

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И.
Менделеева»

Факультет цифровых технологий и химического инжиниринга

Кафедра информационных компьютерных технологий

ОТЧЕТ ПО ПРАКТИЧЕСКОЙ РАБОТЕ № 1
ПО КУРСУ
«ЦИФРОВОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ»:
«Расчет изменения энтальпии и энтропии в процессах»

Ведущий преподаватель

Ст. преподаватель

Скичко Е.А.

СТУДЕНТ группы КС-26

Золотухин А.А.

Москва

2024

Задание

1. Постройте график зависимости теплового эффекта реакции $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ в диапазоне температур 500 К – 1000 К от температуры с использованием данных БД «Third Millennium...».
2. Рассчитайте с помощью полиномов NASA энтропию при 250 К для вещества $C_2H_6S (CH_3 - S - CH_3)$.
3. Определите ΔS при смешивании V_A м³ идеального газа А и V_B м³ идеального газа В; $T = 250K$. Начальное давление газов равно 101325 Па. Конечный объем смеси $V_k = V_A + V_B$. Газ А = CH_4 , газ В = Ne , $V_A = 2 \cdot 10^4$, $V_B = 3 \cdot 10^4$.

Теоретическое обоснование решения

По закону Гесса: тепловым эффектом называется выделяемое или поглощаемое количество теплоты, зависящее только от вида и состояния исходных веществ и продуктов, если процесс протекает термодинамически необратимо при постоянном давлении или постоянном объеме без выполнения полезной работы, а продукты имеют ту же температуру.

В условиях постоянства давления тепловой эффект (Q_p) равен изменению энтальпии. Поскольку принято использовать стандартные теплоты образования и вычислять стандартные тепловые эффекты реакций, то:

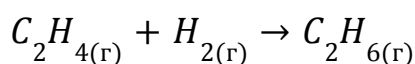
$$Q_p^o = \Delta H_{p,T}^o$$

где $\Delta H_{p,T}^o$ - стандартное изменение энтальпии образования, Дж/моль,

Q_p^o - стандартный тепловой эффект при постоянном давлении, Дж.

Отсюда, стандартной энтальпией образования называют тепловой эффект реакции одного моля вещества из простых веществ, его составляющих, находящихся в устойчивых стандартных состояниях.

Есть реакция:



По следствию из закона Гесса:

$$\Delta_r H_T^o = \sum_j^n v_j (\Delta_f H_{j, \text{прод}}^o)_T - \sum_i^n v_i (\Delta_f H_{j, \text{исх}}^o)_T \quad (\text{при заданной температуре и}$$

давлении в 1 бар),

где $\Delta_r H_T^o$ - стандартный тепловой эффект реакции, Дж/моль,

v_j - стехиометрический коэффициент j - го вещества,

$(\Delta_f H_{j, \text{прод}}^o)_T$ - стандартная энтальпия образования j - го продукта реакции,

Дж/моль,

v_i - стехиометрический коэффициент i - го вещества,

$(\Delta_f H_{j, \text{исх}}^o)_T$ - стандартная энтальпия образования i - го исходного вещества,

Дж/моль.

Исходя из следствия закона Гесса, тепловой эффект этой реакции есть стандартная теплота образования этана $(\Delta_f H_{C_2H_6}^o)$ за вычетом суммы стандартных

энтальпий образования этилена ($\Delta H_{f,C_2H_4}^o$) и водорода ($\Delta H_{f,H_2}^o$) с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r H_T^o = 1 \cdot \Delta H_{f,C_2H_6}^o - (1 \cdot \Delta H_{f,C_2H_4}^o + 1 \cdot \Delta H_{f,H_2}^o)$$

Поскольку стандартная энтальпия образования простого вещества в основном стандартном состоянии принимается равной нулю. Поэтому:

$$\Delta H_{f,H_2}^o = 0 \Rightarrow \Delta_r H_T^o = \Delta H_{f,C_2H_6}^o - \Delta H_{f,C_2H_4}^o - 0 \Rightarrow \Delta_r H_T^o = \Delta H_{f,C_2H_6}^o - \Delta H_{f,C_2H_4}^o$$

Для нахождения каждой стандартной энтальпии образования используем полином NASA, которые имеет форму:

$$\frac{H^o(T)}{RT} = a_0 + \frac{a_1}{2}T + \frac{a_2}{3}T^2 + \frac{a_3}{4}T^3 + \frac{a_4}{5}T^4 + \frac{a_5}{T},$$

где $H^o(T)$ - стандартная энтальпия образования, Дж/моль,

R - универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль/К,

T - термодинамическая температура, К,

a_0, a_1, \dots, a_5 - коэффициенты полинома.

Так как температурный диапазон в варианте 500-1000К, использую 7 вторых коэффициентов из базы данных для низкотемпературного диапазона.

Для второго задания понадобится такая форма полинома NASA, которая отвечает за нахождение стандартной энтропии:

$$\frac{S^o(T)}{R} = a_0 \ln T + a_1 T + \frac{a_2}{2}T^2 + \frac{a_3}{3}T^3 + \frac{a_4}{4}T^4 + a_6,$$

где $S^o(T)$ - стандартная энтропия, Дж/моль/К,

R - универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль/К,

T - термодинамическая температура, К,

$a_0, a_1, \dots, a_4, a_6$ - коэффициенты полинома.

Так как задана для вещества C_2H_6S ($CH_3 - S - CH_3$) температура $T = 250K$, использую 7 вторых коэффициентов из базы данных для низкотемпературного диапазона.

Для третьего задания представим, что в двух сосудах, разделенных невесомой перегородкой и помещенных в термостат, находятся два не взаимодействующих идеальных газа (присвоим им индексы А и В).

Изменение энтропии при смешивании можно представить как сумму двух процессов изотермического расширения:

$$\Delta_{mix} S = \Delta S_A + \Delta S_B = n_A \cdot R \cdot \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + n_B \cdot R \cdot \ln \frac{V_A + V_B}{V_B},$$

где $\Delta_{mix} S$ - изменение энтропии при смешивании, Дж/К,

ΔS_A - изменение энтропии вещества А, Дж/К,

ΔS_B - изменение энтропии вещества В, Дж/К,

n_A - количества вещества А, моль,

R - универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль/К,

V_A - объем сосуда А, м³,

V_B - объем сосуда В, м³.

Поскольку из уравнения состояния идеального газа:

$$pV = nRT \Rightarrow \frac{V_A + V_B}{V_A} = \frac{\frac{n_A RT}{p} + \frac{n_B RT}{p}}{\frac{n_A RT}{p}} = \frac{n_A + n_B}{n_A} = \frac{1}{\chi_A} \text{ и } \frac{V_A + V_B}{V_B} = \frac{1}{\chi_B},$$

где p - давление, Па,

V, V_A, V_B - объем сосуда, объем сосуда А, объем сосуда В соответственно, м³,

n, n_A, n_B - количества вещества, количество вещества А, количество вещества

В соответственно, моль,

R - универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/моль/К,

T - термодинамическая температура,

χ_A, χ_B - мольная доля газа А и мольная доля газа В соответственно,

то можно записать в удобной форме уравнение изменения энтропии:

$$\Delta_{mix} S = - \sum_i^n n_i R \ln \chi_i = - (n_A + n_B) R (\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B).$$

Код

```
#include <iostream> // для вывода

#include <math.h> // для использования натурального логарифма и возведения
числа в степень

#include <fstream> // для вывода в файл

using namespace std;

// defining constant

#define R 8.31 // универсальная газовая постоянная

#define RANGE 11 // количество рассматриваемых температур (задание 1)

#define NUM_COEF1 6 // количество коэффициентов (задание 1)

#define NUM_COEF2 7 // количество коэффициентов (задание 2)

#define P 101325 // нормальное давление (задание 2_2)

#define TEMP 298 // температура (задание 2_2)

#define V_A 2 // объём первого вещества (задание 2_2)

#define V_B 3 // объём второго вещества (задание 2_2)

// defining of temperature limits
```

```

enum Temp { T1 = 500, T2 = 1000};

// defining of coefficients

constexpr double a_C2H4[NUM_COEF1] = {3.952920063E00, -7.57051373E-03,
5.70989993E-05, -6.91588352E-08, 2.69884190E-11, 5.08977598E+03};

constexpr double a_C2H6[NUM_COEF1] = {4.29142572E+00, -5.50154901E-03,
5.99438458E-05, -7.08466469E-08, 2.68685836E-11, -1.15222056E+04};

constexpr double a_C2H6S[NUM_COEF2] = {0.19139966E+01, 0.29420442E-01,
-0.24128528E-04, 0.15495718E-07, -0.50061422E-11, -0.62072425E+04,
0.15648303E+02};

void enthalpy(int [], const double [], double []);

double entropia(const double []);

double entropia_mix();

int main() {

    // объявление массива температур

    int T[RANGE] = {T1};

    for (int i = 0; i < RANGE; i++) {

        T[i + 1] = T[i] + (T2 - T1) / (RANGE - 1);

    }

    // объявление стандартных энтальпий образований веществ

    double H_C2H4[RANGE] = {0};

    double H_H2;

    double H_C2H6[RANGE] = {0};

    enthalpy(T, a_C2H4, H_C2H4);

    H_H2 = 0.0;

    enthalpy(T, a_C2H6, H_C2H6);

    // поиск стандартного теплового эффекта

    double H[RANGE] = {0};

```

```

    for(int i = 0; i < RANGE; i++) {

        H[i] = H_C2H6[i] - H_H2 - H_C2H4[i];

    }

    printf("Task_1:\n");

    for(int i = 0; i < RANGE; i++) {

        printf("\tdH = %.21f kJ/m (T = %d K)\n", H[i] / 1000, T[i]);

    }

    // вывод в файл для отображения на графике
    ofstream task_1 ("task_1.txt");

    if (task_1.is_open()) {

        for (int i = 0; i < RANGE; i++)

            task_1 << T[i] << " " << H[i]/1000 << "\n";

        task_1.close();

    }

    else cout << "Unable to open file";

    // поиск энтропии вещества
    double S = entropia(a_C2H6S);

    // поиск энтропии при смешивании двух веществ
    double dS_mix = entropia_mix();

    printf("Task_2_1:\n\tS = %.51f J/m/K\nTask_2_2:\n\tS_mix = %.51f
J/K\n", S, dS_mix);

    return 0;

}

```



```

// функция для поиска стандартной энтальпии образования вещества с помощью
полинома NASA

void enthalpy(int T[], const double a[], double DH[]) {

    for (int i = 0; i < RANGE; i++) {

        DH[i] = (a[0] +

                a[1]/2 * T[i] +

                a[2]/3 * pow(T[i], 2) +

                a[3]/4 * pow(T[i], 3) +

                a[4]/5 * pow(T[i], 4) +

                a[5] / T[i]) * R * T[i];

    }

}

// функция для поиска стандартной энтропии вещества с помощью полинома NASA

double entropia(const double a[]) {

    double Temper = 250;

    return (a[0] * std::log(Temper) +

            a[1] * Temper +

            a[2]/2 * pow(Temper, 2) +

            a[3]/3 * pow(Temper, 3) +

            a[4]/4 * pow(Temper, 4) +

            a[6]) * R;

}

// функция для поиска энтропии при смешивании двух веществ

double entropia_mix() {

    double n_a = P * V_A / (R * TEMP);

    double n_b = P * V_B / (R * TEMP);

    double x_a = n_a / (n_a + n_b);

    double x_b = n_b / (n_a + n_b);

```

```
        return -(n_a + n_b) * R * (x_a * std::log(x_a) + x_b * std::log(x_b)) *  
pow(10, -4);  
    }
```

Результаты расчетов

Task_1:

$$dH = -133.73 \text{ kJ/m (T = 500 K)}$$

$$dH = -132.92 \text{ kJ/m (T = 550 K)}$$

$$dH = -132.03 \text{ kJ/m (T = 600 K)}$$

$$dH = -131.07 \text{ kJ/m (T = 650 K)}$$

$$dH = -130.04 \text{ kJ/m (T = 700 K)}$$

$$dH = -128.93 \text{ kJ/m (T = 750 K)}$$

$$dH = -127.76 \text{ kJ/m (T = 800 K)}$$

$$dH = -126.52 \text{ kJ/m (T = 850 K)}$$

$$dH = -125.22 \text{ kJ/m (T = 900 K)}$$

$$dH = -123.87 \text{ kJ/m (T = 950 K)}$$

$$dH = -122.46 \text{ kJ/m (T = 1000 K)}$$

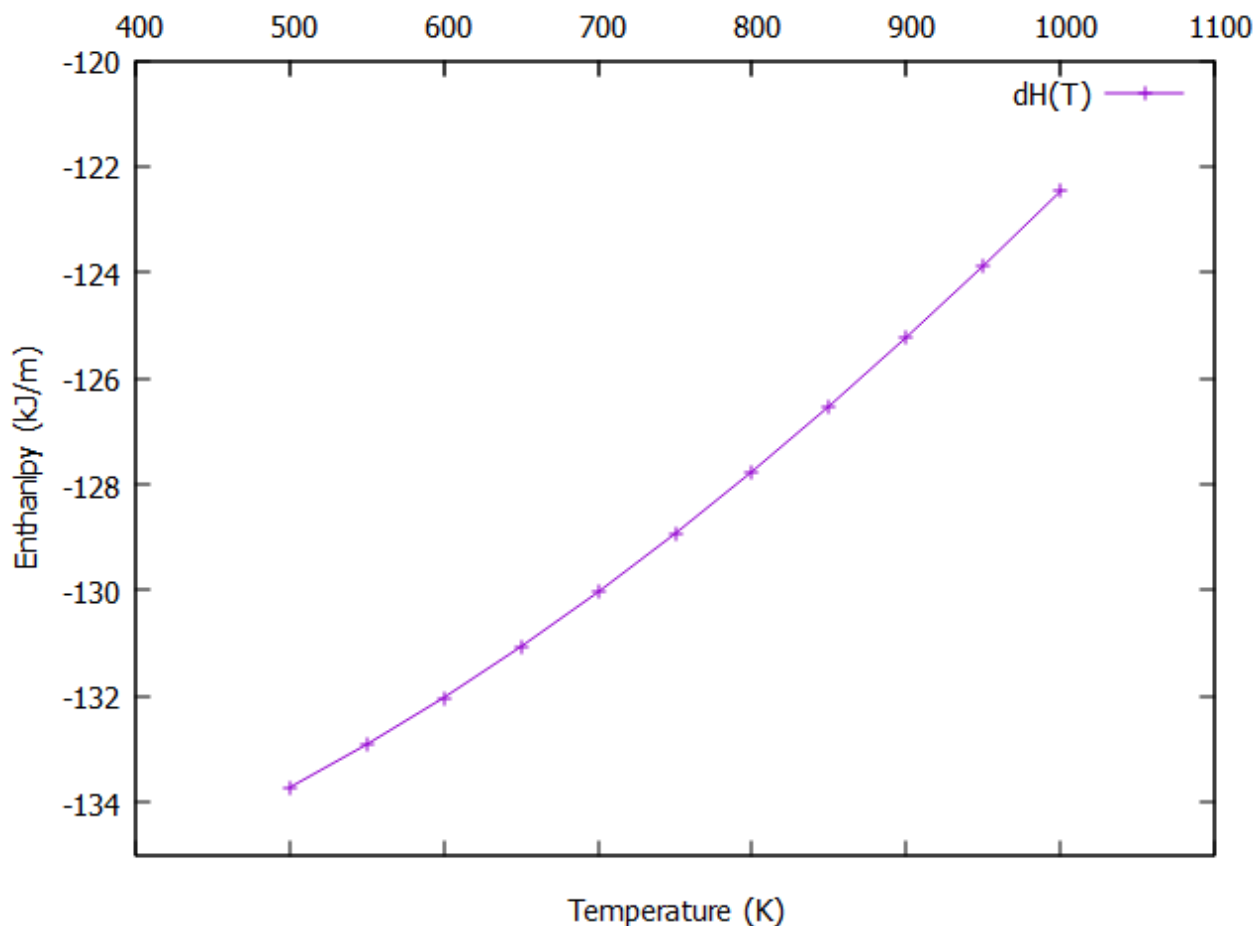
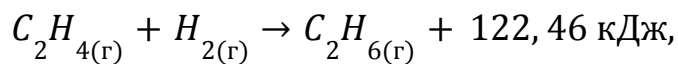


Рис. 1.

На рис. 1 показан случай, иллюстрирующий в качественной форме влияние температуры на энтальпию (тепловой эффект) химической реакции. Из графика видно, что в данной реакции при увеличении температуры увеличивается и показатель теплового эффекта заданной химической реакции.

Взяв какую-нибудь фиксированную температуру из диапазона вариантов, (например, при $T = 1000K$) наша реакция приходит к виду:



что означает $\Delta H = -122,46 \text{ кДж/моль}$.

Task_2:

$$S = 273.34309 \text{ J/m/K}.$$

Task_2_2:

$$S_{\text{mix}} = 0.11442 \text{ J/K.}$$