

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 № 5**

**ПО КУРСУ**

**«ЦИФРОВОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ»:**

**«Расчет константы равновесия, равновесных концентраций»**

Ведущий преподаватель

Ст. преподаватель

Скичко Е.А.

**СТУДЕНТ группы КС-26**

Золотухин А.А.

**Москва**

**2024**

## Задание

1. Применяя принцип Ле-Шателье и уравнения (1)-(4),

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (1)$$

$$K_p = \frac{p_D^{v_D} p_E^{v_E}}{p_A^{v_A} p_B^{v_B}} \quad (2)$$

$$K_p = \frac{x_D^{v_D} x_E^{v_E}}{x_A^{v_A} x_B^{v_B}} p^{v_D + v_E - v_A - v_B} = \frac{x_D^{v_D} x_E^{v_E}}{x_A^{v_A} x_B^{v_B}} p^{\Delta v} \quad (3)$$

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i} = \frac{n_i}{n_A + n_B + n_E + n_D + n_{\text{ин}}} \quad (4)$$

где  $n_{\text{ин}}$  — число моль инертного газа,

определите, как будет меняться равновесный выход конечных продуктов реакции  $\text{COCl}_2 = \text{CO} + \text{Cl}_2$  при:

- а) повышении температуры;
- б) повышении давления;
- в) добавлении инертного газа;

2. В закрытой системе происходит реакция

№ вар и нта	Реакция	А	В	С	D	p*10 <sup>4</sup> , Па				T, К
						А	В	С	Д	
7	$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 = NH_3$	$N_2$	$H_2$	-	$NH_3$	20	20	-	10	800

Рассчитайте:

- 1)  $\Delta G_0(T)$  по полиномам NASA;
- 2) мольные доли веществ в начале реакции;
- 3) константу равновесия  $K_a$ ;
- 4) Равновесные концентрации всех веществ в системе;
- 5) равновесную степень превращения вещества А;

### Теоретическое обоснование решения

Есть реакция:



Чтобы определить, как будет меняться равновесный выход конечных продуктов реакции при внешнем воздействии, можно воспользоваться **принципом Ле-Шателье**: если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывать внешнее воздействие, то равновесие в системе изменяется так, чтобы эффект воздействия был минимальным.

**Первое начало термодинамики** гласит: в условиях постоянства кинетической и потенциальной энергий системы теплота (Q, Дж), поглощенная системой, расходуется на увеличение внутренней энергии (U, Дж) и совершение системой работы (W, Дж):

$$Q = \Delta U + W.$$

**Второе начало термодинамики** гласит: существует некоторая экстенсивная функция состояния, называемая энтропией ( $S$ , Дж/К), изменение которой связано с поглощаемой системой теплотой ( $Q$ , Дж) и температурой ( $T$ , К) в соответствии с уравнением:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}.$$

Объединяя первое и второе начало термодинамики и учитывая, что  $Q$  и  $W$  - функции пути, а  $U$  - функция состояния, а также равновесный, обратимый процесс, получаем:

$$dS = \frac{(dU + \delta A)}{T}$$

или, если в системе совершается работа только против сил внешнего давления, то

$$dS = \frac{(dU + pdV)}{T} \Rightarrow TdS = dU + pdV, \quad (2)$$

где  $p$  - давление газа, Па,

$V$  - объем газа, м<sup>3</sup>.

Прибавим к обеим частям равенства (2)  $Vdp$ :

$$TdS + Vdp = dU + pdV + Vdp.$$

Т.к.  $pdV + Vdp = d(p \cdot V)$  - свойство полного дифференциала:

$$TdS + Vdp = dU + d(p \cdot V)$$

или по свойству полного дифференциала  $du + dv = d(u + v)$ :

$$d(U + pV) = TdS + Vdp. \quad (3)$$

Величина  $(U + pV)$  является полным дифференциалом термодинамической функции  $H$ , называемой **энтальпией**. Уравнение (3) можно переписать:

$$dH = TdS + Vdp.$$

Можно заметить, что энтропия  $S$  и давление  $p$  для энтропии являются **естественными** переменными, т.е.  $H = f(p, S)$

Прибавим к обеим частям равенства (2)  $Vdp - SdT$ :

$$TdS + Vdp - SdT = dU + pdV + Vdp - SdT$$

или

$$dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = Vdp - SdT.$$

Т.к.  $pdV + Vdp = d(p \cdot V)$  и  $TdS + SdT = d(T \cdot S)$  - свойство полного дифференциала:

$$dU + d(p \cdot V) - d(T \cdot S) = Vdp - SdT$$

или по свойству полного дифференциала  $du + dv = d(u + v)$ :

$$d(U + pV - TS) = Vdp - SdT. \quad (4)$$

Из (2) я показал, что  $U + pV$  есть энтальпия. Тогда (4):

$$d(H - TS) = Vdp - SdT. \quad (5)$$

Гиббс показал, что поведение закрытых термодинамических систем при постоянном давлении описывается функцией состояния  $G$  (энергией Гиббса):

$$G = H - TS \text{ (при } p, T = \text{const}), \quad (6)$$

где  $H$  - энтальпия,

$S$  - энтропия.

Заменив  $(H - TS)$  на  $G$ , равенство (5) можно записать:

$$dG = Vdp - SdT. \quad (7)$$

Представим полный дифференциал в частных производных по независимым переменным  $p, T$ :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT. \quad (8)$$

Рассматривая уравнения (7) и (8), можно заметить, что:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p. \quad (9)$$

Знак минус в (9) означает, что с увеличением температуры энергия Гиббса уменьшается, поскольку энтропия всегда положительная. Из (6) можно выразить энтропию и подставить в (9):

$$S = \frac{H-G}{T} = - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \frac{G-H}{T}.$$

Возьмем производную от  $G/T$  по  $T$ :

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T}\right)\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p + G \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T}\right)\right)_p.$$

Т.к.  $\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T}\right)\right)_p = -\frac{1}{T^2}$ :

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T}\right)\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2}. \quad (10)$$

Подставляя (9) в (10):

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T}\right)\right)_p = \frac{1}{T} \cdot (-S) - \frac{G}{T^2} = -\frac{(ST+G)}{T^2},$$

а величина  $(ST+G)$  является из (6) энтальпией, тогда

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T}\right)\right)_p = -\frac{H}{T^2}, \quad (11)$$

**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.

Для изменения энергии Гиббса в каком-либо процессе уравнение (11) приобретает вид:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta_r G_T^0}{T} \right)_p = - \frac{\Delta_r H_T^0}{T^2}, \quad (12)$$

где  $\Delta_r G_T^0$  - изменение энергии Гиббса для реакции, проводимой при температуре  $T$  при условии, что все реагенты и продукты находятся в стандартном состоянии.

$\Delta_r H_T^0$  - тепловой эффект реакции, проводимой при постоянстве давления, при температуре  $T$  и условии, что все реагенты и продукты реакции находятся в стандартном состоянии.

Уравнение (12) называется **уравнением Гиббса**.

При  $p, T - const$  выразим энергию Гиббса для химической реакции (1) ( $\Delta_r G_{p,T}$ ) через разность сумм химических потенциалов продуктов реакции ( $\mu_j$ ) и исходных веществ ( $\mu_i$ ) с учетом стехиометрических коэффициентов ( $v_j, v_i$ ):

$$\Delta_r G_{p,T} = (\sum v_j \mu_j)_{p,T} - (\sum v_i \mu_i)_{p,T}. \quad (13)$$

Поскольку для любого идеального газа  $\mu = \mu^0 + R \cdot T \cdot \ln p$ , то (13):

$$\Delta_r G_{p,T} = (v_{CO} \cdot \mu_{CO}^0 + v_{CO} RT \ln p_{CO} + v_{Cl_2} \cdot \mu_{Cl_2}^0 + v_{Cl_2} RT \ln p_{Cl_2}) - (v_{COCl_2} \cdot \mu_{COCl_2}^0 + v_{COCl_2} RT \ln p_{COCl_2}),$$

где  $\mu_i^0$  - стандартный химический потенциал  $i$ -ого ( $CO, Cl_2, COCl_2$ ) компонента



$p_i$  - парциальное давление  $i$ -ого компонента в исходной газовой смеси.

Перегруппируем и получим:

$$\Delta_r G_{p,T} = (v_{CO} \cdot \mu_{CO}^0 + v_{Cl_2} \cdot \mu_{Cl_2}^0) - (v_{COCl_2} \cdot \mu_{COCl_2}^0) + RT \ln \frac{p_{CO}^{v_{CO}} p_{Cl_2}^{v_{Cl_2}}}{p_{COCl_2}^{v_{COCl_2}}}$$

Обозначив  $(v_{CO} \cdot \mu_{CO}^0 + v_{Cl_2} \cdot \mu_{Cl_2}^0) - (v_{COCl_2} \cdot \mu_{COCl_2}^0)$  как стандартное

изменение энергии Гиббса ( $\Delta_r G_{p,T}^0$ ), получим:

$$\Delta_r G_{p,T} = \Delta_r G_{p,T}^0 + RT \ln \frac{p_{CO}^{v_{CO}} p_{Cl_2}^{v_{Cl_2}}}{p_{COCl_2}^{v_{COCl_2}}} . \quad (14)$$

В состоянии равновесия **химическое сродство** должно быть равно нулю, поэтому (14):

$$\Delta_r G_{p,T} = \Delta_r G_{p,T}^0 + RT \ln \left( \frac{p_{CO}^{v_{CO}} p_{Cl_2}^{v_{Cl_2}}}{p_{COCl_2}^{v_{COCl_2}}} \right)_{\text{равн}} = 0$$

и, следовательно,

$$\Delta_r G_{p,T}^0 = - RT \ln \left( \frac{p_{CO}^{v_{CO}} p_{Cl_2}^{v_{Cl_2}}}{p_{COCl_2}^{v_{COCl_2}}} \right)_{\text{равн}},$$

и, можно заметить, что величина под знаком натурального логарифма есть характеристика равновесного состояния - **константа равновесия**

$$(K_p = \left( \frac{p_{CO}^{v_{CO}} p_{Cl_2}^{v_{Cl_2}}}{p_{COCl_2}^{v_{COCl_2}}} \right)_{\text{равн}}), \text{ т. е.:}$$

$$\Delta_r G_{p,T}^0 = - RT \ln K_p. \quad (15)$$

Подставим (15) в (12) и получим:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}, \quad (16)$$

которое является уравнением **изобары Вант-Гоффа**. Оно показывает, что в случае эндотермических реакций, когда  $\Delta_r H^0 > 0$ , константа равновесия возрастает с повышением температуры, а в экзотермических ( $\Delta_r H^0 < 0$ ), наоборот, уменьшается.

Для расчета  $\Delta_r H^0$  воспользуемся **следствием из закона Гесса**:

$$\Delta_r H_T^0 = \sum_j^n v_j (\Delta_f H_{j, \text{прод}}^0)_T - \sum_i^n v_i (\Delta_f H_{j, \text{исх}}^0)_T \quad (\text{при заданной температуре и}$$

давлении в 1 бар),

где  $\Delta_r H_T^0$  - стандартный тепловой эффект реакции, Дж/моль,

$v_j$  - стехиометрический коэффициент j - го вещества,

$(\Delta_f H_{j, \text{прод}}^0)_T$  - стандартная энтальпия образования j - го продукта реакции,

Дж/моль,

$v_i$  - стехиометрический коэффициент i - го вещества,

$(\Delta_f H_{j, \text{исх}}^0)_T$  - стандартная энтальпия образования i - го исходного вещества,

Дж/моль.

Исходя из следствия закона Гесса, тепловой эффект этой реакции есть сумма стандартных теплот образования монооксида углерода ( $\Delta H_{f, CO}^0$ ) и хлора ( $\Delta H_{f, Cl_2}^0$ ) за

вычетом стандартной энтальпии образования фосгена ( $\Delta H_{f, COCl_2}^o$ ) с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r H_T^o = (1 \cdot \Delta H_{f, CO}^o + 1 \cdot \Delta H_{f, Cl_2}^o) - 1 \cdot \Delta H_{f, COCl_2}^o$$

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 до 1000К, использую 7 вторых коэффициентов из базы данных для низкотемпературного диапазона.

Согласно **закону Дальтона**: парциальное давление компонента газовой смеси ( $p_i$ , Па) равно произведению его мольной доли ( $\chi_i$ ) на общее давление ( $p$ , Па):

$$p_i = \chi_i \cdot p, \quad (16)$$

где  $\chi_i$  равна отношению числа моль данного компонента ( $n_i$ , моль) смеси к общему числу моль всех ( $k$ ) компонентов газового раствора:

$$\chi_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i}. \quad (17)$$

Исходя из того, что  $K_p = \left( \frac{p_{CO}^{v_{CO}} p_{Cl_2}^{v_{Cl_2}}}{p_{COCl_2}^{v_{COCl_2}}} \right)_{\text{равн}}$  и (16), можно получить:

$$K_p = \frac{x_{CO}^{v_{CO}} x_{Cl_2}^{v_{Cl_2}}}{x_{COCl_2}^{v_{COCl_2}}} p^{\Delta v},$$

используя (17), преобразуем:

$$K_p = \left( \frac{n_{CO}^{v_{CO}} n_{Cl_2}^{v_{Cl_2}}}{n_{COCl_2}^{v_{COCl_2}}} \right) \left( \frac{p}{\sum_{i=1}^3 n_i} \right)^{\Delta v_i}, \quad (18)$$

где  $\Delta v_i$  - разность между стехиометрическими коэффициентами у продуктов реакции и исходных веществ, т.е.  $\Delta v_i = v_{CO} + v_{Cl_2} - v_{COCl_2}$ .

Из (18) видно, что  $K_p$  не зависит от давления, а значит, при фиксированной температуре, можно рассмотреть  $\Delta v$ , а именно: когда  $\Delta v > 0$ , увеличение давления должно приводить к уменьшению дроби с количествами вещества, и, следовательно, уменьшению равновесного выхода, если же  $\Delta v < 0$ , то воздействие будет обратным.

В общем случае, когда в смеси есть и инертные газы, которые не принимают участие в реакции, выражение (18) примет вид:

$$K_p = \left( \frac{n_{CO}^{v_{CO}} n_{Cl_2}^{v_{Cl_2}}}{n_{COCl_2}^{v_{COCl_2}}} \right) \left( \frac{p}{n_{\text{ин. газ}} + \sum_{i=1}^3 n_i} \right)^{\Delta v_i}. \quad (19)$$

где,  $n_{\text{ин. газ}}$  - число моль инертных газов.

Из (19) видно, что присутствие инертного газа оказывает воздействие, аналогичное уменьшению давления (разбавление смеси), и, следовательно, анализ этого случая аналогичен рассмотренному выше.

Есть реакция:



Для второго задания понадобится также 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 температура  $T = 800\text{K}$ , использую 7 вторых коэффициентов из базы данных для низкотемпературного диапазона.

Из формулы (6) очевидно, что стандартное изменение гиббса в ходе химической реакции можно найти через уравнение:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \cdot \Delta_r S_T^0,$$

или, учитывая следствие из закона Гесса и реакцию (20):

$$\Delta_r G_T^0 = 1 \cdot \Delta H_{f, NH_3}^0 - (1/2 \cdot \Delta H_{f, N_2}^0 + 3/2 \cdot \Delta H_{f, H_2}^0) - T \cdot (1 \cdot \Delta S_{f, NH_3}^0 - (1/2 \cdot \Delta S_{f, N_2}^0 + 3/2 \cdot \Delta S_{f, H_2}^0)) \quad (21)$$

Для поиска мольных долей веществ в начале реакции воспользуемся (16) и **законом Дальтона**: давление смеси идеальных газов ( $p$ , Па) равно сумме парциальных давлений ( $p_i$ , Па), входящих в нее газов ( $n$ ):

$$p = \sum_{i=1}^n p_i \quad (22)$$

Получаем мольные доли веществ в начале реакции:

$$\chi_{N_2} = \frac{p_{N_2}}{p_{N_2} + p_{H_2} + p_{NH_3}};$$

$$\chi_{H_2} = \frac{p_{H_2}}{p_{N_2} + p_{H_2} + p_{NH_3}};$$

$$\chi_{NH_3} = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2} + p_{H_2} + p_{NH_3}}.$$

Константу равновесия  $K_a$  можно рассчитать, пользуясь уравнением (15):

$$K_a = e^{-\frac{\Delta_r G_{p,T}^0}{RT}},$$

где  $\Delta_r G_{p,T}^0$  - стандартное изменение энергии Гиббса, которое можно рассчитать по формуле (21).

Для расчета равновесного состава газовой смеси, буду действовать так: если исходить и из 1 моль  $NH_3$  ( $n_{NH_3}^0 = 1$ ), то в равномерной смеси останется  $(1 - x)$  моль  $NH_3$  ( $n_{NH_3}$ ) и образуется  $\frac{x}{2}$  моль  $N_2$  ( $n_{N_2}$ ) и  $\frac{3x}{2}$  моль  $H_2$  ( $n_{H_2}$ ). Общее число молей в

равновесной смеси газов составит:  $\sum_{i=1}^3 n_i = 1 - x + \frac{x}{2} + \frac{3x}{2} = 1 + x$ .

Равновесные парциальные давления тогда из (16):

$$p_{N_2} = p\chi_{N_2} = p \frac{n_{N_2}}{\sum_{i=1}^3 n_i} = p \frac{\frac{x}{2}}{1+x} = \frac{px}{2(1+x)}; \quad (23)$$

$$p_{H_2} = p\chi_{H_2} = p \frac{n_{H_2}}{\sum_{i=1} n_i} = p \frac{\frac{3x}{2}}{1+x} = \frac{3px}{2(1+x)}; \quad (24)$$

$$p_{NH_3} = p\chi_{NH_3} = p \frac{n_{NH_3}}{\sum_{i=1} n_i} = p \frac{1-x}{1+x} = \frac{p(1-x)}{1+x}. \quad (25)$$

Зная, что  $K_p = \left( \frac{p_{NH_3}^{v_{NH_3}}}{p_{N_2}^{v_{N_2}} p_{H_2}^{v_{H_2}}} \right)_{\text{равн}}$ , можно составить уравнение:

$$K_p = \left( \frac{p_{NH_3}^{v_{NH_3}}}{p_{N_2}^{v_{N_2}} p_{H_2}^{v_{H_2}}} \right)_{\text{равн}} = \frac{\left( \frac{p(1-x)}{1+x} \right)^1}{\left( \frac{px}{2(1+x)} \right)^{1/2} \left( \frac{3px}{2(1+x)} \right)^{3/2}} = \frac{p(1-x)4(1+x)}{(1+x)p^2 x^2 3^{3/2}} = \frac{4(1-x)^2}{px^2 3^{3/2}} \Rightarrow x^2 = \frac{4}{pK_p 3^{3/2} + 4},$$

тогда  $x$  можно найти как  $x = \pm \sqrt{\frac{4}{pK_p 3^{3/2} + 4}}$ .

Для расчета **равновесных концентраций** всех веществ в системе воспользуемся **уравнением состояния идеального газа**:

$$pV = nRT, \quad (26)$$

откуда можно заметить концентрацию ( $C = \frac{n}{V}$ ), тогда (26) можно разложить на формулы через равновесные парциальные давления из (23)-(25):

$$C_{N_2} = \frac{p_{N_2}}{RT} = \frac{px}{2(1+x)RT};$$

$$C_{H_2} = \frac{p_{H_2}}{RT} = \frac{3px}{2(1+x)RT};$$

$$C_{NH_3} = \frac{p_{NH_3}}{RT} = \frac{p(1-x)}{(1+x)RT}.$$

**Равновесная степень превращения** исходного вещества  $N_2$  ( $\alpha_{N_2}$ ) - отношение количества вещества ( $n_{N_2}$ , моль), прореагировавшего к моменту установления в системе равновесия, к исходному количеству этого вещества ( $n_{N_2}^0$ , моль):

$$\alpha_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{N_2}^0} = \frac{\frac{x}{2}}{\frac{1}{2}} = x.$$

Код

```
const std = @import("std");

const print = std.debug.print; // для вывода в консоль
const math = std.math; // для работы с библиотекой math

const R: f32 = 8.31; // универсальная газовая постоянная
const T1_1: f32 = 298.0; // начальная температура (задание 1_1)
const T2_1: f32 = 300.0; // температура повышенная (задание 1_1)
const T_2: f32 = 800.0; // температура для смеси (задание 2)
const p_N_2: f32 = 20.0e4; // парциальное давление азота (задание 2)
const p_H_2: f32 = 20.0e4; // парциальное давление водорода (задание 2)
const p_NH_3: f32 = 10.0e4; // парциальное давление аммиака (задание 2)
const v_COCl_2: f32 = 1.0; // стехиометрический коэффициент фосгена (задание 1)
const v_CO: f32 = 1.0; // стехиометрический коэффициент монооксида (задание 1)
const v_Cl_2: f32 = 1.0; // стехиометрический коэффициент хлора (задание 1)
```



```

const v_N_2: f32 = 1.0 / 2.0; // стехиометрический коэффициент азота (задание 2)

const v_H_2: f32 = 3.0 / 2.0; // стехиометрический коэффициент водорода (задание 2)

const v_NH_3: f32 = 1.0; // стехиометрический коэффициент аммиака (задание 2)


const NUM_COEF: i32 = 7; // количество коэффициентов в полиноме NASA


// определение коэффициентов для полиномов NASA (задание 1)

const a_COCl_2 = [NUM_COEF]f32{ 1.70787910E+00, 2.89369464E-02, -4.93289116E-05,
4.16910139E-08, -1.37057391E-11, -2.78350932E+04, 1.76202114E+01 };

const a_CO = [NUM_COEF]f32{ 3.57953347E+00, -6.10353680E-04, 1.01681433E-06,
9.07005884E-10, -9.04424499E-13, -1.43440860E+04, 3.50840928E+00 };

const a_Cl_2 = [NUM_COEF]f32{ 2.73638114E+00, 7.83525699E-03, -1.45104963E-05,
1.25730834E-08, -4.13247143E-12, -1.05880114E+03, 9.44557148E+00 };


// определение коэффициентов для полиномов NASA (задание 2)

const a_N_2 = [NUM_COEF]f32{ 3.53100528E+00, -1.23660988E-04, -5.02999433E-07,
2.43530612E-09, -1.40881235E-12, -1.04697628E+03, 2.96747038E+00 };

const a_H_2 = [NUM_COEF]f32{ 0.23443029E+01, 0.79804248E-02, -0.19477917E-04,
0.20156967E-07, -0.73760289E-11, -0.91792413E+03, 0.68300218E+00 };

const a_NH_3 = [NUM_COEF]f32{ 4.46075151E+00, -5.68781763E-03, 2.11411484E-05,
-2.02849980E-08, 6.89500555E-12, -6.70753514E+03, -1.34450793E+00 };


// структура для вывода мольных долей

const MolarFrac = struct {

    title: []const u8,

    meaning: f32,

};


pub fn main() !void {

    print("{s}", .{"Lab: 5. Variant: 7\n"});

    print("{s}", .{"Task_1\n"});

    print("{s}", .{"\tInitial chemical reaction: COCl2 -> CO + Cl2\n"});

```

```

// объявление стандартных энтальпий образований веществ

var H_COCl_2: f32 = 0.0;

var H_CO: f32 = 0.0;

var H_Cl_2: f32 = 0.0;


// поиск стандартных энтальпий образований веществ при T = 298K

H_COCl_2 = enthalpy(T1_1, &a_COCl_2);

H_CO = enthalpy(T1_1, &a_CO);

H_Cl_2 = enthalpy(T1_1, &a_Cl_2);


var H: f32 = 0.0; // объявление стандартного теплового эффекта

H = (H_CO + H_Cl_2) - H_COCl_2; // поиск стандартного теплового эффекта


var K_p: f32 = 0.0; // объявление константы равновесия

K_p = equilibrium_constant_VantGoff(H, T1_1); // поиск константы равновесия при T =
298K


print("\tTask_1_1:\n\t\tH = {any} kJ/mol (T = {any} K)\n\t\tK_p = {any}\n", .{ H /
1000, T1_1, K_p }); // вывод задания 1_1


// поиск стандартных энтальпий образований веществ при T = 300K

H_COCl_2 = enthalpy(T2_1, &a_COCl_2);

H_CO = enthalpy(T2_1, &a_CO);

H_Cl_2 = enthalpy(T2_1, &a_Cl_2);


H = (H_CO + H_Cl_2) - H_COCl_2; // поиск стандартного теплового эффекта


K_p = equilibrium_constant_VantGoff(H, T2_1); // поиск константы равновесия при T =
300K


print("\t\tH = {any} kJ/mol (T = {any} K)\n\t\tK_p = {any}\n", .{ H / 1000, T2_1, K_p
}); // вывод задания 1_1

```

```

var dv: f32 = 0; // объявление разности между стехиометрическими коэффициентами

dv = (v_CO + v_Cl_2) - v_COCl_2; // поиск разности между стехиометрическими
коэффициентами

print("\tTask_1_2:\n\t\tdv = {}\n", .{dv}); // вывод задания_1_2

print("\tTask_1_3:\n\t\tdv = {}\n", .{dv}); // вывод задания_1_3


print("{s}", .{"Task_2\n"});

print("{s}", .{"\tInitial chemical reaction: 1/2N2 + 3/2H2 -> NH3\n"});


// объявление стандартных энтальпий образований веществ

var H_N_2: f32 = 0.0;

var H_H_2: f32 = 0.0;

var H_NH_3: f32 = 0.0;


// поиск стандартных энтальпий образований веществ при T = 800K

H_N_2 = enthalpy(T_2, &a_N_2);

H_H_2 = enthalpy(T_2, &a_H_2);

H_NH_3 = enthalpy(T_2, &a_NH_3);


// объявление стандартных энтропий образований веществ

var S_N_2: f32 = 0.0;

var S_H_2: f32 = 0.0;

var S_NH_3: f32 = 0.0;


// поиск стандартных энтропий образований веществ при T = 800K

S_N_2 = entropia(T_2, &a_N_2);

S_H_2 = entropia(T_2, &a_H_2);

S_NH_3 = entropia(T_2, &a_NH_3);


var G: f32 = 0.0; // объявление стандартного изменения энергии Гиббса

G = 1 * H_NH_3 - (1 / 2 * H_N_2 + 3 / 2 * H_H_2) - T_2 * (1 * S_NH_3 - (1 / 2 * S_N_2 +
3 / 2 * S_H_2)); // поиск стандартного изменения энергии Гиббса

```

```
print("\tTask_2_1:\n\t\t\tG = {any} kJ/mol\n", .{G / 1000}); // вывод задания_2_1


// объявление мольных долей веществ

var x_N_2: f32 = 0.0;

var x_H_2: f32 = 0.0;

var x_NH_3: f32 = 0.0;



// поиск мольных долей веществ

x_N_2 = molar_fraction(p_N_2, p_N_2 + p_H_2 + p_NH_3);

x_H_2 = molar_fraction(p_H_2, p_N_2 + p_H_2 + p_NH_3);

x_NH_3 = molar_fraction(p_NH_3, p_N_2 + p_H_2 + p_NH_3);




// вывод задания 2_2

print("\t{s}", .{"Task_2_2:\n"});

var alloc = std.heap.ArenaAllocator.init(std.heap.page_allocator);

defer alloc.deinit();

const allocator = alloc.allocator();

var list = std.MultiArrayList(MolarFrac){};

try list.append(allocator, .{ .title = "X_N_2", .meaning = x_N_2 });

try list.append(allocator, .{ .title = "X_H_2", .meaning = x_H_2 });

try list.append(allocator, .{ .title = "X_NH_3", .meaning = x_NH_3 });

for (list.items(.title), list.items(.meaning)) |title, meaning| {

    print("\t\t{s} = {any}\n", .{ title, meaning });

}


K_p = equilibrium_constant_main(G, T_2); // поиск константы равновесия

print("\tTask_2_3\n\t\t\tK_a = {}\n", .{K_p}); // вывод задания_2_3


// вычисление корней уравнения

const x_1 = math.pow(f32, 4 / ((p_N_2 + p_H_2 + p_NH_3) * K_p * math.pow(f32, 3.0, 3.0 / 2.0) + 4.0), 1.0 / 2.0);
```

```

const x_2 = -math.pow(f32, 4 / ((p_N_2 + p_H_2 + p_NH_3) * K_p * math.pow(f32, 3.0, 3.0 / 2.0) + 4.0), 1.0 / 2.0);

// вычисление равновесных концентраций

const C_N_2 = equilibrium_concentration(x_1, (p_N_2 + p_H_2 + p_NH_3), T_2, v_N_2);

const C_H_2 = equilibrium_concentration(x_1, (p_N_2 + p_H_2 + p_NH_3), T_2, v_H_2);

const C_NH_3 = equilibrium_concentration(x_1, (p_N_2 + p_H_2 + p_NH_3), T_2, v_NH_3);

print("{s}x_1 = {} \n\t\t x_2 = {} \n\t\t\t C_N_2 = {} mol/l \n\t\t\t C_H_2 = {} mol/l \n\t\t\t C_NH_3 = {} mol/l \n", .{ "\tTask_2_4\n\t\t\t", x_1, x_2, C_N_2, C_H_2, C_NH_3 }); // вывод задания_2_4

// вычисление равновесной степени превращения

const alpha = equilibrium_degree_transformation(x_1, v_N_2, v_N_2);

print("\tTask_2_5\n\t\t\t alpha = {} \n", .{alpha}); // вывод задания_2_5
}

fn enthalpy(T: f32, a: *const [NUM_COEF] f32) f32 {

    return (a[0] +

        a[1] / 2 * T +

        a[2] / 3 * math.pow(f32, T, 2) +

        a[3] / 4 * math.pow(f32, T, 3) +

        a[4] / 5 * math.pow(f32, T, 4) +

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

}

fn equilibrium_constant_VantGoff(H: f32, T: f32) f32 {

    return math.exp(H / (R * math.pow(f32, T, 2)));

}

fn molar_fraction(p_i: f32, p_total: f32) f32 {

    return p_i / p_total;

```

```

}

fn entropia(T: f32, a: *const [NUM_COEF]f32) f32 {
    return (a[0] * math.log(f32, math.e, T) +
        a[1] * T +
        a[2] / 2 * math.pow(f32, T, 2) +
        a[3] / 3 * math.pow(f32, T, 3) +
        a[4] / 4 * math.pow(f32, T, 4) +
        a[6]) * R;
}

fn equilibrium_constant_main(G: f32, T: f32) f32 {
    return math.exp(-(G / (R * T)));
}

fn equilibrium_concentration(x: f32, p: f32, T: f32, v: f32) f32 {
    return v * p * x / ((1 + x) * R * T);
}

fn equilibrium_degree_transformation(x: f32, n: f32, n_0: f32) f32 {
    return n * x / n_0;
}

```

## Результаты расчетов

Lab: 5. Variant: 7

Task\_1

Initial chemical reaction:  $\text{COCl}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$

Task\_1\_1:

$$dH = 1.089101e2 \text{ kJ/mol } (T = 2.98e2 \text{ K})$$

$$K_p = 8.627913e-1$$

$$dH = 1.0892065e2 \text{ kJ/mol } (T = 3e2 \text{ K})$$

$$K_p = 8.644729e-1$$

Поскольку  $\Delta_r H^0 > 0$  - процесс эндотермический, сместится в сторону продуктов реакции. При увеличении температуры химическое равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, в сторону продуктов реакции.

Task\_1\_2:

$$dv = 1$$

Поскольку  $\Delta v > 0$ , происходит уменьшение равновесного выхода. При повышении давления химическое равновесие протекает в сторону, где меньше молекул газа, в сторону реагента - фосгена.

Task\_1\_3:

$$dv = 1$$

Поскольку  $\Delta v > 0$ , происходит уменьшение равновесного выхода. При введении в смесь инертного газа химическое равновесие протекает в сторону реагента - фосгена.

Task\_2

Initial chemical reaction:  $1/2N_2 + 3/2H_2 \rightarrow NH_3$

Task\_2\_1:

$$dG = -9.75451e1 \text{ kJ/mol}$$

Task\_2\_2:

$$X_{N_2} = 4e-1$$

$$X_{H_2} = 4e-1$$

$$X_{NH_3} = 2e-1$$

Task\_2\_3

$$K_a = 2.3568742e6$$

Task\_2\_4

$$x_1 = 8.082316e-7$$

$$x_2 = -8.082316e-7$$

из двух корней выбрал положительный и тот, у которого значение меньше изначального, т.е.  $x_1$

$$C_{N_2} = 3.0393761e-5 \text{ mol/l}$$

$$C_{H_2} = 9.118128e-5 \text{ mol/l}$$

$$C_{NH_3} = 6.0787523e-5 \text{ mol/l}$$

Task\_2\_5

$$\alpha = 8.082316e-7$$