

Зразок рішення відкритого завдання 4

Теорія до рішення і приклад знаходяться в лекціях 2 і 3

Розрахунок наведений для рівняння реакції:



Методичні вказівки до рішення

1 Розраховуємо ΔH_{298}^0 .

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= (3\Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2) + \Delta_f H_{298}^0(\text{CO})) - (\Delta_f H_{298}^0(\text{CH}_4) + \Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O})) = \\ &= (3 \cdot 0 + (-110,53)) - ((-74,85) + (-241,81)) = 206,13 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

2 Розраховуємо ΔH_{598} за розгорнутій формулі рівняння Кірхгофа:

$$\begin{aligned} \Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) - \\ - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right). \end{aligned}$$

Спочатку розраховуємо значення Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$

$$\Delta a = (3a(\text{H}_2) + a(\text{CO})) - (a(\text{CH}_4) + a(\text{H}_2\text{O})) =$$

$$= (3 \cdot 27,28 + 28,41) - (14,32 + 30) = 65,93$$

$$\Delta b = (3b(\text{H}_2) + b(\text{CO})) - (b(\text{CH}_4) + b(\text{H}_2\text{O})) =$$

$$= [(3 \cdot 3,26 + 4,10) - (74,66 + 10,71)] \cdot 10^{-3} = -71,49 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta c = (3c(\text{H}_2) + c(\text{CO})) - (c(\text{CH}_4) + c(\text{H}_2\text{O})) =$$

$$= [(3 \cdot 0 + 0) - ((-17,43) + 0)] \cdot 10^{-6} = 17,43 \cdot 10^{-6}$$

$$\Delta c' = (3c'(\text{H}_2) + c'(\text{CO})) - (c'(\text{CH}_4) + c'(\text{H}_2\text{O})) =$$

$$= [(3 \cdot 0,50 + (-0,46)) - (0 + 0,33)] \cdot 10^5 = 0,71 \cdot 10^5$$

Знайдені значення Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$ і T підставляємо в рівняння (1):

$$\begin{aligned} \Delta H_{598} &= 206130 + 65,93(598 - 298) + [(-71,49 \cdot 10^{-3})/2] \cdot (598^2 - 298^2) + \\ &+ [17,43 \cdot 10^{-6}/3] \cdot (598^3 - 298^3) - 0,71 \cdot 10^5 (1/598 - 1/298) = 206130 + 19779 - \\ &- 9608 + 1089 + 120 = 217510 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

3 3.1 Розраховуємо ΔS_{298}^0 для даної реакції

$$\Delta S_{298}^0 = (3\Delta S_{298}^0(\text{H}_2) + \Delta S_{298}^0(\text{CO})) - (\Delta S_{298}^0(\text{CH}_4) + \Delta S_{298}^0(\text{H}_2\text{O})) = \\ = (3 \cdot 130,52 + 197,55) - (186,27 + 188,72) = 214,12 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

3.2 Розраховуємо ΔG_{298}^0 для даної реакції

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta S_{298}^0 = 206130 - 298 \cdot 214,12 = 142322 \text{ Дж/моль}$$

4 Розраховуємо константу рівноваги для температури 298 К даної реакції

$$\Delta G_{298}^0 = -R \cdot 298 \cdot \ln K_p^{298}; K_p^{298} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{298}^0}{R \cdot 298}\right) = 1,13 \cdot 10^{-25}$$

5 Визначимо розмірність K_p даної реакції. Для цього запишемо вираз константи рівноваги.

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{CO}}}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Звідси розмірність константи $[\text{Па}^2]$.

6 Розраховуємо ΔS_T даної реакції. Для цього скористаємося формулою 3.24 теоретичної частини.

$$\Delta S_{598} = 214,12 + 65,93 \cdot \ln \frac{598}{298} - 71,49 \cdot 10^{-3} (598 - 298) + \\ + \frac{17,43 \cdot 10^{-6}}{2} (598^2 - 298^2) - \frac{0,71 \cdot 10^5}{2} \left(\frac{1}{598^2} - \frac{1}{298^2}\right) =$$

$$= 214,12 + 45,92 - 21,45 + 2,34 + 0,30 = 241,23 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Розраховуємо ΔG_{598} для даної реакції

$$\Delta G_{598} = \Delta H_{598} - 598 \cdot \Delta S_{598} = 217510 - 598 \cdot 241,23 = 73251 \text{ Дж/моль}$$

7 Розраховуємо константу рівноваги для температури 598 К даної реакції

$$\Delta G_{598} = -R \cdot 598 \cdot \ln K_p^{598}; K_p^{598} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{598}}{R \cdot 598}\right) = 3,99 \cdot 10^{-7} \text{ Па}^2$$

8 Так як $K_p^{598} > K_p^{298}$, то при підвищенні температури рівновага зміститься у бік прямої реакції.