

FRI-21-P-CT(R)-25

EQUILIBRIUM CONSTANT CALCULATION OF A CHEMICAL REACTION BY
COMPUTER PROCESSING OF THERMODYNAMIC DATA

Temenujka Haralanova , Christian Girginov, Angel Dishliev

ИЗЧИСЛЯВАНЕ НА РАВНОВЕСНА КОНСТАНТА НА ХИМИЧНА РЕАКЦИЯ ЧРЕЗ
КОМПЮТЪРНА ОБРАБОТКА НА ТЕРМОДИНАМИЧНИ ДАННИ

Теменужка Хараланова

Русенски университет "Ангел Кънчев" Филиал Разград

Катедра "Химия и химични технологии"

E-mail: tharalanova@uni-ruse.bg

Кристиян Гиргинов

Катедра Физикохимия

Химикотехнологичен и металургичен университет - София

E-mail: girginov@uctm.edu

Ангел Дишлиев

Катедра Математика

Химикотехнологичен и металургичен университет - София

E-mail: adishliev@gmail.com

Equilibrium constant calculation of a chemical reaction by computer processing of thermodynamic data.

This paper presents a procedure for computerized calculation of the equilibrium constant of a chemical reaction in gas phase. The calculations are carried out on the basis of change in Gibbs energy. The mathematical relations necessary to calculate the equilibrium constant at different temperatures are given. The calculations are performed using tabulated data for the thermodynamic characteristics of the substances participating in the chemical reaction. By using computer software (such as MS Excel) quick and reliable calculation of this important for the theory and practice thermodynamic quantity is achieved.

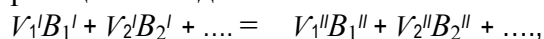
Keywords: chemical equilibrium, equilibrium constant, reversible chemical processes, thermodynamic data

ВЪВЕДЕНИЕ

Многогодишният човешки опит е показал, че голям брой от химичните реакции протичат обратимо. При определени условия, скоростта на правата и обратната реакция се изравняват и в реакционния обем се установява химично равновесие. В условия на химично равновесие, системата се характеризира с точно определен състав, който остава постоянен за дадените условия. Изучаването на химичното равновесие е от изключително важно значение както от теоретична, така и от приложна гледна точка. Познаването на факторите от които зависят скоростта на реакциите и условията за химичното равновесие, дава възможност да се постигнат оптимални условия за провеждане на химичните реакции. Така се постига най-ефективно провеждане на реакциите и се достига до възможно най-пълното превръщане на реагентите в продукти.

Количествена оценка за една равновесна химична реакция (в газова фаза) е нейната равновесна константа (K_p). Чрез нея могат да се определят промените в равновесното състояние на системата, които могат да настъпят в резултат на изменението на различни външни фактори (температура, концентрация, налягане и др.). За реакции в газова фаза K_p е величина, която се изразява чрез парциалните налягания на веществата (продуктите и реагенти) в условие на химично равновесие.

За произволна химична реакция от вида:



(изходни вещества) = (продукти),

където $(B_1', B_2', B_1'', B_2'')$ са участващите в реакцията вещества, а $(\nu_1', \nu_2', \nu_1'', \nu_2'')$ - техните стехиометрични коефициенти. Равновесната константа се дава с израза:

$$K_p = \frac{\overline{p}_{B_1''}^{-\nu_1''} \cdot \overline{p}_{B_2''}^{-\nu_2''} \dots}{\overline{p}_{B_1'}^{-\nu_1'} \cdot \overline{p}_{B_2'}^{-\nu_2'} \dots},$$

където \overline{p}_i са равновесните парциални налягания на участващите във химичната реакция газове.

В литературата [1-8] са описани редица подходи за изчисляване на равновесната константа. Един класически метод се основава на определяне на изменението (ΔG) на енергията на *Гибс* за химичната реакция:

$$\Delta G_T = -RT \ln K_p \rightarrow \ln K_p = -\frac{\Delta G_T}{RT} \rightarrow K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G_T}{RT}\right),$$

където R е универсалната газова константа, а T е абсолютната температура [K].

При този подход е необходимо да се ползват термодинамични данни за веществата които участват в реакциите.

От друга страна за анализиране на влиянието на различните фактори върху химичното равновесие (за дадена конкретна реакция) широко се използват изчислителни методи, които позволяват компютъризирана обработка на експерименталните данни. Табличният процесор Microsoft Excel е предназначен за числената обработка на различни групи от данни. При компютърната обработка, базата данни се въвежда еднократно, след което в изчислителния процес тя се използва многократно [9-11]. При този подход обемът на въвежданата информация значително се намалява, като се ограничава и възможността за допускане на грешки. В този смисъл, средата определяна от MS Excel е много подходяща за изчисляване на различни величини, свързани с химичните реакции.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

В изложението са представени:

1. Метод за определяне на (K_p) чрез изменението на енергията на *Гибс*
2. Процедура за компютъризирано изчисляване на (K_p).

За илюстрация е разгледана една реакция в газова фаза ($1N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$), за която ще бъде изчислена равновесната константа при стандартната (298 K) и при друга различна температура (например 500 K).

1. Изчисляване на равновесната константа, чрез изменение на енергията на *Гибс* на реакцията

За тази класическа процедура е необходимо да се ползват термодинамични данни за веществата, които участват в реакцията. Такива данни за голям брой вещества са представени [2] в термодинамични таблици (Таблица 1).

Таблица 1. Термодинамични величини

№	Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$	S_{298}^0	Коефициенти на уравнението			$C_{p,298}$	Температурен интервал
				$c_p = f(T), [J mol^{-1} K^{-1}]$				
		[kJ mol ⁻¹]	[kJ mol ⁻¹ K ⁻¹]	a	10 ³ b	10 ⁻⁵ c'	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]	[K]
1	H ₂ (газ)	0	130,6	27,28	3,26	0,502	28,88	298 - 3000
2	Cl ₂ (газ)	0	223,0	36,69	1,05	-2,52	33,84	273 - 1500
3	HCl (газ)	-92.30	186.70	26.53	4.60	1.09	29.06	298 - 2000
4	N ₂ (газ)	0	191.5	27.87	4.27	-	29.10	298 - 2500
5	NH ₃ (газ)	-46.19	192.5	29.8	25.48	1.67	35.16	298 - 1800
6	H ₂ O (газ)	-241.84	188.74	30.00	10.7	0.33	33.56	298 - 2500
7	O ₂ (газ)	0	205.03	31.46	3.39	-3.77	29.36	298 - 3000

А. Определяне термодинамични характеристики на химична реакция при стандартни условия ($p = 101325 \text{ Pa}$, 298 K)

A.1 топлинен ефект (ΔH_{298}) при стандартни условия

$$\Delta H_{298} = \sum v_i'' \Delta H_{298}^0 - \sum v_i' \Delta H_{298}^0, \quad (1)$$

(продукти) - (изходни вещества)

където (ΔH_{298}^0) и (v_i) са съответно топлините на образуване и стехиометричните коефициенти на веществата, с които участват в реакцията.

A.2 Изменение на ентропията (ΔS_{298}) при стандартни условия

Изменението на ентропията на реакцията се определя чрез абсолютната ентропия (S_{298}^0) на веществата участващи в реакцията:

$$\Delta S_{298} = \sum v_i'' S_{298}^0 - \sum v_i' S_{298}^0. \quad (2)$$

(продукти) - (изходни вещества)

A.3 Изменение на енергията на Гибс (ΔG_{298})

След изчисляване на ΔH_{298} и ΔS_{298} изменението на енергията на Гибс се определя:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T; \quad (3)$$

$$\Delta G_{298} = \Delta H_{298} - 298 \Delta S_{298}$$

A.4 Равновесна константа ($K_{P(298)}$)

$$K_{P(298)} = -\exp(\Delta G_{298}/298R), \quad (4)$$

където $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ е универсалната газова константа.

В. Определяне термодинамични характеристики на химична реакция при температури, различни от стандартната ($p = 101325 \text{ Pa}$)

Известно е, че топлинните капацитети (C_p) на веществата зависят от T , като тези $C_p(T)$ -зависимости (за неорганичните вещества) се представят с емпирични степенни редове от вида: $C_p(T) = a + bT + c'/T^2$.

Чрез числените стойности на константите (a, b, c'), за дадена химична реакция могат да се определят величините (Δa , Δb и $\Delta c'$), като се отчетат стехиометричните (v_i) коефициенти на участващите вещества:

$$\Delta a = \sum v_i'' a_i - \sum v_i' a_i; \quad \Delta b = \sum v_i'' b_i - \sum v_i' b_i$$

(продукти) - (изходни вещества) $\Delta c' = \sum v_i'' c_i'' - \sum v_i' c_i'$ (5)

V.1 Топлинният ефект (ΔH_T) при температура (T), различна от стандартната се изчислява по уравнението:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \Delta c' \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right). \quad (6)$$

V.2 Изменението на ентропията (ΔS_T) при температура (T) се определя с израза:

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b(T - 298) + \frac{\Delta c'}{2} \left(\frac{1}{298^2} - \frac{1}{T^2} \right). \quad (7)$$

V.3 Изменението (ΔG_T) на енергията на Гибс:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T. \quad (8)$$

V.4 Определяне на равновесната константа:

$$K_{P(T)} = \exp(-\Delta G_T/RT). \quad (9)$$

Като се следва описаната процедура за конкретната реакция ($1\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$), може да бъде изчислена равновесната константа при стандартната (298 K) и при друга температура (например 500 K).

А. Термодинамични характеристики на реакцията при стандартни условия:

А.1 Топлинен ефект на реакцията:

От термодинамичните данни (Таблица 1) за веществата участващи в реакцията се намират топлините на образуване (ΔH_{298}^0) при което се получава:

$$\Delta H_{298} = [2x(-46.19)] - [(1x0) + (3x0)]; \quad (1)$$

$$\Delta H_{298} = -92380 \text{ J} .$$

Тази стойност ($\Delta H_{298} < 0$) означава че реакцията е екзотермична.

А.2 Изменение на ентропията на реакцията:

Изменението на ентропията на реакцията се определя чрез термодинамичните данни за абсолютната ентропия (S_{298}^0) на веществата:

$$\Delta S_{298} = [2x(192.5)] - [(1x191.5) + (3x130.6)]; \quad (2)$$

$$\Delta S_{298} = -198.3 \text{ JK}^{-1} .$$

Получената стойност ($\Delta S_{298} < 0$) означава че тази реакция в изолирани системи и адиабатни условия няма да протече (ще протече обратната реакция).

А.3 Изменение на енергията на Гибс за реакцията:

Чрез изчислените стойности за ΔH_{298} и ΔS_{298} се определя:

$$\Delta G_{298} = 92360 - (298)(-198.3) \quad (3)$$

$$\Delta G_{298} = -33266.6 \text{ J} .$$

Тази стойност ($\Delta G_{298} < 0$) е индикация, че при тези условия ($p = 101325 \text{ Pa}$, 298 K) реакцията може да протече самопроизволно.

А.4 Равновесната константа на реакцията:

$$K_p = \exp(-\Delta G_{298}/RT); \quad (4)$$

$$K_{P(298)} = \exp[-(-33266.6)/(8.314 \times 298)]; \quad K_{P(298)} = 6.7 \times 10^5$$

В. Термодинамичните характеристики на реакцията при $T = 500 \text{ K}$

Определяне на величините Δa , Δb и $\Delta c'$:

Стойностите на тези величини за конкретната реакция се изчисляват, чрез съответните константи (a, b, c') представени в Таблица 1 по уравненията:

$$\Delta a = [(2x29.80)] - [(1x27.87) + (3x27.28)] = -50.11$$

$$\Delta b = [(2x25.48 \times 10^{-3})] - [(1x4.27 \times 10^{-3}) + (3x3.26 \times 10^{-3})] = 36.91 \times 10^{-3} \quad (5)$$

$$\Delta c' = [2x(-1.67 \times 10^5)] - [(1x0) + (3x0.502 \times 10^5)] = -4.846 \times 10^5$$

В.1 Топлинен ефект на реакцията:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} - 50.11(500 - 298) + \frac{36.91 \times 10^{-3}}{2}(500^2 - 298^2) - 4.846 \times 10^5 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{500} \right);$$

$$(6) \Delta H_{500} = -101200 \text{ J} .$$

В.2 Изменението на ентропията:

$$\Delta S_{500} = \Delta S_{298} - 50.11 \ln \frac{500}{298} + 36.91 \times 10^{-3} (500 - 298) - \frac{4.846 \times 10^5}{2} \left(\frac{1}{298^2} - \frac{1}{500^2} \right) \quad (7)$$

$$\Delta S_{500} = 220.05 \text{ JK}^{-1} .$$

В.3. Изменение на енергията на Гибс:

$$\Delta G_{500} = \Delta H_{500} - 500 \Delta S_{500}; \quad (8)$$

$$\Delta G_{500} = [(-101200) - 500 \times (-220.05)] = 8825 \text{ J}; \quad \Delta G_{500} = 8825 \text{ J} .$$

В.4 Равновесна константа:

$$K_{P(500)} = \exp(-\Delta G_{500}/500R). \quad (9)$$

$$K_{P(500)} = \exp(-8825/500 \times 8.314); \quad K_{P(500)} = 0.12$$

За разглежданата реакция стойността на $K_{p(T)}$ може да се пресмята в температурния интервал (298 - 1500 K), т.е. най-тесният за веществата които участват в реакцията (Табл. 1).

Реакцията на синтез на амоняк е екзотермична, обратима и равновесна, като протича с намаляване на обема на газовата смес. При анализиране на факторите които влияят върху химичното равновесие, теоретично могат да се подберат оптималните условия за получаването на NH_3 .

Формалната логика показва, че намаляването на температурата ще доведе до повишаване добива на амоняк. Понижаването на температурата обаче, има за резултат както намаляването на скоростта на реакцията, така и увеличаване на времето за достигане до равновесие. По тези причини, промишленото синтезиране на NH_3 се провежда при повишени температури (400 – 500 °C).

Повишаването на налягането силно благоприятства протичането на правата реакция (намалява се броя на молеве). Синтезът на амоняк обикновено се провежда при високи налягания 20 – 30 МПа (200 – 300 atm).

За повишаване ефективността на получаването на NH_3 се използват високи концентрации на N_2 и H_2 , непрекъснато извеждане на полученият амоняк, както и използването на катализатори (на основа на желязо).

По представената процедура може да бъде изчислена равновесната константа и на други химични реакции в газова фаза ($H_2 + Cl_2 = 2HCl$, $4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$ и др.).

2. Компютърна обработка на термодинамичните данни

При използване на компютърна обработка, изчисленията започват от анализа на стехиометричното уравнение на изследваната химична реакция. Записват се веществата участващи (Таблица 2) в реакцията със съответните химични формули и стехиометрични коефициенти (в случая за $1N_2 + 3H_2 = 2NH_3$).

Таблица 2. Задаване и резултати от обработката на данните за реакцията

Продукти на реакцията		Стехиометрични коефициенти пред продуктите	ΔH_{298}^0 $kJ mol^{-1}$	S_{298}^0 $J mol^{-1}K^{-1}$	a	$10^3 b$	$10^{-5} c'$
Продукт 1	NH_3	2	-46.19	192.5	29.8	25.48	1.67
Продукт 2							
Продукт 3							
Реагенти		Стехиометрични коефициенти пред реагентите					
Реагент 1	N_2	1	0	191.5	27.87	4.27	-
Реагент 2	H_2	3	0	130.6	27.28	3.26	0.502
Реагент 3							
T = 298 K			$\Delta H_{298}^0 =$ -92380J		$\Delta a =$ -50.11		
T = 500 K			$\Delta H_{500}^0 =$ -101200J			Δb 36.91x10 ³	
				$\Delta S_{298}^0 =$ -198.3JK ⁻¹			$\Delta c' =$ -4.846x10 ⁵
				$\Delta S_{500}^0 =$ -220.05JK ⁻¹			
					$\Delta G_{298} = -33266.6 J$		$K_{p(298)} = 6.7 \times 10^5$
					$\Delta G_{500}^0 = 8825 J$		$K_{p(500)} = 0.12$

След задаването на химичните формули на веществата, автоматично от базата данни (Таблица 1) се вземат стойностите за съответните величини ($\Delta H_{298}, \Delta S_{298}, a, b, c'$) и по представените зависимости (уравнения 1-9) се извършват необходимите изчисления, които се систематизират в Таблица 2.

При разработката и приложението на тази изчислителна процедура са спазени основните изисквания за създаването на съответния алгоритъм:

- Изграждане структурата на таблицата;
- Въвеждане на термодинамичните данни за веществата (Таблица 1);
- Въвеждане на уравненията за изчисляване на необходимите величини;
- Проверка на работоспособността на процедурата, чрез тестване на формулите с различни данни.

При изчисляване на равновесната константа, необходимите справочните данни (Таблица 1) се извличат автоматично в MS Excel. В резултат пресмятането се автоматизира, в резултат процесът на изчисление е бърз и надежден [9-11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Представена е процедура за пресмятане на равновесната константа (K_p) на една химична реакция в газова фаза на основа на справочни данни за термодинамичните величини на веществата, участващи в нея.

2. Чрез използването на компютърна обработка на тези данни се създава интердисциплинарна връзка между класическата Физикохимия и съвременните компютърни изчислителни методи.

3. Чрез многобройните инструменти за форматиране в Microsoft Excel може да се променя вида на работната процедура според конкретната задача. Различните опции в лентите с инструменти, като Drawing и AutoShapes могат да помогнат да се подобри начина на представяне на данните, което улеснява изпълнението на задачите и намалява вероятността за допускане на грешки.

4. Чрез представената процедура знанията по Информатика и информационни технологии могат да се приложат за изчисляване на основни физикохимични величини.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Вълчева Е., Е. Лазарова, С. Велева, Ц. Николов, А. Гиргинов, М. Христов, Сборник задачи по физикохимия, (1996), Разград
- [2] Дамянов Д., Физикохимия (1994), Бургас
- [3] Кънчева А., С. Парушева, М. Тодорова, Д. Колева, Я. Александрова, MS Excel теория и практика, (2005), Варна
- [4] Роман С., Да напишем макроси в Excel (2007), ЗеСТ Прес София
- [5] Фрай К., Microsoft Office Excel (2007), Софт Прес
- [6] Хараланова Т., К. Гиргинов, Физикохимия, (2012), Русе
- [7] Цветанова А., С. Калчева, М. Мачкова, А. Попова, И. Каназирски, Практикум по Физикохимия и колоидна химия, (2005), София
- [8] Berry R., S. D. Rice, J. Ross, Physical Chemistry, "Oxford University press" (2000).
- [9] Monk P., Physical Chemistry (Understanding our Chemical World) "John Wiley & Sons" Ltd (2004)
- [10] Mortimer R., Physical Chemistry, "Elsevier Academic Press", (2008)
- [11] Atkins P., J. Paula, Atkins' Physical Chemistry, (8th ed.) "Oxford University" (2006)

За контакти:

Доц. д-р Теменужка Николова Хараланова, РУ "А. Кънчев", Филиал Разград, бул. "Априлско въстание" 47, 7200 Разград, България e-mail: haralanova97@abv.bg

Гл. асистент д-р инж. Кристиан Асенов Гиргинов, катедра „Физикохимия“, Химикотехнологичен и металургичен университет, бул. „Климент Охридски“ №8, 1756 София, България, e-mail: christian.girginov@gmail.com

Инж. Ангел Ангелов Дишлиев, катедра „Математика“, Химикотехнологичен и металургичен университет, бул. „Климент Охридски“ №8, 1756 София, България, e-mail: adishliev@gmail.com