

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»

Кафедра физической химии

Факультет 1

Курс 3

Группа 1110


Учебная дисциплина: Физическая химия

КУРСОВАЯ РАБОТА

На тему: «Практическое использование результатов термодинамических расчетов»

Студент: Берендей А. А.

Руководитель: доцент, к.х.н. Изотова С. Г.

Оценка: отлично 

(оценка, дата, подпись руководителя)

13.06.2024

Санкт-Петербург

2023

Содержание

<i>Введение</i>	3
<i>Аналитическая часть</i>	4
<i>Глава 1. Вычисление статистических сумм для различных видов атомно-молекулярного движения и расчёт составляющих термодинамических функций идеальных газов</i>	4
1.1. Определение поступательной статистической суммы и расчёт поступательных составляющих термодинамических функций	4
1.2. Расчёт вращательной статистической суммы и вращательных составляющих термодинамических функций	6
1.3. Вычисление колебательной статистической суммы и расчёт колебательных составляющих термодинамических функций	7
1.4. Расчёт электронной статистической суммы и электронных составляющих термодинамических функций	9
1.5. Расчёт полных значений статистических сумм и термодинамических функций одно- и многоатомных газов	11
<i>Глава 2. Расчёт константы химического равновесия</i>	12
2.1. Использование статистических сумм для расчёта константы равновесия химической реакции	12
2.2. Вычисление констант равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных термодинамических функций.	12
<i>Глава 3. Определение размера кристаллического зародыша</i>	13
<i>Практическая часть</i>	15
Глава 1. Вычисление статистических сумм для различных видов атомно-молекулярного движения и расчёт составляющих термодинамических функций идеальных газов, расчет константы равновесия.	15
Выводы первой главы:	23
Глава 2. Определение размера кристаллического зародыша.	23
Выводы второй главы:	28
<i>Приложения</i>	28

Введение

Статистическая термодинамика – раздел статистической физики, посвященный теоретическому расчету термодинамических свойств веществ и систем. В этом разделе ставится задача определения свойств макроскопических систем, состоящих из очень большого числа частиц (молекул, атомов, электронов) на основе данных о свойствах отдельных частиц, образующих эти системы, статистическими методами. Статистическая термодинамика исследует системы в состояниях термодинамического равновесия. В основу классических термодинамических расчетов положено использование таблиц стандартных термодинамических величин (тепловых эффектов, теплоёмкостей и тд.), определяемых с помощью калориметрических измерений и изучения равновесий. Статистическая термодинамика позволяет рассчитать эти величины независимым методом на основе данных о свойствах отдельных частиц, законов их движения и взаимодействия.

Данная курсовая работа включает в себя две части:

1. Расчёт константы равновесия и состава химической реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ в зависимости от температуры методом статистической термодинамики с использованием статистических сумм (первый метод) и методом общей термодинамики с использованием таблиц стандартных термодинамических функций (второй метод)

2. Определение размера кристаллического зародыша, образующегося в результате реакции: $2\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{g.}) = \text{Cr}_2\text{O}_3(\text{c}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, используя расчетные методы химической термодинамики.

Аналитическая часть

Глава 1. Вычисление статистических сумм для различных видов атомно-молекулярного движения и расчёт составляющих термодинамических функций идеальных газов

1.1. Определение поступательной статистической суммы и расчёт поступательных составляющих термодинамических функций

Поскольку энергия поступательного движения не квантуется и, следовательно, ее изменение не отражается в спектрах, то $E_{\text{пост}}$ и $Q_{\text{пост}}$ рассчитываются теоретически. Расчет показывает, что выражения для поступательной энергии и суммы по состояниям зависят от характера движения (числа степеней свободы).

Статистическая сумма для поступательного движения с одной степенью свободы:

$$Q_{(1)} = \frac{(2\pi mkT)^{0.5} \cdot a}{h},$$

где m – масса частицы, a – длина прямолинейного отрезка, по которому перемещается частица, h – постоянная Планка.

Используя свойство мультипликативности, для поступательного движения с двумя степенями свободы получим:

$$Q_{(2)} = \frac{2\pi mkTs}{h^2},$$

где s – площадь участка плоскости, по которому движется частица.

Для свободного движения в замкнутом объеме, равном v (с тремя степенями свободы), выражение для статистической суммы имеет вид:

$$Q_{(3)} = \left[\frac{(2\pi mkT)^{0.5}}{h} \right]^3 \times v$$

Уравнение справедливо для точечной частицы, свободно перемещающейся в ячейке с объемом v . Так, например, в случае одного моля газа $v = V/N_A$, где V – мольный объем, N_A – постоянная Авогадро. Однако в газе любой частице доступен весь объем V . Учет возможности переходов частиц из одной ячейки в другие приводит к появлению в уравнении множителя e . Используя подстановки $m = M/N_A$, $v = V/N_A$, $V = RT/p = (kTN_A)/p$, приведем уравнение к удобному для расчетов виду:

$$Q_{ном} = \left[\frac{(2\pi)^{1.5} \cdot e}{h^3 \cdot N_A^{1.5}} \right] \times M^{1.5} \times T^{1.5} \times V$$

$$Q_{ном} = \left[\frac{(2\pi)^{1.5} \cdot e}{h^3 \cdot N_A^{1.5}} \right] \times \frac{M^{1.5} \times T^{2.5}}{p}$$

Из уравнения видно, что поступательная сумма по состояниям является функцией объема (давления), температуры и молярной массы газа.

Заменив в выражении универсальные константы их численными значениями в системе единиц СИ, после логарифмирования получим:

$$\ln Q_{ном} = 1.5 \times \ln M + 1.5 \times \ln T + \ln V + 6.7433$$

$$\ln Q_{ном} = 1.5 \times \ln M + 2.5 \times \ln T - \ln p + 8.8612$$

Продифференцировав по температуре при постоянном объеме первое выражение, а при постоянном давлении, получим:

$$\left(\frac{\partial \ln Q_{ном}}{\partial T} \right)_V = 1.5 \times \frac{1}{T}$$

$$\left(\frac{\partial \ln Q_{ном}}{\partial T} \right)_p = 2.5 \times \frac{1}{T}$$

Тогда расчетные формулы для поступательных составляющих внутренней энергии, энтальпии и теплоемкостей при постоянном объеме и давлении примут следующий вид:

$$(U - U_0)_{ном} = U_{ном} = 1.5RT$$

$$(H - H_0)_{\text{ном}} = H_{\text{ном}} = 2.5RT$$

$$C_{V,\text{ном}} = 1.5R$$

$$C_{p,\text{ном}} = 2.5R$$

Свободная энергия Гиббса может быть определена:

$$(G - H_0)_{\text{ном}} = -RT \times (1.5 \times \ln M + 2.5 \times \ln T - \ln p + 8.8612) + RT$$

При расчетах констант равновесия обычно используют приведенное значение энергии Гиббса в стандартных условиях:

$$\left(\frac{G^o - H_0^o}{T} \right)_{\text{ном}} = \left(\frac{G^o}{T} \right)_{\text{ном}} = 20.7860 \times \ln T + 12.4716 \times \ln M - 30.4760$$

1.2. Расчёт вращательной статистической суммы и вращательных составляющих термодинамических функций

Простейшей моделью вращающейся молекулы является жёсткий ротатор. В этой модели полагается, что массы атомов сосредоточены в центрах ядер, расстояние между которыми является постоянным. Эта система эквивалентна массе μ , равной приведенной массе молекулы:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Молекула совершает движение вокруг точки 0, описывая круг с радиусом

$$r = r_1 + r_2$$

Момент инерции жесткого ротатора равен:

$$I = \mu r^2$$

Логарифм вращательной составляющей статистической суммы для линейных молекул рассчитывается как:

$$\ln Q_{\text{вращ.лин.}} = \ln T + \ln I - \ln 6 + 104,5258;$$

где σ – коэффициент симметрии

Логарифм вращательной составляющей статистической суммы для нелинейных молекул рассчитывается как:

$$\ln Q_{\text{вращ.лин.}} = 1,5 \cdot \ln T + 0,5 \cdot \ln (I_1 \cdot I_2 \cdot I_3) - \ln \sigma + 157,3621.$$

Для вращательных составляющих термодинамических функций линейных молекул получим:

$$U_{\text{вр.лин}} = H_{\text{вр.лин}} = RT;$$

$$C_{p,\text{вр.лин}} = R.$$

Для вращательных составляющих термодинамических функций нелинейных молекул:

$$U_{\text{вр.нелин}} = H_{\text{вр.нелин}} = 3RT/2.$$

$$C_{p,\text{вр.нелин}} = 3R/2.$$

Расчётные формулы для приведенной энергии Гиббса имеют следующий вид:

$$\left(\frac{G^\circ - H^\circ_0}{T}\right)_{\text{вр.лин}} = R \cdot (\ln T + \ln I - \ln \sigma + 104,5258).$$

$$\left(\frac{G^\circ - H^\circ_0}{T}\right)_{\text{вр.нелин}} = -12,4716 \cdot \ln T + 4,1572 \cdot \ln (I_1 \cdot I_2 \cdot I_3) + 8,3144 \cdot \ln \sigma + 1308,3622.$$

1.3. Вычисление колебательной статистической суммы и расчёт колебательных составляющих термодинамических функций

Простейшая модель колеблющейся двухатомной молекулы – гармонический осциллятор. Ядра атомов с массами m_1 и m_2 колеблются относительно положения равновесия, смещаясь от него на равные расстояния r_1 и r_2 в обоих направлениях, что эквивалентно массе, равной приведенной массе молекулы μ , колеблющейся относительно неподвижной точки 0, смещаясь на расстояние $(r_1 + r_2)$ от положения равновесия.

Логарифм колебательной составляющей статистической суммы равен:

$$\ln Q_{\text{кол}} = -\ln [1 - \exp(\Theta/T)],$$

где $\Theta = hcw_e/k$ – колебательная характеристическая температура, измеряемая в К.

Расчётная формула для колебательных составляющих внутренней энергии:

$$U_{\text{кол}} = H_{\text{кол}} = \frac{R \cdot \Theta}{\exp(\frac{\Theta}{T}) - 1} - \text{формула Эйнштейна}$$

Для колебательной составляющей теплоёмкости получим:

$$C_{p,\text{кол}} = \frac{R \cdot (\frac{\Theta}{T})^2 \exp(\frac{\Theta}{T})}{\exp(\frac{\Theta}{T}) - 1} = C_E \left(\frac{\Theta}{T} \right),$$

где $C_E \left(\frac{\Theta}{T} \right)$ - функция Эйнштейна

Расчётная формула для приведенной энергии Гиббса:

$$\left(\frac{G^\circ - H^\circ_0}{T} \right)_{\text{кол.}} = R \cdot \ln \left(1 - \exp\left(\frac{-\Theta}{T} \right) \right)$$

Для многоатомных молекул, состоящих из N атомов, число нормальных колебаний может быть рассчитано как:

$$l = 3N - 5 \text{ для линейных частиц}$$

и

$$l = 3N - 6 \text{ для нелинейных частиц}$$

Согласно правилу мультипликативности полная колебательная статистическая сумма молекулы равна произведению колебательных сумм по состояниям, в котором число сомножителей равно числу степеней свободы колебательного движения. Исходя из этого, для многоатомных молекул логарифм колебательной суммы по состояниям выражается как:

$$\ln Q_{\text{кол}} = \sum_{i=1}^{3N-5} g_i \cdot \ln Q_{i\text{кол}}$$

$$\ln Q_{\text{кол}} = \sum_{i=1}^{3N-6} g_i * \ln Q_{i\text{кол}},$$

где g_i – степень вырождения i -го колебания

С учётом аддитивности термодинамических функций для их колебательных составляющих имеем:

$$Y_{\text{кол}} = \sum_{i=1}^{3N-5} g_i * Y_{i\text{кол}}$$

$$Y_{\text{кол}} = \sum_{i=1}^{3N-6} g_i * Y_{i\text{кол}}, \text{ где}$$

$Y_{\text{кол}}$ – колебательная составляющая одной из термодинамических функций идеального газа

Y_i – соответствующая составляющая i -го колебания

Значения термодинамических функций для многоатомных молекул получаются путём суммирования составляющих для отдельных колебаний с учетом степени вырождения каждого из них.

1.4. Расчёт электронной статистической суммы и электронных составляющих термодинамических функций

Статистическая сумма по электронным состояниям рассчитывается по уравнению:

$$Q'_{\text{эл}} = \sum_{j=0} g_j \exp\left(-\frac{E_j - E_0}{kT}\right)$$

Здесь g_j и E_j – статистический вес и энергия j -го электронного квантового уровня, отсчитанная от энергии основного квантового уровня, отвечающего невозбужденному состоянию атома или молекулы.

Для большинства атомов и молекул энергия электронного возбуждения столь велика, что при обычных температурах второй и последующие члены уравнения можно не учитывать, т.е. $Q'_{\text{эл}} = g_0$

Подавляющее большинство молекул находится на основном электронном уровне при относительно невысоких температурах. Важным исключением из вышеуказанного правила расчета $Q'_{эл}$ является случай, когда первый возбужденный уровень близок к основному и данное условие не выполняется. Таким образом, некоторые атомы (O, Cl) и молекулы (NO, O₂, NO₂) имеют относительно низкие энергии возбуждения, что следует иметь в виду при вычислении электронных статистических сумм при невысоких температурах.

Энергия электронного возбуждения может быть рассчитана с помощью волнового числа спектральной линии (полосы) как:

$$E_j - E_0 = hc\omega_j$$

Тогда уравнение можно записать в следующем виде:

$$Q'_{эл} = g_0 + g_1 \cdot \exp\left(-\frac{hc\omega_j}{kT}\right) + \dots$$

Для расчета статистического веса электронных уровней используется информация об атомных и молекулярных термах.

Статистический вес электронного уровня атома определяется как $g_j = 2J + 1$, где J – квантовое число, характеризующее вектор полного момента количества движения электронов в атоме.

Статистический вес электронного терма молекулы равен $g_j = 2\Omega + 1$, где Ω – квантовое число, характеризующее вектор полного момента движения электронов в молекуле, возникающий в результате спин-орбитального взаимодействия.

Так, если $Q'_{эл} = g_0$, то $\ln Q'_{эл} = \ln(g_0)$

И, следовательно, получим

$$(U - U_0)_{эл} = (H - H_0)_{эл} = 0$$

$$C_{V,эл} = C_{p,эл} = 0$$

$$(A - U_0)_{эл} = (G - H_0)_{эл} = -RT \ln(g_0)$$

Если же $Q'_{эл} = f(T)$, то

$$\ln Q'_{эл} = \left[g_0 + g_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1 - E_0}{kT}\right) \right],$$

Введем условные обозначения:

$$\Delta E = E_1 - E_0$$

$$\theta = \Delta E / k$$

$$\varphi(\theta / T) = \frac{\exp(-\theta / T)}{g_0 + g_1 \cdot (-\theta / T)}$$

Тогда получим соответствующие выражения для термодинамических функций:

$$\begin{aligned} (U - U_0)_{эл} &= (H - H_0)_{эл} = R \times \theta \times \varphi(\theta / T) \\ (A - U_0)_{эл} &= (G - H_0)_{эл} = -RT \times \ln[g_0 + g_1 \cdot \exp(-\theta / T)] \end{aligned}$$

$$C_{V,эл} = C_{p,эл} = \frac{g_0 \cdot g_1 \cdot R \cdot (\theta / T)^2 \cdot \varphi(\theta / T)}{g_0 + g_1 \cdot \exp(-\theta / T)}$$

1.5. Расчёт полных значений статистических сумм и термодинамических функций одно- и многоатомных газов

Используя значения различных составляющих статистических сумм и термодинамических функций, необходимо получить значения полных значений статистических сумм и термодинамических функций.

Для этого следует помнить, что статистическая сумма обладает свойством мультипликативности, а термодинамические функции являются величинами аддитивными.

Глава 2. Расчёт константы химического равновесия

2.1. Использование статистических сумм для расчёта константы равновесия химической реакции

Константа скорости химической реакции может быть определена, если известны статистические суммы реагентов.

Логарифм термодинамической константы равновесия данной реакции может быть вычислен по формуле:

$$\ln K_a = \ln \left[\frac{Q^{\circ c^{vc}}}{Q^{\circ a^{va}} \cdot Q^{\circ b^{vb}}} \right] - \frac{\Delta H^{\circ 0}}{RT}$$

Для расчёта $H^{\circ 0}$ существует утверждение: если известен тепловой эффект реакции при температуре T , то:

$$\Delta H^{\circ 0} = \Delta H^{\circ T} - \Delta(H^{\circ T} - H^{\circ 0})$$

Изменение энтальпии $\Delta(H^{\circ T} - H^{\circ 0})$ рассчитывается по величинам, определенным статистическим методом:

$$\Delta(H^{\circ T} - H^{\circ 0}) = \sum_i [v_i * (H^{\circ T} - H^{\circ 0})]_{\text{прод.}} - \sum_i [v_i * (H^{\circ T} - H^{\circ 0})]_{\text{исх}}$$

2.2. Вычисление констант равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных термодинамических функций.

Способ статистического расчёта константы равновесия химической реакции основан на использовании таблиц стандартной приведенной энергии Гиббса.

Изменение приведенной энергии Гиббса в ходе реакции равно:

$$\Delta \left(-\frac{G^{\circ} - H^{\circ 0}}{T} \right) = \sum_i \left[v_i * \left(-\frac{G^{\circ} - H^{\circ 0}}{T} \right) \right]_{\text{прод.}} - \sum_i \left[v_i * \left(-\frac{G^{\circ} - H^{\circ 0}}{T} \right) \right]_{\text{исх}}$$

Выражение выше можно представить в форме:

$$\Delta \left(\frac{G^\circ - H^\circ_0}{T} \right) = \frac{-\Delta G^\circ}{T} + \frac{\Delta H^\circ_0}{T}$$

Но:

$$\frac{-\Delta G^\circ}{T} = R * \ln K_a,$$

Следовательно:

$$\ln K_a = \frac{1}{R} * \left[\Delta \left(\frac{G^\circ - H^\circ_0}{T} \right)_i - \frac{\Delta H^\circ_0}{T} \right]$$

Следует помнить, что при расчёте константы равновесия химической реакции с использованием таблиц стандартных термодинамических функций получается более точный к действительному результат.

Для расчёта изменения энтальпии реакции и константы равновесия реакции при температуре T:

$$\Delta H^\circ T = \left(\Delta H^\circ_{298} - \Delta a * 298 - \frac{\Delta b}{2} 298^2 + \frac{\Delta c'}{298} \right) + \Delta a * T + \frac{\Delta b}{2} * T^2 - \frac{\Delta c'}{298}$$

$$\ln K_a = \left(\ln K_{a298} + \Delta H^\circ \frac{298}{R * 298} - \frac{\Delta a}{R} (1 + \ln 298) - \Delta b * \frac{298}{R} + \frac{\Delta c'}{2 * R * 298^2} \right) + \frac{\Delta a}{R} * \ln T + \frac{\Delta b}{2R} * T + \frac{\Delta c'}{2R * T^2} - \text{const}/(RT)$$

Коэффициенты a, b, c'- коэффициенты уравнения $C_p^0 = f(T)$ для индивидуальных веществ.

$$C_p^0 = a + bT + c'/T^2$$

Глава 3. Определение размера кристаллического зародыша

С помощью программы ИВТАНТЕРМО-ТЕРМО.EXE были получены результаты термодинамических параметров для конкретной реакции.

Так как поверхностное натяжение линейно зависит от температуры, то:

$$\sigma (T + 100) = \sigma (T) - 0,02 * \sigma (T)$$

Поверхностная составляющая изменения энергии Гиббса для зародыша:

$$\Delta G_s = 3\gamma r^2 \sigma$$

Где:

$\gamma = 4$ – коэффициент формы сферы

r – размер кристаллического зародыша, м:

σ – поверхностное натяжение кристаллизующейся фазы.

Изменение объемной составляющей энергии Гиббса:

$$\Delta G_v = -V_{\text{кр зар}} \rho \Delta \mu / M;$$

Полное изменение энергии Гиббса процесса зародышеобразования:

$$\Delta G_{\text{сумм}} = \Delta G_s + \Delta G_v$$

Размер критического зародыша $r_{\text{кр}}$ рассчитывается по формуле:

$$r_{\text{кр}} = \frac{2\sigma V_m}{\Delta G}$$

Практическая часть

Глава 1. Вычисление статистических сумм для различных видов атомно-молекулярного движения и расчёт составляющих термодинамических функций идеальных газов, расчет константы равновесия.



Таблица молекулярных постоянных:

Молекулярная масса M , г/моль:

$\text{CO} = 28.0100$;

$\text{H}_2\text{O} = 18.0153$;

$\text{CO}_2 = 44.0100$;

$\text{H}_2 = 2.0160$;

Приведенная масса эквивалента m , кг:

$\text{CO} = 4.651\text{e-}26$;

$\text{H}_2\text{O} = 2.992\text{e-}26$;

$\text{CO}_2 = 7.308\text{e-}26$;

$\text{H}_2 = 1.674\text{e-}27$;

Межатомные расстояния r , м:

$\text{CO} = 1.128\text{e-}10$;

$\text{H}_2\text{O} = 9.57\text{e-}11$;

$\text{CO}_2 = 1.16\text{e-}10$;

$\text{H}_2 = 7.4\text{e-}11$;

Угол в молекуле φ , радиан:

$\text{H}_2\text{O} = 1.824$;

Температура T , К:

$T_1 = 298$;

$T_2 = 500$;

$T_3 = 1000$;

Универсальная газовая постоянная, Дж/(моль*К): $R = 8.314$;

Константа Больцмана, Дж/К: $k = 1.381\text{e-}23$;

Давление, Па: $P = 101325$;

Постоянная Планка, Дж*с: $h = 6.626\text{e-}34$;

Дальнейшие расчеты представлены в виде файла-вывода командной строки расчетного пакета MatLab.

Составляющие статистической суммы:

$\ln Q(\text{пост.}) :$

	298К	500К	1000К
	-----	-----	-----
CO	16.577	17.87	19.603
H ₂ O	15.915	17.208	18.941
CO ₂	17.254	18.548	20.281
H ₂	12.63	13.923	15.656

$\ln Q(\text{вращ. лин.}) :$

	298К	500К	1000К
	-----	-----	-----
CO	4.6752	5.1928	5.8859
CO ₂	5.5779	6.0954	6.7886
H ₂	0.52796	1.0455	1.7386

$\ln Q(\text{вращ. нелин.}) :$

	298К	500К	1000К
	-----	-----	-----
H ₂ O	3.7616	4.5379	5.5776

$\ln Q(\text{колеб.}) :$

	298К	500К	1000К
	-----	-----	-----
CO	2.8314e-05	0.001949	0.045129
H ₂ O	0.00045302	0.010261	0.11597
CO ₂	0.082602	0.33665	1.1456
H ₂	6.0424e-10	3.2033e-06	0.0017914

$\ln Q(\text{эл.}) :$

	298К	500К	1000К
	-----	-----	-----
CO	0	0	0
H ₂ O	0	0	0
CO ₂	0	0	0
H ₂	0	0	0

Полная статистическая сумма по состояниям:

	298К	500К	1000К
	-----	-----	-----
CO	21.252	23.065	25.534
H ₂ O	19.677	21.757	24.635
CO ₂	22.915	24.98	28.215
H ₂	13.157	14.969	17.397

Составляющие энтропии, Дж/К:

S (пост.) :

	298К	500К	1000К
	_____	_____	_____
CO	150.3	161.05	175.46
H ₂ O	144.79	155.55	169.96
CO ₂	155.93	166.69	181.1
H ₂	117.48	128.24	142.64

S (вращ. лин.) :

	298К	500К	1000К
	_____	_____	_____
CO	47.187	51.489	57.253
CO ₂	54.692	58.995	64.758
H ₂	12.704	17.007	22.77

S (вращ. нелин.) :

	298К	500К	1000К
	_____	_____	_____
H ₂ O	36.996	43.45	52.095

S (колеб.) :

	298К	500К	1000К
	_____	_____	_____
CO	0.0027008	0.11744	1.573
H ₂ O_1	3.3463e-06	0.0025846	0.27167
H ₂ O_2	2.1202e-06	0.0019877	0.24058
H ₂ O_3	0.032773	0.47664	3.0222
CO ₂ _1	0.078742	0.77766	3.82
CO ₂ _2	0.0012175	0.074886	1.2787
CO ₂ _3	1.4506	4.0591	8.964
H ₂	1.1167e-07	0.00036359	0.1092

S (эл.) :

0

Абсолютная Энтропия, Дж/К

	298К	500К	1000К
	_____	_____	_____
CO	197.49	212.66	234.29
H ₂ O	181.82	199.48	225.59
CO ₂	213.61	234.65	268.88
H ₂	130.18	145.24	165.52

Составляющие изобарной теплоемкости, Дж/ (моль*К) :

Ср (пост.) :

20.786

Ср (вращ.) :

Лин.	8.3145
Нелинейн.	12.472

Ср (колеб.) :

	298К	500К	1000К
	_____	_____	_____
CO	0.025818	0.63311	3.9105
H2O_1	5.5901e-05	0.024831	1.2075
H2O_2	3.6438e-05	0.019663	1.1024
H2O_3	0.22345	1.8161	5.4577
CO2_1	0.45983	2.5358	6.0253
CO2_2	0.01269	0.44152	3.4662
CO2_3	3.7332	6.1692	7.704
H2	2.2637e-06	0.0042629	0.59759

Ср (эл.) :

0

Изобарная теплоемкость веществ, участвующих в реакции, Дж/ (моль*К)

	298К	500К	1000К
	_____	_____	_____
CO	29.126	29.734	33.011
H2O	33.481	35.118	41.025
CO2	37.039	44.416	54
H2	29.101	29.105	29.698

Вычисление коэффициентов уравнения теплоемкости $C_p = f(T)$ и их изменения, Дж/ (моль*К)

a

CO	25.627
H2O	28.344
CO2	38.889
H2	28.239

	b			
CO	0.0072658			
H2O	0.012557			
CO2	0.015691			
H2	0.0014202			
	c`			
CO	1.185e+05			
H2O	1.2389e+05			
CO2	-5.7946e+05			
H2	38924			
Δa	Δb	$\Delta c`$		
13.157	-0.002712	-7.8293e+05		

Значения приращений энтальпии ($H_t - H_0$), Дж/моль:

	298K	500K	1000K
CO	8672.7	14601	30298
H2O	9919.5	16827	35828
CO2	9355.7	17636	42602
H2	8672	14550	29195

Теплоты образования веществ (табличные) $\Delta H_f(298)$, Дж/моль:

CO	-1.1053e+05
H2O	-2.4181e+05
CO2	-3.9351e+05
H2	0

Изменение теплот образования $\Delta H_f(298) = -41170.0000$ Дж/моль

Изменение приращения энтальпии $\Delta(H_t - H_0)$, Дж/моль

298K	500K	1000K
-564.51	758.77	5670.6

$$\Delta H_0 = \Delta H_f - \Delta (H_{298} - H_0) = -40605.4860 \text{ Дж/моль}$$

Вычисленные энтальпии реакций при выбранных температурах, Дж/моль:

$$\Delta H(500) = -39846.7136;$$

$$\Delta H(1000) = -34934.8414;$$

Значения приращений энергии Гиббса $(G_0 - H_0)/T$, Дж/моль:

	298K	500K	1000K
CO	168.38	183.42	203.23
H ₂ O	155.29	172.58	196.51
CO ₂	180.83	193.78	207.22
H ₂	101.08	116.14	136.29

Изменение приращений энергии Гиббса (298K), Дж/моль:

$$\Delta (G_0 - H_0)/T = -41.7554$$

Расчет термодинамических констант равновесия:

$$\ln K_a(298) = 11.3663;$$

$$A = -47597.5797;$$

$$B = -16.2803$$

Расчет термодинамических констант равновесия при других температурах:

1 - По уравнению $\ln K_{a1} = -1/R * (\Delta (G - H_0)/T + \Delta H_0/T)$

2 - По уравнению $\ln K_{a2} = B - A/(RT) + \Delta a * \ln(T)/R + \Delta bT/(2R) + \Delta c/(2R * T^2)$

3 - По средним значениям теплоемкости $\ln K_{a3} = -\Delta G/(RT)$

C_p (средняя), Дж/(моль*K)

CO	30.92
H ₂ O	37.06
CO ₂	47.15
H ₂	29.57

Изменение средней теплоемкости ΔC_p (средн.) = 8.7400 Дж/(моль*K);

T, K	$\ln K_{a1}$	$\ln K_{a2}$	$\ln K_{a3}$
300	11.366	11.366	12.344
400	7.2486	7.2141	8.2093
500	4.7846	4.7716	5.7886
600	3.1447	3.1807	4.213
700	1.9747	2.0726	3.1143
800	1.0979	1.2631	2.3098
900	0.41642	0.65035	1.6992
1000	-0.12851	0.17346	1.2227

Расчет химических равновесий

Исходный состав n_{0i} , моль:

CO = 1;
H₂O = 1;
CO₂ = 0;
H₂ = 0;

Равновесный состав n_i , моль:

CO = $n_0(\text{CO}) - \nu(\text{CO}) * \xi$;
H₂O = $n_0(\text{H}_2\text{O}) - \nu(\text{H}_2\text{O}) * \xi$;
CO₂ = $n_0(\text{CO}_2) + \nu(\text{CO}_2) * \xi$;
H₂ = $n_0(\text{H}_2) + \nu(\text{H}_2) * \xi$;
 $\Delta \nu$, моль = 0.0000

Расчет исходя из уравнений:

$K_{a1} = \xi^2 / (\xi - 1)^2$
 $\xi \leq 1$

$\xi =$
 $K_{a1}^{(1/2)} / (K_{a1}^{(1/2)} - 1)$
 $K_{a1}^{(1/2)} / (K_{a1}^{(1/2)} + 1)$

При 1 атм. и значениях $K_{a1}(T)$, ξ принимает значения:

	298K	500K	1000K
	—————	—————	—————
ξ	0.99661	0.91624	0.48394

Состав равновесной смеси в молях

T = 298K:
CO = 1-0.9966;
H₂O = 1-0.9966;
CO₂ = 0+0.9966;
H₂ = 0+0.9966;

T = 500K:
CO = 1-0.9966;
H₂O = 1-0.9162;
CO₂ = 0+0.9162;
H₂ = 0+0.9162;

T = 1000K:
CO = 1-0.4839;
H₂O = 1-0.4839;
CO₂ = 0+0.4839;
H₂ = 0+0.4839;

Состав равновесной смеси в мольных долях

T = 298K:

	x_{i298}
<hr/>	
CO	0.0016956
H ₂ O	0.0016956
CO ₂	0.4983
H ₂	0.4983

T = 500K:

	x_{i500}
<hr/>	
CO	0.04188
H ₂ O	0.04188
CO ₂	0.45812
H ₂	0.45812

T = 1000K:

	x_{i1000}
<hr/>	
CO	0.25803
H ₂ O	0.25803
CO ₂	0.24197
H ₂	0.24197

Парциальное давление компонентов смеси при T = 298K:

	p_i
<hr/>	
CO	0.0016956
H ₂ O	0.0016956
CO ₂	0.4983
H ₂	0.4983

Степень превращения исходного вещества при T = 298K: $\alpha = 0.9966$

Выход продукта реакции при T = 298K: $\beta = 0.4983$

Выводы первой главы:

Применяя методы статистической термодинамики и используя молекулярные постоянные, для веществ CO , H_2O , CO_2 , H_2 , были вычислены составляющие статистические суммы по состояниям веществ при заданных температурах и полная статистическая сумма; определены составляющие изобарной теплоемкости, энтальпии, внутренней энергии и приведенной энергии Гиббса; в последствии были вычислены абсолютные величины.

Для реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ была определена константа равновесия двумя способами: с использованием статистических сумм и с использованием таблиц стандартных термодинамических функций при $T = 298\text{K}$. Расчёты показали, что применение второго способа приводит к более точному результату по сравнению с первым.

Были составлены уравнения температурной зависимости теплового эффекта химической реакции $\Delta H^\circ T = f(T)$ и уравнение температурной зависимости константы скорости химической реакции в виде $\ln K_a = f(T)$ и вычислены по ним $\Delta H^\circ T$ и $\ln K_a$ при температурах $T = 500\text{K}$ и $T = 1000\text{K}$. Графически показана зависимость данных величин от температур. А также рассчитан теоретический выход реакции при различных температурах

Глава 2. Определение размера кристаллического зародыша.

Термодинамические данные, полученные при помощи программы ИвтанТермо:

	$\Delta G(T)$ Дж/моль	$\Delta C_p(T)$ кДж/(моль*К)	$\Delta H(T)$ Дж/моль	$\Delta S(T)$ Дж/(моль*К)	$\log_{10}(K_p)$
300	-5.8024e+05	37.198	-5.8579e+05	-18476	101.03
400	-5.7869e+05	9.1418	-5.8425e+05	-13889	75.568
500	-5.7738e+05	3.5478	-5.8362e+05	-12468	60.318
600	-5.7616e+05	-1.0042	-5.835e+05	-12240	50.158
700	-5.7492e+05	-4.5396	-5.8379e+05	-12673	42.9
800	-5.7361e+05	-7.1596	-5.8438e+05	-13460	37.452
900	-5.7222e+05	-8.9939	-5.8519e+05	-14416	33.21
1000	-5.7073e+05	-10.184	-5.8616e+05	-15430	29.811

Табличное значение поверхностного натяжения = 10.07 Н/м

Значение показателя поверхностного натяжения при заданных температурах:

	σ_T
400	9.8686
500	9.6712
600	9.4778
700	9.2882
800	9.1025
900	8.9204
1000	8.742

Влияние размера кристаллического зародыша на поверхностную, объемную и суммарную составляющие энергии Гиббса процесса зародышеобразования.

Определение критического размера зародыша $r_{(кр)}$ и максимальной энергии Гиббса ΔG_{max}

Примем, что зародыш имеет форму сферы.

Результаты расчета ΔG_s , ΔG_v , ΔG_{sum} в зависимости от размеров зародыша при заданной температуре представлены в таблицах:

$T = 400K$;

r, m	$\Delta G_s, Дж/моль$	$\Delta G_v, Дж/моль$	$\Delta G_{sum}, Дж/моль$
1e-09	1.5502e-17	-5.9209e-17	-4.3707e-17
2e-09	6.2006e-17	-4.7367e-16	-4.1166e-16
3e-09	1.3951e-16	-1.5986e-15	-1.4591e-15
4e-09	2.4802e-16	-3.7893e-15	-3.5413e-15
5e-09	3.8754e-16	-7.4011e-15	-7.0135e-15
6e-09	5.5806e-16	-1.2789e-14	-1.2231e-14
7e-09	7.5958e-16	-2.0309e-14	-1.9549e-14
8e-09	9.921e-16	-3.0315e-14	-2.9323e-14
9e-09	1.2556e-15	-4.3163e-14	-4.1907e-14
1e-08	1.5502e-15	-5.9209e-14	-5.7658e-14
1.1e-08	1.8757e-15	-7.8807e-14	-7.6931e-14
1.2e-08	2.2322e-15	-1.0231e-13	-1.0008e-13
1.3e-08	2.6198e-15	-1.3008e-13	-1.2746e-13
1.4e-08	3.0383e-15	-1.6247e-13	-1.5943e-13
1.5e-08	3.4879e-15	-1.9983e-13	-1.9634e-13

T = 500K;

r, m	ΔG_s , Дж/моль	ΔG_v , Дж/моль	ΔG_{sum} , Дж/моль
1e-09	1.5192e-17	-5.9208e-17	-4.4016e-17
2e-09	6.0766e-17	-4.7366e-16	-4.129e-16
3e-09	1.3672e-16	-1.5986e-15	-1.4619e-15
4e-09	2.4306e-16	-3.7893e-15	-3.5462e-15
5e-09	3.7979e-16	-7.401e-15	-7.0212e-15
6e-09	5.469e-16	-1.2789e-14	-1.2242e-14
7e-09	7.4438e-16	-2.0308e-14	-1.9564e-14
8e-09	9.7226e-16	-3.0314e-14	-2.9342e-14
9e-09	1.2305e-15	-4.3162e-14	-4.1932e-14
1e-08	1.5192e-15	-5.9208e-14	-5.7689e-14
1.1e-08	1.8382e-15	-7.8805e-14	-7.6967e-14
1.2e-08	2.1876e-15	-1.0231e-13	-1.0012e-13
1.3e-08	2.5674e-15	-1.3008e-13	-1.2751e-13
1.4e-08	2.9775e-15	-1.6247e-13	-1.5949e-13
1.5e-08	3.4181e-15	-1.9983e-13	-1.9641e-13

T = 600K;

r, m	ΔG_s , Дж/моль	ΔG_v , Дж/моль	ΔG_{sum} , Дж/моль
1e-09	1.4888e-17	-5.9207e-17	-4.4319e-17
2e-09	5.9551e-17	-4.7366e-16	-4.141e-16
3e-09	1.3399e-16	-1.5986e-15	-1.4646e-15
4e-09	2.382e-16	-3.7892e-15	-3.551e-15
5e-09	3.7219e-16	-7.4009e-15	-7.0287e-15
6e-09	5.3596e-16	-1.2789e-14	-1.2253e-14
7e-09	7.295e-16	-2.0308e-14	-1.9578e-14
8e-09	9.5281e-16	-3.0314e-14	-2.9361e-14
9e-09	1.2059e-15	-4.3162e-14	-4.1956e-14
1e-08	1.4888e-15	-5.9207e-14	-5.7718e-14
1.1e-08	1.8014e-15	-7.8804e-14	-7.7003e-14
1.2e-08	2.1438e-15	-1.0231e-13	-1.0017e-13
1.3e-08	2.516e-15	-1.3008e-13	-1.2756e-13
1.4e-08	2.918e-15	-1.6246e-13	-1.5955e-13
1.5e-08	3.3497e-15	-1.9982e-13	-1.9647e-13

T = 700K;

r, m	ΔG_s , Дж/моль	ΔG_v , Дж/моль	ΔG_{sum} , Дж/моль
1e-09	1.459e-17	-5.9206e-17	-4.4616e-17
2e-09	5.836e-17	-4.7365e-16	-4.1529e-16
3e-09	1.3131e-16	-1.5986e-15	-1.4673e-15
4e-09	2.3344e-16	-3.7892e-15	-3.5558e-15
5e-09	3.6475e-16	-7.4008e-15	-7.036e-15
6e-09	5.2524e-16	-1.2789e-14	-1.2263e-14
7e-09	7.1491e-16	-2.0308e-14	-1.9593e-14
8e-09	9.3376e-16	-3.0314e-14	-2.938e-14
9e-09	1.1818e-15	-4.3161e-14	-4.1979e-14
1e-08	1.459e-15	-5.9206e-14	-5.7747e-14
1.1e-08	1.7654e-15	-7.8803e-14	-7.7038e-14
1.2e-08	2.101e-15	-1.0231e-13	-1.0021e-13
1.3e-08	2.4657e-15	-1.3008e-13	-1.2761e-13
1.4e-08	2.8596e-15	-1.6246e-13	-1.596e-13
1.5e-08	3.2827e-15	-1.9982e-13	-1.9654e-13

T = 800K;

r, m	ΔG_s , Дж/моль	ΔG_v , Дж/моль	ΔG_{sum} , Дж/моль
1e-09	1.4298e-17	-5.9205e-17	-4.4907e-17
2e-09	5.7193e-17	-4.7364e-16	-4.1645e-16
3e-09	1.2868e-16	-1.5985e-15	-1.4699e-15
4e-09	2.2877e-16	-3.7891e-15	-3.5604e-15
5e-09	3.5745e-16	-7.4007e-15	-7.0432e-15
6e-09	5.1473e-16	-1.2788e-14	-1.2274e-14
7e-09	7.0061e-16	-2.0307e-14	-1.9607e-14
8e-09	9.1508e-16	-3.0313e-14	-2.9398e-14
9e-09	1.1581e-15	-4.3161e-14	-4.2002e-14
1e-08	1.4298e-15	-5.9205e-14	-5.7775e-14
1.1e-08	1.7301e-15	-7.8802e-14	-7.7072e-14
1.2e-08	2.0589e-15	-1.0231e-13	-1.0025e-13
1.3e-08	2.4164e-15	-1.3007e-13	-1.2766e-13
1.4e-08	2.8024e-15	-1.6246e-13	-1.5966e-13
1.5e-08	3.2171e-15	-1.9982e-13	-1.966e-13

T = 900K;

r, m	ΔG_s , Дж/моль	ΔG_v , Дж/моль	ΔG_{sum} , Дж/моль
1e-09	1.4012e-17	-5.9204e-17	-4.5192e-17
2e-09	5.6049e-17	-4.7364e-16	-4.1759e-16
3e-09	1.2611e-16	-1.5985e-15	-1.4724e-15
4e-09	2.2419e-16	-3.7891e-15	-3.5649e-15
5e-09	3.503e-16	-7.4006e-15	-7.0503e-15
6e-09	5.0444e-16	-1.2788e-14	-1.2284e-14
7e-09	6.866e-16	-2.0307e-14	-1.9621e-14
8e-09	8.9678e-16	-3.0313e-14	-2.9416e-14
9e-09	1.135e-15	-4.316e-14	-4.2025e-14
1e-08	1.4012e-15	-5.9204e-14	-5.7803e-14
1.1e-08	1.6955e-15	-7.8801e-14	-7.7106e-14
1.2e-08	2.0178e-15	-1.0231e-13	-1.0029e-13
1.3e-08	2.3681e-15	-1.3007e-13	-1.277e-13
1.4e-08	2.7464e-15	-1.6246e-13	-1.5971e-13
1.5e-08	3.1527e-15	-1.9982e-13	-1.9666e-13

T = 1000K;

r, m	ΔG_s , Дж/моль	ΔG_v , Дж/моль	ΔG_{sum} , Дж/моль
1e-09	1.3732e-17	-5.9204e-17	-4.5472e-17
2e-09	5.4928e-17	-4.7363e-16	-4.187e-16
3e-09	1.2359e-16	-1.5985e-15	-1.4749e-15
4e-09	2.1971e-16	-3.789e-15	-3.5693e-15
5e-09	3.433e-16	-7.4005e-15	-7.0572e-15
6e-09	4.9435e-16	-1.2788e-14	-1.2294e-14
7e-09	6.7287e-16	-2.0307e-14	-1.9634e-14
8e-09	8.7884e-16	-3.0312e-14	-2.9433e-14
9e-09	1.1123e-15	-4.3159e-14	-4.2047e-14
1e-08	1.3732e-15	-5.9204e-14	-5.783e-14
1.1e-08	1.6616e-15	-7.88e-14	-7.7139e-14
1.2e-08	1.9774e-15	-1.023e-13	-1.0033e-13
1.3e-08	2.3207e-15	-1.3007e-13	-1.2775e-13
1.4e-08	2.6915e-15	-1.6245e-13	-1.5976e-13
1.5e-08	3.0897e-15	-1.9981e-13	-1.9672e-13

Влияние температуры на размер критического зародыша:

r (кр.)

400	1.1714e-06
500	1.1505e-06
600	1.1299e-06
700	1.1097e-06
800	1.09e-06

900	1.0708e-06
1000	1.0521e-06

Выводы второй главы:

В ходе работы был проведен термодинамический расчёт зародышеобразования частиц оксида хрома по реакции $2\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{g})} = \text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{c})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ на основе данных программы ИВТАНТЕРМО-ТЕРМО.EXE. Рассчитаны основные термодинамические параметры и их зависимость от температуры реакции и размера частиц. По полученным результатам можно сделать следующий вывод: критический размер зародышеобразования уменьшается с увеличением температуры.

Приложения

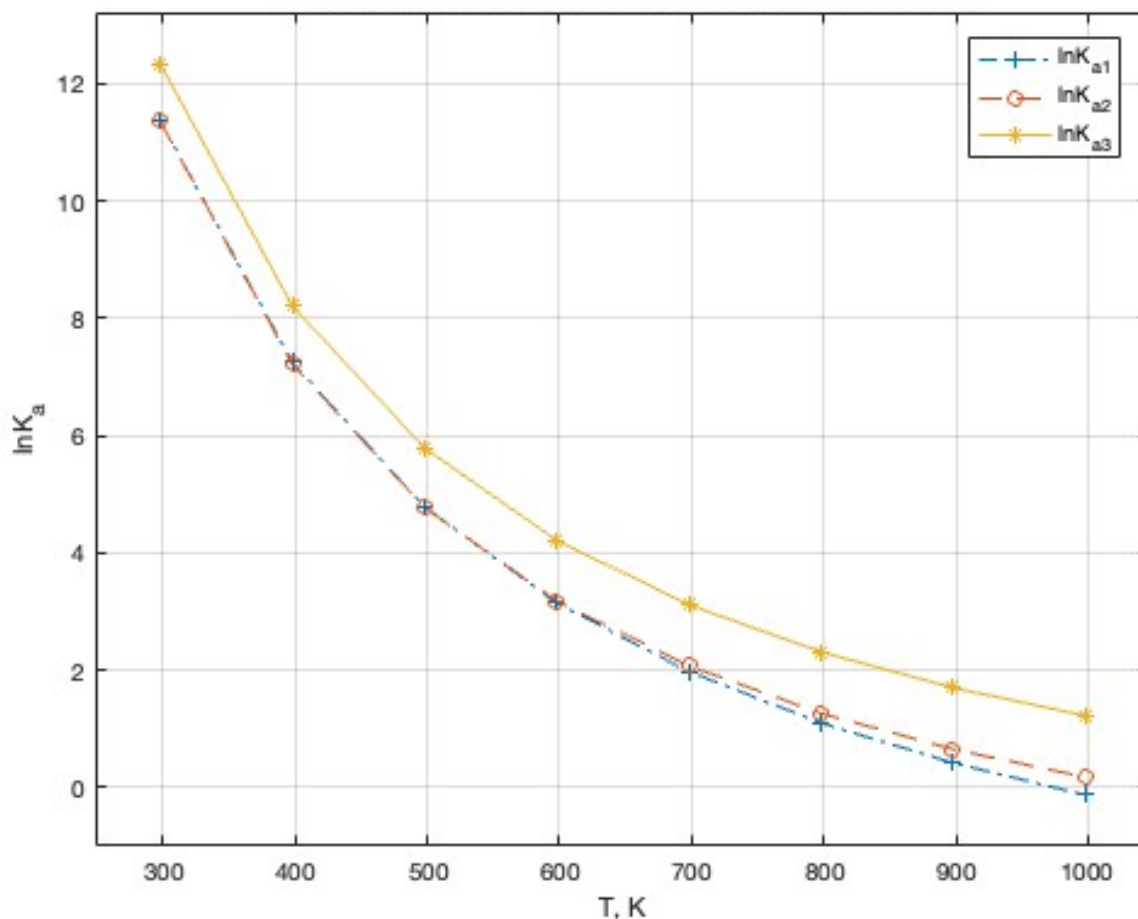


Рис. 1 – Зависимость константы равновесия от температуры

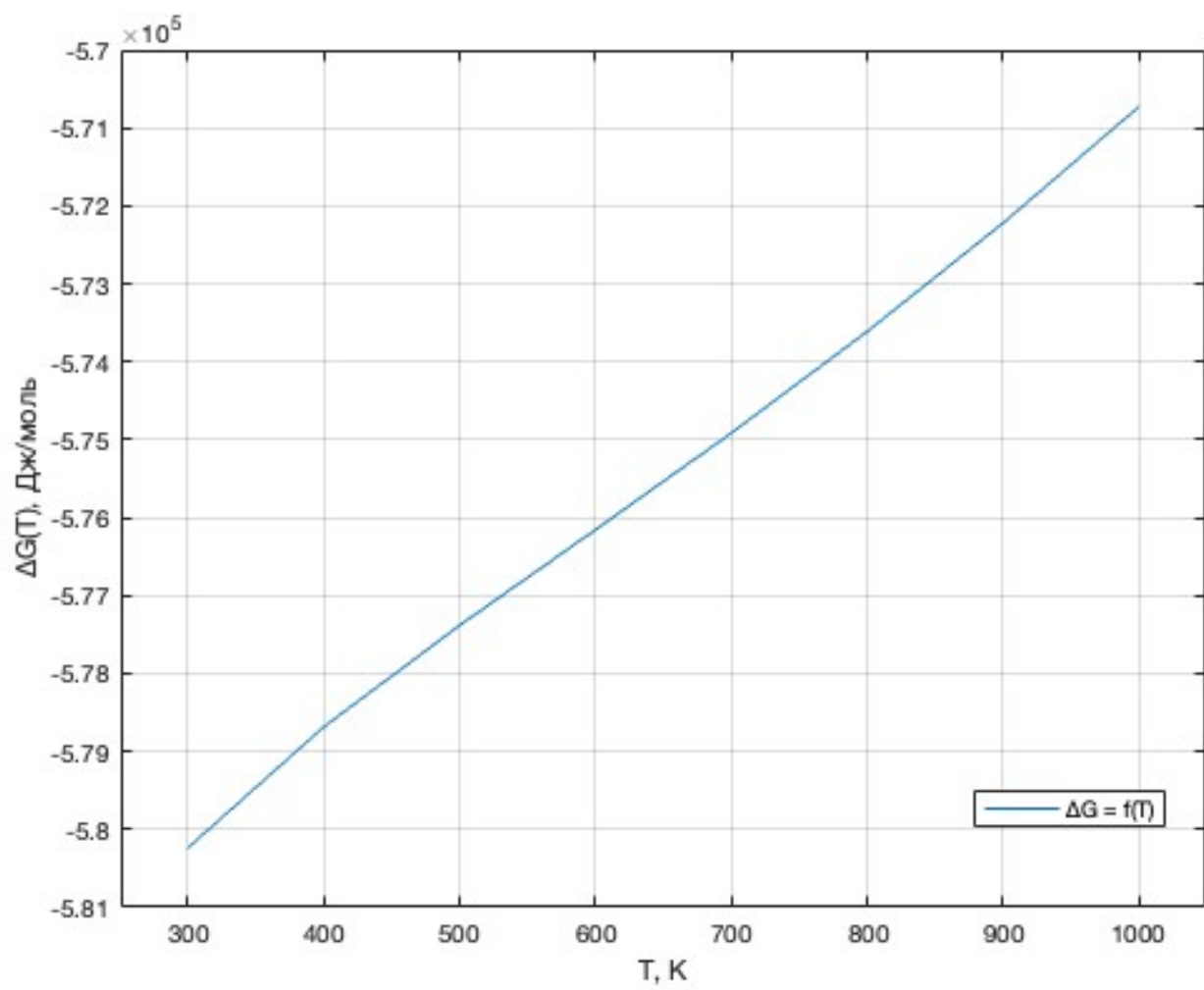


Рис. 2 – Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры

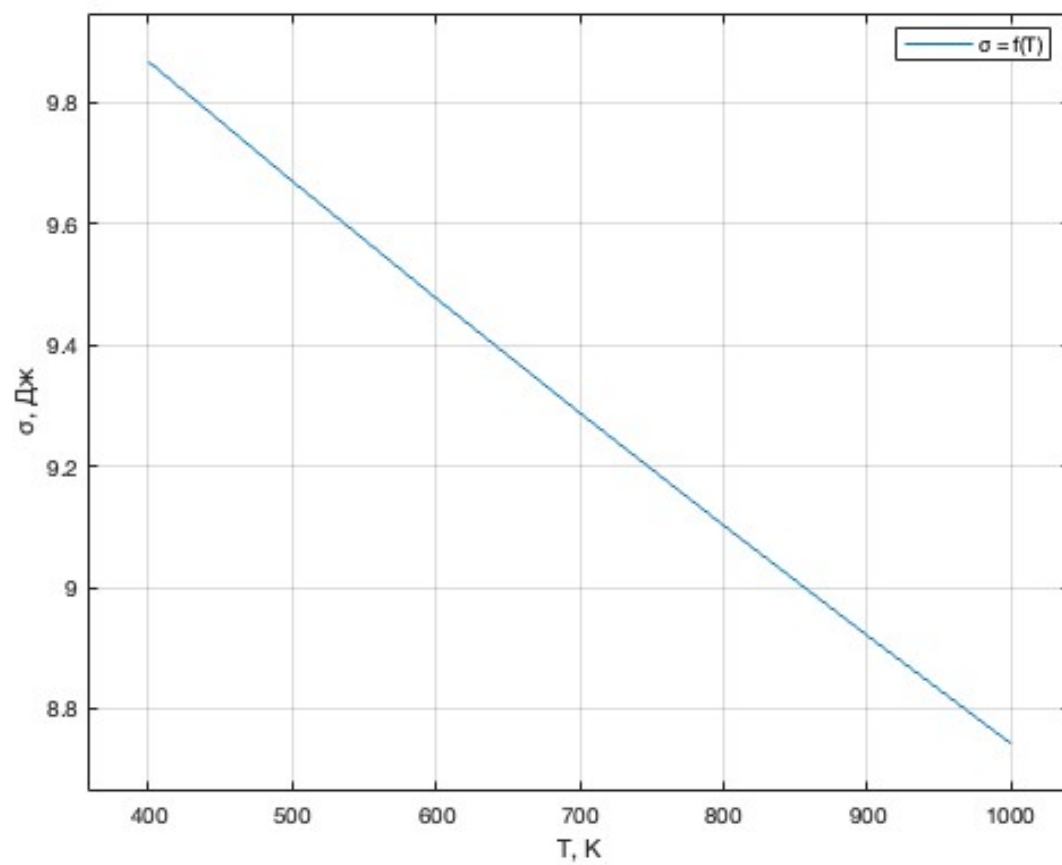


Рис. 3 – Зависимость поверхностного натяжения от температуры

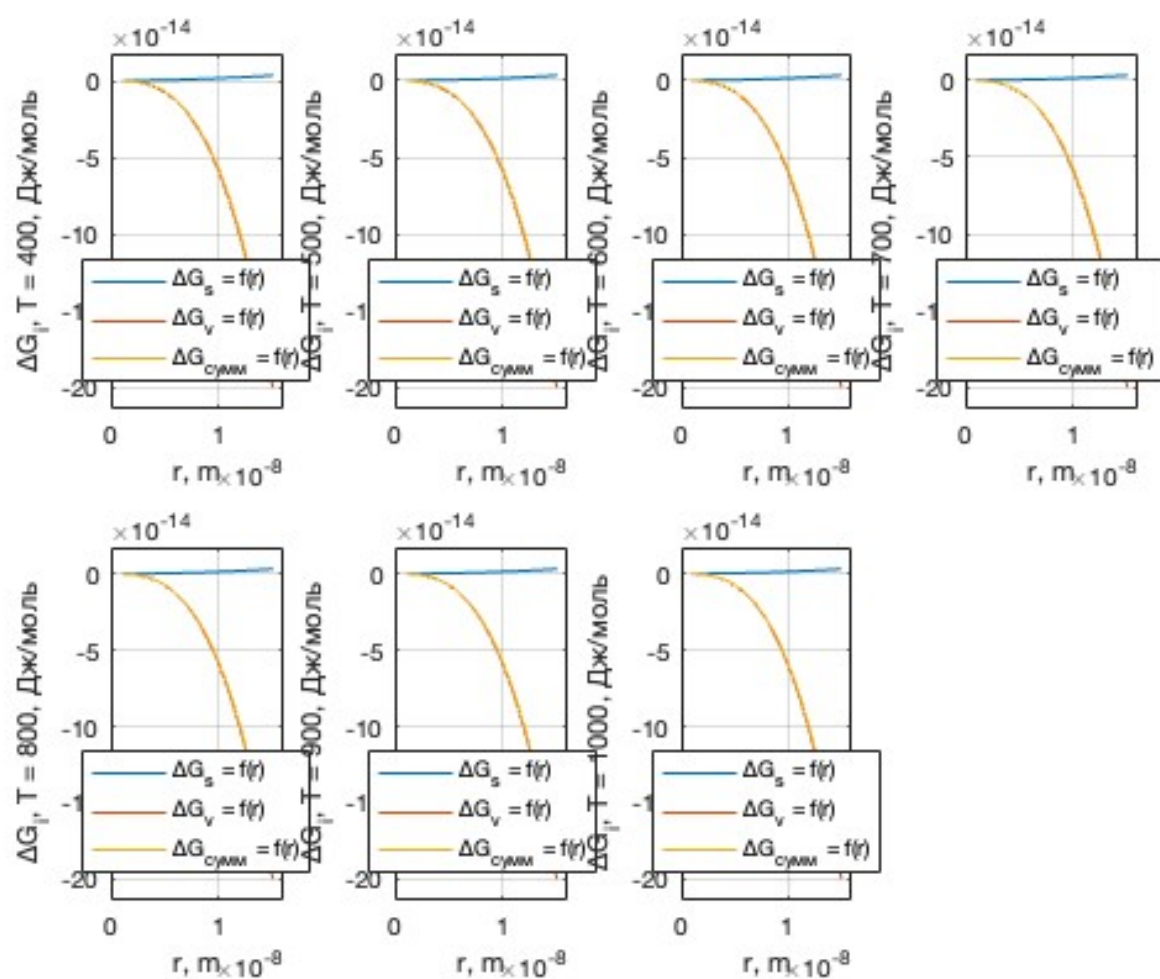


Рис. 4 – Зависимость объемного и поверхностного вкладов, а также суммарной энергии Гиббса кристаллообразования от размера зародыша