

Нарышкин Д.Г., Осина М.А.

НИУ «Московский энергетический институт», г. Москва, Россия

АНАЛИЗ ПРОВЕДЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СРЕДСТВ КОМПЬЮТЕРНОЙ МАТЕМАТИКИ

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены возможности, которые открывает перед студентами, аспирантами, преподавателями, инженерами и исследователями применение компьютерной математики при изучении фундаментальных основ термодинамики и анализе поведения термодинамических функций химических систем.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Физическая химия; химическая термодинамика; анализ термодинамических функций; константа равновесия; компьютерная математика; Mathcad.

Naryshkin D.G., Osina M.A.

National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow, Russia

ANALYSIS OF THE BEHAVIOR OF THE THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF CHEMICAL SYSTEMS WITH THE USE OF COMPUTER MATHEMATICS

ABSTRACT

Examined are the opportunities for students, graduates, teachers, engineers and scientists, granted by the use of computer mathematics for the study of fundamental basics of thermodynamics and the behavior analysis of thermodynamic functions in chemistry systems.

KEYWORDS

Physical chemistry; chemical thermodynamics; analysis of thermodynamic functions; the equilibrium constant; computer mathematics; Mathcad.

Введение

Создание химико-технологических систем невозможно без термодинамического анализа и термодинамического моделирования соответствующих физико-химических процессов. Даже при изучении начального курса физической химии, при постановке задач, моделирующих поведение физико-химических систем, расчетные процедуры требуют серьезных знаний по математике, что довольно часто заставляет избегать постановки реальных задач и существенно упрощать их, поскольку, оказывается, не только в России «уровень математических знаний студентов по-прежнему вызывает обоснованное беспокойство» [1]. На определенных этапах изучения химической термодинамики, когда исследование влияния различных факторов на термодинамическое поведение химических систем являются собственно целью поставленной задачи, расчетные процедуры становятся столь сложными и громоздкими, что требуют привлечения современных средств компьютерной математики.

Теплоемкость

Теплоемкость и температурная зависимость теплоемкости - уникальное физическое свойство вещества, одна из его фундаментальных характеристик, во многом определяющая температурную зависимость теплового эффекта и констант равновесия химических реакций.

Температурная зависимость теплоемкости для неорганических веществ обычно задается в виде степенного ряда:

$$c_p = a + b \cdot T + \frac{c'}{T^2}, \quad (1)$$

коэффициенты которого (a , b и c') определяют из экспериментальных данных. Для различных веществ они табулированы [2] в интервале температур 298 - T , К, в котором уравнения (1) адекватны.

Довольно часто и не только у студентов, создается впечатление, что теплоемкость и термодинамические функции веществ могут быть рассчитаны лишь в интервале 298 - T (рис. 1), а термодинамические функции реакций - в интервале температур, являющимся пересечением температурных интервалов компонентов процесса. Однако экспериментальные значения теплоемкости известны в более широком температурном интервале [3]. В работе [4] отмечается, что все накапливаемые [3] таблицы термодинамических свойств вычисляются с помощью комплекса специальных программ на основании постоянных, отбираемых в результате критического анализа и обработки всей первичной литературы, и не является компиляцией материалов, опубликованных в различных справочниках, что отличает базу данных [3] от известных отечественных и зарубежных.

Коэффициенты уравнений (1) были рассчитаны в "докомпьютерную эру", этим и объясняется вид уравнений: аппроксимировать данные по теплоемкости в более широком интервале температур, используя многочлены более высоких степеней, было крайне затруднительно.

Mathcad – документ 1 (рис. 1) иллюстрирует температурные зависимости теплоемкости газообразного ацетилена по данным [3] и рассчитанные по уравнению (1).

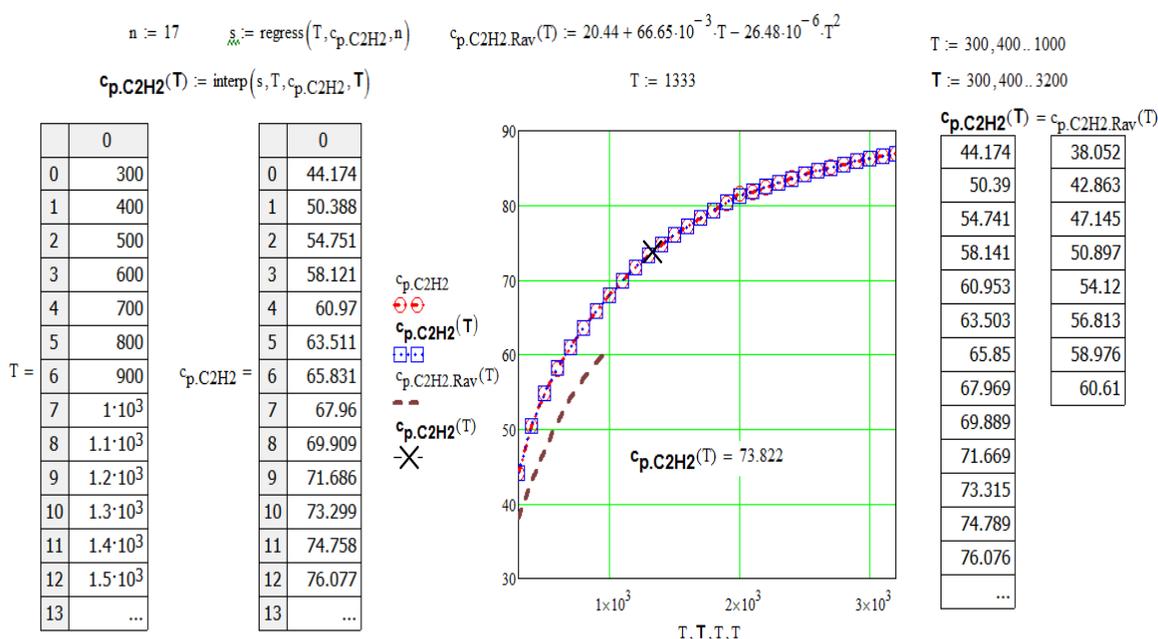


Рис. 1. Mathcad – документ 1. Температурные зависимости мольной теплоемкости ацетилена. $c_{p,C2H2}$ - температурная зависимость теплоемкости ацетилена по данным [3], $c_{p,C2H2}(T)$ – аппроксимация температурной зависимости ацетилена данных [3], $c_{p,C2H2,Rav}(T)$ – расчет по данным [2]

Как следует из данных, представленных на рис. 1, расчетные возможности математического пакета Mathcad [5], позволяют провести аппроксимацию данных по теплоемкости [3] в широком интервале температур, что дает возможность рассчитать теплоемкость при любой температуре из исследованного температурного интервала.

Литературные данные по температурной зависимости теплоемкости достаточно противоречивы. Так, в [1] утверждается, что теплоемкость - возрастающая функция при увеличении температуры. По мнению авторов работы [6], теплоемкость одноатомных газов при постоянном давлении не зависит от температуры. В тоже время в [7] отмечается, что теплоемкость газов, состоящих из атомов с незавершенной электронной оболочкой, может изменяться с ростом температуры, но при этом характер изменения не оговаривается.

Однако, температурные зависимости теплоемкости газообразных атомарных газов в действительности выглядят гораздо сложнее, что иллюстрирует Mathcad – документ 2, на котором представлены табличные данные базы [3].

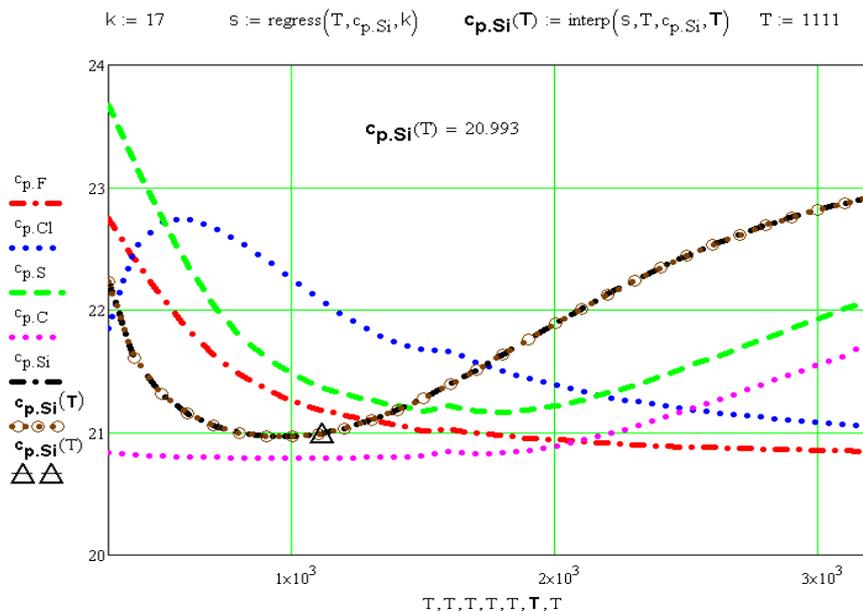


Рис. 2. Mathcad – документ 2. Температурные зависимости мольной теплоемкости некоторых одноатомных газов [3]. $c_{p, Si}(T)$ – аппроксимация температурной зависимости газообразного атомарного кремния по данным [3], $c_{p, Si}(T)$ – расчет при 1111 K

Отметим, что согласно [2] уравнение температурной зависимости теплоемкости атомарного фтора адекватно в интервале температур 298 - 500 K, теплоемкости газообразного углерода - в интервале температур 298 - 1600 K, для расчета теплоемкости атомарной серы приводится значение коэффициента a уравнения (1), но не указан температурный интервал, в котором уравнение адекватно, данные по теплоемкости атомарного кремния в [2] отсутствуют. И только используя данные [3], удалось выявить температурную зависимость теплоемкости газообразного атомарного кремния полиномом 17 степени (рис. 2). Возможности Mathcad позволили не только аналитически описать температурную зависимость теплоемкости газообразного кремния, но и рассчитать значение теплоемкости $c_{p, Si}(T)$ при любой температуре.

Вопреки утверждениям [6], что теплоемкость – функция, возрастающая с увеличением T , температурная зависимость теплоемкости не только атомарных одноатомных газов, атомы которых имеют незавершенные электронные оболочки, носит сложный характер (рис. 3).

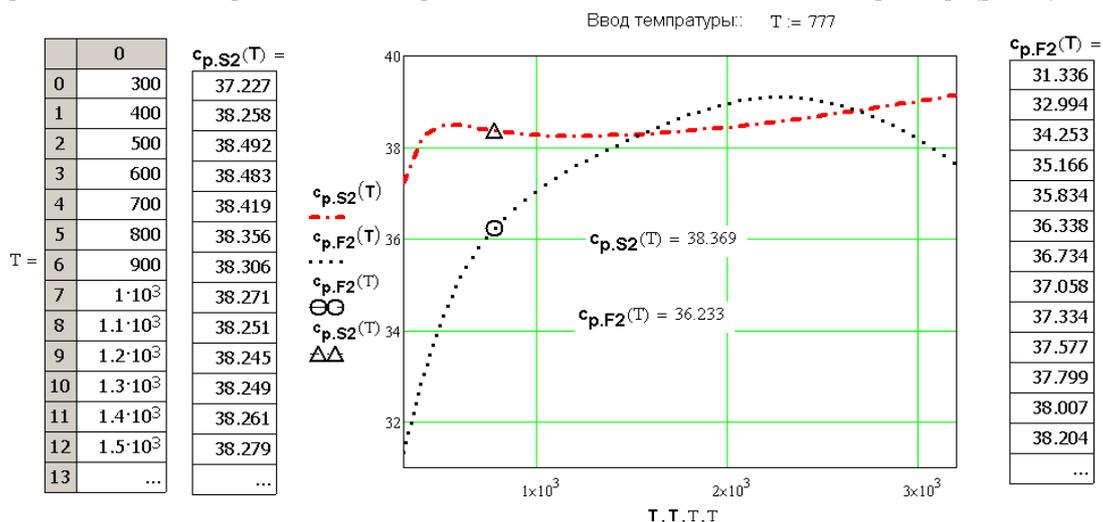


Рис.3. Mathcad – документ 3. Аппроксимация табличных [3] значений теплоемкости, Дж/моль, молекулярных газообразных фтора F2 и серы S2: $c_{p, F2}$, $c_{p, S2}$ соответственно, в зависимости от температуры и расчет $c_{p, F2}(T)$, $c_{p, S2}(T)$ при температуре 777 K

Объяснение причин такой зависимости не входило в цели и задачи данной работы и требует дополнительных исследований, однако наглядность полученных результатов повышает необходимость их анализа.

Расчет тепловых эффектов реакций в зависимости от температуры

Влияние температуры на тепловой эффект реакции определяется знаком $\Delta_r c_p$.

$$\frac{d}{dT} \Delta_r H = \Delta_r c_p \quad (2)$$

где $\Delta_r c_p$ - изменение теплоёмкости в ходе изобарного процесса:

$$\Delta_r c_p(T) = \Delta a + \Delta b \cdot T + \frac{\Delta c}{T^2} \quad (3)$$

В интегральной форме зависимость теплового эффекта реакции от температуры в изобарном процессе для области температур 298 - T, в которой нет ни фазовых, ни модификационных превращений, выражается соотношением:

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H_{.298}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r c_p(T) dT \quad (4)$$

где $\Delta_r H_{.298}^\circ$ - стандартное изменение энтальпии реакции при 298 К.

Желая, по-видимому, облегчить «математическую жизнь» студента некоторые, даже авторитетные издания, могут ввести его в заблуждение. Так, в [1 с.112] отмечается, что при расчете стандартной теплоты реакции в зависимости от температуры «обычно достаточно хорошим приближением является предположение о независимости изменения теплоемкости от температуры; по крайней мере, оно справедливо в достаточно широком интервале температур, как показано в примере 2.7.»

Пример, в котором сравнивается теплота образования газообразной воды при 298 и 373 К не может убедить в справедливости такого вывода, поскольку не приводится сравнения приближенного расчета и расчета по уравнению (4). Прочитав этот текст, читатель может сделать вывод, что используемое в примере приближение справедливо для всех реакций.

В [7, 8] отмечается, что хорошим приближением уравнения (4) для расчета температурной зависимости изменения энтальпии реакции является допущение независимости $\Delta_r c_p(T)$ от температуры:

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H_{.298}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r c_p(298) dT. \quad (5)$$

Оговаривается, что допущение (5) справедливо в достаточно широком интервале температур. Однако, ни одно допущение не является само собой разумеющимся, пока задача не решена. Насколько может быть оправдано такое допущение, оценим на примере реакции синтеза аммиака (Mathcad – документ 4, рис. 4).

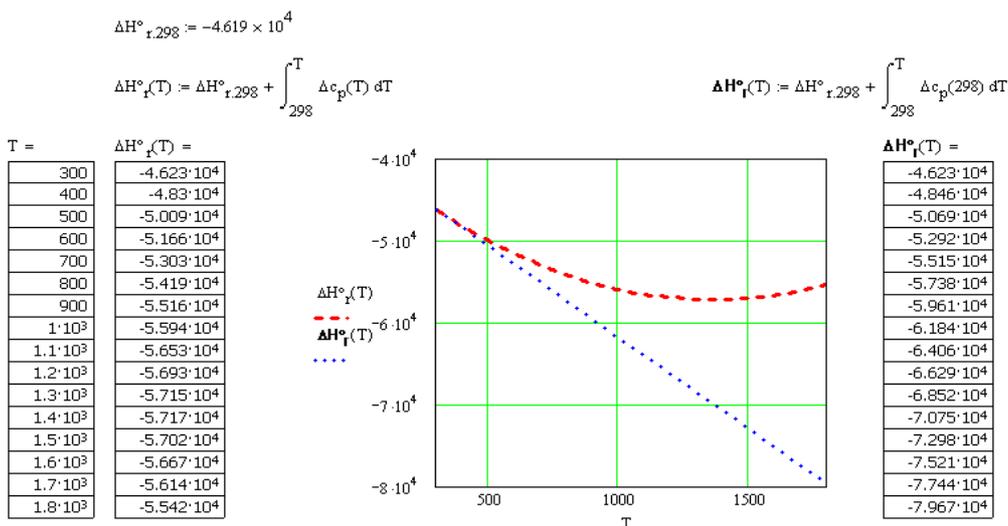


Рис. 4. Mathcad – документ 4. Зависимость теплового эффекта от температуры реакции синтеза аммиака, $\Delta_r H^\circ(T)$ - точное решение $\Delta_r H^\circ(T)$ - расчет в приближении $\Delta_r c_p(T) = \Delta_r c_p(298)$

Из рис. 4 следует, что утверждение о слабой зависимости теплового эффекта от температуры не всегда справедливо.

Однако, в некоторых учебных пособиях [8 - 10] по-прежнему утверждается, что для большинства реакций изменение теплового эффекта с изменением температуры в пределах температур, имеющих практическое значение, относительно невелико: например, тепловой эффект

реакции окисления графита



до оксида углерода при увеличении температуры от 500 до 1500 К изменяется на 5%. Оценим (рис. 5), как скажутся допущения $\Delta_r c_p = 0$ и $\Delta_r c_p = \Delta_r c_{p,298}$ на результатах расчета температурной зависимости теплового эффекта реакции Будуара:



$$C_{\text{ТВ}} + CO_2 = 2CO \quad T_{\text{ТВ}} := 298,350..2500$$

$$\begin{pmatrix} \Delta H_{r,298}^{\circ} \\ \Delta S_{r,298}^{\circ} \\ \Delta a \\ \Delta b \\ \Delta c \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} 0 & -393510 & -110530 \\ 5.74 & 213.66 & 197.55 \\ 16.86 & 44.14 & 28.41 \\ 4.77 \cdot 10^{-3} & 9.04 \cdot 10^{-3} & 3.10 \cdot 10^{-3} \\ -8.54 \cdot 10^5 & -8.54 \cdot 10^5 & -0.46 \cdot 10^5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 2 \end{pmatrix} \text{float}, 5 \rightarrow \begin{pmatrix} 172450.0 \\ 175.7 \\ -4.18 \\ -0.00761 \\ 1.616e6 \end{pmatrix}$$

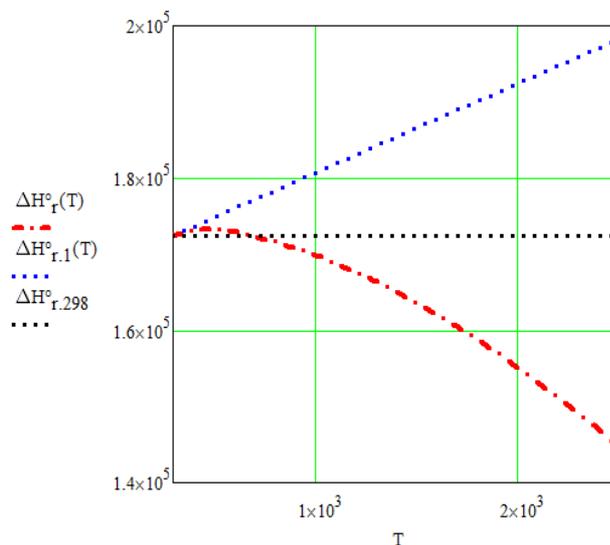
$$\Delta c_p(T) := \Delta a + \Delta b \cdot T + \frac{\Delta c}{T^2} \rightarrow -0.00761 \cdot T + \frac{1.616e6}{T^2} - 4.18$$

$$\Delta c_p(298) = 11.75$$

$$\Delta H_r^{\circ}(T) := \Delta H_{r,298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta c_p(T) dT$$

$$\Delta H_{r,1}^{\circ}(T) := \Delta H_{r,298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta c_p(298) dT$$

T =	$\Delta H_r^{\circ}(T) =$
298	$1.7245 \cdot 10^5$
350	$1.7291 \cdot 10^5$
402	$1.73141 \cdot 10^5$
454	$1.73215 \cdot 10^5$
506	$1.73173 \cdot 10^5$
558	$1.73043 \cdot 10^5$
610	$1.72842 \cdot 10^5$
662	$1.72581 \cdot 10^5$
714	$1.72269 \cdot 10^5$
766	$1.71912 \cdot 10^5$
818	$1.71516 \cdot 10^5$
870	$1.71082 \cdot 10^5$
922	$1.70615 \cdot 10^5$
...	...



$\Delta H_{r,1}^{\circ}(T) =$
$1.7245 \cdot 10^5$
$1.73061 \cdot 10^5$
$1.73672 \cdot 10^5$
$1.74283 \cdot 10^5$
$1.74894 \cdot 10^5$
$1.75505 \cdot 10^5$
$1.76116 \cdot 10^5$
$1.76727 \cdot 10^5$
$1.77338 \cdot 10^5$
$1.77949 \cdot 10^5$
$1.7856 \cdot 10^5$
$1.79171 \cdot 10^5$
$1.79782 \cdot 10^5$
...

Рис. 5. Mathcad – документ 5. Температурная зависимость теплового эффекта реакции Будуара, $\Delta_r H^{\circ}_1(T)$ - допущение $\Delta_r c_p(T) = \Delta_r c_p(298)$, $\Delta_r H^{\circ}(T)$ - точное решение

Приведенный очень краткий (его можно было бы продолжать достаточно долго) анализ показывает, что должный современный уровень изучения физической химии без применения средств компьютерной математики не может быть достигнут.

Как такие приближения при расчете теплового эффекта реакции могут отразиться на результатах расчета констант равновесия реакций, будет показано ниже.

Расчет константы равновесия реакций в зависимости от температуры

Температурная зависимость константы равновесия - величины, определяющей соотношение между равновесными активностями (или летучестями) реакции - определяется температурной зависимостью изменения стандартной энергии Гиббса

$$-\Delta_r G^{\circ}(T) = R \cdot T \cdot \ln K_a(T) \quad (6)$$

Уравнение (6) позволяет рассчитать значение константы равновесия при различных температурах:

$$\Delta_r G^{\circ}(T) = \Delta_r H^{\circ}(T) - T \cdot \Delta_r S^{\circ}(T)$$

И тогда

$$\ln K_a(T) = - \frac{\Delta_r H^0_{298} + \int_{298}^T \Delta_r c_p(T) dT - T \cdot \left(\Delta_r S^0_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta_r c_p(T) dT}{T} \right)}{R \cdot T} \quad (7)$$

Технология Mathcad позволяет в режиме реального времени не только оценить влияние различных факторов на термодинамические характеристики и параметры реакции, прогнозировать поведение химической системы и результат ее функционирования при заданных условиях и их изменении, но и решать обратные задачи: определять необходимые условия функционирования для достижения заданных целей.

Mathcad – документ 6 (рис. 6 - 8) иллюстрирует определение констант уравнения (1), расчет температурной зависимости изменения стандартной энергии Гиббса и константы равновесия реакции Будуара – точное решение и расчет в приближении $\Delta_r c_p(T) = \Delta_r c_p(298)$. В данном примере технология Mathcad позволила определить область температур самопроизвольного протекания процесса, рассчитать значения констант равновесия реакции Будуара (рис. 6,7) и реакции водяного газа (рис. 8) в зависимости от температуры, определить температуру, при которой достигается некоторое определенное значение константы равновесия.

Reaction := C + CO2 -----> 2CO

$$\begin{pmatrix} \Delta H^{\circ}_{r,298} \\ \Delta S^{\circ}_{r,298} \\ \Delta a_r \\ \Delta b_r \\ \Delta c_{1,r} \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} 0 & -393510 & -110530 \\ 5.74 & 213.6 & 197.55 \\ 16.86 & 44.14 & 28.41 \\ 4.77 \cdot 10^{-3} & 9.04 \cdot 10^{-3} & 3.10 \cdot 10^{-3} \\ -8.54 \cdot 10^5 & -8.54 \cdot 10^5 & -0.46 \cdot 10^5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 2 \end{pmatrix}$$

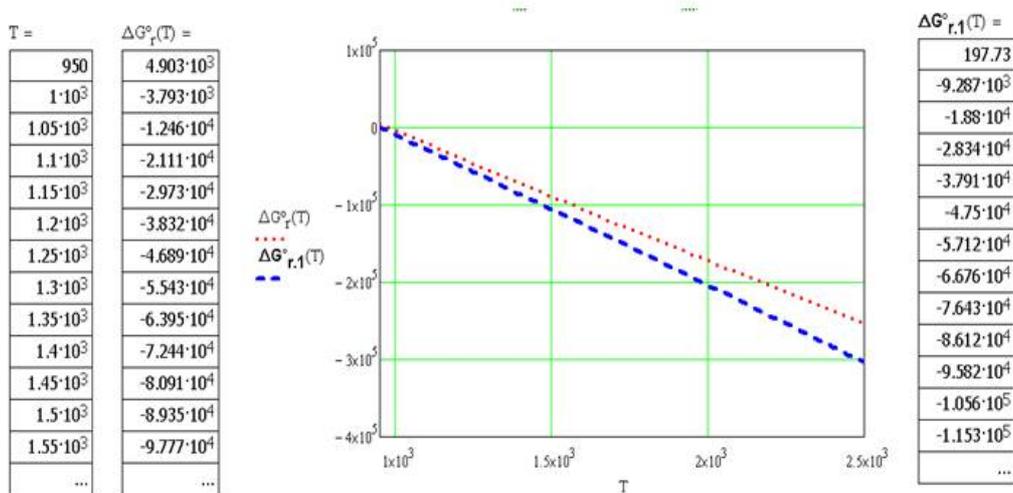
$$\Delta c_{p,r}(T) := \Delta a_r + \Delta b_r \cdot T + \frac{\Delta c_{1,r}}{T^2} \rightarrow -0.00761 \cdot T + \frac{1.616e6}{T^2} - 4.18$$

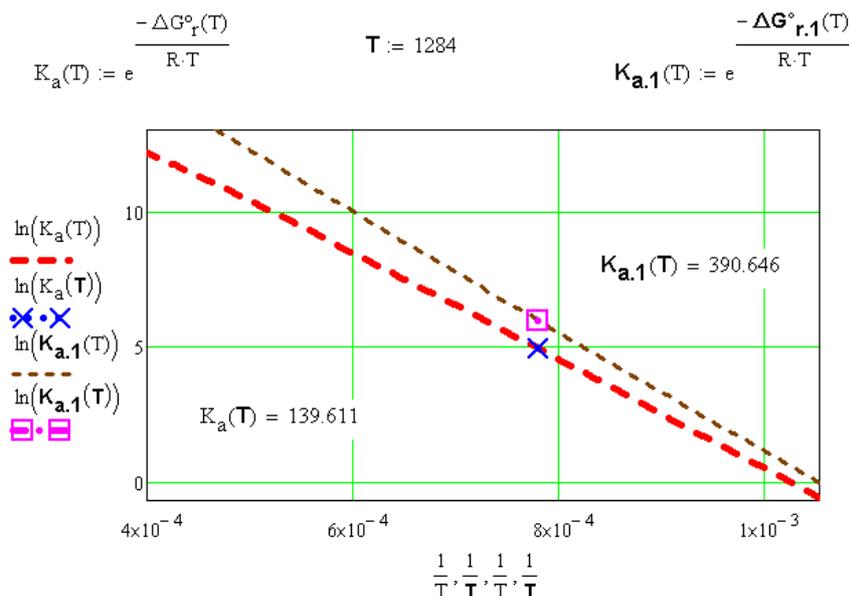
$$\Delta G^{\circ}_r(T) := \Delta H^{\circ}_{r,298} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{r,298} + \int_{298}^T \Delta c_{p,r}(T) dT - T \cdot \int_{298}^T \frac{\Delta c_{p,r}(T)}{T} dT$$

$$\Delta G^{\circ}_{r,1}(T) := \Delta H^{\circ}_{r,298} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{r,298} + \int_{298}^T \Delta c_{p,r}(298) dT - T \cdot \int_{298}^T \frac{\Delta c_{p,r}(298)}{T} dT$$

solution := root($\Delta G^{\circ}_r(T)$, T, 900, 1200) solution = 978.174 T_{min} := 950, 1000.. 2500 R_{min} := 8.31

Рис. 6. Mathcad – документ 6 (начало). Расчет константы равновесия реакции Будуара





$$T := 1200 \quad K_a(T) := 2.50$$

$$\text{solution} := \text{root}(K_a(T) - K_a(T), T) \quad \text{solution} = 1.023 \times 10^3$$

Рис. 7. Mathcad – документ 6 (продолжение). Расчет константы равновесия реакции Будуара. $K_a(T)$ – точное решение, $K_{a,1}(T)$ – расчет в приближении $\Delta r_{cp}(T) = \Delta r_{cp}(298)$

Из рисунков (1-8) следует, что Mathcad – документ - комбинация текста, таблиц, графиков, формул, результатов расчета - является для пользователя и источником информации, и инструментом для исследования и анализа полученных результатов, а также примером интерактивной инфографики в образовании [11].

Выводы:

- расчетные возможности математических пакетов позволяют ставить задачи максимально приближенные к реальным, уделяя внимание ее формализации в виде системы химических (химическая модель системы) и термодинамических (математическая модель системы) уравнений и их решения, графически иллюстрировать результаты решения;
- выявленные закономерности, в том числе и графические, иллюстрируют методологическую и технологическую конкретику задач и возможные методы решения. Исследование в режиме реального времени позволяет не только оценить влияние различных факторов на физико-химические характеристики и параметры реакции, прогнозировать поведение химической системы и результат ее функционирования при заданных условиях и их изменении, но и решать обратные задачи: определять необходимые условия функционирования для достижения заданных целей. Графические иллюстрации результата решения, наглядность полученных результатов повышает возможность их содержательного анализа;
- при изучении и применении законов физической химии на практике современные средства компьютерной математики становятся практически незаменимыми элементами обучения, позволяющими сделать акцент на составлении и обработке моделей физико-химических процессов, анализе реальных задач и результатов решения;
- структурированная информация, представленная «живыми» расчетами и графическими иллюстрациями, стимулирует творчество, как обучающегося студента, так и инженера-исследователя, работающего над фундаментальным или прикладным проектом.

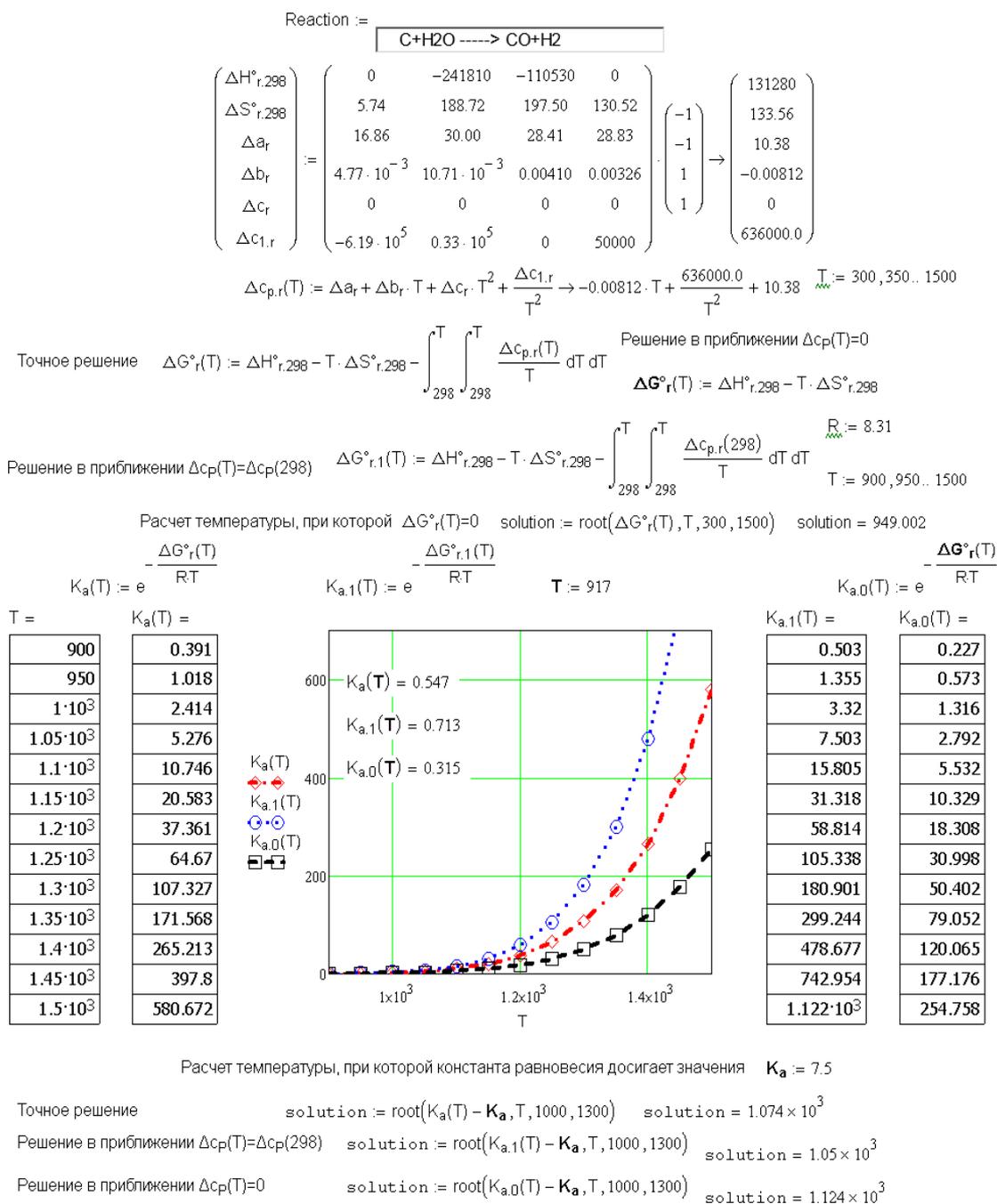


Рис. 8. Mathcad – документ б. Расчет константы равновесия реакции водяного газа. $K_a(T)$ – точное решение, $K_{a,1}(T)$ – расчет в приближении $\Delta C_p(T) = \Delta C_p(298)$, $K_{a,0}(T)$ – расчет в приближении $\Delta C_p(T) = 0$

В заключение хотелось бы отметить, что в русскоязычной учебной литературе по физической химии подход, в котором используются средства компьютерной математики, к сожалению, практически отсутствует.

Литература

1. Эткинс П., де Паула Дж. Физическая химия. Ч. 1: Равновесная термодинамика / Пер. с англ. Успенской И.А., Иванова В.А. – М: Мир, 2007. – 494с.
2. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Равделя А.А и Пономаревой А.М.. – Санкт-Петербург: Специальная литература, 2002, -231с.
3. База данных Ивтантермо [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.chem.msu.ru/rus/handbook/ivtan/welcome.htm>
4. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание. Том 1. Книга 1. 3-е изд, перераб. и расширен. — В 4-х томах. — М.: Наука, 1978. — 496 с.
5. Очков В.Ф. Mathcad 12 для студентов и инженеров. – СПб. БХВ - Петербург, 2005, 470 с.
6. Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н. и др.; под ред. Краснова К.С. – 3-е изд., Испр. – М.: Высш. шк., 2001.- 512 с.

7. Даниэльс Ф., Альберти Р. Физическая химия. Перевод со 2-го английского издания под ред. Топчиевой К.В. Изд-во «Высшая школа», 1967, -783 с.
8. Коровин Н.В. Общая химия. - М.: Академия, 2011, - 496 с.
9. Donald W. Rogers. Concise Physical Chemistry, John Wiley & Sons, Inc, 2011.- 404 с.
10. Шаповалов А.Н. Теория металлургических процессов: Учебно-методическое пособие. – Новотроицк: НФ НИТУ «МИСиС», 2015. – 91 с.
11. Гаврилова Т.А., Гулякина Н.В. Визуальные методы работы со знаниями: попытка обзора. Искусственный интеллект и принятие решений, 2008. - № 1. - С. 15 - 21.

References

1. Etkins P., de Paula Dzh. Fizicheskaya khimiya. Ch. 1: Ravnovesnaya termodinamika / Per. s angl. Uspenskoj I.A., Ivanova V.A.. – М: Mir, 2007. – 494s.
2. Kratkiy spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin / Pod red.. Ravdelya A.A i Ponomarevoj A.M.. – Sankt-Peterburg: Spetsial'naya literatura, 2002, -231s.
3. Baza dannykh Ivntantermo [Elektronnyy resurs]. Rezhim dostupa: <http://www.chem.msu.ru/rus/handbook/ivtan/welcome.htm>
4. Gurvich L.V., Veyts I.V., Medvedev V.A. i dr. Termodinamicheskie svoystva individual'nykh veshchestv. Spravochnoe izdanie. Tom 1. Kniga 1. 3-e izd., pererab. i rasshiren. — V 4-kh tomakh. — М.: Nauka, 1978. — 496 s.
5. Ochkov V.F. Mathcad 12 dlya studentov i inzhenerov. – SPb. BKhV - Peterburg, 2005, 470 s.
6. Krasnov K.S., Vorob'ev N.K., Godnev I.N. i dr.; pod red. Krasnova K.S. – 3-e izd., Ispr. – М.: Vyssh. shk., 2001.- 512 s.
7. Daniel's F., Al'berti R. Fizicheskaya khimiya. Perevod so 2-go angliyskogo izdaniya pod red. Topchievoj K.V.. Izd-vo «Vysshaya shkola», 1967, -783 s.
8. Korovin N.V. Obshchaya khimiya. - М.: Akademiya, 2011, - 496 s.
9. Donald W. Rogers. Concise Physical Chemistry, John Wiley & Sons, Inc, 2011.- 404 s.
10. 10. Shapovalov A.N. Teoriya metallurgicheskikh protsessov: Uchebno-metodicheskoe posobie. – Novotroitsk: NF НИТУ «МИСиС», 2015. – 91 с.
11. Gavrilova T.A., Gulyakina N.V. Vizual'nye metody raboty so znaniyami: popytka obzora. Iskusstvennyy intellekt i prinyatie resheniy, 2008. - № 1. - S. 15 - 21.

Поступила 15.10.2016

Об авторах:

Нарышкин Дмитрий Григорьевич, доцент кафедры химии и электрохимической энергетики НИУ «Московский энергетический институт», кандидат химических наук, NaryshkinDG@mpei.ru;

Осина Марина Александровна, доцент кафедры химии и электрохимической энергетики НИУ «Московский энергетический институт», кандидат химических наук, OsinaMA@mpei.ru.