Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

Институт металлургии, машиностроения и транспорта

Кафедра «Физико-химия и технологии микросистемной техники»

КУРСОВАЯ РАБОТА

Расчет термодинамических характеристик химической реакции

Выполнил

студент гр.23314/1a Сидоров Н.А.

Руководитель

доцент, к.т.н. Фирсова Е.Г.

« \_\_\_\_» \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ 201\_\_ г.

Санкт-Петербург

2015

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

**ЗАДАНИЕ**

**НА ВЫПОЛНЕНИЕ КУРСОВОЙ РАБОТЫ**

**1. Тема проекта (работы):** Расчет термодинамических характеристик химической реакции 2V2O3 + O2 = 4VO2

**2. Срок сдачи студентом законченного проекта (работы) \_\_\_\_\_\_\_\_\_**

**3. Исходные данные к проекту (работе):**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Вещество | - ∆H0298, кДж/моль | S0298, Дж/моль·К | Тпрев, К | ∆Н0прев, кДж/моль | Ср = а + b\*T\*10-3+c\*T-2\*105  Дж/моль·К | | |
| а | b | c |
| VO2тв | 718,2 | 51,66 | 1633 | 57,1 | 74,97 | 7,14 | -16,59 |
| VO2ж | - | - | - | - | 107,1 | - | - |
| V2O3 | 1234,8 | 98,7 | - | - | 123,27 | 20,1 | -22,76 |
| O2 | 0 | 206,4 | - | - | 44,31 | 10,64 | -8,57 |

**4. Содержание пояснительной записки** (перечень подлежащих раз-

работке вопросов): введение, основная часть (установить с точки зрения

термохимии тип данной реакции; оценить степень точности значений ∆rG0T;

определить термодинамическую возможность протекания химической

реакции; оценить влияние температуры и давления на величину Kp и сдвиг

равновесия), термодинамический расчет, заключение, список использованной литературы.

Примерный объем пояснительной записки \_\_\_\_\_\_\_страниц машинного текста.

**5. Консультанты \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_**

**6. Дата получения задания: «\_\_\_\_**». \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ 20\_\_\_г

Руководитель \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

(подпись) (инициалы, фамилия)

Задание принял к исполнению \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

(подпись студента) (инициалы, фамилия)

« \_\_\_\_» \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ 201\_\_ г.

Содержание

Введение………………………………………………………………………….4

1. Термодинамические характеристики химической реакции…………….....5

1.1 Расчет теплового эффекта реакции………………………………………...6

1.2 Расчет изменения энтропии реакции……………………………………….7

1.3 Расчет константы равновесия химической реакции………………………8

2. Исходные термодинамические данные ……………………………………...8

3. Термодинамический расчет ………………………………………………….9

Заключение………………………………………………………………….........13

Список использованной литературы…………………………………………...14

Введение

Термодинамика – наука, возникшая в начале XIX века, в переводе с греческого «термос» - тепло, а «динамос» - сила и мощь. Классическая термодинамика занимается исследованием энергии и работы в макроскопических системах. Этим объясняется ее значение для таких наук, как физика, химия, биология, геология, для многочисленных отраслей техники.

Химическая термодинамика – это раздел химии, который изучает превращения энергии при химических процессах и способность химических систем выполнять полезную работу.

Использование законов этого раздела химии позволяет:

- Вычислять количество энергии, которое теоретически необходимо для проведения реакции, либо выделяется в результате самопроизвольного протекания реакции;

- Предсказывать возможность протекания химической реакции;

- Предсказать до какой степени продвинется реакция, прежде чем она достигнет состояния равновесия.

В настоящее время законы термодинамики используют для расчетов, позволяющих предсказывать условия протекания и эффективность различных процессов и реакций, в том числе металлургических.

В данной курсовой работе нам необходиморассчитать изменение термодинамических величин: энтропию, энергию Гиббса, энтпльпию и найти константу равновесия.

1.Термодинамические характеристики химической реакции

Всякая химическая реакция сопровождается выделением или поглощением тепла. Количество тепла, поглощаемое или выделяемое при протекании химической реакции при заданной температуре исходных веществ и продуктов реакции, называется тепловым эффектом. А для реакций, протекающих при постоянстве давления и температуры-изобарного потенциала ∆G.

При постоянных температуре и давлении если ∆G<0, то реакция протекает самопроизвольно, если ∆G=0-реакция в состоянии равновесия, а если же ∆G>0-несамопроизвольный процесс.

Изменение изобарного потенциала можно рассчитать по формуле:

∆Gт 0= ∆Hт 0− T∆Sт0,

где ∆S- изменение энтропии при химической реакции. По знаку изменения энтропии при реакции судят о ее направлении, но система при этом должна быть изолирована, ∆Н-изменении энтальпии химической реакции.

Расчет изобарного потенциала можно провести в трех приближениях. В первом, самом грубом, приближении пренебрегают температурной зависимостью термодинамических функций, т.е. полагают ∆Сp=0. Тогда

∆Gт 0= ∆H298 0− T∆S2980,

При втором приближении полагают ∆Сp=const=∆Сp, 298. Тогда

∆Gт 0= ∆H298 0− T∆S2980+∆Сp, 298(T-298-Tln()),

При третьем, наиболее точном, приближении учитывают температурную зависимость термодинамических функций.

∆Gт 0= ∆HT 0− T∆ST0,

Каждая химическая реакция через некоторое время после ее начала достигает равновесного состояния. Равновесное состояние химической реакции характеризуется константой равновесия, которая выражается через парциальное давление Kp  или через концентрации Кс .

∆G0т = -RTlnKp,

где ∆G0т - стандартное изменение изобарного потенциала.

Существует соотношение, связывающее константу равновесия Kр с изменением энергии Гиббса ∆G0т в ходе химической реакции:

Значение константы равновесия химической реакции позволяет рассчитать количественную сторону химического превращения, то есть количество веществ, вступающих в реакцию и образующихся в ходе ее протекания.

1.1 Расчет теплового эффекта реакции

Для расчета теплового эффекта химической реакции используют формулу:

∆H0298 = ∑νi∆H0298 (прод) − ∑νi∆H0298 (исх)

где νi – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Пересчет теплового эффекта реакции с температуры 298К на любую другую температуру осуществляется по уравнению Кирхгофа, которое в интегральной форме имеет вид:

∆H0 т = ∆Н0298 + ∫∆Cр'dT

ΔСр = ∑(ν Ср) кон − ∑(νСр) нач

ΔСр  − алгебраическая сумма теплоемкостей для данной реакции.

Если в рассматриваемом температурном интервале один или несколько участников реакции испытывают фазовые превращения, то этот температурный интервал разбивают на несколько частей:

∆H0 т = ∆Н0298 + ∫∆Cр'dT ± νi ·∆Hфп + ∫∆C''рdT

где ΔCp' (T1,Tф.п.) — изменение теплоемкости в интервале температур от T1 до температуры фазового перехода; ΔCp'' (Tф.п.,T2) — изменение теплоемкости в интервале температур от температуры фазового перехода до конечной температуры, Tф.п — температура фазового перехода, и ∆Hф.п. − теплота превращения, которая берется со своим или противоположным знаком в зависимости от принадлежности к продукту реакции или к исходному веществу.

1.2 Расчет изменения энтропии реакции

Изменение энтропии реакции при стандартных условиях высчитывается по формуле:

∆S0298 = ∑νi·S0298 (прод) − ∑νi·S0298 (исх)

Пересчет изменения энтропий с температуры 298 К на любую другую осуществляется по формуле:

∆S0Т =∆S0298 + ∫∆Cр'dT/Т

При наличии фазовых переходов интервал интегрирования разбивается на отдельные участки:

∆S0Т =∆S0298 + ∫∆Cр'dT/Т ± νi ·∆Нф.п/Тф.п + ∫∆Cр''dT/Т

∆Hф.п здесь так же берется со своим или противоположным знаком в зависимости от принадлежности к продукту реакции или к исходному веществу

1.3 Расчет константы равновесия химической реакции

Стандартное изменение изобарного потенциала позволяет определить главную характеристику химической реакции – константу химического равновесия:

2. Исходные термодинамические данные

Рассчитать значения ∆Н0, ∆S0, ∆G0 и Кр для ниже приведенной химической реакции при температурах Т = 1000, 1400, 1800 К.

2V2O3 + O2 = 4VO2 (1)

Справочные термодинамические характеристики участников реакции:

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Вещество | - ∆H0298, кДж/моль | S0298, Дж/моль·К | Тпрев, К | ∆Н0прев, кДж/моль | Ср = а + b\*T\*10-3+c\*T-2\*105  Дж/моль·К | | |
| а | b | c |
| VO2тв | 718,2 | 51,66 | 1633 | 57,1 | 74,97 | 7,14 | -16,59 |
| VO2ж | - | - | - | - | 107,1 | - | - |
| V2O3 | 1234,8 | 98,7 | - | - | 123,27 | 20,1 | -22,76 |
| O2 | 0 | 206,4 | - | - | 44,31 | 10,64 | -8,57 |

Рассчитать значения ∆Н0, ∆S0, ∆G0 и Кр. Необходимо ответить на следующие вопросы:

1. Установить с точки зрения термохимии тип данной реакции.
2. Оценить степень точности значение ∆G0.
3. Определить термодинамическую возможность протекания химической реакции.
4. Оценить влияние температуры на величину Кр.

3. Термодинамический расчет

1. Расчет изменения теплового эффекта для реакции (1) при температурах Т = 1000, 1400, 1800 К.

∆Н0298 = 4\*∆H0298(VO2 ) – 2\*∆H0298 (V2O3) – ∆H0298 (O2)=4\*(-718,2) - 2\*(-1234,8) - 0 = -403,2 кДж

∆Cр' = 4\* Cр (VO2тв ) – 2\* Cр (V2O3) – Cр (O2)

∆a'=4\*74,97 – 2\*123,27 – 44,31 = 9,03

∆b'=4\*7,14 – 2\*20.1 – 10,64 = -22.28

∆c'=4\*(-16,59) – 2\*(-22,76) – (-8,57) = -12,27

∆Cр'=∆a' + ∆b'T\*10-3 + ∆c'T-2\*105

∆H0 1000 = ∆Н0298 + = -403200 + = -403200 +9,03\*(1000-298) + \* - \*(-) = -403200+6339,06-10150,7234-2890,45=-409902,11 Дж=

=-409,9 кДж

∆H0 1400 = ∆Н0298 + = -403200 + = -403200 +9,03\*(1400-298) + \* - \*(-) = -403200+9951,06-20845,123-3241=-417002 Дж=

=-417 кДж

∆Cр'' = 4\* Cр (VO2ж ) – 2\* Cр (V2O3) – Cр (O2)

∆a''= 4\*107,1 - 2\*123,27 - 44,31 = 137,55

∆b''= -2\*20,1 – 10,64 = -50,84

∆c''= -2\*(-22,76) – (-8,57) = 54,09

∆H0 1800 = ∆Н0298 + – 4\*∆Н0прев + = -403200 + 9,03(1633-298) – 22,28\*10-3 \* 1288942 – 12,27\*105 \* 0,002743 + 4\*57100 + 137,55(1800-1633) – 50,84\*103 \* 286655 +54,09 \* 5,6814 = -647,217 кДж

1. Расчет энтропии для реакции (1) при температурах Т=1000,1400,1600 К.

∆S0298 = 4\* S0298 (VO2тв ) – 2\* S0298 (V2O3) – S0298 (O2)= 4\*51,66 – 2\*98,7 – 206,4 = -197,16 Дж/K

∆S01000 = S0298 + = -197,16–- = -197,16–10,93+15,64–6,295=-208,165 Дж/К

∆S01400 = S0298 + = -197,16 + 13,97 - 24,55 - 6,595 =-214,34 Дж/К

∆S0800 = S0298 + – 4\*∆Нпрев/Tпрев +/T = -197,16 + 15,361 – 29,744 – 6,678 + 4\*34,966 + 13,393 – 8,49 + 0,179 = -73,275 Дж/К

1. Расчет изменения энергии Гиббса и константы равновесия для реакции (1) при температурах Т = 1000, 1400, 1800 К.

1) Первое приближение. Полагаем ∆Сp=0. Тогда:

∆Gт 0= ∆H298 0− T∆S2980,

∆G0298 = -403200 – 298\*(-197,16) = -344,446 кДж

∆G01000 = -403200 – 1000\*(-197,16) = -206,040 кДж

∆G01400 =-403200 – 1400\*(-197,16) = -127,176 кДж

∆G01800 =-403200 – 1800\*(-197,16) = -48,912 кДж

Константа равновесия:

Kp,298= = e139= 2,6\*1060

Kp,1000 = e24,79 = 5,83\*1010

Kp,1400 = e10,93 = 5,5\*104

Kp,1800 =e3,23 = 2,5\*10

2) Второе приближение. Полагаем ∆Сp=const=∆Сp, 298. Тогда:

∆Gт 0= ∆H298 0− T∆S2980+∆Сp, 298(T-298-T\*ln())

∆Сp, 298= a + b\*T\*10-3 + c\*T-2\*105= -9,03 – 22,28\*(298/103) – (12.27\*105/2982) =

= -11.41 Дж/моль\*К

∆G298 = -403200− 298\*(197,16) – 11,41\*(298-298-298\*ln())= -344,446 кДж

∆G1000 = -403200−1000\*(157,16)–11,41\*(1000-298-1000\*ln())=-200,236 кДж

∆G1400 = -127176 − 11,41\*(1400 - 298 - 1400\*ln()) = -115,036 кДж

∆Gт 0= ∆H298 0−∆Hпрев - T∆S2980+∆Сp, 298(T-298-Tln())

∆G1800 = -48312 - 228400 – 11,41\*(1800-298-1800\*ln())=

= -256,913 кДж

Константа равновесия:

Kp,298= e139= 2,6\*1060

Kp,1000 = e24,09= 2,39\*1010

Kp,1400 = e9,89= 1,9\*104

Kp,1800 =e17,18= 2,8\*107

3) Третье приближение.

∆Gт 0= ∆HT 0− T∆ST0,

∆G0298 = -403200 – 298\*(197,16)= -344446 Дж= -344,446 кДж

∆G01000 = -409900 – 1000\*(208,165)= -201,735 кДж

∆G01400 = -417000 – 1400\*(214,34)= -116,924 кДж

∆G01800 = -674217 – 1800\*(73,275)= -542,322 кДж

Константа равновесия:

Kp,298= 2,6\*1060

Kp,1000 = e24,28= 3,46\*1010

Kp,1400 = e10,05= 2,3\*104

Kp,1800 =e36,26= 5,5\*1015

Столь маленькие значения константы химической реакции свидетельствуют о том, что реакция практически не протекает в прямом направлении. Соответственно равновесие будет смещено в сторону продуктов реакции.

Заключение

По полученным данным, тепловой эффект реакции 2V2O3 + O2 = 4VO2 имеет отрицательное значение (∆Н0298 = -403,2 кДж), что говорит о том, что реакция является экзотермической, то есть она протекает с выделением теплоты.

В результате работы определен знак изменения энергии Гиббса при температурах Т =1000;1400;1800 К. При ΔG < 0 реакция термодинамически разрешена и протекает в прямом направлении. Система стремится к достижению условия ΔG = 0, при котором наступает равновесное состояние обратимого процесса.

Зависимость константы равновесия реакции от температуры может быть описана уравнением изобары химической реакции ([изобары](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%98%D0%B7%D0%BE%D0%BF%D1%80%D0%BE%D1%86%D0%B5%D1%81%D1%81) [Вант-Гоффа](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D0%B0%D0%BD%D1%82-%D0%93%D0%BE%D1%84%D1%84,_%D0%AF%D0%BA%D0%BE%D0%B1_%D0%A5%D0%B5%D0%BD%D0%B4%D1%80%D0%B8%D0%BA)):

~d\ln K_p = \frac {\Delta H}{RT^2}dT

Константа равновесия очень чувствительна к изменению температуры. Для экзотермических процессов повышение температуры отвечает уменьшению константы равновесия. Температурный коэффициент логарифма константы равновесия отрицателен. Повышение температуры уменьшает величину константы равновесия, т.е. смещает равновесие влево.

Список использованной литературы

1. Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения в металлургических реакциях, М.: Металлургия, 1975,416с.

2. Патров Б. В., Сладков И. Б. Физическая химия. Ч. 1 : учеб. пособие. — СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2009. — 127 с.

3. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Руководство к выполнению термодинамических расчетов. - Л., 1975