

Методика виконання завдання № 1

Дано: $2\text{H}_2\text{O}_{(г)} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$; $T = 600 \text{ K}$

За допомогою “Таблиці термодинамічних властивостей” (додається в окремому файлі) заносимо в таблицю термодинамічні дані для всіх учасників реакції:

Речовина	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	$C_p^0 = f(T)$, Дж/(моль·К)				Температурний інтервал, К
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$	
$\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	-241,81	188,72	30	10,71	–	0,33	298–2500
H_2	0	130,52	27,28	3,26	–	0,5	298–3000
O_2	0	205,04	31,46	3,39	–	-3,77	298–3000

1. Визначаємо ізобарний тепловий ефект реакції при стандартних умовах, з урахуванням першого наслідку із закону Гесса:

$$\Delta H_{298}^0 = \left(\sum n_i \cdot \Delta H_{f,298,i}^0 \right)_{\text{прод}} - \left(\sum n_i \cdot \Delta H_{f,298,i}^0 \right)_{\text{вих.}}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= (2 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2) + \Delta H_{f,298}^0(\text{O}_2)) - (2 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O})) = \\ &= (2 \cdot 0 + 0) - (2 \cdot (-241,81)) = \mathbf{483,62 \text{ кДж}} \end{aligned}$$

2. Розраховуємо зміну емпіричних коефіцієнтів багаточленів $C_p^0 = f(T)$ для продуктів реакції та вихідних речовин. За їх значенням розраховуємо коефіцієнти в рівнянні $\Delta C_p^0 = f(T)$.

$$\Delta a = (2 \cdot a(\text{H}_2) + a(\text{O}_2)) - (2 \cdot a(\text{H}_2\text{O})) = (2 \cdot 27,28 + 31,46) - (2 \cdot 30) = \mathbf{26,06}$$

$$\Delta b = (2 \cdot b(\text{H}_2) + b(\text{O}_2)) - (2 \cdot b(\text{H}_2\text{O})) = \mathbf{-11,51 \cdot 10^{-3}}$$

$$\Delta c = (2 \cdot c(\text{H}_2) + c(\text{O}_2)) - (2 \cdot c(\text{H}_2\text{O})) = \mathbf{0}$$

$$\Delta c' = (2 \cdot c'(\text{H}_2) + c'(\text{O}_2)) - (2 \cdot c'(\text{H}_2\text{O})) = \mathbf{-3,43 \cdot 10^5}$$

Теплоємність для робочого інтервалу температур виражається рівнянням:

$$\Delta C_p^0 = \sum n_i \cdot C_{p, \text{прод}}^0 - \sum n_i \cdot C_{p, \text{вих}}^0 = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}$$

Інтервал температур, в якому справедливі розраховані коефіцієнти, визначається за найменшим з усіх температурних інтервалів для реагуючих речовин.

$$\Delta C_p^0 = \mathbf{26,06 - 11,51 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,43 \cdot 10^5 / T^2}$$

Це рівняння достовірне в інтервалі температур 298–2500 К.

3. Залежність $\Delta H_T^0 = f(T)$ визначається за законом Кирхгоффа:

$$\left(\frac{d\Delta H^0}{dT} \right) = \Delta C_p^0$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT = \Delta H_{298}^0 + \Delta a \cdot (T - 298) + \frac{\Delta b}{2} \cdot (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3} \cdot (T^3 - 298^3) - \Delta c' \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

Підставляємо в рівняння Кирхгоффа значення ізобарного теплового ефекту при стандартних умовах ΔH_{298}^0 і коефіцієнтів Δa , Δb , Δc та $\Delta c'$ та отримуємо аналітичну залежність теплового ефекту реакції від температури $\Delta H = f(T)$ для даної реакції:

$$\Delta H_T^0 = 483620 + 26,06 \cdot (T - 298) - \frac{11,51 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (T^2 - 298^2) + 3,43 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\Delta H_T^0 = \mathbf{475214,18 + 26,06 \cdot T - 5,755 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 3,43 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}}$$

4. Визначаємо тепловий ефект реакції ΔH_T^0 при $T = 600$ К

$$\Delta H_{600}^0 = 475214,18 + 26,06 \cdot 600 - 5,755 \cdot 10^{-3} \cdot 600^2 + \frac{3,43 \cdot 10^5}{600} = 489350 \text{ Дж}$$

5. Тепловий ефект при постійному тиску дорівнює: $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$, а для ідеальних газів:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT,$$

де Δn – зміна кількості молів газоподібних речовин під час проходження реакції.

Отже, різниця теплових ефектів хімічної реакції в ізобарному та ізохорному процесах визначається наступним чином:

$$\Delta H - \Delta U = \Delta nRT.$$

Визначаємо Δn для заданої реакції $2\text{H}_2\text{O}_{(г)} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ з урахуванням того, що всі речовини – гази:

$$\Delta n = (2 + 1) - (2) = 1, \text{ тоді}$$

$$\Delta H - \Delta U = 1 \text{ моль } 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) 600 \text{ К} = 4988,4 \text{ Дж}$$

6. Розраховуємо теплові ефекти реакції за температур $T+100$ К; $T+150$ К; $T+200$ К; $T+250$ К; $T+300$ К:

$$\Delta H_{600+100}^0 = 47524,18 + 26,06 \cdot 700 - 5,755 \cdot 10^{-3} \cdot 700^2 + \frac{3,43 \cdot 10^5}{700} = 491126 \text{ Дж}$$

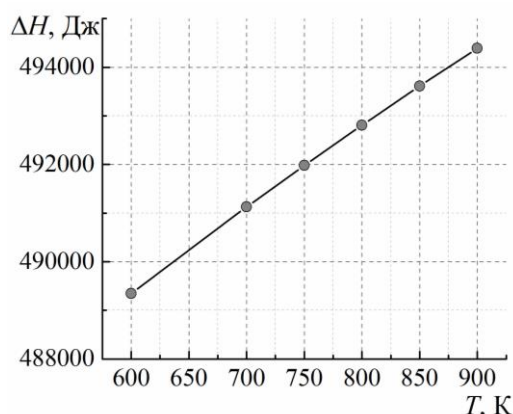
$$\Delta H_{600+150}^0 = 47524,18 + 26,06 \cdot 750 - 5,755 \cdot 10^{-3} \cdot 750^2 + \frac{3,43 \cdot 10^5}{750} = 491979 \text{ Дж}$$

$$\Delta H_{600+200}^0 = 47524,18 + 26,06 \cdot 800 - 5,755 \cdot 10^{-3} \cdot 800^2 + \frac{3,43 \cdot 10^5}{800} = 492808 \text{ Дж}$$

$$\Delta H_{600+250}^0 = 47524,18 + 26,06 \cdot 850 - 5,755 \cdot 10^{-3} \cdot 850^2 + \frac{3,43 \cdot 10^5}{850} = 493611 \text{ Дж}$$

$$\Delta H_{600+300}^0 = 47524,18 + 26,06 \cdot 900 - 5,755 \cdot 10^{-3} \cdot 900^2 + \frac{3,43 \cdot 10^5}{900} = 494388 \text{ Дж}$$

Будуємо графік залежності теплового ефекту реакції від температури $\Delta H = f(T)$:



7. З урахуванням першого наслідку із закону Гесса розраховуємо зміну ентропії ΔS^0 за стандартних умов:

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 &= (2 \cdot S_{298}^0(\text{H}_2) + S_{298}^0(\text{O}_2)) - (2 \cdot S_{298}^0(\text{H}_2\text{O})) = \\ &= (2 \cdot 130,52 + 205,04) - (2 \cdot 188,72) = 88,64 \text{ Дж}/\text{моль} \cdot \text{К} \end{aligned}$$

Стандартну спорідненість при температурі 298 К визначаємо за рівнянням Гібса-Гельмгольца:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0$$

$$\Delta G_{298}^0 = 483620 \text{ Дж} - 298 \text{ К} \cdot 88,64 \text{ Дж/К} = 457205,28 \text{ Дж}$$

8. Реакція ендотермічна ($\Delta H > 0$), перебігає з ростом ентропії ($\Delta S > 0$). За стандартних умов самовільний перебіг реакції неможливий, оскільки ($\Delta G_{298}^0 > 0$).

Методика виконання завдання № 2

1. Для розрахунку стандартної спорідненості (стандартної енергії Гібса) при температурі T застосовуємо рівняння Гьомкіна – Шварцмана:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 - T \cdot (\Delta a \cdot M_0 + \Delta b \cdot M_1 + \Delta c \cdot M_2 + \Delta c' \cdot M_2).$$

Для $T = 600 \text{ К}$ згідно з довідником (Додаток 1): $M_0 = 0,1962$; $M_1 = 0,0759 \cdot 10^3$; $M_2 = 0,0303 \cdot 10^6$; $M_2 = 0,1423 \cdot 10^{-5}$.

Визначені значення величин Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$ беремо з першого завдання.

Розрахуємо стандартну зміну енергії Гіббса при 600 К:

$$\Delta G_{600}^0 = 483620 - 600 \cdot 88,64 - 600 \cdot (26,02 \cdot 0,1962 + (-11,51 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0759 \cdot 10^3) + 0 \cdot 0,0303 \cdot 10^6 + (-3,43 \cdot 10^5 \cdot 0,1423 \cdot 10^{-5})) = 428,256 \cdot 10^3 \text{ Дж.}$$

2. Розраховуємо стандартну константу рівноваги K^0 :

$$K_T^0 = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{428,256 \cdot 10^3 \text{ Дж}}{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 600 \text{ К}}\right) = e^{-85} = 1,2 \cdot 10^{-37}$$

Розраховуємо константу рівноваги K_p :

$$K_p = K^0 \cdot (101325 \text{ Па})^{\Delta n}$$

$$\Delta n = (2 + 1) - (2) = 1$$

$$K_p = 1,2 \cdot 10^{-37} \cdot (101325 \text{ Па})^1 = 1,2 \cdot 10^{-32} \text{ Па}$$

Розраховуємо константу рівноваги K_c :

$$K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta n}$$

$$K_c = 1,2 \cdot 10^{-32} \text{ Па} \cdot (8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 600 \text{ К})^{-1} = 2,4 \cdot 10^{-36}.$$

3. Принцип Ле Шательє-Брауна дозволяє прогнозувати якісну дію різних факторів (температури, тиску та ін.) на стан рівноваги: **Якщо на систему, що знаходиться в стані динамічної (рухомої) рівноваги, подіяти ззовні, то система змістить рівновагу в бік компенсації (зменшення) даного зовнішнього впливу.** Тобто, при нагріванні рівноважної системи (підведення до неї теплоти) відбуватиметься зсув рівноваги в бік ендотермічного процесу (що перебігає з поглинанням теплоти). Якщо підвищувати загальний тиск рівноважної системи, то рівновага зміститься у бік зменшення кількості газоподібних речовин, щоб компенсувати підвищення тиску.

Розглянемо застосування принципу Ле Шательє-Брауна на прикладі хімічної реакції $2\text{CO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{CO}_2(\text{г})$, $\Delta H < 0$.

Розв'язання:

1) Дана реакція екзотермічна ($\Delta H < 0$), тобто перебігає з виділенням теплоти, отже зворотна реакція буде ендотермічною ($\Delta H > 0$), тобто в ній теплота поглинається. Згідно з принципом Ле Шательє-Брауна при зростанні температури завжди підсилюється протікання ендотермічного процесу (що супроводжується поглинанням теплоти). Таким чином, у даному випадку зростання температури призводить до підсилення зворотної реакції і зміщення рівноваги ліворуч (у бік вихідних речовин). При цьому рівноважна концентрація продукту зменшується, константа рівноваги K_p зменшується.

2) Для даної реакції зміна кількості газоподібних речовин становить $\Delta \nu = 2 - (2 + 1) = -1 < 0$, тобто реакція супроводжується зменшенням кількості (і об'єму) газів. Згідно з принципом Ле Шательє-Брауна при зростанні тиску завжди підсилюється перебіг процесу, що супроводжується зменшенням об'єму газоподібних речовин. Таким чином у даному випадку зростання тиску призводить до підсилення прямого процесу і зміщення рівноваги у бік продуктів реакції. При цьому рівноважна концентрація продукту збільшується, *але* значення константи рівноваги K_p не змінюється.

3) Додавання домішки інертного газу при підтриманні сталого значення загального тиску призводить до зниження парціальних тисків усіх газів-реагентів, тобто до розбавлення суміші, що еквівалентне зменшенню загального тиску. Згідно з принципом Ле Шательє-Брауна наслідком цього буде зсув рівноваги вліво (у бік вихідних речовин). При цьому рівноважна концентрація продукту зменшується, *але* значення константи рівноваги K_p не змінюється.

Методика виконання завдання № 3

Всі рідини в тій чи іншій мірі розчинні одна в одній. Виходячи з різного характеру розчинності, рідини можна поділити на декілька груп:

1) рідини, необмежено розчинні одна в одній: метиловий спирт – вода, бензол – хлороформ та ін.;

2) рідини, практично не розчинні одна в одній: бензол – вода, ртуть – вода та ін.;

3) рідини, обмежено взаємно розчинні: фенол – вода, метиловий спирт – гексан та ін.

На обмежену розчинність рідин, крім їх природи, в найбільшій мірі впливає температура. Цей вплив може бути різним: в одних випадках з підвищенням температури взаємна розчинність збільшується, а в інших – зменшується. Тому розрізняють три типи діаграм «температура – склад».

В першому випадку з підвищенням температури взаємна розчинність збільшується, і при деякій температурі спостерігається необмежена розчинність рідин одна в одній. Температуру, вище якої рідини необмежено розчиняються одна в одній, називають верхньою критичною температурою розчинення. Прикладом можуть бути системи вода – фенол, вода – анілін та ін. (рис. 1а).

В другому випадку підвищення температури зменшує взаємну розчинність, і при зниженні температури взаємна розчинність збільшується. Температуру, нижче якої рідини необмежено розчинюються одна а одній, називають нижньою критичною температурою. Прикладом можуть бути системи: о-толуїдин – вода, триетиламін – вода та ін. (рис. 1б).

Існують і такі суміші, які мають дві критичні температури – верхню та нижню. Це системи нікотин – вода, гліцерин – м-толуїдин та ін. (рис. 1в).

Лінії на приведених діаграмах стану (діаграмах обмеженої розчинності) являються сукупністю точок, що визначають склади насичених розчинів при відповідних температурах, тобто точок, в яких система переходить із гомогенного стану в гетерогенний або навпаки. Зважаючи на те, що фази в таких системах за агрегатним станом рідкі і при наявності двох або більше фаз утворюють шари, що не змішуються, згадані вище лінії одержали назву ліній розшарування. Області діаграм обмеженої розчинності, що знаходяться зовні кривих

розширення, відповідають однофазному (гомогенному стану) системи. В областях, що знаходяться всередині лінії розширення, система гетерогенна і складається з двох шарів розчинів із насичених одна в одній речовин.

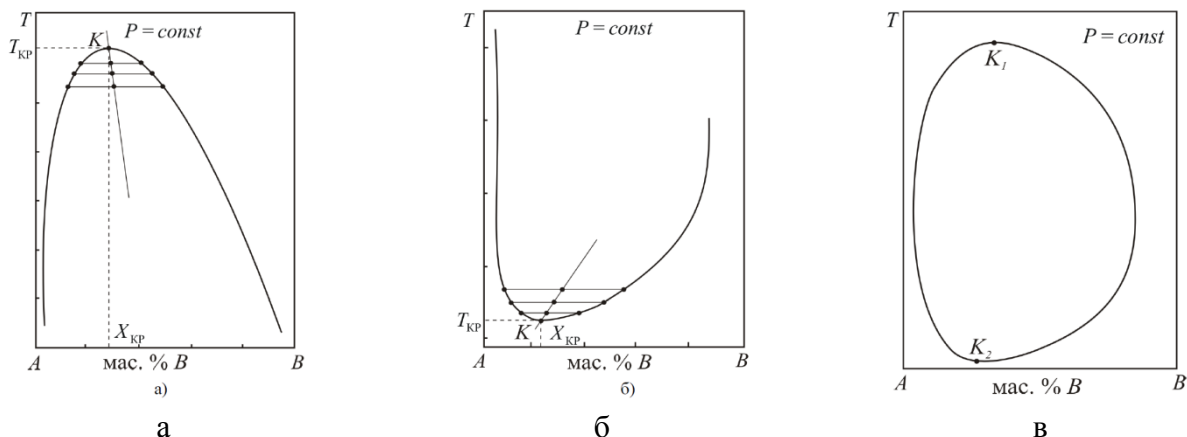


Рис. 1. Діаграми стану систем:

- а – з верхньою критичною температурою розчинення,
- б – з нижньою критичною температурою розчинення,
- в – з двома критичними температурами

Точку, що відповідає критичній температурі, визначають за методом Алексеева (правило прямолінійного діаметру), згідно з яким пряма, що проходить через середини конод, які з'єднують спряжені фази, перетинає лінію розширення в критичній точці. Для цього проводять серію із кількох конод (горизонтальних прямих), які з'єднують точки, що відповідають співіснуючим фазам. Через середини одержаних відрізків проводять пряму, як це показано на рис. 1. Верхній кінець прямої (точка K) визначить верхню критичну точку (температуру і склад системи, що їй відповідає).

Побудова та аналіз діаграми стану двокомпонентної системи з обмежено розчинністю на прикладі системи n -нітрогідрокінон ($C_6H_6O_4N$) – вода (H_2O)

Дано:

Система: n -нітрогідрокінон ($C_6H_6O_4N$) (А) – вода (H_2O) (В)

Ампула №	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C_A , мас. %	71,0	68,5	66,0	64,0	55,0	36,0	27,5	24,0	22,0	20,3
C_B , мас. %	29,0	31,5	34,0	36,0	45,0	64,0	72,5	76,0	78,0	79,7
T , °C сер.	89,0	95,0	102,0	107,0	116,0	119,0	115,0	109,0	103,0	93,0
T , К сер.	362	368	375	380	389	392	388	382	376	366
T_1 , К = 370; T_2 , К = 383; C_A , мас. % = 55										

Для побудови діаграми стану потрібно дані значення температури T , °C сер. перевести в T , К сер.

1. Будуємо діаграму стану (вісь абсцис – вміст компонентів у розчин, C , мас. %; вісь ординат – температура T , К) (рис. 2).

Лінія **АКВ** – це лінія розширення. Ділянка **АК** відповідає насиченому розчину **1: В в А**, тобто розчину води у n -нітрогідрокінон. Ділянка **КВ** відповідає насиченому розчину **2: А в В**, тобто розчину n -нітрогідрокінону в воді.

Область діаграми, що знаходиться зовні лінії розширення, відповідає однофазному (гомогенному стану) системи.

В області діаграми, що знаходиться всередині лінії розшарування, система гетерогенна і складається з двох шарів насичених розчинів **1** і **2**.

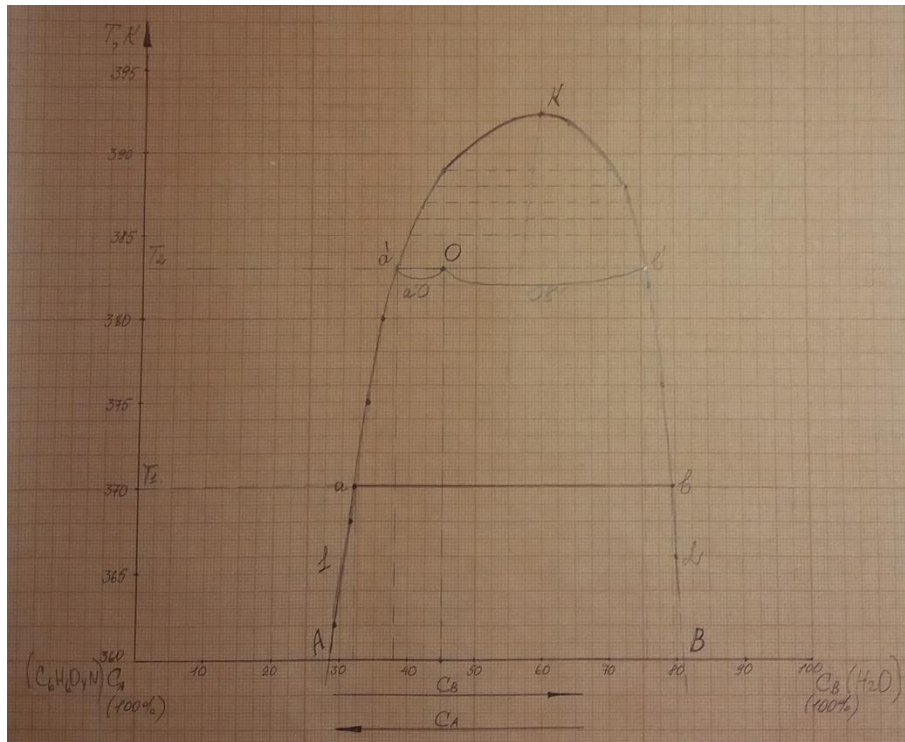


Рис. 2 Діаграма стану систем п-нітрогідрокінон ($C_6H_6O_4N$) (A) – вода (H_2O) (B)

2. Для визначення критичної температури застосовуємо правило прямолінійного діаметру.

На графіку проводимо декілька горизонталей між лініями розшарування. Ці горизонталі називаються *конодами*. Точки перетину коноди з лініями **AK** і **KB** характеризують склад спряжених (рівноважних) розчинів. Через середини конод проводимо пряму лінію, яка, згідно з правилом прямолінійного діаметру, перетинає лінію розшарування в точці, що відповідає критичній температурі (точка **K** на графіку).

Для системи п-нітрогідрокінон ($C_6H_6O_4N$) – вода (H_2O) $T_{кр.} = 392,5 \text{ K}$.

3. Для визначення складу рівноважних розчинів при $T = 370 \text{ K}$ на графіку проводимо коноду, що відповідає цій температурі (лінія **av** на рис. 2). В точках **a** і **b** проводимо перпендикулярну лінію на вісь абсцис і знаходимо склад рівноважних розчинів **1** і **2**.

Розчин **1**: 32 мас. % В (H_2O) і 68 мас. % А ($C_6H_6O_4N$);

Розчин **2**: 79,5 мас. % В (H_2O) і 20,5 мас. % А ($C_6H_6O_4N$).

4. Знаходимо на графіку точку, що відповідає даним T_2 і C_A (точка **O**). Через неї проводимо коноду (лінія **a'v'**). Подібно до п.3, визначаємо склад фаз системи:

Розчин **1**: **38** мас. % В (H_2O) і 62 мас. % А ($C_6H_6O_4N$);

Розчин **2**: **75,5** мас. % В (H_2O) і 24,5 мас. % А ($C_6H_6O_4N$).

5. В п.1 ми прийняли, що розчин **1** – це розчин **B** в **A**, а розчин **2** – це розчин **A** в **B**. Маса цих розчинів в гетерогенній системі m_1 і m_2 відповідно. (!!! Оскільки за перший розчин ми прийняли розчин **B** в **A**, тоді правило важеля на графіку слід застосовувати по шкалі речовини **B**, тобто $C_B = 100 \% - C_A = 45 \text{ мас. \%}$)

За правилом важеля:

$$m_1/m_2 = Oe'/a'O,$$

де Oe' – довжина відрізка Oe' ; $a'O$ – довжина відрізка $a'O$.

Отже,

$$m_1/m_2 = (75,5 - 45)/(45 - 38) = 4,35;$$

$$m_2 = m_{\text{розчину}} - m_1.$$

Оскільки нам потрібно знайти відносну вагу фаз у системі, приймаємо масу розчину за одиницю. Тоді

$$m_1 / m_{\text{розчину}} - m_1 = 4,34$$

$$m_1 / 1 - m_1 = 4,34$$

$$m_1 = \mathbf{0,81}, \text{ а } m_2 = \mathbf{0,19}.$$

Таким чином, система, що містить 55 мас. % п-нітрогідрокінону ($C_6H_6O_4N$) та 45 мас. % води, за температури 383 К є гетерогенною системою, що складається на 81 % з насиченого розчину води у п-нітрогідрокіноні та на 19 % з насиченого розчину п-нітрогідрокінону у воді.

Величина M_n для обчислення стандартної зміни енергії Гіббса за методом Темкіна і Шварцмана

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T(\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_2 + \Delta c'M_{-2}),$$

де ΔH_{298}^0 – стандартний тепловий ефект $\Delta S_{298}^0 = \sum (v_i S_{298}^0)_{\text{прод}} - \sum (v_i S_{298}^0)_{\text{вих}}$,

$$\Delta a \text{ (відповідно } \Delta b, \Delta c, \Delta c') = \sum (v_i a_i)_{\text{прод}} - \sum (v_i a_i)_{\text{вих}},$$

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,15} + \frac{298,15}{T} - 1,$$

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298,15^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298,15^n}{n} \quad (\text{при } n \neq 0)$$

T, K	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_{-2} \cdot 10^5$
300	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364
500	0,1133	0,0407	0,0140	0,0916
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521
1000	0,5088	0,2463	0,1310	0,2783
1100	0,5765	0,2922	0,1652	0,2988
1200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176
1300	0,7019	0,3860	0,2440	0,3340
1400	0,7595	0,4336	0,2886	0,3484
1500	0,8141	0,4814	0,3362	0,3610
1600	0,8665	0,5296	0,3877	0,3723
1700	0,9162	0,5780	0,4424	0,3824
1800	0,9635	0,6265	0,5005	0,3915
1900	1,0090	0,6752	0,5619	0,3998
2000	1,0525	0,7240	0,6265	0,4072
2100	1,0940	0,7730	0,6948	0,4140
2200	1,1340	0,8220	0,7662	0,4203
2300	1,1730	0,8711	0,8411	0,4260
2400	1,2100	0,9203	0,9192	0,4314
2500	1,2460	0,9696	1,0008	0,4363
2600	1,2800	1,0189	1,0856	0,4408
2700	1,3140	1,0683	1,1738	0,4451
2800	1,3460	1,1177	1,2654	0,4490
2900	1,3775	1,1672	1,3603	0,4527
3000	1,4080	1,2166	1,4585	0,4562