<u>Задача 492</u>

$$CO_{(\Gamma)} + 3H_{2(\Gamma)} \rightarrow CH_{4(\Gamma)} + H_2O_{(\Gamma)}$$

T = 1000K

Стандартная энтальпия реакции:

$$\begin{split} &\Delta_r H_{298}^0 = \sum \Bigl(\nu \cdot \Delta_f H_{298}^0 (\text{продуктов реакции})\Bigr) - \sum \Bigl(\nu \cdot \Delta_f H_{298}^0 (\text{исходных веществ})\Bigr) = \\ &= \Delta_f H_{298}^0 (CH_4) + \Delta_f H_{298}^0 (H_2O) - \Bigl(\Delta_f H_{298}^0 (CO) + 3\Delta_f H_{298}^0 (H_2)\Bigr) = \\ &= -75 \text{ кДж/моль} + \Bigl(-242 \text{ кДж/моль}\Bigr) - \Bigl(-110 \text{ кДж/моль} + 3 \cdot 0 \text{ кДж/моль}\Bigr) = -207 \text{ кДж} = -207000 \text{ Дж} \\ &\Delta_r H_{298}^0 < 0. \text{ Реакция экзотермическая}. \end{split}$$

Стандартная энтропия реакции:

$$\begin{split} &\Delta_r S_{298}^0 = \sum \Bigl(\nu \cdot S_{298}^0 (\text{продуктов реакции}) \Bigr) - \sum \Bigl(\nu \cdot S_{298}^0 (\text{исходных веществ}) \Bigr) = \\ &= S_{298}^0 (CH_4) + S_{298}^0 (H_2O) - \Bigl(S_{298}^0 (CO) + 3S_{298}^0 (H_2) \Bigr) = \\ &= 186 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}} + 189 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}} - \Bigl(197 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}} + 3 \cdot 131 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}} \Bigr) = -215 \frac{\text{Дж}}{\text{K}} \Bigr) \end{split}$$

Стандартное значение $\Delta_r G^0$ при T = 1000 K:

$$\Delta_r G_{1000}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \cdot \Delta_r S_{298}^0 = -207000$$
Дж -1000 К $\cdot \left(-215$ Дж $\right) = 8000$ Дж

 $\Delta_r G_{1000}^0 > 0$; реакция не может протекать самопроизвольно в прямом направлении.

Рассчитаем при этой температуре константу равновесия

$$K^0 = e^{\frac{-\Delta_r G^0}{RT}} = e^{\frac{-8000}{8,314\cdot1000}} = 0,38$$

Так как $K^0 < 1$, то реакция протекает в обратном направлении

Выражения констант равновесия:

$$K_{P} = \frac{p_{CH_{4}} \cdot p_{H_{2}O}}{p_{CO} \cdot p_{H_{2}}^{3}}$$

$$K_{C} = \frac{[CH_{4}] \cdot [H_{2}O]}{[CO] \cdot [H_{2}]^{3}}$$

Уравнение изобары Вант-Гоффа:

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

Если $\Delta_r H^0 < 0$, то температурный коэффициент $\frac{d \ln K^0}{dT} < 0$, то есть с повышением температуры константа равновесия уменьшается, а равновесие смещается влево.