

- Трећи вежбовни колоквијум из хемијске термодинамике -

III-4. Утицај температуре на константу равнотеже – реакција разлагања калцијум-карбоната

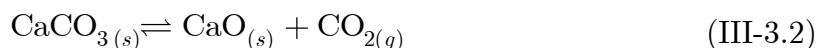
Теоријски увод:

Реакциони систем у коме се одиграва хемијска реакција може бити вишефазан, односно реагенти и продукти се могу истовремено налазити у различитим агрегатним стањима. Хемијска равнотежа која се успоставља у оваквом систему се назива хетерогена равнотежа. Један од типова (најчешћи тип) хетерогене равнотеже представља равнотежа чврсто-гас.

Полазећи од општег израза за константу равнотеже за систем са i учесника $K = \prod_i a_i^{\nu_i}$ може се доћи до општег израза за константу хетерогене равнотеже где су учесници у реакцији у чврстом (индекс j) и гасовитом (индекс k) агрегатном стању:

$$K = \prod_i a_i^{\nu_i} = \prod_j a_j^{\nu_j} \prod_k \left(\frac{f_k}{f_k^\circ} \right)^{\nu_k} \quad (\text{III-3.1})$$

У овој вежби ће се разматрати реакција разлагања калцијум-карбоната:



Константа равнотеже за ову хемијску реакцију се може записати на следећи начин:

$$K = \frac{a_{\text{CaO}}}{a_{\text{CaCO}_3}} \frac{f_{\text{CO}_2}}{f_{\text{CO}_2}^\circ} \approx \frac{f_{\text{CO}_2}}{f_{\text{CO}_2}^\circ} \approx \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}_2}^\circ} \equiv K_p \quad (\text{III-3.3})$$

Приликом добијања овог израза сматра се да је активност чврстих супстанци у овој реакцији (CaCO_3 и CaO) јединична што је добра апроксимација у области средњих притисака. Такође, с обзиром да се ради о релативно ниском притиску, фугасност и стандардну фугасност CO_2 из једначине III-3.3 је могуће заменити парцијалним притиском и стандардним притиском.

У овој вежби ће се проучавати зависност константе равнотеже разлагања калцијум-карбоната од температуре.

Упутство за сређивање вежбе:

На почетку треба написати кратак теоријски увод о проблематици којом се бави ова вежба. Све величине приказивати са грешкама.

Ова вежба је теоријског типа. При неколико различитих температура (у опсегу од 500 до 1200 K) којима је у евакуисаном реакционом суду изложен CaCO_3 неопходно је измерити притисак који одговара равнотежном притиску CO_2 . Табличне вредности равнотежних притисака CO_2 изнад CaCO_3 су дате у табели 1. У табели 2. су приказане и величине које је потребно прорачунати¹ како би се добиле вредности ΔG° , ΔH° и ΔS° конструисањем зависности $\ln K = f(1/T)$.

Табела 1. Равнотежни притисци CO_2 изнад CaCO_3 у функцији температуре.

1. сет података		2. сет података	
$t \pm \Delta t [^\circ\text{C}]$	$p_{\text{CO}_2} \pm \Delta p_{\text{CO}_2} [\text{mmHg}]$	$t \pm \Delta t [^\circ\text{C}]$	$p_{\text{CO}_2} \pm \Delta p_{\text{CO}_2} [\text{bar}]$
587,0±0,5	1,0±0,2	700,0±0,5	0,0288±0,0005
703,0±0,5	26±2	800,0±0,5	0,2217±0,0005
777,0±0,5	105±5	897,0±0,5	0,987±0,005
819,0±0,5	239±5	1000±1	3,82±0,08
857,0±0,5	420±6	1100±1	11,35±0,08
898,0±0,5	760±8	1200±1	28,31±0,08

Табела 2. Равнотежни притисци CO_2 изнад CaCO_3 на различитим температурама и величине које треба прорачунати.

$t \pm \Delta t [^\circ\text{C}]$	$\frac{1}{T} \pm \Delta \left(\frac{1}{T} \right) [K^{-1}]$	$P \pm \Delta P [\text{mmHg}] / [\text{bar}]$	$K \pm \Delta K$	$\ln K \pm \Delta \ln K$

Након израчунавања свих вредности са грешкама у табели 2. потребно је конструисати зависност $\ln K = f(1/T)$. Ова зависност треба да буде приближно линеарна што омогућава коришћење методе најмањих квадрата (линеарна регресија).

¹ Приликом израчунавања константе равнотеже за стандардни притисак треба узети вредност од 1 bar и сматрати да он не утиче на несигурност израчунатих величина.

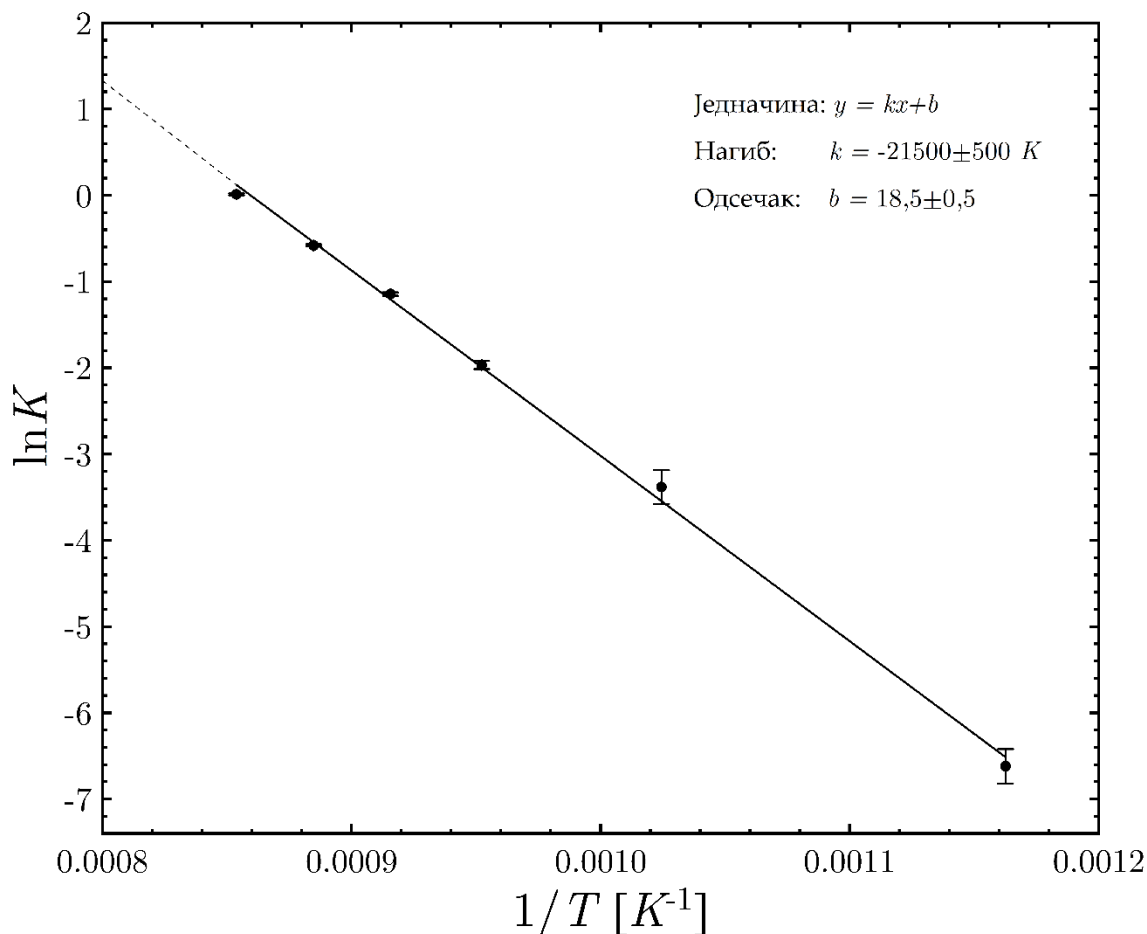


График 1. Линеарна зависност $\ln K = f(1/T)$ добијена методом најмањих квадрата. Уколико су несигурности добијене за $1/T$ превише мале да би се виделе на овако скалираном графику, најбоље их је изоставити са приказа као што је то и учињено у овом примеру графика.

Зависност $\ln K = f(1/T)$ треба „уфитовати“ коришћењем тачака из табеле 2. са све грешкама како би се добиле што боље вредности ΔH° и ΔS° из нагиба и одсечка, респективно. Пример линеарне зависности $\ln K = f(1/T)$ за реакцију разлагања CaCO_3 добијене методом најмањих квадрата је приказан на графику 1. Из нагиба и одсечка је могуће директно одредити вредности ΔH° и ΔS° , а потом уз помоћ Гибс-Хелмхолцове једначине и ΔG° . За ове прорачуне узети вредност универзалне гасне константе од $R = 8,3144598 \text{ J/mol K}$ и сматрати да њена вредност не доприноси несигурности ΔH° и ΔS° . Добијене вредности ΔG° , ΔH° и ΔS° приказати са грешком² и израчунати вредност константе равнотеже на 800°C преко релације:

$$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \quad (\text{III-3.1})$$

² Грешку за ΔG° треба проценити као релативну, односно уз помоћ израза:

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

Израчунату вредност K на 800°C такође приказати са грешком.

Прокоментарисати апроксимацију да ΔH° и ΔS° не зависе од температуре у датом температурском интервалу. Да ли ће се константе равнотеже разликовати у зависности од коришћеног сета података?