

Příklad na závislost K na teplotě 1/17 AB15

Iontový součin vody K_w je rovnovážná konstanta reakce $\text{p}K = -\log_{10} K$

$$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$$

Pro ionty se používá standardní stav nekonečného zředění, $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol L}^{-1}$. Podle tabulek je $\text{p}K_w(0^\circ\text{C}) = 14.95$ a $\text{p}K_w(50^\circ\text{C}) = 13.26$. Vypočítejte reakční entalpii a srovnajte s tabulkovou hodnotou neutralizačního tepla (silné kyseliny se silnou bází) $-57.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ (25°C).

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\circ}{RT^2}$$

Zanedbali jsme změnu objemu roztoku s teplotou, správně by se mělo pracovat s molalitami.

$$\ln K_2 - \ln K_1 = -\frac{\Delta_r H_m^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right]$$

$$\Delta_r H_m^\circ = R \frac{\ln K_2 - \ln K_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = R \frac{\ln 10 (\text{p}K_1 - \text{p}K_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = 8.3145 \cdot \ln 10 \cdot \frac{14.95 - 13.26}{\frac{1}{273.15} - \frac{1}{323.15}} \text{ J mol}^{-1}$$

$$= 57118 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\circ = 57.1 \text{ kJ mol}^{-1} \approx -\text{neutralizační teplo} = 57.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Bilance v jiných proměnných 2/17 AB15

Pokud $q_i = \text{const} \cdot n_i$, pak můžeme používat q_i místo n_i .

- $c_i = n_i/V$ pokud $V = \text{const}$ (plyny, přibližně roztoky při $p = \text{const}$)
- $p_i = n_i \frac{RT}{V}$ pro směs ideálních plynů za $V = \text{const}$

Příklad. Reakce (Haberův-Boschův proces)

$$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$$

probíhá za konstantního objemu a teploty. Na začátku je ve směsi 40 mol. % N_2 a 60 mol. % H_2 za tlaku 10 MPa. Jaká je hodnota K , jestliže tlak po ustavení rovnováhy byl 7.6 MPa? ($p^{\text{st}} = 0.1 \text{ MPa}$)?

i	$p_{i,0}$ [MPa]	$p_i(\Delta p)$ [MPa]
N_2	4	$4 - \Delta p$
H_2	6	$6 - 3\Delta p$
NH_3	0	$2\Delta p$
celkem	10	$10 - 2\Delta p$

$$10 - 2\Delta p = 7.6 \Rightarrow \Delta p = 1.2 \text{ [MPa]}$$

$$K = \frac{(p_{\text{NH}_3}/p^{\text{st}})^2}{(p_{\text{N}_2}/p^{\text{st}})(p_{\text{H}_2}/p^{\text{st}})^3} = \frac{[(2 \cdot 1.2/0.1)^2]}{[(4 - 1.2)/0.1] \cdot [(6 - 3 \cdot 1.2)/0.1]^3} = 0.0015$$

Vzhledem k neidealitě plynů a odčítání blízkých čísel ($\Delta p = (10 - 7.6)/2$) bude nepřesné

Reakce plynů s čistými kondenzovanými fázemi 3/17 AB15

Plyny:

- Pro plyny používáme standardní stav „ideální plyn za dané teploty a standardního tlaku“. Tento standardní stav nezávisí na tlaku.
- Za nepřilíh vysokých tlaků nebo menších požadavků na přesnost stačí aproximace ideálním plynem.

Kondenzované fáze:

- Pro kapalinu a pevnou látku používáme standardní stav „čistá látka za dané teploty a daného tlaku“. Tento standardní stav závisí na tlaku (za běžných tlaků málo).
- Na tlaku závisí i K pro reakce s čistými kondenzovanými fázemi, ale s výjimkou velmi vysokých tlaků lze tuto závislost zanedbat a použít tabulkovou hodnotu za p^{st} .
- Proto pro čisté látky v kondenzované fázi použijeme $a_i = 1$.

Příklad 4/17 AB15

Oxid uhelnatý se vede potrubím, v němž se udržuje teplota 1300 K a tlak 202 kPa. Přitom může probíhat reakce

$$2\text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s})$$

a) Kolik gramů sazí vznikne z 1 mol přiváděného plynu?
 b) Kolik musíme přidat CO_2 k 1 mol CO , aby nedošlo k tvorbě sazí?
Data: $K = 0.00515$ ($p^{\text{st}} = 101 \text{ kPa}$).

i	$n_{i,0}$	n_i [mol]
$\text{CO}(\text{g})$	1	$1 - 2\xi$
$\text{CO}_2(\text{g})$	0	ξ
$\text{C}(\text{s})$	0	ξ (není plyn)
$n^{(\text{g})}$	1	$1 - \xi$

$$K = \frac{a_{\text{CO}_2} a_{\text{C}}}{a_{\text{CO}}^2} = \frac{\left(\frac{\xi}{1-\xi} p_{\text{rel}}\right) \cdot 1}{\left(\frac{1-2\xi}{1-\xi} p_{\text{rel}}\right)^2} \Rightarrow \xi = 0.0100 \text{ [mol]}$$

$$m_{\text{C}} = M(\text{C}) \cdot \xi = 0.12 \text{ g na mol CO}$$

b) poměr $\text{CO}_2 : \text{CO} = \xi / (1 - 2\xi) = 0.0102$

Rozkladné reakce pevných látek 5/17 AB15

Při rozkladu čisté pevné látky (příp. kapaliny) uniká plyn (plyny). Popis je podobný jako u varu nebo sublimace.

Rozkladná teplota: $\sum_{i \in \text{plyny}} p_i = p$, normální rozkladná teplota: $\sum_{i \in \text{plyny}} p_i = p^{\text{st}}$

- $K(T)$ roste s T , protože $\Delta_r H > 0$ (jako u varu nebo sublimace)
- $\Delta_r H < 0$ (exotermická rozkladná reakce) = exploze

Příklad.

$$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$$

$$K = \frac{a_{\text{CaO}} a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3}} = a_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^{\text{st}}}$$

rozkladná teplota: $p_{\text{CO}_2} = p^{\text{st}} \Rightarrow K(T_{\text{rozkl}}) = 1$

Příklad – sublimace salmiaku 6/17 AB15

Do autoklávu o objemu 1 dm^3 vložíme jeden gram pevného chloridu amonného ($M = 53.5 \text{ g mol}^{-1}$), evakuujeme a uzavřeme. Poté nádobu vytemperujeme na teplotu 600 K. Jaký bude tlak uvnitř nádoby? Rovnovážná konstanta disociace NH_4Cl při 600 K je 0.0836 ($p^{\text{st}} = 1 \text{ atm}$).

$$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$$

Bilance: $p = p_{\text{HCl}} + p_{\text{NH}_3} \Rightarrow p_{\text{HCl}} = p_{\text{NH}_3} = p/2$

$$K = \frac{a_{\text{NH}_3} a_{\text{HCl}}}{a_{\text{NH}_4\text{Cl}}} = \frac{p_{\text{NH}_3} p_{\text{HCl}}}{p^{\text{st}} p^{\text{st}}} = \left(\frac{p/2}{p^{\text{st}}}\right)^2$$

$$p = 2p^{\text{st}} \sqrt{K} = 2 \cdot \sqrt{0.0836} \text{ atm} = 58.6 \text{ kPa}$$

Poznámky:

- Ve skutečnosti je v parách malé množství molekul NH_4Cl .
- Předpokládali jsme, že v autoklávu zůstala nevysublimovaná část pevného salmiaku. Ověření: $n_{\text{NH}_3 + \text{HCl}}(\text{g}) = \frac{pV}{RT} = 0.011745 \text{ mol}$, $m(\text{g}) = n_{\text{NH}_3 + \text{HCl}}(\text{g}) \bar{M} = n_{\text{NH}_3 + \text{HCl}}(\text{g}) \frac{M(\text{NH}_4\text{Cl})}{2} = 0.314 \text{ g}$, což je méně než navážka 1 g
- Zanedbali jsme objem pevného NH_4Cl .

Reakce čistých kondenzovaných fází 7/17 AB15

Budeme uvažovat jednu reakci mezi čistými kondenzovanými fázemi. Rovnováha:

$$K = \prod_{i=1}^k a_i^{v_i}, \quad a_i = 1 \Rightarrow K = 1 \Rightarrow \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\circ = 0$$

- pokud $\Delta_r G_m^\circ \neq 0$, dojde k rovnováze v krajních bodech intervalu – jedna z látek vymizí
- pokud $\Delta_r G_m^\circ = 0$ (pro určitou teplotu), je více fází v rovnováze (jejich množství nelze určit)

K	$\Delta_r G_m^\circ$	G(ξ)	ξ rovnováha
< 1	> 0	roste	ξ _{min}
= 1	= 0	konstanta	[ξ _{min} , ξ _{max}]
> 1	< 0	klesá	ξ _{max}

Reakce pevných látek – příklad 8/17 AB15

$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{Fe}(\text{s}) \rightarrow 4\text{FeO}(\text{s})$

Při jaké teplotě mohou spolu koexistovat tři pevné fáze Fe, FeO a Fe_3O_4 ? Určete rovnovážný stav systému při teplotách 800 K, jsou-li na počátku dva moly Fe_3O_4 a tři moly Fe. Data:

látky	$\Delta_{\text{sl}} G_m^\circ(800 \text{ K}) / (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_{\text{sl}} G_m^\circ(900 \text{ K}) / (\text{kJ mol}^{-1})$	$n_{i,0}$	n_i [mol]
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$	-848.54	-818.45	2	$2 - \xi$
Fe(s)	0	0	3	$3 - \xi$
FeO(s)	-211.76	-205.17	0	4ξ

800 K: $\Delta_r G_m^\circ = 4 \cdot (-211.76) - (-848.54) = 1.5 \text{ [kJ mol}^{-1}]$
 směr: ←, $\xi = \xi_{\text{min}} = 0$ (nemůže reagovat), 2 mol Fe_3O_4 + 3 mol Fe

900 K: $\Delta_r G_m^\circ = 4 \cdot (-205.17) - (-818.45) = -2.23 \text{ [kJ mol}^{-1}]$
 směr: →, $\xi = \xi_{\text{max}} = 2$ (Fe_3O_4 vymizí), 1 mol Fe, 8 mol FeO

Rovnováha: $\Delta_r G_m^\circ(T) = 0, T = 800 + 100 \cdot \frac{1.5 - (-2.23)}{x} = 800 + 40 \text{ [K]}$
 $T = 840 \text{ [K]}$

Ukázka: vliv neideálního chování (Lewis-Randall) 9/17 AB15

Vypočítejte rovnovážné složení reakce $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ za teploty 600 K a tlaku 10 MPa, je-li vstupní směs stechiometrická. Rovnovážná konstanta je za těchto podmínek rovna $K = 0.001703$.

aproximace fugacitních koeficientů: Lewisovo-Randallovo pravidlo
 Pro $i \in \{\text{N}_2, \text{H}_2, \text{NH}_3\}$ a dané T, p :

- objem $V_{i,m}$ z Redlichovy-Kwongovy rovnice (čistá látka)
- fugacitní koeficient: (viz fchab10)

$$\phi_i = \frac{RT}{p(V_{i,m} - b_i)} \exp \left[\frac{a_i}{RT^{3/2} b_i} \ln \frac{V_{i,m}}{V_{i,m} + b_i} + z_i - 1 \right]$$

$$\phi_{\text{NH}_3} = 0.915, \phi_{\text{N}_2} = 1.030, \phi_{\text{H}_2} = 1.035$$

Rovnici pro rovnováhu řešíme za pomoci softwaru (např. Maple):

$$K = \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{H}_2}^3 a_{\text{N}_2}} \Rightarrow \xi = 0.6289 \quad (\xi_{\text{id. plyn}} = 0.6035)$$

$$\Rightarrow x_{\text{N}_2} = 0.135, x_{\text{H}_2} = 0.406, x_{\text{NH}_3} = 0.459$$

id. plyn: $x_{\text{N}_2} = 0.142, x_{\text{H}_2} = 0.426, x_{\text{NH}_3} = 0.432$

Ukázka: vliv neideálního chování (one-fluid EoS) 10/17 AB15

Použijeme Redlichovu-Kwongovu rovnici. Další aproximace: koeficienty smícháme:

$$a = \left(\sum_i x_i a_i^{1/2} \right)^2, \quad b = \sum_i x_i b_i$$

Z ní lze spočítat $F = - \int p dV, G = F + pV$ a $\mu_i = \partial G / \partial n_i$ a nakonec ϕ_i (přesný postup je mimo rozsah této přednášky). Nutno ale iterovat:

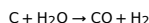
- Položíme $\phi_i = 1$
- Z rovnice $K = \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{H}_2}^3 a_{\text{N}_2}}$ spočítáme ξ
- Spočítáme x_i
- Z R-K rovnice spočítáme ϕ_i
- Pokračujeme bodem 2), dokud nezkonverguje (3–4 iterace)

metoda	ξ	φ _{N2}	φ _{H2}	φ _{NH3}	x _{N2}	x _{H2}	x _{NH3}
one-fluid EoS	0.6311	1.034	1.064	0.942	0.135	0.404	0.461
Lewis–Randall	0.6289	1.030	1.035	0.915	0.135	0.406	0.459
ideální plyn	0.6035	1	1	1	0.142	0.426	0.432

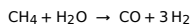
Ukázka: konverze vodního plynu za vysokého tlaku

11/17
AB15

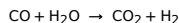
Vodní plyn (syntézní plyn, *syngas*) se historicky vyráběl zplynováním uhlí (koku) vodní parou:



nyní většinou konverzí ze zemního plynu (*steam reforming*), časem se snad dočkáme elektrolýzy...



Pro zvětšení výtěžku vodíku následuje *water-gas shift reaction*



$$K(T) = \frac{a_{CO_2} a_{H_2}}{a_{CO} a_{H_2O}} = \frac{\varphi_{CO_2} \varphi_{H_2}}{\varphi_{CO} \varphi_{H_2O}} \cdot \frac{\xi^2}{(1-\xi)^2}$$

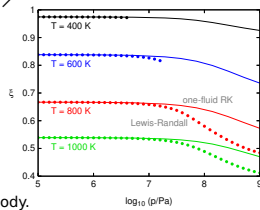
$$\xi = \frac{\sqrt{K'}}{1 + \sqrt{K'}} \quad \text{kde} \quad K' = \frac{\varphi_{CO} \varphi_{H_2O}}{\varphi_{CO_2} \varphi_{H_2}} K$$

V ideálním případě ($\varphi_i = 1$) nezávisí výtěžek na tlaku.

Výtěžek s tlakem klesá, hl. důsledkem přitažlivých sil ($\varphi < 1$) vody.

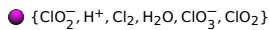
stechiometrická vstupní směs

i	$n_{i,0}(\xi)$	n_i
CO	1	$1 - \xi$
H ₂ O	1	$1 - \xi$
CO ₂	0	ξ
H ₂	0	ξ
celkem	2	2

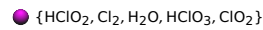
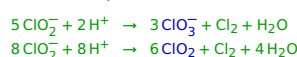


Příklady – počet nezávislých složek

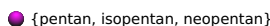
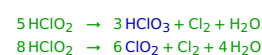
15/17
AB15



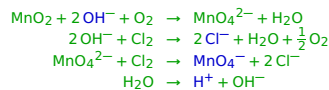
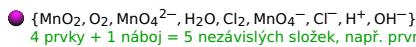
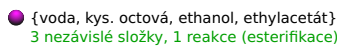
4 = 3 prvky + náboj, např. $\{ClO_2^-, H^+, Cl_2, H_2O\}$
Nezávislé reakce např.:



3 = 3 prvky, např. $\{HClO_2, Cl_2, H_2O\}$
Nezávislé reakce např.:



1 (pokud na sebe mohou izomery volně přecházet)

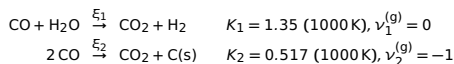


Ukázka simultánních reakcí: konverze vodního plynu a vznik sazí

12/17
AB15

Příklad. Při reakci CO a H₂O mohou probíhat reakce

jednotky = [mol]



Vypočtete složení, je-li na počátku n molů H₂O na 1 mol CO a $p_{rel} = p/p^{st} = 20$. Plyny jsou ideální.

Rovnice pro rovnováhu:

$$K_1 = \frac{a_{CO_2} a_{H_2}}{a_{CO} a_{H_2O}} = \frac{n_{CO_2} n_{H_2}}{n_{CO} n_{H_2O}} \cdot \frac{(\xi_1 + \xi_2) \xi_1}{(1 - \xi_1 - 2\xi_2)(n - \xi_1)}$$

$$K_2 = \frac{a_{C(s)} a_{CO_2}}{a_{CO}^2} = \left(\frac{p_{rel}}{n^{(g)}}\right)^{-1} \frac{n_{CO_2}}{n_{CO}^2} = \frac{(1 + n - \xi_2)(\xi_1 + \xi_2)}{p_{rel}(1 - \xi_1 - 2\xi_2)^2}$$

Podmínky: $n_i \geq 0$, tj. $n_C = \xi_2 > 0$

(položíme $\xi_2 = 0$ a řešíme obě rovnice pro neznámé ξ_1 a n)

● pro $n < 1.3789$ vzniká uhlík (řešíme 2 simultánní rovnice)

● pro $n > 1.3789$ nevzniká uhlík ($\xi_2 = 0$, řešíme jen 1. rov.)

i	$n_{i,0}(\xi)$	n_i
CO	1	$1 - \xi_1 - 2\xi_2$
H ₂ O	n	$n - \xi_1$
CO ₂	0	$\xi_1 + \xi_2$
H ₂	0	ξ_1
C (s)	0	ξ_2 není plyn
$n^{(g)}$	$1 + n$	$1 + n - \xi_2$

i	$n_i(n=1)$	$n_i(n=2)$
CO	0.318	0.290
H ₂ O	0.565	1.290
CO ₂	0.558	0.710
H ₂	0.435	0.710
C (s)	0.123	0

Velké systémy II

16/17
AB15

Stechiometrická metoda:

● Bilance pro každou rovnici pomocí rozsahu reakce

Nestechiometrická metoda:

● Bilance (rovnice) pro přítomné prvky (skupiny), náboj atd. Nevadí, je-li rovnic více, jsou-li správné (tj. jsou lineárně závislé).

$$-n(ClO_2^-) + n(H^+) - n(ClO_3^-) = 0 \quad (\text{náboj})$$

$$n(ClO_2^-) + 2n(Cl_2) + n(ClO_3^-) + n(ClO_2) = n_0(Cl)$$

$$2n(ClO_2^-) + n(H_2O) + 3n(ClO_3^-) + 2n(ClO_2) = n_0(O)$$

$$n(H^+) + 2n(H_2O) = n_0(H)$$

Řešení soustavy rovnic

● Tolik rovnic, kolik je nezávislých reakcí.

● Ideální chování \Rightarrow algebraická rovnice (na počítači snadné).

Neideální směs \Rightarrow transcendentní rovnice, mohou nastat numerické problémy.

● Na konci vybereme řešení, pro které platí $n_i \geq 0$.

Metoda minimalizace G:

● Minimalizují výraz pro $G(n_i)$ za podmínky $n_i \geq 0$

Existují efektivní a robustní numerické metody i pro velmi mnoho proměnných.

Ukázka simultánních reakcí: minimalizace G

13/17
AB15

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

$$G = (1 - \xi_1 - 2\xi_2) \left[G_{si}^*(CO) + RT \ln \left(\frac{1 - \xi_1 - 2\xi_2}{1 + n - \xi_2} p_{rel} \right) \right]$$

$$+ (n - \xi_1) \left[G_{si}^*(H_2O) + RT \ln \left(\frac{n - \xi_1}{1 + n - \xi_2} p_{rel} \right) \right]$$

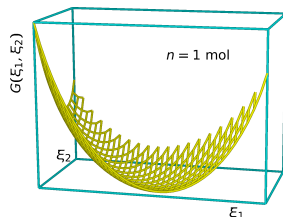
$$+ (\xi_1 + \xi_2) \left[G_{si}^*(CO_2) + RT \ln \left(\frac{\xi_1 + \xi_2}{1 + n - \xi_2} p_{rel} \right) \right]$$

$$+ \xi_1 \left[G_{si}^*(H_2) + RT \ln \left(\frac{\xi_1}{1 + n - \xi_2} p_{rel} \right) \right]$$

$$+ \xi_2 G_{si}^*(C)$$

tyto členy jsou nula

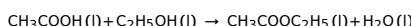
G_{si}^* získáme např. z $\log_{10} K_{si} = -G_{si}^*/RT / \ln 10$



Reakce neelektrolytů v kapalně fázi

17/17
AB15

Příklad. Rovnovážná konstanta reakce



je $K = 13.5$ při 25 °C. Vypočtete molární zlomek esteru v rovnovážné směsi při ekvimolárním nástřiku a předpokladu ideálního chování.

i	$n_{i,0}(\xi)$	n_i
CH ₃ COOH	0.5	$0.5 - \xi$
C ₂ H ₅ OH	0.5	$0.5 - \xi$
CH ₃ COOC ₂ H ₅	0	ξ
H ₂ O	0	ξ
celkem	1	1

$$K = \frac{a_{CH_3COOC_2H_5} a_{H_2O}}{a_{CH_3COOH} a_{C_2H_5OH}} = \frac{x_{CH_3COOC_2H_5} x_{H_2O}}{x_{CH_3COOH} x_{C_2H_5OH}} = \left(\frac{\xi}{0.5 - \xi} \right)^2$$

$$\xi = \frac{0.5 \sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}} = x_{CH_3COOC_2H_5} = 0.393 \quad (\text{experiment: } 0.333)$$

- methyl butyrate smells of pineapple or apple
- methyl salicylate (oil of wintergreen) smells of the ointments called Germolene and Ralgex in the UK
- methyl benzoate smells of fruity ylang-ylang
- ethyl formate smells of rum
- ethyl butyrate smells of pineapple etc.
- ethyl salicylate smells of oil of wintergreen
- ethyl heptanoate and methyl anthranilate smell of grape
- propyl isobutyrate and isobutyl propionate smell of rum
- isobutyl formate smells of raspberries
- butyl butyrate smells of banana
- pentyl acetate smells of banana
- isoamyl acetate (3-methylbutyl ethanoate) smells of banana, also alarm pheromone for honey bees
- pentyl pentanoate smells of apple
- pentyl butyrate smells of pear or apricot
- propyl acetate smells of pear
- isopentyl acetate smells of pear or banana
- octyl acetate smells of fruity-orange
- benzyl acetate smells slightly of jasmine or peach
- ethyl phenylacetate smells of honey

Velké systémy I

14/17
AB15

Hledáme minimální systém látek, aby každá další byla lineární kombinací (tj. existovala formálně chemická reakce) těchto látek. Nazývají se **nezávislá složka** (*component*), další látky jsou **odvozené složky** (*noncomponents*).

● Počet nezávislých složek = počet druhů atomů resp. nepřeměňujících se skupin + 1 pro elektron (náboj iontů)

● Pokud některé reakce neprobíhají (některé skupiny se nepřeměňují): >

● Máme-li izomery, které na sebe mohou přecházet: <

Gibbsovo stechiometrické pravidlo:

$$\boxed{\text{počet nezávislých složek}} = \boxed{\text{počet látek}} - \boxed{\text{počet nezávislých reakcí}}$$