<u>Задача 489</u>

$$2SO_{2(\Gamma)} + O_{2(\Gamma)} \leftrightarrow 2SO_{3(\Gamma)}$$

$$T = 700K$$

Стандартная энтальпия реакции:

$$\begin{split} &\Delta_{\rm r} H_{298}^0 = \sum \Bigl(\nu \cdot \Delta_{\rm f} H_{298}^0 (\text{продуктов реакции})\Bigr) - \sum \Bigl(\nu \cdot \Delta_{\rm f} H_{298}^0 (\text{исходных веществ})\Bigr) = \\ &= 2\Delta_{\rm f} H_{298}^0 (\text{SO}_3) - \Bigl(2\Delta_{\rm f} H_{298}^0 (\text{SO}_2) + \Delta_{\rm f} H_{298}^0 (\text{O}_2)\Bigr) = \\ &= 2\cdot (-396 \text{ кДж/моль}) - \Bigl(2\cdot (-297 \text{ кДж/моль}) + 0 \text{ кДж/моль}\Bigr) = -198 \text{ кДж} = -198000 \text{ Дж} \end{split}$$

 $\Delta_{\rm r} {\rm H}_{298}^0 < 0$. Реакция экзотермическая

Стандартная энтропия реакции:

$$\begin{split} &\Delta_{\rm r} S^0_{298} = \sum \Bigl(\nu \cdot S^0_{298} (\text{продуктов реакции}) \Bigr) - \sum \Bigl(\nu \cdot S^0_{298} (\text{исходных веществ}) \Bigr) = \\ &= 2 S^0_{298} ({\rm SO}_3) - \Bigl(2 S^0_{298} ({\rm SO}_2) + S^0_{298} ({\rm O}_2) \Bigr) = \\ &= 2 \cdot 257 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}} - \Bigl(2 \cdot 248 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}} + 205 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}\Bigr) = -187 \frac{\text{Дж}}{\text{K}} \end{split}$$

Стандартное изменение энергии Гиббса при Т = 700К:

$$\Delta_{r}G_{700}^{0} = \Delta_{r}H_{298}^{0} - T \cdot \Delta_{r}S_{298}^{0} = -198000 \ \text{Дж} - 700 \text{K} \cdot \left(-187 \frac{\text{Дж}}{\text{K}}\right) = -67100 \ \text{Дж}$$

 $\Delta_{\rm r} G_{700}^0 < 0$. Реакция может протекать самопроизвольно в прямом направлении

Рассчитаем при этой температуре константу равновесия K^0 .

$$K^{0} = \exp\left(\frac{-\Delta_{r}G^{0}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{67100}{8,314 \cdot 700}\right) = 1,02 \cdot 10^{5}$$

Реакция протекает в прямом направлении, так как $K^0 > 1$

Выражение константы равновесия:

$$K_P = \frac{\overline{p}^2(\mathrm{SO}_3)}{\overline{p}^2(\mathrm{SO}_2) \cdot \overline{p}(\mathrm{O}_2)}$$
 (выражается через парциальные давления веществ)

Уравнение изобары Вант-Гоффа:

$$\frac{d\ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

Если $\Delta_{\rm r} {\rm H}^0 < 0$, то температурный коэффициент $\frac{d \ln K^0}{dT} < 0$, то есть с повышением температуры ${\rm K}^0$ уменьшается, а равновесие смещается влево (в нашем случае $\Delta_{\rm r} {\rm H}^0 < 0$).

Задача 616

$$C_6H_5ONa + C_3H_7I \rightarrow$$

 $\rightarrow C_6H_5OC_3H_7 + NaI$
 $n = 2$
 $C_0 = 2$ моль/л
 $E_a = 93600$ Дж/моль
 $k_0 = 3,5 \cdot 10^{11}$
 $T_1 = 300$ K
 $T_2 = 500$ K

$$\alpha = 50\% = 0.5$$
 $k_1 - ?$
 $k_2 - ?$
 $r_1 - ?$
 $r_2 - ?$

Константы скорости реакции рассчитаем, исходя из уравнения Аррениуса:

$$k_{1} = k_{0} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a}}{RT_{1}}\right) = 3.5 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(\frac{-93600 \text{ Дж/моль}}{8.314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}} \cdot 300\text{K}\right) = 1.76 \cdot 10^{-5} \text{ Л/моль} \cdot \text{C}$$

$$k_{2} = k_{0} \cdot \exp\left(\frac{-E_{a}}{RT_{2}}\right) = 3.5 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(\frac{-93600 \text{ Дж/моль}}{8.314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}} \cdot 500\text{K}\right) = 58.26 \text{ Л/моль} \cdot \text{C}$$

Степень превращения:

$$\alpha = \frac{C_0 - C}{C_0}$$

Отсюда, концентрация исходного вещества в некоторый момент времени:

$$C = C_0 (1 - \alpha) = 2$$
 моль/л $\cdot (1 - 0.5) = 1$ моль/л

Скорость реакции в некоторый момент времени при разных температурах:

$$r_1 = k_1 \cdot C^2 = 1,76 \cdot 10^{-5} \, \text{Л/}_{\text{МОЛЬ} \cdot \text{C}} \cdot (1 \, \text{моль/л})^2 = 1,76 \cdot 10^{-5} \, \text{МОЛЬ}/_{\text{Л} \cdot \text{C}}$$
 $r_2 = k_2 \cdot C^2 = 58,26 \, \text{Л/}_{\text{МОЛЬ} \cdot \text{C}} \cdot (1 \, \text{моль/л})^2 = 58,26 \, \text{МОЛЬ}/_{\text{Л} \cdot \text{C}}$