Московский физико-технический институт
Факультет молекулярной и химической физики

Расчет термодинамических характеристик вещества NO_2 на основе его молекулярно–физических свойств

Выполнил:
студент 2 курса
642 группы ФМХФ
Демьянов Георгий
Сергеевич

Москва 2017

1. Задача №6.1. Расчет виртуальной энтропии и теплоемкости

1.1. Постановка задачи

Задача: **рассчитать виртуальную энтропию $S_{\text{вирт}}$ и теплоемкости C_P для вещества NO_2 при температуре $T = 1700$ К и давлении $P = 7$ атм.**

1.2. Расчет виртуальной энтропии

Виртуальную энтропию можно найти как сумму поступательной, вращательной и колебательной энтропий:

$$S_{\text{вирт}} = S_{\text{пост}} + S_{\text{вр}} + S_{\text{кол}}, \tag{1}$$

где $S_{\text{пост}}$, $S_{\text{вр}}$, $S_{\text{кол}}$ — поступательная, вращательная и колебательная энтропия соответственно.

Для начала запишем некоторые параметры молекулы

Таблица 1. Данные о молекуле

	NO_2
Длины связей, нм	$r_{N-O} = 0.1197$
Валентный угол	$\angle ONO = 134.3°$
Частоты колебаний ω, см$^{-1}$	1356, 757, 1664

1.2.1. Расчет поступательной энтропии

Поступательная энтропия для всех газообразных веществ рассчитывается по уравнению

$$S_{\text{пост}} = \left(\frac{3}{2}\,R \cdot \ln M + \frac{5}{2}\,R \cdot \ln T - R \cdot \ln P - 9.7\right)\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}, \tag{2}$$

где M — молекулярная масса в г/моль, T — температура системы в К, P — давление системы в атм [1].

$$M = (14.0067 + 15.9994 \cdot 2)\ \text{г/моль} = 46.0055\ \text{г/моль}.$$

Таким образом

$$S_{\text{пост}} = \left(\frac{3}{2} \cdot 8.314 \cdot \ln 46.0055 + \frac{5}{2} \cdot 8.314 \cdot \ln 1700 - 8.314 \cdot \ln 7 - 9.7\right)\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 176.48\ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Итак,

$$\boxed{S_{\text{пост}} = 176.48\ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}}. \tag{3}$$

1.2.2. Расчет вращательной энтропии

Вращательная энтропия для всех нелинейных молекул определяется по уравнению

$$S_{\text{вр}} = \left(\frac{1}{2}R \cdot \ln I_1 I_2 I_3 + \frac{3}{2}R \cdot \ln T - R \cdot \ln \sigma + 1320.8\right)\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}, \tag{4}$$

где I_1, I_2, I_3 — главные значения тензора момента инерции многоатомной нелинейной молекулы, выражены в кг·м^2, σ — число симметрии молекулы.

Для расчета произведения главных моментов тензора момента инерции воспользуемся методом Хиршфельдера

$$I_1 I_2 I_3 = \begin{vmatrix} A & -D & -E \\ -D & B & -F \\ -E & -F & C \end{vmatrix} = ABC - AF^2 - BE^2 - CD^2 - 2DFE. \tag{5}$$

В этой формуле

$$A = \sum_i m_i(y_i^2 + z_i^2) - \frac{1}{\overline{m}}\left(\sum_i m_i y_i\right)^2 - \frac{1}{\overline{m}}\left(\sum_i m_i z_i\right)^2,$$
$$B = \sum_i m_i(x_i^2 + z_i^2) - \frac{1}{\overline{m}}\left(\sum_i m_i x_i\right)^2 - \frac{1}{\overline{m}}\left(\sum_i m_i z_i\right)^2,$$
$$C = \sum_i m_i(x_i^2 + y_i^2) - \frac{1}{\overline{m}}\left(\sum_i m_i x_i\right)^2 - \frac{1}{\overline{m}}\left(\sum_i m_i y_i\right)^2,$$
$$D = \sum_i m_i x_i y_i - \frac{1}{\overline{m}}\left(\sum_i m_i x_i\right)\left(\sum_i m_i y_i\right),$$
$$E = \sum_i m_i x_i z_i - \frac{1}{\overline{m}}\left(\sum_i m_i x_i\right)\left(\sum_i m_i z_i\right),$$
$$F = \sum_i m_i y_i z_i - \frac{1}{\overline{m}}\left(\sum_i m_i y_i\right)\left(\sum_i m_i z_i\right),$$
$$\overline{m} = \sum_i m_i,$$

где m_i — масса, x_i, y_i, z_i — декартовы координаты i-го атома.

Расположим молекулу NO_2 так, как показано на рисунке 1.

Тогда при выбранном начале координат и направлениях осей координаты атомов будут следующими

Таблица 2. Координаты атомов

Атом	x, нм	y, нм	Масса атома, кг
N	0	0	$2.32 \cdot 10^{-26}$
O	0.1197	0	$2.66 \cdot 10^{-26}$.
O	-0.0836	0.0857	$2.66 \cdot 10^{-26}$.

Тогда в нашем случае

$$I_1 I_2 I_3 = \begin{vmatrix} A & -D & 0 \\ -D & B & 0 \\ 0 & 0 & C \end{vmatrix} = C(AB - D^2). \tag{6}$$

Найдем выражения для компонент определителя

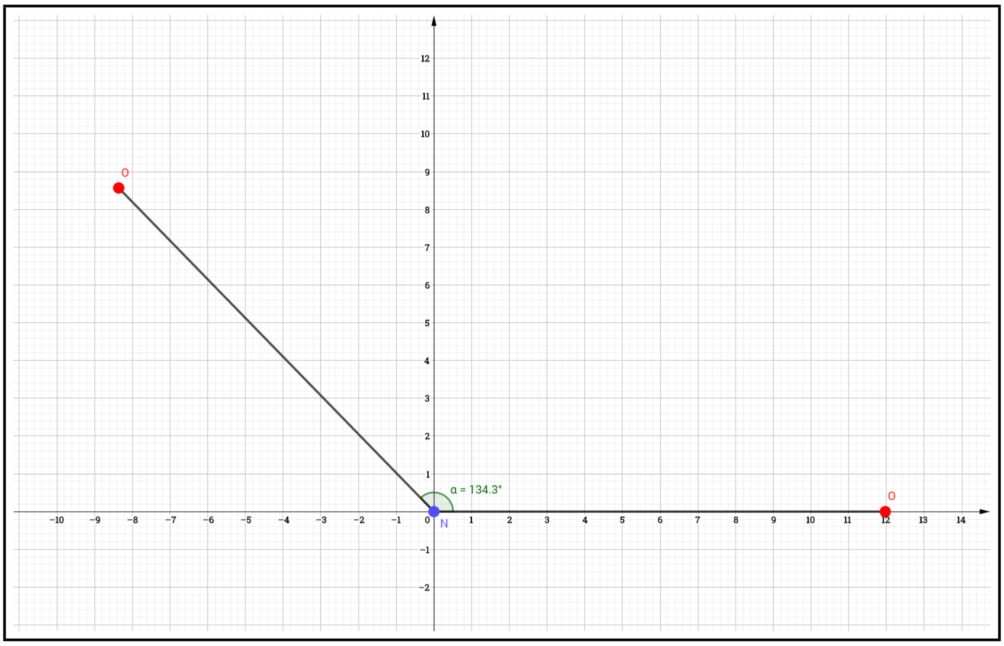

Рис. 1. Молекула NO_2 в декартовой системе координат

$$\overline{m} = \frac{46.0055 \cdot 10^{-3}}{6.02 \cdot 10^{23}} = 7.64 \cdot 10^{-26} \text{ кг};$$

$$A = \sum_i m_i y_i^2 - \frac{1}{\overline{m}} \left(\sum_i m_i y_i \right)^2 =$$

$$2.66 \cdot 10^{-26} \cdot (8.567 \cdot 10^{-11})^2 - \frac{1}{7.64 \cdot 10^{-26}} (2.66 \cdot 10^{-26} \cdot 8.567 \cdot 10^{-11})^2 = 1.95 \cdot 10^{-46} \text{ кг}\cdot\text{м}^2;$$

$$B = \sum_i m_i x_i^2 - \frac{1}{\overline{m}} \left(\sum_i m_i x_i \right)^2 = 2.66 \cdot 10^{-26} \cdot ((11.97 \cdot 10^{-11})^2 + (-8.36 \cdot 10^{-11})^2) -$$

$$\frac{1}{7.64 \cdot 10^{-26}} (2.66 \cdot 10^{-26} \cdot (11.97 \cdot 10^{-11} - 8.36 \cdot 10^{-11}))^2 = 5.67 \cdot 10^{-46} \text{ кг}\cdot\text{м}^2;$$

$$C = \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2) - \frac{1}{\overline{m}} \left(\sum_i m_i x_i \right)^2 - \frac{1}{\overline{m}} \left(\sum_i m_i y_i \right)^2 = 2.66 \cdot 10^{-26} \cdot ((11.97 \cdot 10^{-11})^2 + (-8.36 \cdot$$

$$10^{-11})^2 + (8.567 \cdot 10^{-11})^2) - \frac{1}{7.64 \cdot 10^{-26}} (2.66 \cdot 10^{-26} \cdot (11.97 \cdot 10^{-11} - 8.36 \cdot 10^{-11}))^2 -$$

$$\frac{1}{7.64 \cdot 10^{-26}} (2.66 \cdot 10^{-26} \cdot 8.567 \cdot 10^{-11})^2 = 7.61 \cdot 10^{-46} \text{ кг}\cdot\text{м}^2;$$

$$D = \sum_i m_i x_i y_i - \frac{1}{\overline{m}} \left(\sum_i m_i x_i \right) \left(\sum_i m_i y_i \right) = 2.66 \cdot 10^{-26} \cdot 8.567 \cdot (-8.36) \cdot 10^{-22} -$$

$$\frac{1}{7.64 \cdot 10^{-26}} (2.66 \cdot 10^{-26} \cdot (11.97 \cdot 10^{-11} - 8.36 \cdot 10^{-11})) \cdot (2.66 \cdot 10^{-26} \cdot 8.567 \cdot 10^{-11}) = -1.903 \cdot 10^{-46}$$

$$\text{кг}\cdot\text{м}^2.$$

В итоге

$$I_1 I_2 I_3 = 7.61 (1.95 \cdot 5.67 - 1.903^2) \cdot 10^{-138} = 5.67 \cdot 10^{-137} \text{ кг} \cdot \text{м}^2.$$

Данная молекула обладает одной осью симметрии второго порядка, откуда

$$\sigma = 2.$$

Таким образом

$$S_{\text{вр}} = \left(\frac{1}{2}8.314 \cdot \ln(5.67 \cdot 10^{-137}) + \frac{3}{2}8.314 \cdot \ln 1700 - 8.314 \cdot \ln 2 + 1320.8\right) \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} =$$

$$103.67\ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Итак,

$$\boxed{S_{\text{вр}} = 103.67\ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}}. \tag{7}$$

1.2.3. Расчет колебательной энтропии

При расчете колебательной составляющей энтропии выдвинуто приближение, заключающееся в том, что молекула представлена в виде жёсткого гармонического осциллятора.

Для того, чтобы посчитать вклад $S_{i,\text{кол}}$ от каждой частоты, воспользуемся формулой

$$S_{i,\text{кол}} = R\,\frac{\frac{h\nu_i}{kT}}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1} - R\ln(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}), \tag{8}$$

или, записав ее в более удобном виде,

$$S_{i,\text{кол}} = R\,\frac{\frac{\theta_i}{T}}{e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1} - R\ln(1 - e^{-\frac{\theta_i}{T}}), \tag{9}$$

где θ_i — характеристическая температура i-ой частоты колебаний.

Для перевода волнового числа ω в θ надо величину ω умножить на коэффициент $\frac{ch}{k} = 1.438$, где c — скорость света, h — постоянная Планка, k — постоянная Больцмана.

Составим для удобства расчетов таблицу.

Таблица 3. Колебательная энтропия

ω, см^{-1}	θ, К	$\frac{\theta}{T}$	$S_{i,\text{кол}}$, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$
1356	1950	1.15	7.61
757	1089	0.64	12.16
1664	2393	1.41	6.13
			$\sum_i S_{i,\text{кол}} = 25.90$

Итак,

$$\boxed{S_{\text{кол}} = 25.90\ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}}. \tag{10}$$

1.2.4. Окончательное значение виртуальной энтропии

Таким образом, виртуальная энтропия NO_2 равна

$$S_{\text{вирт}} = S_{\text{пост}} + S_{\text{вр}} + S_{\text{кол}} = 176.48 + 103.67 + 25.90 = 306.05\ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Итоговый результат

$$\boxed{S_{\text{вирт}} = 306.05\ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}}. \tag{11}$$

1.3. Расчет теплоемкости C_P

Теплоемкость C_P можно найти как сумму поступательной, вращательной и колебательной теплоемкостей

$$C_P = C_{\text{пост}} + C_{\text{вр}} + C_{\text{кол}}, \tag{12}$$

где $C_{\text{пост}}$, $C_{\text{вр}}$, $C_{\text{кол}}$ — поступательная, вращательная и колебательная теплоемкость соответственно.

Найти $C_{\text{пост}}$ и $C_{\text{вр}}$ не составляет труда (молекула NO_2 не является линейной)

$$C_{\text{пост}} = \frac{5}{2}R \qquad C_{\text{вр}} = \frac{3}{2}R. \tag{13}$$

Для расчета колебательной теплоемкости воспользуемся формулой

$$C_{i,\text{кол}} = R\,\frac{\left(\frac{\theta_i}{T}\right)^2 e^{\frac{\theta_i}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1\right)^2}. \tag{14}$$

Составим для удобства расчетов таблицу.

Таблица 4. Колебательная теплоемкость

ω, см$^{-1}$	θ, К	$\frac{\theta}{T}$	$C_{i,\text{кол}}$, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$
1356	1950	1.15	7.46
757	1089	0.64	8.03
1664	2393	1.41	7.07
			$\sum_i C_{i,\text{кол}} = 22.56$

Таким образом

$$C_P = C_{\text{пост}} + C_{\text{вр}} + C_{\text{кол}} = \frac{5}{2}8.314 + \frac{3}{2}8.314 + 22.56 = 55.82\ \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$$

Итоговый результат

$$\boxed{C_P = 55.82\ \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}}. \tag{15}$$

1.4. Сопоставление результата с уравнением энтропии

Сопоставим результаты расчета с уравнением

$$S = S^0_{298} + \int\limits_{298}^{1700} \frac{C_P(T)dT}{T} - R\ln P, \tag{16}$$

где $C_P(T) = C_{\text{пост}} + C_{\text{вр}} + C_{\text{кол}}(T)$, $S^0_{298} = 240.45\ \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$ (табличные значения взяты из [2]).

Подставив все значения, получим

$$S = 240.45 + \int\limits_{298}^{1700} \left(\frac{(1950/T)^2 \cdot e^{\frac{1950}{T}}}{(e^{\frac{1950}{T}}-1)^2} + \frac{(1089/T)^2 \cdot e^{\frac{1089}{T}}}{(e^{\frac{1089}{T}}-1)^2} + \frac{(2393/T)^2 \cdot e^{\frac{2393}{T}}}{(e^{\frac{2393}{T}}-1)^2} + 4 \right) \cdot \frac{8.314}{T} dT - 8.314 \cdot \ln 7 = 306.94 \ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \quad (17)$$

Итак,

$$\boxed{S = 306.94 \ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}}. \quad (18)$$

Можно видеть, что величины S и $S_{\text{вирт}}$ находятся в достаточном согласии друг с другом.

2. Задача №6.2

2.1. Температура равенства вращательной и колебательной энтропий

Для того, чтобы найти температуру, при которой вращательная и колебательная энтропии станут равны, составим уравнение и разрешим его относительно температуры

$$\frac{1}{2} R \cdot \ln I_1 I_2 I_3 + \frac{3}{2} R \cdot \ln T - R \cdot \ln \sigma + 1320.8 = \sum_{i=1}^{3} \left[R \frac{\frac{\theta_i}{T}}{e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1} - R \ln(1 - e^{-\frac{\theta_i}{T}}) \right] \quad (19)$$

Используя Desmos, получим значение

$$T_{\text{энтр}} = 929235 \text{ К}.$$

Т.о. можно сделать вывод, что этот момент не наступит.

2.2. Температура равенства вращательной и колебательной теплоемкостей

Для того, чтобы найти температуру, при которой вращательная и колебательная теплоемкости станут равны, составим уравнение и разрешим его относительно температуры

$$\sum_{i=1}^{3} R \frac{\left(\frac{\theta_i}{T}\right)^2 e^{\frac{\theta_i}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1\right)^2} = \frac{3}{2} R \quad (20)$$

Используя Desmos, получим значение

$$T_{\text{тепл}} = 595 \text{ К}.$$

2.3. Аппроксимационное уравнение $C_P(T)$

Мы нашли зависимость $C_P(T)$

$$C_P(T) = C_{\text{пост}} + C_{\text{вр}} + \sum_{i=1}^{3} R \frac{\left(\frac{\theta_i}{T}\right)^2 e^{\frac{\theta_i}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1\right)^2} \tag{21}$$

С помощью MathCad можно аппроксимировать данное уравнение полиномом третьей степени в пределах температур от 298 K до 1000 K:

$$C_P(T) = 24.337 + 4.8 \cdot 10^{-2} T - 2.001 \cdot 10^{-5} T^2 - 2.344 \cdot 10^{-11} T^3 \tag{22}$$

Отобразим зависимость на графике

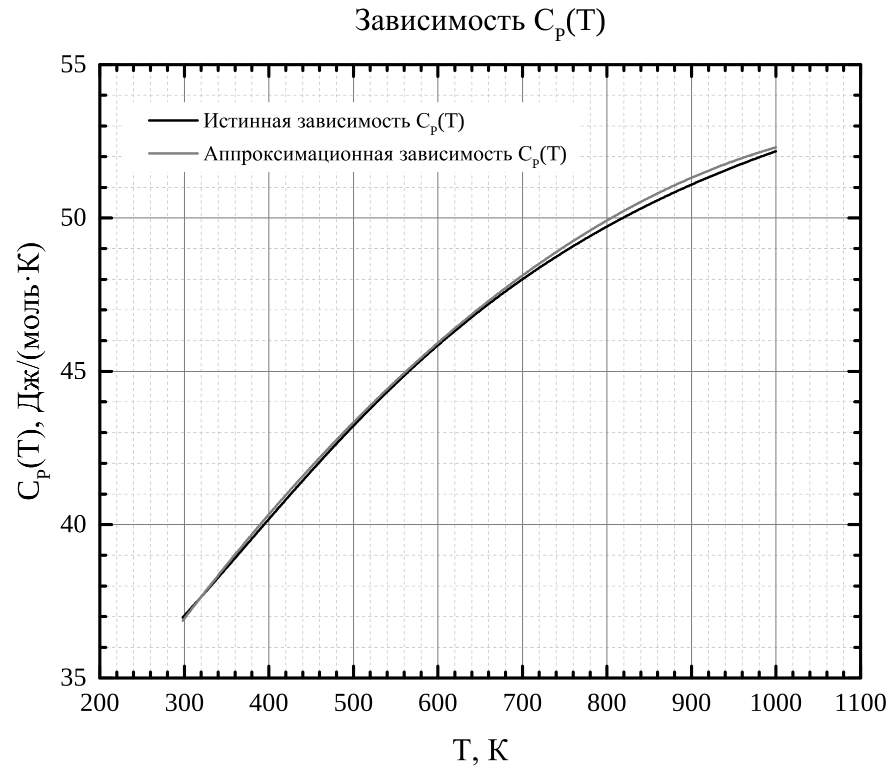

Рис. 2. Зависимость $C_P(T)$

Таким образом, данное уравнение в нужных пределах с достаточной точностью отражает зависимость теплоемкости от температуры.

Список литературы

[1] И. В. Захаров В. Н. Простов А. П. Пурмаль., А. Т. Никитаев. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА. Москва: МФТИ, 2007.

[2] Герасимов Я.И. Еремин Е.Н. и др., Древинг В.П. Курс физической химии. Том 1. М.: Химия, 1970.