

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:

$$S_{\text{вирт}} = S_{\text{пост}} + S_{\text{вр}} + S_{\text{кол}}, \quad (1)$$

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	$\angle ONO = 134.3^\circ$
Частоты колебаний $\omega$ , $\text{см}^{-1}$	1356, 757, 1664

### 1.2.1. Расчет поступательной энтропии

Поступательная энтропия для всех газообразных веществ рассчитывается по уравнению

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

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

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

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,

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

### 1.2.2. Расчет вращательной энтропии

Вращательная энтропия для всех нелинейных молекул определяется по уравнению

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

где  $I_1, I_2, I_3$  — главные значения тензора момента инерции многоатомной нелинейной молекулы, выражены в  $\text{кг} \cdot \text{м}^2$ ,  $\sigma$  — число симметрии молекулы.

Для расчета произведения главных моментов тензора момента инерции воспользуемся методом Хиршфельдера

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

В этой формуле

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

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

Расположим молекулу  $\text{NO}_2$  так, как показано на рисунке. Тогда при выбранном начале координат и направлениях осей координаты осей 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

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

Найдем выражения для компонент определителя

$$\begin{aligned}
\bar{m} &= \frac{46.0055 \cdot 10^{-3}}{6.02 \cdot 10^{23}} = 7.64 \cdot 10^{-26} \text{ кг}; \\
A &= \sum_i m_i y_i^2 - \frac{1}{\bar{m}} \left( \sum_i m_i y_i \right)^2 = 2.66 \cdot 10^{-26} (8.567 \cdot 10^{-11})^2 - \frac{1}{7.64 \cdot 10^{-26}} (2.66 \cdot 10^{-26} 8.567 \cdot 10^{-11})^2 = \\
&\quad 1.95 \cdot 10^{-46} \text{ кг} \cdot \text{м}^2; \\
B &= \sum_i m_i x_i^2 - \frac{1}{\bar{m}} \left( \sum_i m_i x_i \right)^2 = 2.66 \cdot 10^{-26} ((11.97 \cdot 10^{-11})^2 + (-8.36 \cdot 10^{-11})^2) - \\
&\quad \frac{1}{7.64 \cdot 10^{-26}} (2.66 \cdot 10^{-26} (11.97 \cdot 10^{-11} - 8.36 \cdot 10^{-11}))^2 = 5.67 \cdot 10^{-46} \text{ кг} \cdot \text{м}^2; \\
C &= \sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2) - \frac{1}{\bar{m}} \left( \sum_i m_i x_i \right)^2 - \frac{1}{\bar{m}} \left( \sum_i m_i y_i \right)^2 = 2.66 \cdot 10^{-26} ((11.97 \cdot 10^{-11})^2 + (-8.36 \cdot 10^{-11})^2 + \\
&\quad (8.567 \cdot 10^{-11})^2) - \frac{1}{7.64 \cdot 10^{-26}} (2.66 \cdot 10^{-26} (11.97 \cdot 10^{-11} - 8.36 \cdot 10^{-11}))^2 - \\
&\quad \frac{1}{7.64 \cdot 10^{-26}} (2.66 \cdot 10^{-26} 8.567 \cdot 10^{-11})^2 = 7.61 \cdot 10^{-46} \text{ кг} \cdot \text{м}^2; \\
D &= \sum_i m_i x_i y_i - \frac{1}{\bar{m}} \left( \sum_i m_i x_i \right) \left( \sum_i m_i y_i \right) = 2.66 \cdot 10^{-26} 8.567 \cdot (-8.36) \cdot 10^{-22} - \\
&\quad \frac{1}{7.64 \cdot 10^{-26}} (2.66 \cdot 10^{-26} (11.97 \cdot 10^{-11} - 8.36 \cdot 10^{-11})) \cdot (2.66 \cdot 10^{-26} 8.567 \cdot 10^{-11}) = -1.903 \cdot 10^{-46} \text{ кг} \cdot \text{м}^2.
\end{aligned}$$

В итоге

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

Данная молекула обладает одной осью симметрии второго порядка, откуда

$$\sigma = 2.$$

Таким образом

$$\begin{aligned}
S_{\text{вр}} &= \left( \frac{1}{2} 8.314 \cdot \ln(5.67 \cdot 10^{-137}) + \frac{3}{2} 8.314 \cdot \ln 1700 - 8.314 \cdot \ln 2 + 1320.8 \right) \frac{Дж}{\text{моль} \cdot \text{К}} = \\
&\quad 103.67 \frac{Дж}{\text{моль} \cdot \text{К}}
\end{aligned}$$

Итак,

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

### 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

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

или, записав ее в более удобном виде,

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

где  $\theta_i$  — характеристическая температура  $i$ -ой частоты колебаний.

Для перевода волнового числа  $\omega$  в  $\theta$  надо величину  $\omega$  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

$\omega, \text{ см}^{-1}$	$\theta, \text{ К}$	$\frac{\theta}{T}$	$S_{i,\text{кол}}, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
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,

$$S_{\text{кол}} = 25.90 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}. \quad (10)$$

#### 1.2.4. Окончательное значение виртуальной энтропии

Таким образом, виртуальная энтропия  $\text{NO}_2$  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

$$S_{\text{вирт}} = 306.05 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}. \quad (11)$$

### 1.3. Расчет теплоемкости $C_P$

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

$$C_P = C_{\text{пост}} + C_{\text{вр}} + C_{\text{кол}}, \quad (12)$$

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  $\text{NO}_2$  не является линейной)

$$C_{\text{пост}} = \frac{5}{2}R \quad C_{\text{вр}} = \frac{3}{2}R. \quad (13)$$

Для расчета колебательной теплоемкости воспользуемся формулой

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

Составим для удобства расчетов таблицу.

**Таблица 4.** Колебательная теплоемкость

$\omega, \text{ см}^{-1}$	$\theta, \text{ К}$	$\frac{\theta}{T}$	$C_{i,\text{кол}}, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
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

$$C_P = 55.82 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}. \quad (15)$$

#### 1.4. Сопоставление результата с уравнением энтропии

Сопоставим результаты расчета с уравнением

$$S = S_{298}^0 + \int_{298}^{1700} \frac{C_P(T) dT}{T} - R \ln P = 306.94, \quad (16)$$

где  $C_P(T) = C_{\text{пост}} + C_{\text{вр}} + C_{\text{кол}}(T)$ ,  $S_{298}^0 = 240.45 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ .

Подставив все значения, получим

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

Итак,

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

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