

### Příklad na závislost K na teplotě

1/17 AB15

Iontový součin vody  $K_w$  je rovnovážná konstanta reakce

$$H_2O \rightarrow H^+ + OH^- \quad pK = -\log_{10} K$$

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

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

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

Za předpokladu konstantní reakční entalpie integrujeme

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

$$\Delta_r H_m^\circ = R \frac{\ln K_2 - \ln K_1}{1/T_1 - 1/T_2} = R \frac{\ln 10(pK_1 - pK_2)}{1/T_1 - 1/T_2} = 8.3145 \cdot \ln 10 \cdot \frac{14.95 - 13.26}{1/273.15 - 1/323.15} \text{ J mol}^{-1}$$

$$= 57118 \text{ J mol}^{-1} = 57.118 \text{ kJ mol}^{-1}$$

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

### Příklad - sublimace salmiaku

6/17 AB15

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

$$NH_4Cl(s) \rightarrow NH_3(g) + HCl(g)$$

bilance:  $p = p_{HCl} + p_{NH_3} \Rightarrow p_{HCl} = p_{NH_3} = p/2$

$$K = \frac{a_{NH_3} a_{HCl}}{a_{NH_4Cl}} = \frac{p_{NH_3} p_{HCl}}{p^{st}} = \left(\frac{p}{2}\right)^2 \frac{1}{p^{st}}$$

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

Poznámky:

- Ve skutečnosti je v parách malé množství molekul  $NH_4Cl$ .
- Předpokládali jsme, že v autoklávu zůstala nevysublimovaná část pevného salmiaku. Ověření:

$$n_{NH_3+HCl}(g) = \frac{pV}{RT} = 0.011745 \text{ mol}, m(g) = n_{NH_3+HCl}(g) \bar{M} = n_{NH_3+HCl}(g) \frac{M(NH_4Cl)}{2} = 0.314 \text{ g}$$

což je méně než navážka  $1 \text{ g}$

### 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)

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

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

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	$10 - 2\Delta p$

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

$$K = \frac{(p_{NH_3}/p^{st})^2}{(p_{N_2}/p^{st})(p_{H_2}/p^{st})^3} = \frac{[(2 \cdot 1.2/0.1)^2]}{[(4 - 1.2)/0.1] \cdot [(6 - 3 \cdot 1.2)/0.1]^3} = 0.0015$$

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

### Reakce čistých kondenzovaných fází

7/17 AB15

Budeme uvažovat jednu reakci mezi čistými kondenzovanými fázemi. Rovnováha:

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

- 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(E)	$\xi_{\text{rovnováha}}$
$< 1$	$> 0$	roste	$\xi_{\text{min}}$
$= 1$	$= 0$	konstanta	$[\xi_{\text{min}}, \xi_{\text{max}}]$
$> 1$	$< 0$	klesá	$\xi_{\text{max}}$

### 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.
- Na tlaku závisí  $K$  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  $a_i = 1$ .

### Reakce pevných látek - příklad

8/17 AB15

$$Fe_3O_4(s) + Fe(s) \rightarrow 4FeO(s)$$

Při jaké teplotě mohou spolu koexistovat tři pevné fáze Fe, FeO a  $Fe_3O_4$ ? Určete rovnovážný stav systému při teplotách  $800 \text{ K}$  a  $900 \text{ K}$ , jsou-li na počátku dva moly  $Fe_3O_4$  a tři moly Fe. Data:

látka	$\Delta_{s,i} G_m^\circ(800 \text{ K})/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_{s,i} G_m^\circ(900 \text{ K})/(\text{kJ mol}^{-1})$	$n_{i,0}$	$n_i$ [mol]
$Fe_3O_4(s)$	-848.54	-818.45	2	$2 - \xi$
Fe(s)	0	0	3	$3 - \xi$
FeO(s)	-211.76	-205.17	0	$4\xi$

**800 K:**  $\Delta_r G_m^\circ = 4 \cdot (-211.76) - (-848.54) = 1.5 \text{ [kJ mol}^{-1}]$   
směr:  $\leftarrow \xi = \xi_{\text{min}} = 0$  (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:  $\rightarrow, \xi = \xi_{\text{max}} = 2$  ( $Fe_3O_4$  vymizí), 1 mol Fe, 8 mol FeO

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

### Příklad

4/17 AB15

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

$$2CO(g) \rightarrow CO_2(g) + C(s)$$

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

i	$n_{i,0}$	$n_i$ [mol]
CO(g)	1	$1 - 2\xi$
CO <sub>2</sub> (g)	0	$\xi$
C(s)	0	$\xi$ (není plyn)
$n^{(g)}$	1	$1 - \xi$

$$K = \frac{a_{CO_2} a_C}{a_{CO}^2} = \frac{\xi}{(1 - 2\xi)^2} \cdot 1 \Rightarrow \xi = 0.0100 \text{ [mol]}$$

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

**b)** poměr  $CO_2 : CO = \xi / (1 - 2\xi) = 0.0102$

### Ukázka: vliv neideálního chování (Lewis-Randall)

9/17 AB15

Vypočítejte rovnovážné složení reakce  $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$  za teploty  $600 \text{ K}$  a tlaku  $10 \text{ MPa}$ , je-li vstupní směs stechiometrická. Rovnovážná konstanta je za těchto podmínek rovna  $K = 0.001703$ .

**aproximace fugacitních koeficientů: Lewisovo-Randallovo pravidlo**  
Pro  $i \in \{N_2, H_2, NH_3\}$ :

- vypočítat objem  $V_{i,m}$  z Redlichova-Kwongovy rovnice (čistá látka)
- fugacitní koeficient: (viz [fchab10](#))

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

$$\phi_{N_2} = \frac{p\phi_{N_2}}{p^{st}} \cdot \frac{1 - \xi}{4 - 2\xi}, \quad \phi_{H_2} = \frac{p\phi_{H_2}}{p^{st}} \cdot \frac{3 - 3\xi}{4 - 2\xi}, \quad \phi_{NH_3} = \frac{p\phi_{NH_3}}{p^{st}} \cdot \frac{2\xi}{4 - 2\xi}$$

$$K = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2}^2 a_{H_2}^3} \Rightarrow \xi = 0.6289 \quad (\xi_{\text{id. plyn}} = 0.6035)$$

$$\Rightarrow x_{N_2} = 0.135, \quad x_{H_2} = 0.406, \quad x_{NH_3} = 0.459$$

id. plyn:  $x_{N_2} = 0.142, \quad x_{H_2} = 0.426, \quad x_{NH_3} = 0.432$

### 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:  $\sum_{i \in \text{plyny}} p_i = p^{st}$

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

**Příklad.**

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

$$K = \frac{a_{CaO} a_{CO_2}}{a_{CaCO_3}} = a_{CO_2} = \frac{p_{CO_2}}{p^{st}}$$

rozkladná teplota:  $p_{CO_2} = p^{st} \Rightarrow K(T_{\text{rozkl}}) = 1$

### 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  $\phi_i$  (přesný postup je mimo rozsah této přednášky). Nutno ale iterovat:

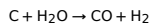
- Položíme  $\phi_i = 1$
- Z rovnice  $K = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2}^2 a_{H_2}^3}$  spočítáme  $\xi$
- Spočítáme  $x_i$
- Z R-K rovnice spočítáme  $\phi_i$
- Pokračujeme bodem 2), dokud nezkonverguje (3-4 iterace)

metoda	$\xi$	$\phi_{N_2}$	$\phi_{H_2}$	$\phi_{NH_3}$	$x_{N_2}$	$x_{H_2}$	$x_{NH_3}$
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

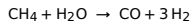
### Ukázka: konverze vodního plynu za vysokého tlaku

11/17  
AB15

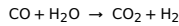
**Vodní plyn** (syntézní plyn, *syngas*) se historicky vyráběl zplynováním uhlí (koku) vodní parou:



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



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



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

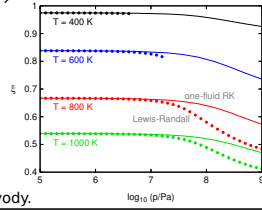
$$\xi = \frac{\sqrt{K'}}{1 + \sqrt{K'}} \quad \text{kde} \quad K' = \frac{\varphi_{CO} \varphi_{H_2O}}{\varphi_{CO_2} \varphi_{H_2}} K$$

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

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

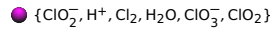
stechiometrická vstupní směs

$i$	$n_{i,0}(\xi)$	$n_i$
CO	1	$1 - \xi$
H <sub>2</sub> O	1	$1 - \xi$
CO <sub>2</sub>	0	$\xi$
H <sub>2</sub>	0	$\xi$
celkem	2	2

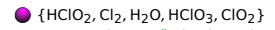
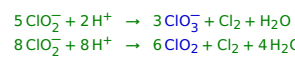


### Příklady – počet nezávislých složek

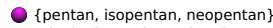
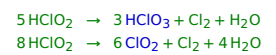
15/17  
AB15



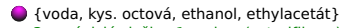
4 = 3 prvky + náboj, např.  $\{ClO_2^-, H^+, Cl_2, H_2O\}$   
Nezávislé reakce např.:



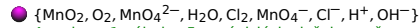
3 = 3 prvky, např.  $\{HClO_2, Cl_2, H_2O\}$   
Nezávislé reakce např.:



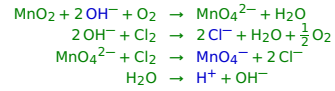
1 (pokud na sebe mohou izomery volně přecházet)



3 nezávislé složky, 1 reakce (esterifikace)



4 prvky + 1 náboj = 5 nezávislých složek, např. prvních 5. Nezávislé reakce např.:

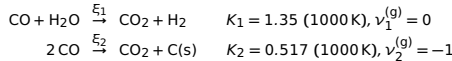


### Ukázka simultánních reakcí: konverze vodního plynu a vznik sazí

12/17  
AB15

**Příklad.** Při reakci CO a H<sub>2</sub>O mohou probíhat reakce

jednotky = [mol]



Vypočtete složení, je-li na počátku  $n$  molů H<sub>2</sub>O 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  $\xi_1$  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 <sub>2</sub> O	$n$	$n - \xi_1$
CO <sub>2</sub>	0	$\xi_1 + \xi_2$
H <sub>2</sub>	0	$\xi_1$
C (s)	0	$\xi_2$
$n^{(g)}$	$1 + n$	$1 + n - \xi_2$

$i$	$n_i(n=1)$	$n_i(n=2)$
CO	0.318	0.290
H <sub>2</sub> O	0.565	1.290
CO <sub>2</sub>	0.558	0.710
H <sub>2</sub>	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

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

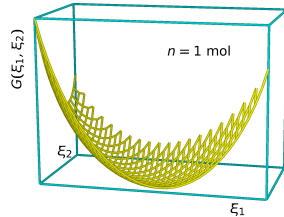
$$G = (1 - \xi_1 - 2\xi_2) \left[ G_{si}^*(CO) + RT \ln \left( \frac{1 - \xi_1 - 2\xi_2}{1 + n - \xi_2} p_{rel} \right) \right]$$

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

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

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

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



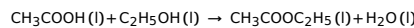
tyto členy jsou nula

$G_{si}^*$  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 <sub>3</sub> COOH	0.5	$0.5 - \xi$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0.5	$0.5 - \xi$
CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0	$\xi$
H <sub>2</sub> O	0	$\xi$
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:

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