*c2$						
$\Delta H = H_k - H_n$	$PbO + C = Pb + CO$						
$\Delta S = S_k - S_n$	a1	b1	c1	a2	b2	c2	
Коэффициенты реакции	1	1		1	1		
$\Delta H$ веществ, Дж/моль							
$\Delta S$ веществ, Дж/моль*К							
$\Delta H$ веществ, кал/моль	-52070	0		0	-26410		
$\Delta S$ веществ, кал/моль*К	16,1	1,4		15,5	47,2		
Пересчет калорий в джоули (авт-ки пересчитывается)	-217861	0	0	0	-110499	0	
	67,362	5,8576	0	64,852	197,48	0	
$\Delta H =$	107361 Дж/моль		1 Дж/моль = 0,2390 кал/моль 1 кал/моль = 4,1840 Дж/моль				
$\Delta S =$	189,12 Дж/моль*К						
$\Delta G =$	107361	-	189,12	*T	Дж/моль		
T, К	273	500	750	1000	1250	1500	1750
$\Delta G$ , Дж/моль	55732,55	12803,04	-34476,2	-81755,4	-129035	-176314	-223592,96

Рис. 3. Пример листа Excel с расчетом энергии Гиббса

По данным графика (рис. 2) можно сделать вывод, что в интервалах температур  $0-t_1$  ни одна реакция протекать не будет;  $t_1-t_2$  – будет протекать только реакция *A*;  $t_2-t_3$  – реакция *B* возможна, но реакция *A* более приоритетна; при температурах выше  $t_3$  реакция *B* предпочтительнее, чем *A* и в данном случае появится больше продуктов реакции *B*.

Ввиду многокомпонентности аккумуляторного лома как исследуемого сырья для получения вторичного свинца расчет и анализ результатов представляют большой объем работы, которую необходимо автоматизировать при помощи компьютерных программных средств.

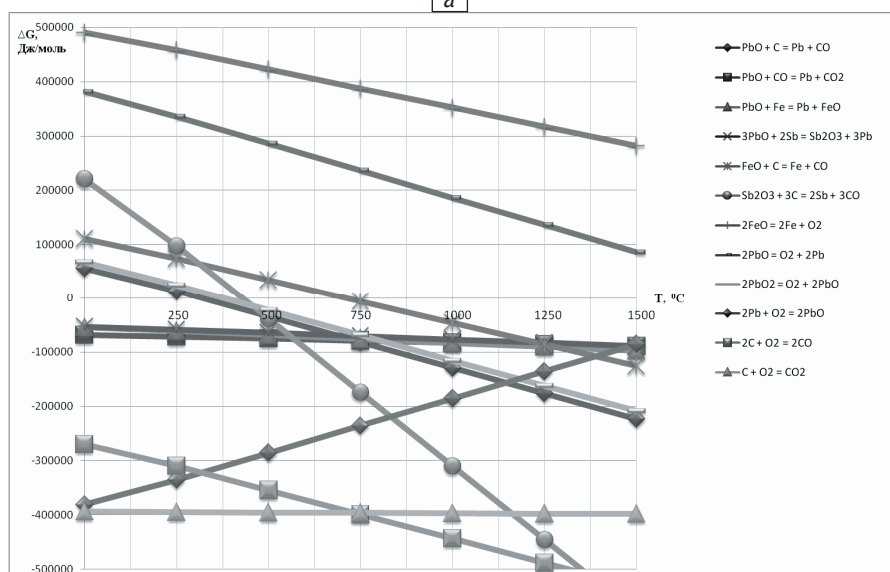
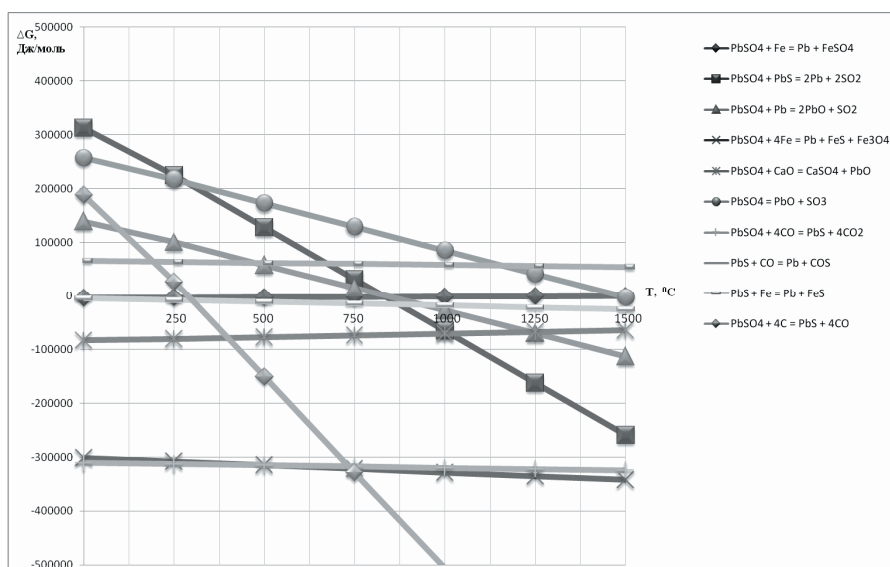
В этой целью была создана система компьютерного расчета энергии Гиббса на основе Excel по вводимым энтальпии, энтропии и температурам (рис. 3), а также таблица сравнения значений и график сравнения зависимостей энергии Гиббса от температуры (рис. 4, а, б).

Анализируя таблицу, можно сделать вывод, что реакции взаимодействия соединений свинца с железом, сурьмой, оксидом кальция и окисью углерода СО сопровождаются выделением тепла, а реакции диссоциации и взаимодействия с углеродом и свинцом – поглощением тепла. Кроме того, для некоторых реакций энтропия имеет отрицательное значение, что свидетельствует о возможном уменьшении скорости этих реакций с повышением температуры.

Вышеописанная система расчета имеет недостаток – она не содержит в себе табличные данные энтальпии и энтропии веществ. Кроме того, для расчета необходимо знание Excel. Для решения этих проблем параллельно был разработан расчет с понятным интерфейсом и базой данных энтальпии и энтропии на 400 веществ. Для расчета (рис. 5) в ниспадающих списках выбрано два параметра – вещества, участвующие в реакции, и коэффициенты реакции. Программа выводит результаты расчета в виде формулы энергии Гиббса; температуры при  $\Delta G = 0$  и возможности протекания реакции при более высоких или низких температурах, а также характеристики о том, как протекает реакция – с выделением или поглощением тепла. В окне программы отображена таблица с показателями энергии Гиббса для разных температур и график зависимости  $\Delta G$  от  $T$ .

Проанализировав графики зависимостей энергии Гиббса от температуры можно прийти к выводу, что:

- при высоком содержании железа, взаимодействуя с сульфатом свинца, будет образовываться оксид и сульфид железа, а не сульфат;
- до расплавления сульфат свинца реагирует с окисью углерода с образованием сульфида;
- после расплавления сульфата свинца идет взаимодействие с коксом, железом, свинцом и другими соединениями, причем наиболее вероятными будут реакции с углеродом, железом и сульфидом свинца;
- восстановление свинца из сульфида при помощи окиси углерода не происходит;
- при разных температурах плавки более вероятной будет реакция сульфида с сульфатом, чем с железом;
- диссоциация сульфата свинца возможна при температуре выше  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- до расплавления шихты свинец из оксида будет восстанавливаться окисью углерода, а после – углеродом, железом, сурьмой и окисью углерода, причем большая вероятность реакции с углеродом кокса;



**Рис. 4.** а) Сравнение изменения энергии Гиббса от температуры в основных реакциях для сульфата (а) и оксида (б) свинца

**Сводная таблица расчета энергии Гиббса для основных реакций при плавке аккумуляторного свинцового шлама**

Реакция	$\Delta G$ для реакции			
$PbSO_4 + Fe = Pb + FeSO_4$	$\Delta G=$	-4476,9	-	-2,092 * T
$PbSO_4 + PbS = 2Pb + 2SO_2$	$\Delta G=$	418609	-	387,44 * T
$PbSO_4 + Pb = 2PbO + SO_2$	$\Delta G=$	185477	-	170,71 * T
$PbSO_4 + 4Fe = Pb + FeS + Fe_3O_4$	$\Delta G=$	-294010	-	27,614 * T
$PbSO_4 + CaO = CaSO_4 + PbO$	$\Delta G=$	-87195	-	-12,97 * T
$PbSO_4 = PbO + SO_3$	$\Delta G=$	305055	-	176,15 * T
$PbO + C = Pb + CO$	$\Delta G=$	107361	-	189,12 * T
$PbO + CO = Pb + CO_2$	$\Delta G=$	-65145	-	13,807 * T
$PbO + Fe = Pb + FeO$	$\Delta G=$	-46568	-	29,288 * T
$3PbO + 2Sb = Sb_2O_3 + 3Pb$	$\Delta G=$	-46401	-	24,267 * T
$FeO + C = Fe + CO$	$\Delta G=$	153929	-	159,83 * T
$Sb_2O_3 + 3C = 2Sb + 3CO$	$\Delta G=$	368485	-	543,08 * T
$2FeO = 2Fe + O_2$	$\Delta G=$	528858	-	141,42 * T
$2PbO = O_2 + 2Pb$	$\Delta G=$	435722	-	200 * T
$2PbO_2 = O_2 + 2PbO$	$\Delta G=$	117570	-	186,61 * T
$PbSO_4 + 4CO = PbS + 4CO_2$	$\Delta G=$	-308235	-	9,2048 * T
$PbS + CO = Pb + COS$	$\Delta G=$	67572	-	7,5312 * T
$PbS + Fe = Pb + FeS$	$\Delta G=$	-1087,8	-	13,807 * T
$PbSO_4 + 4C = PbS + 4CO$	$\Delta G=$	381790	-	710,44 * T
$2Pb + O_2 = 2PbO$	$\Delta G=$	-435722	-	-200 * T
$2C + O_2 = 2CO$	$\Delta G=$	-220999	-	178,24 * T
$C + O_2 = CO_2$	$\Delta G=$	-393505	-	2,9288 * T

– углерод после расплавления шихты будет восстанавливать сурьму и железо;

– при температуре выше 300 °C начнется диссоциация  $PbO_2$ , выделяющийся кислород окислит углерод, а при его отсутствии – свинец;

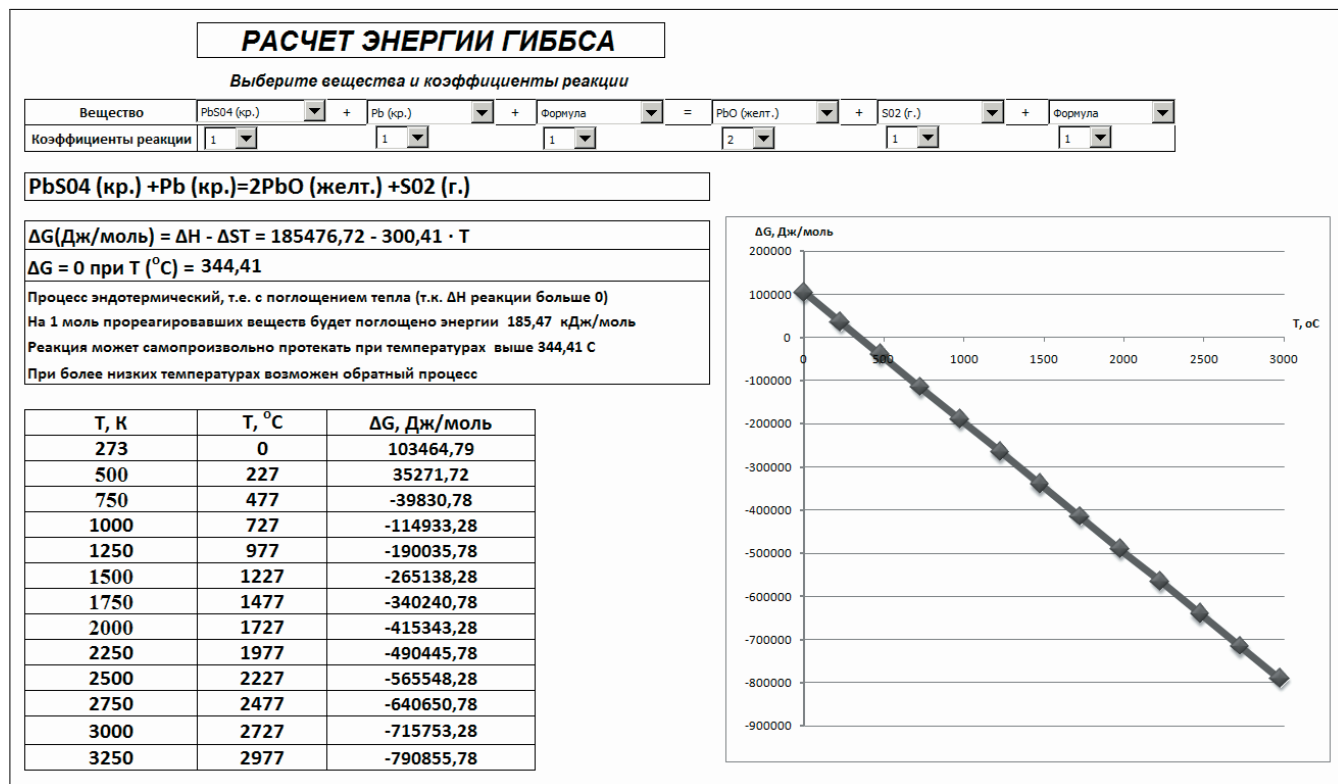
– при температурах плавки диссоциация низших окислов свинца и железа происходить не будет;

– железо со свинцом не образует химических соединений и растворов, но активно взаимодействует с соединениями свинца, действуя как восстановитель.

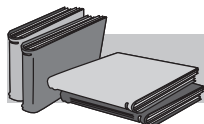
Данный анализ проведен с учетом химической активности веществ в соответствующих агрегатных состояниях и не дает непосредственной информации о количественных характеристиках скоростей реакций, так как скорость реакции зависит от концентрации, времени, температуры и может быть рассчитана по соответствующим формулам.

Шлам свинцовых аккумуляторов имеет сложный непостоянный состав даже в двух аккумуляторах одного производителя, при этом состав начинает изменяться при нагреве в результате испарений, диссоциации и внутренних взаимодействий. Таким образом, для исследователя проблем переработки такого сырья большую ценность имеет качественное моделирование протекания процессов при переработке, основанное на принципах, описанных выше.

Специалисты кафедры металлургии литейных сплавов Белорусского национального технического университета на основе термодинамического анализа разработали широкую гамму современных дегазирующих и покровно-рафинирующих флюсовых композиций и таблетированных материалов для печной/внепечной обработок расплавов цветных металлов. Промышленное производство разработанных составов организовано на базе ООО «Пром-Фильтр» (Республика Беларусь).



**Рис. 5.** Пример компьютерного расчета энергии Гиббса



## ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьменко А. Л. Справочник по общей и неорганической химии. – Минск: Высшая шк., 1974. – 144 с.
2. Новоженев В. А. Введение в неорганическую химию. – Барнаул: Изд-во Алтайского университета, 2001. – 653 с.

### Анотація

Чанов А. Б., Довнар Г. В., Немененок Б. М., Задрутький С. П., Розум В. А., Бежок А. П., Бицько Є. В., Каргінов В. П.

Теплові ефекти хімічних реакцій і розрахунок енергії Гіббса

Описано розрахунок енергії Гіббса і характеристика хімічних реакцій за даними обчислювань. Також показано оптимізацію розрахунку енергії Гіббса та прогнозування перебігу реакцій, їх характеру в металургії та ливарному виробництві.

### Ключові слова

енергія Гіббса, ентальпія, ентропія, температура, хімічна реакція, речовина, металургія

### Summary

Chanov A., Dovnar G., Nemenenok B., Zadrutsky S., Rozum V., Bezhok A., Bytsko E., Karginov V.

Thermal effects of chemical reactions and calculation of Gibbs energy

Calculation of Gibbs energy and characteristic of chemical reactions according to the calculation are described. Also are shown the Gibbs energy optimization and prediction of reactions passing and their character in metallurgy and foundry.

### Keywords

Gibbs energy, enthalpy, entropy, temperature, chemical reaction, substance, metallurgy

Поступила 05.03.10

**Редакция журнала может подготовить  
заказной номер журнала**

Ориентировочная стоимость заказного номера – 6750 грн.  
(объем до 5 уч.- изд. л.)

Ориентировочная стоимость заказного спаренного номера – 13000 грн.  
(объем до 10 уч.- изд. л.)