

## Приклади домашніх завдань з дисципліни «Газохімія»

Укладач: к.х.н., доцент Кустовська А.Д.

### *Домашня робота 1*

Чим відрізняються скраплений і зріджений природний газ? Дати пояснення а) хімічним складом; б) агрегатним станом; в) способом одержання;

Які чинники сприяють комерційному використанню зріджених природних газів? Дати пояснення а) низькі витрати на процес зрідження; б) простота і низька вартість конструкційних матеріалів процесів зрідження і зберігання ЗПГ; в) незначні втрати ЗПГ при зберіганні г) висока енергетична щільність ЗПГ.

До традиційних ресурсів природних газів відносять поклади з початковим видобутком від: а) 7 тис м<sup>3</sup>/добу; б) 30 тис м<sup>3</sup>/добу; в) 50 тис м<sup>3</sup>/добу; г) 70 тис м<sup>3</sup>/добу

Чинники, що сприяють комерційному використанню GTL технологій: а) труднощі доставки газів з віддалених районів добування; б) періоди зниження вартості нафти; в) низькі капітальні витрати на будівництво заводів

Пристрої механічного очищення діють на основі а) міжмолекулярної взаємодії, б) стеричних обмежень, в) відцентрових сил, г) іонної взаємодії.

Які сепаратори ви можете запропонувати для грубої очистки газу від механічних домішок? Чому?

а) Циклони, б) пилоосаджувальні камери, в) електрофільтри  
В процесі осушення газу не змінюється його А) абсолютна вологість; б) вологоємність; в) відносна вологість; г) вологовміст; д) точка роси

Спосіб виділення гелієвого концентрату гідратуутворенням полягає у: а) криогенній адсорбції гелію водою; б) охолодженні до температури утворення гідратів гелію; в) охолодженні сухого газу до температури утворення газогідратів; г) охолодженні вологого газу; На чому ґрунтується метод доочищення хвостових газів реакції Клауса каталітичною гідрогенізацією сірковмісних сполук.

Які реакції відбуваються в процесі хімічної адсорбції сірководню на оксидах цинку?

## Домашня робота 2

### Одержання вуглеводнів із синтез-газу

У відповідності до обраного варіанту, користуючись даними Таблиць Додатку, для хімічного перетворення, наведеного у таблиці 1, розрахувати:

Таблиця 1

Варіанти хімічних перетворень

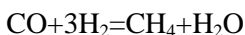
Варіант	Реакція
1.	$2\text{CO}+3\text{H}_2=\text{C}_2\text{H}_2+2\text{H}_2\text{O}$
2.	$2\text{CO}+4\text{H}_2=\text{C}_2\text{H}_4+2\text{H}_2\text{O}$
3.	$2\text{CO}+5\text{H}_2=\text{C}_2\text{H}_6+2\text{H}_2\text{O}$
4.	$3\text{CO}+6\text{H}_2=\text{C}_3\text{H}_6+3\text{H}_2\text{O}$
5.	$3\text{CO}+7\text{H}_2=\text{C}_3\text{H}_8+3\text{H}_2\text{O}$
6.	$4\text{CO}+8\text{H}_2=\textit{izo}\text{-C}_4\text{H}_8+4\text{H}_2\text{O}$
7.	$4\text{CO}+9\text{H}_2=\textit{n}\text{-C}_4\text{H}_{10}+4\text{H}_2\text{O}$
8.	$4\text{CO}+9\text{H}_2=\textit{izo}\text{-C}_4\text{H}_{10}+4\text{H}_2\text{O}$
9.	$5\text{CO}+11\text{H}_2=\textit{n}\text{-C}_5\text{H}_{12}+5\text{H}_2\text{O}$
10.	$5\text{CO}+11\text{H}_2=\textit{izo}\text{-C}_5\text{H}_{12}+5\text{H}_2\text{O}$
11.	$5\text{CO}+11\text{H}_2=\textit{neo}\text{-C}_5\text{H}_{12}+5\text{H}_2\text{O}$
12.	$6\text{CO}+9\text{H}_2=\text{C}_6\text{H}_6+6\text{H}_2\text{O}$
13.	$6\text{CO}+13\text{H}_2=\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{циклогексан})+6\text{H}_2\text{O}$
14.	$6\text{CO}+13\text{H}_2=\textit{n}\text{-C}_6\text{H}_{14}+6\text{H}_2\text{O}$
15.	$7\text{CO}+15\text{H}_2=\textit{n}\text{-C}_7\text{H}_{16}+7\text{H}_2\text{O}$
16.	$8\text{CO}+17\text{H}_2=\textit{n}\text{-C}_8\text{H}_{18}+8\text{H}_2\text{O}$

1. Теплові ефекти при сталому тиску і при сталому об'ємі за температури 298 К.
2. Зміну ентальпії реакції при температурі 500 К, вважаючи, що теплоємність реагентів не залежить від температури.

3. Враховуючи залежність теплоємності реагентів від температури, вивести рівняння, яке дозволяє розраховувати теплові ефекти реакції за будь-якої температури.
4. Користуючись цим рівнянням, розрахувати тепловий ефект реакції при температурі 500 К і порівняти його з наближеним значенням.
5. Розрахувати зміну стандартного ізобарно-ізотермічного потенціалу реакції і зробити висновок, щодо можливості її перебігу за нормальних умов.
6. Розрахувати наближене і точне значення вільної енергії Гіббса при температурі 600 К.
7. Знайти значення  $\Delta G_{600}^0$  за методом Гьомкіна-Шварцмана.
8. В інтервалі 300-1300 К побудувати графік залежності логарифму константи рівноваги реакції від оберненої температури.
9. Визначити температуру, при якій пряма реакція стає неможливою.
10. Приймаючи, що вихідна газова суміш має стехіометричний склад і загальний тиск  $1,013 \times 10^5$  Па, знайти склад рівноважної суміші при температурі 800 К.

#### **Приклад розв'язання:**

Розглянемо реакцію



У Таблиці 1 Додатку знаходимо для всіх учасників реакції необхідні для розрахунків термодинамічні величини і зводимо їх до таблиці 2.

1. Тепловий ефект хімічної реакції при сталому тиску (зміна ентальпії)

$$\Delta H_{298}^0 = -206,19 \text{ кДж/моль.}$$

Оскільки реакція відбувається зі зміною кількості молів газоподібних речовин

$$\Delta n = (1 + 1) - (1 + 3) = -2$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta U_T^0 + \Delta nRT$$

$$\Delta U_T^0 = \Delta H_T^0 - \Delta nRT$$

$$\Delta U_{298}^0 = -206,190 + 2 \times 8,31 \times 298 \times 10^{-3} = -201,24 \text{ кДж/ моль}$$

2. Скористаємося рівнянням Кірхгофа:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_{p,298}^0 dT$$

$$\Delta H_{500}^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{500} \Delta c_{p,298}^0 dT$$

$$\Delta H_{500}^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta c_{p,298}^0 (500 - 298)$$

$$\Delta H_{500}^0 = -206190 + (-46,29) \cdot 202 = -215,54 \text{ кДж/ моль}$$

Таблиця 2

Продукти реакції	Стехіометричні коефіцієнти	$\Delta H_{298}^0$ кДж/моль	$S_{298}^0$ Дж/мольК	$C_p^0, 298$ Дж/мольК	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^6$	$d \cdot 10^9$
CH <sub>4</sub>	1	-74,85	186,19	35,79	17,45	60,46	—	-1,117	-7,20
H <sub>2</sub> O	1	-241,84	188,74	33,56	30,00	10,71	0,33	—	—
Вихідні речовини									
CO	1	-110,5	197,4	29,15	28,41	4,10	-0,46	—	—
H <sub>2</sub>	3	0	130,6	28,83	27,28	3,26	0,502	—	—
Різниця між сумами величин продуктів реакції і вихідних речовин з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів	$(1+1)-(1+3)=-2$	$[-74,85+(-241,84)]-[-110,5+3 \times 0]=$ =-206,19	$(186,19+188,74)-(197,4+3 \times 130,6)=$ =-214,27	$(35,79+33,56)-(29,15+3 \times 28,83)=$ =-46,29	$(17,45+30,00)-(28,41+3 \times 27,28)=$ =-62,8	$[(60,46+10,71)-(4,10+3 \times 3,26)] \times 10^{-3}=$ =57,29 $\times 10^{-3}$	$[0,33(-0,46+3 \times 0,502)] \times 10^5=$ =-0,716 $\times 10^5$	-1,117 $\times 10^6$	-7,20 $\times 10^9$

3. Знову скористаємося рівнянням Кірхгофа, але зміну теплоємності представимо у вигляді температурного поліному.

$$\Delta c_{p,T}^0 = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3 + \Delta c'T^{-2}$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_{p,T}^0 dT$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3 + \Delta c'T^{-2}) dT$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a \int_{298}^T dT + \Delta b \int_{298}^T T dT + \Delta c \int_{298}^T T^2 dT + \Delta d \int_{298}^T T^3 dT + \Delta c' \int_{298}^T T^{-2} dT$$

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) + \frac{\Delta d}{4}(T^4 - 298^4) - \Delta c' \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

4. Підставляємо в одержане рівняння числові значення  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ ,  $\Delta d$ ,  $\Delta c'$ , розраховані у відповідності до табличних даних, і  $T=500$  К.

$$\Delta H_{500}^0 = -206190 - 62,8(500 - 298) + \frac{57,29 \cdot 10^{-3}}{2}(500^2 - 298^2) - \frac{1,117 \cdot 10^{-6}}{3}(500^3 - 298^3) - \frac{7,20 \cdot 10^{-9}}{4}(500^4 - 298^4) - (-0,716 \cdot 10^5) \cdot \left( \frac{1}{500} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\Delta H_{500}^0 = -206190 - 62,8 \cdot 202 + \frac{57,29}{2} \cdot 161196 \cdot 10^{-3} - \frac{1,117}{3} \cdot 98536408 \cdot 10^{-6} - \frac{7,20}{4} \cdot 54613849584 \cdot 10^{-9} + 0,716 \cdot 10^5 \cdot (-0,00135704)$$

$$\Delta H_{500}^0 = -206190 - 12685,6 + 4617,5 - 36,7 - 9,8 - 97,2$$

$$\Delta H_{500}^0 = -214602 \text{ кДж/моль}$$

Відміна між точним і приблизним значенням складає

$$\frac{|214015 - 215540|}{214015} \cdot 100\% = 0,7\%$$

причому кожний наступний член температурного поліному, який описує зміну теплоємності, вносить все менш суттєві зміни в кінцевий загальний результат

5. Зміна стандартного ізобарно-ізотермічного потенціалу розраховується за формулою

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

Зміна ентальпії і ентропії реакції була обчислена нами на підставі табличних даних

$$\Delta G_{298}^0 = -206190 - 298 \cdot (-214,27) = -144,05 \text{ кДж/моль}$$

Вільна енергія Гіббса має від'ємну величину, отже реакція може відбуватися самочинно за нормальних умов.

6. Наближене значення зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу визначається за формулою

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

яка не враховує залежність змін ентальпії і ентропії реакції від температури.

Користуючись даними, розрахованими у Таблиці 2, знаходимо:

$$\Delta G_{600}^0 = -206190 - 600 \cdot (-214,627) = -77,63 \text{ кДж/моль}$$

Для визначення точного значення  $\Delta G_T^0$  треба врахувати залежність змін ентальпії і ентропії процесу від температури:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_{p,T}^0 dT$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta c_{p,T}^0}{T} dT$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_{p,T}^0 dT - T \cdot \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta c_{p,T}^0}{T} dT$$

Знову скористаємося формулою, що описує залежність зміни теплоємності від температури:

$$\Delta c_{p,T}^0 = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3 + \Delta c'T^{-2}$$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3 + \Delta c'T^{-2}) dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3 + \Delta c'T^{-2}}{T} dT$$

$$\begin{aligned}
\Delta G_T^0 &= \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \Delta a \int_{298}^T dT - \Delta b \int_{298}^T T dT + \Delta c \int_{298}^T T^2 dT + \Delta d \int_{298}^T T^3 dT + \\
&+ \Delta c' \int_{298}^T T^{-2} dT - T(\Delta a \int_{298}^T \frac{1}{T} dT + \Delta b \int_{298}^T dT + \Delta c \int_{298}^T T dT + \Delta d \int_{298}^T T^2 dT + c' \int_{298}^T T^{-3} dT) \\
\Delta G_T^0 &= \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) + \\
&+ \frac{\Delta d}{4}(T^4 - 298^4) - \Delta c' \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) - T \left( \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b(T - 298) + \right. \\
&\left. \frac{\Delta c}{2}(T^2 - 298^2) - \frac{\Delta c'}{2} \left( \frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right) \right) \\
\Delta G_{600}^0 &= -206190 - 600 \cdot (-214,27) - 62,8 \cdot (600 - 298) + \frac{57,29}{2} 10^{-3} (600^2 - 298^2) - \\
&- \frac{1,117}{3} 10^{-6} (600^3 - 298^3) - \frac{7,20}{4} (600^4 - 298^4) \cdot 10^{-9} + 0,716 \cdot 10^{-5} \left( \frac{1}{600} - \frac{1}{298} \right) - \\
&- 600 \cdot \left( -62,8 \ln \frac{600}{298} + 57,29 \cdot 10^{-3} \cdot (600 - 298) - \frac{1,117}{2} \cdot 10^{-6} \cdot (600^2 - 298^2) - \right. \\
&\left. - \frac{7,20}{3} \cdot 10^{-9} \cdot (600^3 - 298^3) + \frac{0,716}{2} \cdot 10^5 \left( \frac{1}{600^2} - \frac{1}{298^2} \right) \right) = \\
&= -77628 - 62,8 \cdot 302 + \frac{57,29}{2} \cdot 271196 \cdot 10^{-3} - \frac{1,117}{3} \cdot 189536408 \cdot 10^{-6} - \\
&- \frac{7,20}{4} \cdot 121713849584 \cdot 10^{-9} + 0,716 \cdot 10^{-5} (-0,001689044) - 600 \cdot (-62,8 \cdot 0,7 + \\
&+ 57,29 \cdot 10^{-3} \cdot 302 - \frac{1,117}{2} \cdot 271196 \cdot 10^{-6} - \frac{7,20}{3} \cdot 189536408 \cdot 10^{-9} - \\
&- \frac{0,716}{2} \cdot 10^5 \cdot 0,00000848) = -77628 - 18965,6 + 7768,4 - 70,6 - 219,1 - 120,9 - \\
&- 600 \cdot (-43,96 + 17,30 - 0,15 - 0,45 - 0,30) = -77628 - 11607,8 - 600 \cdot (-27,56) = \\
&= -77628 - 11607,8 + 16536 = -77628 + 4928 = -72700 \text{ Дж / моль} = \\
&= -72,7 \text{ кДж / моль}
\end{aligned}$$

У випадку розрахунку  $\Delta G_T^0$  відміна між точним і наближеним значенням складає



$$\frac{|72700 - 77630|}{72700} \cdot 100\% = 6,8\%,$$

тобто в 10 разів більше, ніж у випадку розрахунку  $\Delta H_T^0$ .

7. Тьомкін і Шварцман перетворили рівняння для обчислення точного значення  $\Delta G_T^0$  при різних температурах в такий спосіб: винесли  $T$  за дужки і згрупували всі члени, пов'язані з

$\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta d, \Delta c'$ . В результаті одержали рівняння:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 = & \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 - T \cdot (\Delta a \cdot (\ln \frac{T}{298} - \frac{T-298}{T})) + \\ & + \Delta b \cdot (T \cdot 298 - \frac{T^2 - 298^2}{2T}) + \Delta c \cdot (\frac{T^2 - 298^2}{2} - \frac{T^3 - 298^3}{3T}) + \\ & + \Delta d \cdot (\frac{T^3 - 298^3}{3} - \frac{T^4 - 298^4}{4T}) + \Delta c' \cdot (\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298T} - \frac{1}{2T^2} + \frac{1}{2 \cdot 298^2}) \end{aligned}$$

Величини, що містяться в дужках, залежать лише від температури і не залежать від типу реакції. Вони були позначені через коефіцієнти  $M_n$ , розраховані в широкому температурному інтервалі і зведені до таблиці, варіант якої міститься у Додатку.

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 - T(\Delta a \cdot M_0 + \Delta b \cdot M_1 + \Delta c \cdot M_2 + \Delta d \cdot M_3 + \Delta c' \cdot M_{-2})$$

З таблиці 2 Додатку знаходимо, що при температурі 600 К  $M_0=0,1962$ ;  $M_1=0,0759 \cdot 10^3$ ;  $M_2=0,0303 \cdot 10^6$ ;  $M_{-2}=0,1423 \cdot 10^{-5}$ ;  $M_3=0,01246 \cdot 10^9$ .

$$\begin{aligned} \Delta G_{600}^0 = & -206190 - 600 \cdot (-214,27) - 600 \cdot (-62,8 \cdot 0,1962 + 57,29 \cdot 10^{-3} \times \\ & \times 0,0759 \cdot 10^3 - 1,117 \cdot 10^{-6} \cdot 0,0303 \cdot 10^6 - 7,2 \cdot 10^{-9} \cdot 0,01246 \cdot 10^9 - 0,716 \cdot 10^5 \cdot \\ & 0,1423 \cdot 10^{-5}) = -77628 - 600 \cdot (-12,32 + 4,35 - 0,03 - 0,09 - 0,10) = \\ & = -77628 - 600 \cdot (-8,19) = -77628 + 4914 = -72714 \text{ Дж / моль} = \\ & = -72,71 \text{ кДж / моль} \end{aligned}$$

Значення практично збігається з розрахованим у завданні 6, але його одержання вимагає значно меншого часу і зусиль.

8. Стандартна константа рівноваги реакції зв'язна зі зміною ізобарно-ізотермічного потенціалу рівнянням:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K \qquad \ln K = -\frac{\Delta G_T^0}{RT}$$

Для розрахунку значень  $\ln K$  при різних температурах скористуємося методом Гьомкіна-Шварцмана:

$$\ln K = -\frac{\Delta H_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R} + \frac{\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta cM_2 + \Delta dM_3 + \Delta c^1M_{-2}}{R}$$

Розрахунок проводимо через кожні 100 К, користуючись даними таблиці 2 Додатку.

Як приклад розглянемо розрахунок при  $T=1000$  К.

$$\ln K = -\frac{-206190}{8,31 \cdot 1000} + \frac{-214,27}{8,31} + \frac{-62,8 \cdot 0,5088 + 57,21 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2463 \cdot 10^3}{8,31} +$$

$$+ \frac{-1,117 \cdot 10^{-6} \cdot 0,1310 \cdot 10^6 - 7,20 \cdot 10^{-9} \cdot 0,07647 \cdot 10^9 - 0,716 \cdot 10^5 \cdot 0,2783 \cdot 10^{-5}}{8,31}$$

$$\ln K = 24,81 - 25,78 + \frac{-31,95 + 14,11 - 0,15 - 0,55 - 0,20}{8,31} =$$

$$= 24,81 - 25,78 - 2,26 = -3,23$$

При  $T=1300$  К

$$\ln K = -\frac{206190}{8,31 \cdot 1300} + \frac{-214,27}{8,31} + \frac{-6,28 \cdot 0,7019 + 57,29 \cdot 10^{-3} \cdot 0,3860 \cdot 10^3}{8,31} +$$

$$+ \frac{-1,117 \cdot 10^{-6} \cdot 0,2440 \cdot 10^6 - 7,20 \cdot 10^{-9} \cdot 0,17577 \cdot 10^9 - 0,716 \cdot 10^5 \cdot 0,3340 \cdot 10^{-5}}{8,31}$$

$$\ln K = 19,09 - 25,78 + \frac{-44,08 + 22,11 - 0,27 - 1,27 - 0,24}{8,31} =$$

$$= 19,09 - 25,78 - 2,86 = -9,55$$

T, К	300	600	1000	1300
1/T · 10 <sup>-3</sup> , К <sup>-1</sup>	3,33	1,66	1,0	0,76
lnK	57,58	14,58	-3,29	-9,55

Будуємо графік.

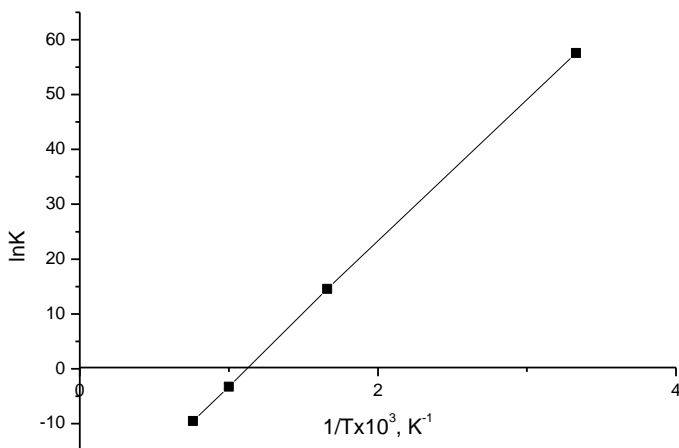


Рис. 1. Залежність логарифму константи рівноваги реакції  $CO+3H_2 \leftrightarrow CH_4+H_2O$  від оберненої температури

9. Умовою самочинного перебігу процесу є від'ємне значення вільної енергії Гіббса.  $-\Delta G_T^0, < 0$

Виходячи з побудованого графіку  $\ln K=0$  при  $1/T=1,14 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ .  
 $T=877 K$ .

При температурі, вищій за  $604 \text{ }^\circ C$ , реакція  $CO+3H_2 \leftrightarrow CH_4+H_2O$

в прямому напрямку самочинно відбуватися не може.