

УДК 519.876.5

Алгоритм расчета возможностей протекания химических реакций при заданных термодинамических условиях

© С. И. Спивак ¹, А. В. Балаев ², Д. З. Галин ³

Аннотация. В данной статье рассматривается вопрос возможности протекания химической реакции при определенных термобарических условиях. В частности приведенный в статье алгоритм анализа позволяет делать выводы о возможности или невозможности протекания химической реакции, по следующим термодинамическим характеристикам: энтропия, энтальпия, удельная мольная теплоемкость, энергия Гиббса, константа равновесия, конверсия, доля прореагировавшего вещества, доля отгона.

Ключевые слова: энтропия, энтальпия, удельная мольная теплоемкость, энергия Гиббса, константа равновесия, конверсия, доля прореагировавшего вещества.

Во многих прикладных науках при проведении опытов с реальными объектами требуется построить математическую модель реального объекта изучения, и его свойств при некоторых условиях. В частности для того, что бы выяснить возможность протекания реакции в заранее заданных термодинамических условиях необходимо построить математическую модель и провести численные эксперименты. По результатам численных экспериментов сделать выводы о возможности или невозможности протекания конкретной химической реакции.

Рассмотрим химическую реакцию общего вида:



Одной из основных энергетических функций химических систем – энтальпия (ΔH^0 , кал/моль). Значения энтальпий индивидуальных веществ при $P=1$ ат и $T=298$ К (ΔH^0_{298}) табулированы. Значения ΔH^0 используются для расчета тепловых эффектов реакций (Q): $Q = -(\Delta H^0_T)_\Sigma$. Согласно закону Гесса:

$$(\Delta H^0)_\Sigma = \left[\sum (v_j \Delta H^0_j) \right]_{\text{продуктов реакции}} - \left[\sum (v_i \Delta H^0_i) \right]_{\text{исходных веществ}}. \quad (1.2)$$

Возможность и глубина протекания реакции определяется знаком и величиной энергии Гиббса (ΔG , кал/моль),

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T \Delta S^0_T \quad (1.3)$$

Где ΔS^0_T – энтропия химической системы, ΔS^0_{298} кал/(моль*К). Значения табулированы. Термодинамическая возможность самопроизвольного протекания химической реакции определяется знаком и абсолютной величиной энергии Гиббса ΔG_T .

¹Заведующий кафедрой математического моделирования, ГОУ ВПО «Башкирский государственный университет», г. Уфа; S.Spivak@bashnet.ru.

²Ведущий научный сотрудник лаборатории математической химии, Институт нефтехимии и катализа РАН, abalaev@gmail.com.

³Аспирант кафедры математического моделирования, ГУО ВПО «Башкирский Государственный Университет» danilaq-complex@ya.ru

При температуре, отличной от 298 К, энтальпия и энтропия рассчитываются по следующим формулам:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T C_p dT; \quad (1.4)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (1.5)$$

Где C_p – удельная мольная теплоемкость, кал/(моль*К).

C_p – функция аддитивная и рассчитывается, используя состав реакционной смеси. (x_n мольные доли)

$$C_p = \sum_{n=1}^N x_n C_{p_n} \quad (1.6)$$

Для расчета C_{p_n} используются эмпирические формулы:

$$C_p = a + bT + cT^2; \quad (1.7)$$

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3; \quad (1.8)$$

$$C_p = a + bT + cT^2 + \frac{d}{T}. \quad (1.9)$$

В наших расчетах, как правило, используется зависимость (8). Подставив (8) в (4) и (5), получим выражение следующего вида:

$$\begin{aligned} \Delta H_T^0 &= \Delta H_{T_0}^0 + \Delta T(a + \frac{b}{2}\Delta T + \frac{c}{3}\Delta T^2 + \frac{d}{4}\Delta T^3); \\ \Delta S_T^0 &= \Delta S_{T_0}^0 + \Delta T(a \ln(\frac{T}{T_0}) + b\Delta T + \frac{c}{2}\Delta T^2 + \frac{d}{3}\Delta T^3). \end{aligned}$$

Константа равновесия, определяющая конверсию исходных веществ для реакции (1), имеет вид:

$$K_p = \frac{\prod_{j=1}^J p_j^{v_j}}{\prod_{i=1}^I p_i^{\vartheta_i}}. \quad (1.10)$$

Где p_i и p_j – парциальные давления компонентов реакционной смеси.

Для изобарных систем: $\sum_{i=1}^I p_i = \sum_{j=1}^J p_j = p_{>1155} = P$.

С термодинамической точки зрения константа равновесия равна:

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G_T}{RT}\right). \quad (1.11)$$

Где ΔG_T стандартная энергия образования Гиббса (кал/моль) R – универсальная газовая постоянная (1,987 кал/моль*К), T – температура (К).

Заменим парциальное давление концентрациями $x_n = p_n/P$ или $p_n = x_n P$. Подставив в (10) получим:

$$K_p = \left[\frac{\prod_{j=1}^J x_j^{v_j}}{\prod_{i=1}^I x_i^{\vartheta_i}} \right] P^{-\Delta n}, \quad (1.12)$$

где $\Delta n = \sum_{j=1}^J \nu_j - \sum_{i=1}^I \nu_i$.

Для любой химической реакции $x_i = x_i^o$, а $x_j^o = 0$.

Выберем компонент в качестве опорного со стехиометрическим коэффициентом, равным 1, и введем долю прореагировавшего компонента (X). Тогда, используя стехиометрические соотношения для реакции (1) и комбинируя (11) и (12), получаем:

$$K_r = \exp(-\Delta G/RT)p^{\Delta n} = f_1(\bar{x}^o, x)/f_2(\bar{x}^o, x). \quad (1.13)$$

Для расчетов концентраций компонентов системы (12), решаются уравнения вида:

$$\chi_i = \frac{(x)^{\nu_{i3}}(x)^{\nu_{i4}}}{(x_{i1}^0 - x)^{\nu_{i1}}(x_{i2}^0 - x)^{\nu_{i2}}} * \frac{1}{(1 - \Delta n_i x)^{-\Delta n_i}}.$$

Где $\chi_i = K_r * P^{-\Delta n}$, i - номер уравнения реакции в системе, x_{i1}, x_{i2} - начальный концентрации исходных компонентов i -ой реакции, ν_{i1-4} стехиометрические коэффициенты i -ой реакции, $\Delta n = \nu_{i4} + \nu_{i3} - \nu_{i2} - \nu_{i1}$.

На основе данной математической модели была написана и испытана компьютерная программа, результаты расчетов, на примере системы химических реакций, приведены в статье: «Численные эксперименты по определению возможности протекания химической реакции».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. Свойства газов и жидкостей 3-е издание. Л.: Изд. Химия Ленинградское отделение. 1982. – 592с.
2. Вержбицкий, В.М. Основы численных методов / В.М. Вержбицкий.– М.:Высш. шк., 2002. – 840с.
3. Бут, Э.Д. Численные методы / Э.Д. Бут – М.: Физматгиз, 1959.
4. Клибанов, М.В., С.И. Спивак, В.И. Тимошенко, М.Г. Слинько // ДАН СССР. – 1973. – Т.208, -№6.
5. Царева, З.М. Теоретические основы химтехнологии / З.М. Царева, Е.А.Орлова. – Киев: Высшая школа, 1986. – 271 с.
6. Вант Гофф, Я.Т. Очерки по химической динамике / Я.Т. Вант Гофф. –Л.: ОНТИ ХИМТЕОРЕТ, 1936. – 178с

Algorithm For calculating capacity chemical reactions given the thermodynamic Conditions

© S. I. Spivak ⁴, A. V. Balaev ⁵, D. Z. Galin ⁶

Abstract. This article discusses the possibility of chemical reaction under certain temperature and pressure conditions. In particular, given in the article analysis algorithm allows to draw conclusions about the ability or inability of the chemical reaction, the following thermodynamic characteristics: entropy, enthalpy, specific molar heat capacity, Gibbs energy, equilibrium constant, the conversion, the percentage of reacted material, the proportion of distillate.

Key Words: entropy, enthalpy, specific molar heat capacity, Gibbs energy, equilibrium constant, conversion, percentage of reacted material.

⁴Managing chair of the mathematical Modelling, GOU VPO "the Bashkir state university Ufa; S.Spivak@bashnet.ru.

⁵Leading Researcher, Laboratory of Mathematical Chemistry, Institute of Petrochemistry and Catalysis, Academy of Sciences, abalaev@gmail.com.

⁶Postgraduate Department of Mathematical Modelling, «Bashkir State University», Ufa, danilaq-complex@ya.ru