

# Рассчитать термодинамические параметры реакции $\text{CCl}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$ , а также степень диссоциации фосгена от температуры при $P=1$ атм. При какой температуре достигается 1%, 50% и 99% диссоциация фосгена.

Зададим значения необходимых параметров:  $R := 8.314472 \cdot \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$  - газовая постоянная  $T_0 := 298\text{K}$  - нормальная температура

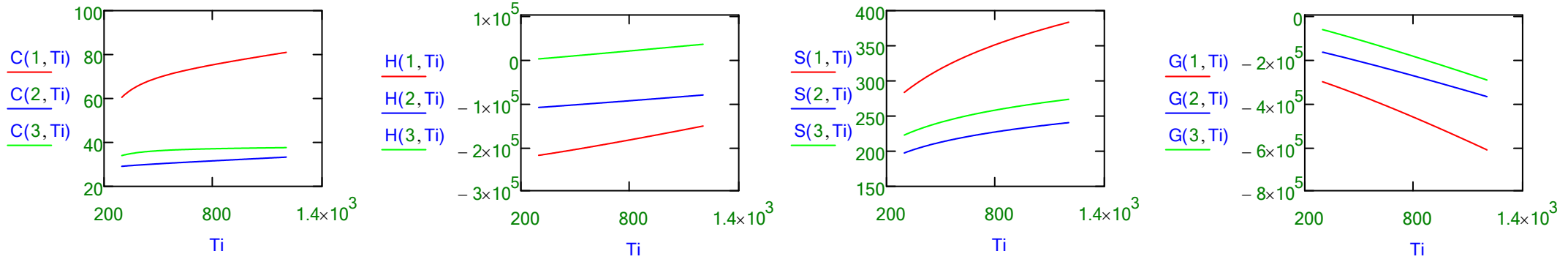
Для каждого вещества зададим изменение стандартной энтальпии (теплоты образования) при образовании данного вещества из простых веществ при  $P=1$ атм и  $T=298\text{K}$  ( $\Delta H_{f,298}^0$ ), стандартное значение энтропии  $S_{298}^0$  при 298 K и коэффициенты для расчета теплоемкости в зависимости от температуры при  $P=1$ атм  $C_p^0(T) = a + bT + c/T^2$ . [Краткий справочник физико-химических величин (ред. А.А. Равдель, А.М. Пономарева)].

$\text{CCl}_2\text{O}$	$H_1 := -219500 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$	$S_1 := 283.64 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$	$a_1 := 67.15 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$	$b_1 := 0.01203 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}^2}$	$c_1 := -904000 \frac{\text{J}\cdot\text{K}}{\text{mol}}$	$d_1 := 0$
$\text{CO}$	$H_2 := -110530 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$	$S_2 := 197.55 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$	$a_2 := 28.41 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$	$b_2 := 0.0041 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}^2}$	$c_2 := -46000 \frac{\text{J}\cdot\text{K}}{\text{mol}}$	$d_2 := 0$
$\text{Cl}_2$	$H_3 := 0 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$	$S_3 := 222.98 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$	$a_3 := 37.03 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$	$b_3 := 0.00067 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}^2}$	$c_3 := -285000 \frac{\text{J}\cdot\text{K}}{\text{mol}}$	$d_3 := 0$

Введем функции теплоемкости, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры для  $i$ -го вещества, где  $i = 1, 2$  и  $3$  соответствуют дихлорангидриду угольной кислоты (фосгену), монооксиду углерода и хлору, соответственно.

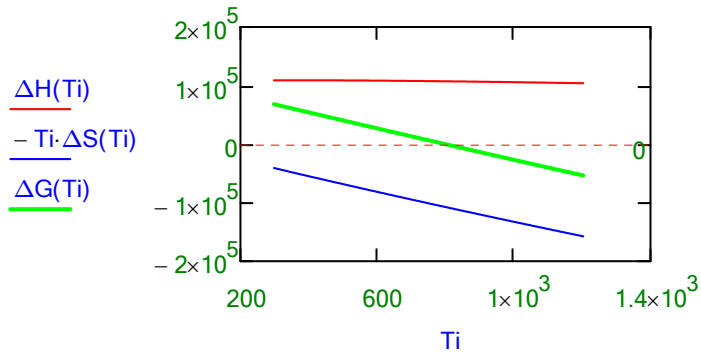
$$C(j, T) := a_j + b_j \cdot T + \frac{c_j}{T^2} + d_j \cdot T^2 \quad H(j, T) := H_j + \int_{T_0}^T C(j, T) dT \quad S(j, T) := S_j + \int_{T_0}^T \frac{C(j, T)}{T} dT \quad G(j, T) := H(j, T) - T \cdot S(j, T)$$

Построим графики этих функций  $DT := 5\text{K}$   $T_1 := 1203\text{K}$   $T_i := T_0, T_0 + DT .. T_1$



Введем функции изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для рассматриваемой реакции и построим их графики.

$$\Delta H(T) := H(2, T) + H(3, T) - H(1, T) \quad \Delta S(T) := S(2, T) + S(3, T) - S(1, T) \quad \Delta G(T) := G(2, T) + G(3, T) - G(1, T)$$



Обозначим за  $\alpha$  степень превращения (диссоциации) фосгена. Тогда исходные и равновесные количества молей веществ равны следующим значениям

Вещество	$\text{CCl}_2\text{O}$	$\text{CO}$	$+$	$\text{Cl}_2$	$\Sigma$
исходное кол-во молей	1	0		0	1
равновесное кол-во молей	$1-\alpha$	$\alpha$		$\alpha$	$1+\alpha$

Равновесные парциальные давления равны общему давлению, умноженному на равновесные молярные доли

Вещество	$\text{CCl}_2\text{O}$	$\text{CO}$	$+$	$\text{Cl}_2$	$\Sigma$
Давление	$(1-\alpha)/(1+\alpha)P$	$\alpha/(1+\alpha)P$		$\alpha/(1+\alpha)P$	$P$

Согласно закону действующих масс:

$$\frac{P_{\text{CO}}P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{CCl}_2\text{O}} \cdot \text{atm}} = K_P(T) = e^{-\frac{\Delta G(T)}{RT}}$$

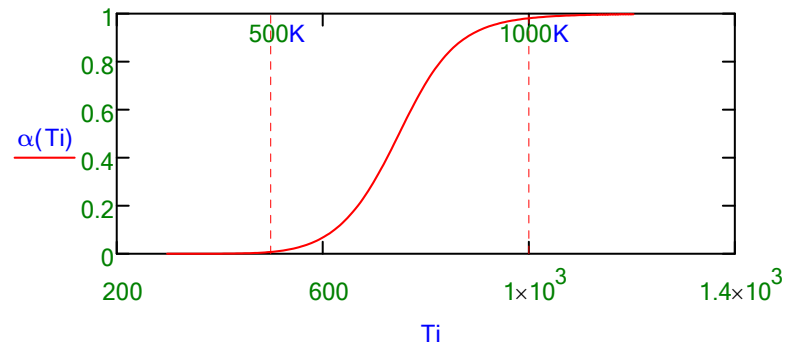
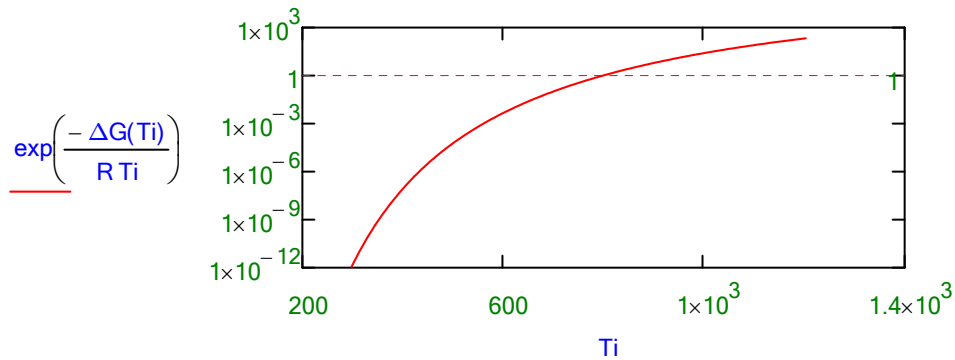
$$K_P(T) = \frac{\frac{\alpha}{1+\alpha} \frac{\alpha}{1+\alpha}}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}} \frac{P}{\text{atm}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \frac{P}{\text{atm}}$$

Это уравнение можно решить относительно  $\alpha$  аналитически

Given  $K_P(T) = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}$  Find( $\alpha$ )  $\rightarrow \left[ \frac{\sqrt{K_P(T) \cdot (K_P(T) + 1)}}{K_P(T) + 1}, -\frac{\sqrt{K_P(T) \cdot (K_P(T) + 1)}}{K_P(T) + 1} \right]$

Задав функции константы равновесия и степени превращения (предварительно немного упростив, полученное выражение для  $\alpha$ ), построим их графики

$$K_P(T) := \exp\left(\frac{-\Delta G(T)}{RT}\right) \quad \alpha(T) := \frac{\sqrt{K_P(T)}}{\sqrt{K_P(T) + 1}}$$



Видно, что при  $T \sim 500\text{K}$  степень диссоциации фосгена становится более 1%, а при  $T \sim 1000\text{K}$  - более 99%.

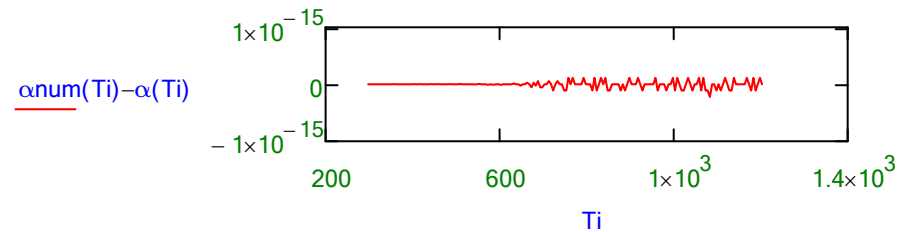
В данной задаче нам удалось получить аналитическое выражение для  $\alpha(T)$ . Однако зачастую это сделать невозможно. Покажем, как можно рассчитать  $\alpha(T)$  численно и сравним расчетные значения с точными.

$\alpha_n := .5$  - начальное значение  $\alpha$  с которого Mathcad начинает численный поиск решения уравнения

Given

$$K_p(T) = \frac{\alpha n^2}{1 - \alpha n^2}$$

$\alpha_{\text{num}}(T) := \text{Find}(\alpha_n)$



В заключение определим при какой температуре достигается 1%, 50% и 99% диссоциация фосгена. Приблизительные значения (с точностью  $\Delta T = 5\text{K}$ ) можно найти, используя контекстное меню "Trace...", построенного выше графика  $\alpha(T)$ .

Получить точное значение температуры, при которой достигается некоторая степень диссоциации можно так:

$T_{\text{ww}} := 1200\text{K}$

Given

$$K_p(T) = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}$$

$T_{\text{num}}(\alpha) := \text{Find}(T)$

$T_{\text{num}}(1\%) = 510.4039\text{K}$        $T_{\text{num}}(50\%) = 748.0909\text{K}$        $T_{\text{num}}(99\%) = 1055.4815\text{K}$