

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ИЗМЕНЕНИЯ ЭНЕРГИИ ГИББСА В ОВР

Л.В. Боровская, Е.С. Бачурин, Д.Е. Бондаренко, С.С. Коваленко,
ФБГОУ Кубанский государственный технологический университет

Одним из важнейших разделов физической химии является химическая термодинамика, и определение термодинамического потенциала системы на основании второго начала термодинамики занимает центральное место в этом разделе физической химии.

В основе одной из работ лабораторного практикума по физической химии «Определение изменения изобарно-изотермического потенциала окислительно-восстановительной системы методом ЭДС» лежит реакция восстановления хинона в гидрохинон. Реальные лабораторные условия не позволяют проводить эту реакцию в широком диапазоне температур, кроме того, процесс определения изобарно-изотермического потенциала окислительно-восстановительной системы методом ЭДС требует длительного времени, поэтому метод имитационного моделирования здесь является наиболее уместным.

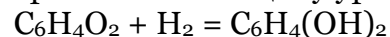
Нами был смоделирован процесс восстановления хинона в гидрохинон и прогнозирование температурной зависимости энергии Гиббса по реальным экспериментальным данным, полученным нами в изотермических условиях.

Инструментом для создания виртуальной модели процесса мы выбрали универсальную моделирующую среду Stratum – 2000.

Инструментальная среда Stratum – 2000 предназначена для математического и имитационного моделирования, и является одним из инструментов, позволяющих в короткие сроки спроектировать систему и провести эксперимент на имитационной модели как в реальном, так и в ускоренном времени. Созданная на базе современных информационных технологий, среда Stratum – 2000 позволяет быстро спроектировать новую или проанализировать уже работающую систему, к какой бы прикладной области она не относилась. Визуальные средства проектирования среды дают возможность построить прототип системы из объектов (имиджей), поведение которых моделирует основные закономерности реального физического (технологического) объекта-прототипа. Имиджи объединяются в схему проекта информационными связями, являющимися отражением материальных, энергетических и информационных связей лабораторной установки или технологической системы. Имеющиеся в среде Stratum графические и мультимедийные инструменты позволяют "оживить" воспроизведение функционирования моделируемой системы.

Для построения имитационной модели нами был проведен лабораторный эксперимент в гальваническом элементе в условиях, близких к термодинамически обратимым, при этом полезная работа системы максимальна и равна убыли энергии Гиббса $\Delta G = -A_{\max}$. Для создания термодинамически равновесных условий применяют компенсационный метод измерения ЭДС - к полюсам элемента прикладывают извне ЭДС батареи, которая равна и противоположна ЭДС элемента. В этом случае E элемента отличается от ЭДС батареи на величину, равную dE , которую не могут обнаружить даже самые чувствительные гальванометры. При этом через элемент проходит настолько малый ток, что реакция протекает с предельно малой скоростью, а потенциалы электродов сохраняют свое равновесное значение.

Реакция восстановления хинона в гидрохинон протекает по общему уравнению:



В нашем эксперименте реакция идет через промежуточный продукт - хингидрон - в 2 стадии:

1. $C_6H_4O_2 + 1/2H_2 = C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$
2. $1/2C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2 + 1/2H_2 = C_6H_4(OH)_2$

$C_6H_4O_2$ - хинон; $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ - хингидрон; $C_6H_4(OH)_2$ – гидрохинон.

Работой гальванического элемента является электрохимическая работа, и поэтому $A_{max} = nFE$, где:

n - число электронов, участвующих в элементарной стадии процесса,

F - число Фарадея, равное 96500 Кл,

E - общая ЭДС элемента в вольтах.

В нашем случае общая ЭДС складывается из ЭДС двух элементов, работающих за счет первой и второй стадий, и ЭДС хлорсеребряного электрода, используемого в качестве электрода сравнения: $E = E_1 + E_2 + 2E_{xc}$

С учетом вышесказанного, получаем: $\Delta G = -nF(E_1 + E_2 + 2E_{xc})$.

Это уравнение положено в основу имитационной модели определения энергии Гиббса методом ЭДС.

В результате виртуального эксперимента нами были получены температурные зависимости изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) системы хинон-гидрохинон, что не представляется возможным в реальных лабораторных условиях.

Данные виртуального эксперимента представлены в таблице.

Таблица

Температурные изменения энергии Гиббса

| | | | | | | | |
|----------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $t, ^\circ C$ | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 |
| $\Delta G \cdot 10^3$ Дж/моль | -122,57 | -123,92 | -125,27 | -126,62 | -127,97 | -129,32 | -130,67 |
| $t, ^\circ C$ | 55 | 60 | 65 | 70 | 75 | 80 | 85 |
| $\Delta G \cdot 10^3$ Дж/моль | -132,02 | -133,38 | -134,72 | -136,08 | -137,43 | -138,78 | -140,13 |

Полученные в ходе моделирования эксперимента данные по изменению энергии Гиббса приведены на графике (рис. 1). Угловой коэффициент полученной прямой равен dE/dT .

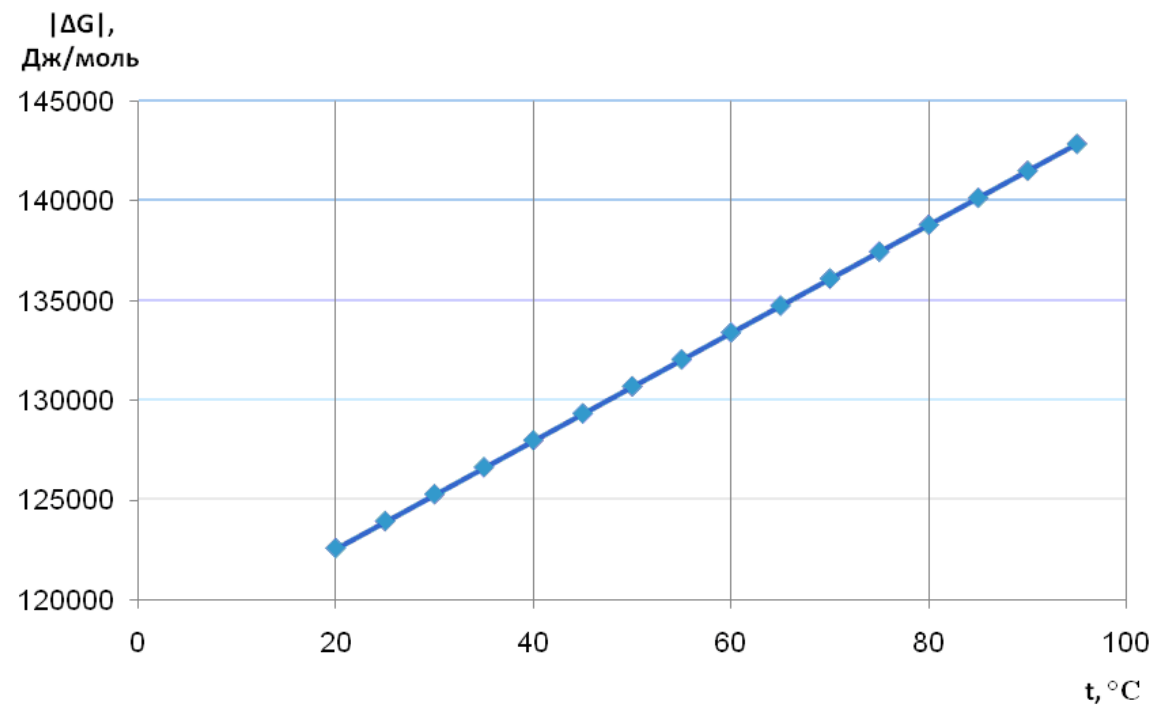



Рис.1

Главное окно эксперимента представлено на рис. 2, а окно результатов выполненной виртуальной работы - на рис. 3.

Определение изменения изобарно-изотермического потенциала окислительно-восстановительной системы методом ЭДС



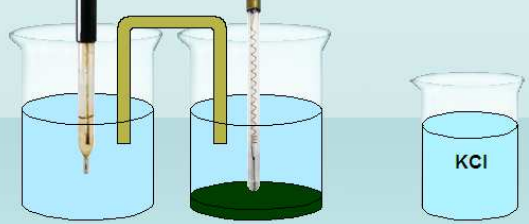
0.3982

Подсказки

Первый шаг Второй шаг Третий шаг

Теоретическая информация по работе

Показания: E1=0.4271V E2=0.3982V



| Первая стадия | Вторая стадия |
|--|--|
| Добавить смесь: хинон + хингидрон <input type="button" value="Выполнить"/> | Добавить смесь: гидрохинон + хингидрон <input type="button" value="Выполнить"/> |
| Прилить раствор H ₂ SO ₄ в правый стакан <input type="button" value="Выполнить"/> | Прилить раствор H ₂ SO ₄ в правый стакан <input type="button" value="Выполнить"/> |
| Прилить раствор H ₂ SO ₄ в левый стакан <input type="button" value="Выполнить"/> | Прилить раствор H ₂ SO ₄ в левый стакан <input type="button" value="Выполнить"/> |
| Поставить в стакан платиновый электрод <input type="button" value="Выполнить"/> | Поставить в стакан платиновый электрод <input type="button" value="Выполнить"/> |
| Поставить в стакан хлорсеребр. электрод <input type="button" value="Выполнить"/> | Поставить в стакан хлорсеребр. электрод <input type="button" value="Выполнить"/> |
| Поставить в стаканы электролитический ключ <input type="button" value="Выполнить"/> | Поставить в стаканы электролитический ключ <input type="button" value="Выполнить"/> |
| Включить потенциометр, снять его показания <input type="button" value="Выполнить"/> | Включить потенциометр, снять его показания <input type="button" value="Выполнить"/> |
| Перейти ко второй части лабораторной работы <input type="button" value="Выполнить"/> | Перейти к расчетам <input type="button" value="Выполнить"/> |

Рис. 2

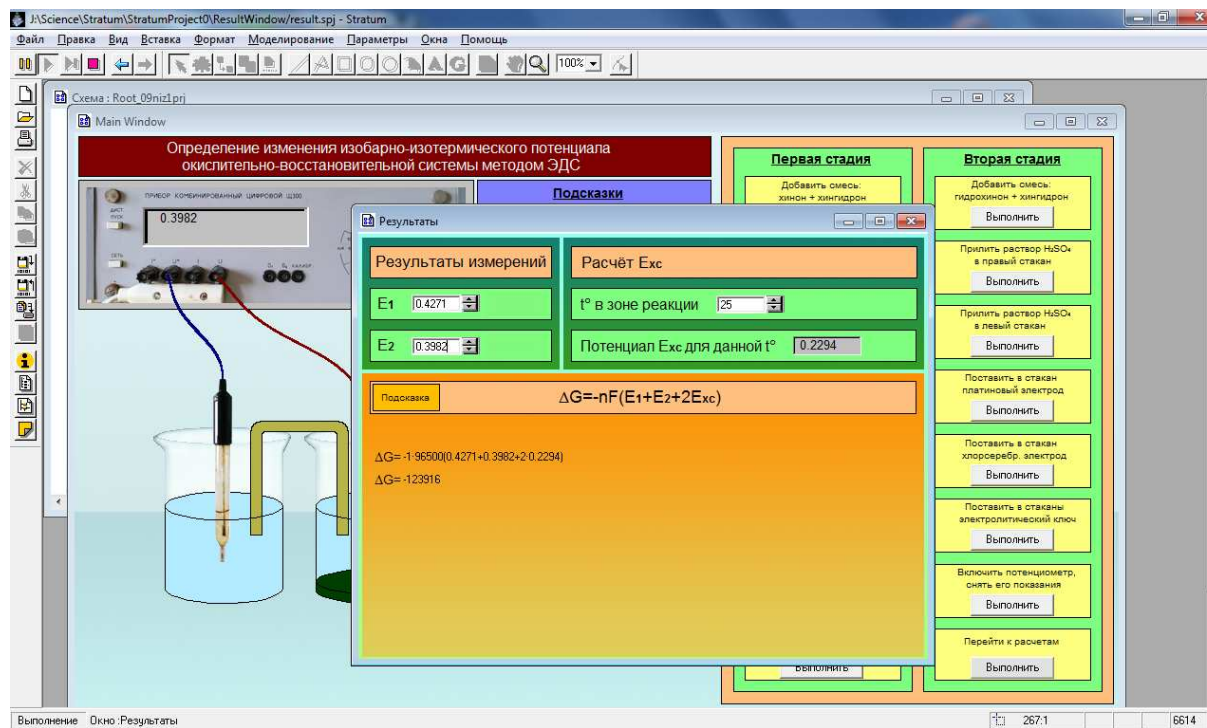


Рис. 3

С полной версией виртуальной лабораторной работы можно ознакомиться на сайте <http://frechemist.narod.ru>

Литература:

1. Руководство к лабораторным работам по физической химии. Изд. КубГТУ, Краснодар, 2009
2. Краснов К.С. Физическая химия т.2, М.: Высшая школа, 2001
3. Электронный ресурс: Stratum Modeling Laboratory, РЦИ, ПГТУ (Режим доступа: <http://stratum.pstu.ac.ru>)