

$$R=8.314 = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

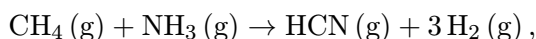
Reakce v ideální plynné fázi

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\circ}{RT}\right) = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad a_i = \begin{cases} \frac{p_i}{p^{\text{st}}} = \frac{y_i p}{p^{\text{st}}} & \text{plyny} \\ 1 & \text{čisté tuhé l. a kap.} \end{cases} \quad y_i = \frac{n_i}{n^{(\text{g})}} \quad n^{(\text{g})} = \sum_{i \in \{\text{plyny}\}} n_i$$

Pozn.: Součet přes plyny je vč. inertů! Čisté kapaliny a tuhé látky mají $a = 1$ a do $\sum_{i \in \{\text{plyny}\}}$ nepřispívají!

1. (g): výpočet K

Reakce amoniaku s methanem, probíhající podle rovnice



byla studována za tlaku 1 bar a teploty 620 °C. Nástrík do reaktoru obsahoval 63 mol.% amoniaku a 37 mol.% methanu, v rovnovážné směsi bylo zjištěno 6,6 mol.% kyanovodíku. Vypočítejte rovnovážnou konstantu reakce pro standardní stav $p^{\text{st}} = 1 \text{ bar}$ za předpokladu ideálního chování plynných složek.

81700'0

=====

zač. rovn.

CH4	37	37-x
NH3	63	63-x
HCN	0	x
H2	0	3*x

n(g) 100 100+2*x

=====

$$p=100000 = 1\text{e}+05 \text{ Pa}$$

$$x_{\text{HCN}}=0.066 = 0.066$$

rovnice pro x: $x_{\text{HCN}}=x/(100+2*x)$

$$\text{solve } x=0,100 \text{ } x_{\text{HCN}}-x/(100+2*x) = 7.604 \text{ mol}$$

nebo analyticky: $x_{\text{HCN}}*(100+2*x)=x$

$$x=x_{\text{HCN}}*100/(1-2*x_{\text{HCN}}) = 7.604 \text{ mol}$$

$$p^{\text{st}}=100000 = 1\text{e}+05 \text{ Pa}$$

aktivity plynů:

$$a_{\text{CH}_4}=(37-x)/(100+2*x)*p/p^{\text{st}} = 0.2552$$

$$a_{\text{NH}_3}=(63-x)/(100+2*x)*p/p^{\text{st}} = 0.4808$$

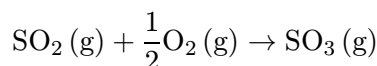
$$a_{\text{HCN}}=x/(100+2*x)*p/p^{\text{st}} = 0.066$$

$$a_{\text{H}_2}=3*x/(100+2*x)*p/p^{\text{st}} = 0.198$$

$$K=a_{\text{H}_2}^3*a_{\text{HCN}}/(a_{\text{CH}_4}*a_{\text{NH}_3}) = 0.004176$$

2. (g): výpočet složení

Oxid sírový se vyrábí oxidací oxidu siřičitého vzduchem. Do reaktoru se za teploty 1000 K a tlaku 130 kPa přivádí směs, která obsahuje 100 % ní přebytek vzduchu. Rovnovážná konstanta reakce



má hodnotu 1.78 pro standardní stav $p^{\text{st}} = 100 \text{ kPa}$. Vypočítejte složení soustavy (v mol.%) v rovnováze za předpokladu ideálního chování složek. Složení vzduchu (mol.%): kyslík 20%, dusík 80%.

(%'1000 v ešv) 4'2 :8OS '1'69 :2N '9'81 :2O '6'6 :2OS

```
=====
      zač.  rovn.
-----
S02   1      1-x
O2    2*1/2  1-x/2
N2    4      4
S03   0      x
-----
n(g)  6      6-x/2
=====
```

```
K=1.78 = 1.78
p=130e3 = 1.3e+05 Pa
pst=1e5 = 1e+05 Pa
prel=p/pst = 1.3
```

aktivity plynů:

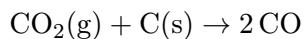
```
def aS02=(1-x)/(6-x/2)*prel = (defined)
def aO2=(1-x/2)/(6-x/2)*prel = (defined)
def aS03=x/(6-x/2)*prel = (defined)
def aN2=4/(6-x/2)*prel (nepotřebuju)
```

```
rovnice pro x: aS03/(aS02*aO2**0.5)=K
solve x=0,1 aS03/(aS02*aO2**0.5)-K = 0.4279 mol
molprocS02=(1-x)/(6-x/2)*100 = 9.887 %
molprocO2=(1-x/2)/(6-x/2)*100 = 13.59 %
molprocS03=x/(6-x/2)*100 = 7.396 %
molprocN2=4/(6-x/2)*100 = 69.13 %
```

```
undef aS03 = (undefined)
undef aO2 = (undefined)
undef aS02 = (undefined)
```

3. Hess

Vypočtete rovnovážnou konstantu reakce



při teplotě 1000 K.

6 T

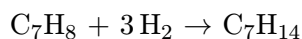
Látka	Vzorec	$\log_{10} K_{sl}$				
		298 K	400 K	600 K	800 K	1000 K
Oxid uhelnatý	CO	24,050	19,128	14,337	11,933	10,478
Oxid uhličitý	CO ₂	69,091	51,535	34,400	25,826	20,676

```
logK=10.478*2-20.676 = 0.28
K=10**logK = 1.905
```

4. +(g): výpočet složení, stupeň přeměny

Rovnovážná konstanta hydrogenace toluenu na methylcyklohexan má při teplotě 520 K hodnotu 0,644 pro standardní stav $p^{\text{st}} = 101,325 \text{ kPa}$. Jaký je nutno zvolit molární poměr vodíku k toluenu v nástřiku, aby bylo dosaženo stupně přeměny 0,25? Reakce probíhá za atmosférického tlaku 101,325 kPa; předpokládejte ideální chování.

787



=====

zač. rovn.

C7H8 1 1-x

H2 n n-3*x

C7H14 0 x

n(g) 1+n 1+n-3*x

=====

$$K=0.644 = \mathbf{0.644}$$

klíčová složka=C₇H₈, stupeň přeměny=x=0.25

$$x=0.25 = \mathbf{0.25}$$

$$p^{\text{st}}=101325 = \mathbf{1.013e+05} \text{ Pa}$$

$$p=p^{\text{st}} = \mathbf{1.013e+05} \text{ Pa}$$

aktivity plynů:

$$\text{def } a_{\text{C7H8}}=(1-x)/(1+n-3*x)*p/p^{\text{st}} = (\text{defined})$$

$$\text{def } a_{\text{H2}}=(n-3*x)/(1+n-3*x)*p/p^{\text{st}} = (\text{defined})$$

$$\text{def } a_{\text{C7H14}}=x/(1+n-3*x)*p/p^{\text{st}} = (\text{defined})$$

Hledáme n, rovnice: $a_{\text{C7H14}}/(a_{\text{C7H8}}*a_{\text{H2}}^3)=K$

$$\text{solve } n=3,100 \ a_{\text{C7H14}}/(a_{\text{C7H8}}*a_{\text{H2}}^3)-K = \mathbf{4.824} \text{ mol}$$

Jde to i analyticky:

$$K^3=(x/(1-x)/K)**(1/3) = \mathbf{0.8029}$$

rovnice je pak $(n-3x)/(1-3x+n)=K^3 \Rightarrow$

$$n=(K^3*(1-3*x)+3*x)/(1-K^3) = \mathbf{4.824} \text{ mol}$$

undef aC7H8 = (undefined)

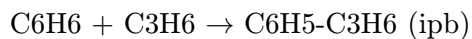
undef aH2 = (undefined)

undef aC7H14 = (undefined)

5. Vliv tlaku na rozsah reakce

Při reakci benzenu s propenem na isopropylbenzen při teplotě 700 K, atmosférickém tlaku a stechiometrickém složení vstupní směsi se přemění 23 % benzenu. Jaký je třeba zvolit tlak, aby se rozsah reakce ztrojnásobil? Předpokládejte ideální chování plynné směsi.

$$K = 0.6866, p = 1.39 \text{ MPa}$$



=====

zač. rovn.

C6H6	1	1-x
C3H6	1	1-x
ipb	0	x

n(g)	2	2-x
------	---	-----

=====

stupeň přeměny zde = rozsah reakce:

$$x = 0.23 = \mathbf{0.23}$$

$$n_g = 2 - x = \mathbf{1.77 \text{ mol}}$$

$$p = p_{st} = \mathbf{1.013e+05 \text{ Pa}}$$

$$K = x/n_g / ((1-x)/n_g)^{**2} = \mathbf{0.6866} \quad x = \text{trojnásobek dle zadání, } n_g \text{ nutno přepočítat}$$

$$x = x * 3 = \mathbf{0.69 \text{ mol}}$$

$$n_g = 2 - x = \mathbf{1.31 \text{ mol}}$$

rovnovážná podmínka: $K = x/n_g * p / p_{st} / ((1-x)/n_g * p / p_{st})^{**2}$

hledáme p:

$$p = p_{st} / K * x / n_g / ((1-x)/n_g)^{**2} = \mathbf{1.388e+06}$$

6. (g): výpočet K za $[V]$

Do evakuované nádoby o objemu $2,5 \text{ dm}^3$ bylo umístěno 15 g sulfurylchloridu ($M_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = 135 \text{ g mol}^{-1}$) a nádoba byla zahřáta na teplotu 400 K . Po určité době se ustavila disociační rovnováha



Rovnovážný tlak v nádobě se ustavil na hodnotě 255 kPa . Vypočítejte rovnovážnou konstantu disociace pro standardní stav $p^{\text{st}} = 100 \text{ kPa}$ za předpokladu ideálního chování.

887

protože pro $[V]$ je n úměrné p , je výhodné bilanci provést v parc. tlacích:

=====

zač. rovn.

SO ₂ Cl ₂	p ₀	p ₀ -dp
SO ₂	0	dp
Cl ₂	0	dp

p	p ₀	p ₀ +dp (celkový tlak)
---	----------------	-----------------------------------

=====

$$V = 2.5 \cdot 10^{-3} = \mathbf{0.0025 \text{ m}^3}$$

poč. množství SO₂Cl₂:

$$n_0 = 15/135 = \mathbf{0.1111 \text{ mol}}$$

$$T = 400 = \mathbf{400 \text{ K}}$$

$$p_0 = n_0 \cdot R \cdot T / V = \mathbf{1.478 \cdot 10^5 \text{ Pa}}$$

$$p = 255 \cdot 10^3 = \mathbf{2.55 \cdot 10^5 \text{ Pa}}$$

rovnice pro dp: $p = p_0 + dp$

$$dp = p - p_0 = \mathbf{1.072 \cdot 10^5 \text{ Pa}}$$

$$K = (dp/1e5)^2 / ((p_0 - dp)/1e5) = \mathbf{2.83}$$

alternativní postup – bilance v látkovém množství

=====

zač. rovn.

SO ₂ Cl ₂	n ₀	n ₀ -x
SO ₂	0	x
Cl ₂	0	x

n(g)	n ₀	n ₀ +x
------	----------------	-------------------

=====

látkové množství plynu v rovnováze:

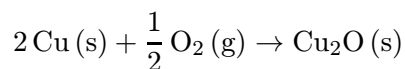
$$n_g = p \cdot V / R / T = \mathbf{0.1917 \text{ mol}}$$

$$x = n_g - n_0 = \mathbf{0.08058 \text{ mol}}$$

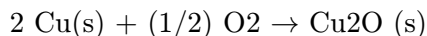
$$K = (x/n_g \cdot p / p^{\text{st}})^2 / ((n_0 - x)/n_g \cdot p / p^{\text{st}}) = \mathbf{2.793}$$

7. (g)+(s): parciální tlak

Dusík v tlakové láhvi je znečištěn příměsí kyslíku, který chceme odstranit vedením dusíku aparaturou obsahující rozžhavenou měď. V aparatuře je atmosférický tlak a teplota 1200 K. Vypočítejte zbytkový tlak kyslíku v aparatuře za předpokladu, že se v ní ustaví dokonalá rovnováha. Reakce



má při teplotě 1200 K standardní změnu Gibbsovy energie $-82,19 \text{ kJ/mol}$ (pro $p^{\text{st}} = 101,325 \text{ kPa}$).



$$R = 8.314 = \mathbf{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

$$\Delta G = -82.19 \times 10^3 = \mathbf{-8.219 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}}$$

$$T = 1200 = \mathbf{1200 \text{ K}}$$

$$K = \exp(-\Delta G/R/T) = \mathbf{3782}$$

$$K = a_{\text{Cu}_2\text{O}} / (a_{\text{Cu}}^2 \cdot a_{\text{O}_2}^{0.5})$$

$a_{\text{Cu}_2\text{O}} = 1$, $a_{\text{Cu}} = 1$ (čisté látky ve st. stavu)

$$K = 1/a_{\text{O}_2}^{0.5} \Rightarrow$$

$$a_{\text{O}_2} = 1/K^2 = \mathbf{6.99 \times 10^{-8}}$$

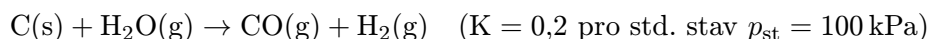
$$a_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2}/p^{\text{st}} \Rightarrow$$

$$p^{\text{st}} = 101325 = \mathbf{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}}$$

$$p_{\text{O}_2} = a_{\text{O}_2} \cdot p^{\text{st}} = \mathbf{0.007082}$$

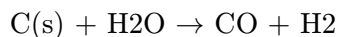
8. Vodní plyn

Vrstvou koksu za teploty 900 K a tlaku 100 kPa prochází vodní pára, přičemž probíhá reakce



Vypočítejte, kolik kilogramů uhlíku zreaguje při průchodu 100 m^3 vodní páry.

81 55'9



$$T = 900 = \mathbf{900 \text{ K}}$$

$$p = 100 \times 10^3 = \mathbf{1 \times 10^5 \text{ Pa}}$$

$$V = 100 = \mathbf{100 \text{ m}^3}$$

vstupní množství vodní páry:

$$n = p \cdot V / R / T = \mathbf{1336 \text{ mol}}$$

$$K = 0.2 = \mathbf{0.2}$$

=====

zač. rovn.

C	n	n-x	nepřispívá do n(g)
---	---	-----	--------------------

H ₂ O	n	n-x	
------------------	---	-----	--

CO	0	x	
----	---	---	--

H ₂	0	x	
----------------	---	---	--

n(g)	n	n-x	
------	---	-----	--

=====

rovnovážná podmínka (pozn.: $p = p^{\text{st}}$):

$$K = (x/(n+x))^2 / ((n-x)/(n+x))$$

$$\text{solve } x=0, n \text{ K} - (x/(n+x))^2 / ((n-x)/(n+x)) = \mathbf{545.6 \text{ mol dm}^{-3}}$$

podle bilance ubylo x uhlíku

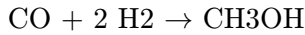
$$m = x \cdot 12 = \mathbf{6547 \text{ g}}$$

$$m/1000 = \mathbf{6.547 \text{ kg}}$$

9. +Syntéza methanolu

Tlaková syntéza methanolu z oxidu uhelnatého a vodíku probíhá při teplotě 700 K a tlaku 10 MPa. Při stechiometrickém nástřiku bylo v reakční směsi zjištěno 1.08 mol% methanolu. Vypočítejte rovnovážnou konstantu pro standardní stav $p^{st} = 101\,325\text{ Pa}$.

(9-01.8.5 epfka ipeaop .piau ipeaiozean s) 9-01.2.2



=====

zač. rovn.

CO	1	1-x
H2	2	2-2*x
CH3OH	0	x

n(g)	3	3-2*x
------	---	-------

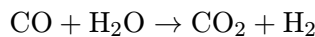
=====

Podmínka pro x: $0.0108 = x/(3-2*x)$
 solve x=0,1 0.0108 - x/(3-2*x) = **0.03171 mol**
 p=10e6 = **1e+07 Pa**
 pst = **1.013e+05 Pa**
 ng=3-2*x = **2.937 mol**
 $K = x/ng*p/pst / ((1-x)/ng*p/pst * ((2-2*x)/ng*p/pst)**2) = \mathbf{7.732e-06}$

$$\frac{1}{K} \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2} \quad \text{pro konstantní } \Delta_r H_m^\ominus: \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

10. Závislost K na teplotě

Rovnovážná konstanta konverze vodního plynu



má při teplotě 600 K hodnotu 26.85. Vypočítejte tuto konstantu při teplotě 400 K, je-li průměrná reakční entalpie reakce v uvedeném teplotním intervalu rovna -39.8 kJ/mol .

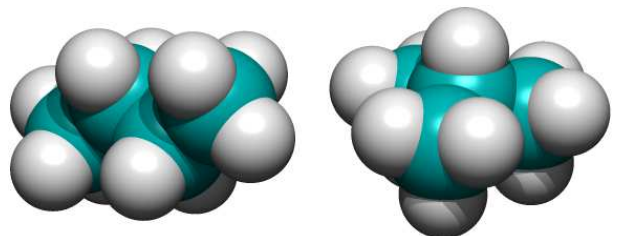
1451

K1=26.85 = **26.85**
 T1=600 = **600 K**
 T2=400 = **400 K**
 DrHm=-39.8e3 = **-3.98e+04 J mol⁻¹**
 $K2=K1*\exp(DrHm/R*(1/T1-1/T2)) = \mathbf{1450}$

11. Závislost K na teplotě

Při izomeraci čistého butanu na 2-methylpropan izomerovalo při teplotě 298 K 82 % výchozí látky a při teplotě 400 K 65.7 % výchozí látky. Vypočítejte slučovací entalpii 2-methylpropanu, je-li slučovací entalpie butanu -126.15 kJ/mol .

-134.6[kJ mol⁻¹]



n-butan → i-butan

$a_{i-butan} = y_{i-butan} * p / pst$
 $a_{butan} = y_{butan} * p / pst$
 $K = a_{i-butan} / a_{butan} = y_{i-butan} / y_{butan}$
 T1=298 = **298 K**
 K1=82/(100-82) = **4.556**
 T2=400 = **400 K**

$$K_2 = 65.7 / (100 - 65.7) = \mathbf{1.915}$$

$$\Delta_r H_m = R \cdot \ln(K_2/K_1) / (1/T_1 - 1/T_2) = \mathbf{-8418 \text{ J mol}^{-1}}$$

Hess: $\Delta_r H_m = \Delta_{sl}(\text{i-butan}) - \Delta_{sl}(\text{n-butan})$

$$\Delta_{sl}(\text{i-butan}) = 126.15 \text{e}3 - \Delta_r H_m = \mathbf{1.346 \text{e}+05 \text{ J mol}^{-1}}$$

12. Rozklad vápence

Rovnovážná konstanta rozkladu vápence



má při teplotě 298 K hodnotu $1.4 \cdot 10^{-23}$ (pro std. stav $p^{\text{st}} = 101.3 \text{ kPa}$). Střední reakční entalpie rozkladu je 176 kJ mol^{-1} . Vypočtete rozkladnou teplotu za tlaku 97 kPa.

1147K



$$K_1 = 1.4 \text{e-}23 = \mathbf{1.4 \text{e-}23}$$

$$T_1 = 298 = \mathbf{298 \text{ K}}$$

$$p = 97 \text{e}3 = \mathbf{9.7 \text{e}+04 \text{ Pa}}$$

$$\Delta_r H_m = 176 \text{e}3 = \mathbf{1.76 \text{e}+05 \text{ J mol}^{-1}}$$

rovnovážná konstanta (při neznámé teplotě T_2):

$$K_2 = p/p^{\text{st}} = \mathbf{0.9573}$$

rovnice pro T_2 : $K_2 = K_1 \cdot \exp(\Delta_r H_m / R \cdot (1/T_1 - 1/T_2))$

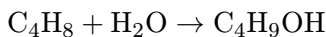
$$\text{solve } T_2 = 500, 2000 \quad K_2 - K_1 \cdot \exp(\Delta_r H_m / R \cdot (1/T_1 - 1/T_2)) = \mathbf{1147 \text{ K}}$$

nebo analyticky: $R / \Delta_r H_m \cdot \ln(K_2/K_1) = 1/T_1 - 1/T_2$

$$T_2 = 1 / (1/T_1 - R / \Delta_r H_m \cdot \ln(K_2/K_1)) = \mathbf{1147 \text{ K}}$$

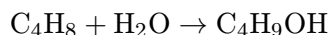
13. +Závislost K na teplotě

Při hydrataci 2-methylpropenu za atmosférického tlaku



bylo za teploty $T = 400 \text{ K}$ v reakční směsi nalezeno 1.35 mol.% t-butylalkoholu, za teploty $T = 450 \text{ K}$ pouze 0.26 mol.% butylalkoholu. Vstupní směs obsahovala látky v molárním poměru $\text{C}_4\text{H}_8:\text{H}_2\text{O} = 1:4$. Vypočtete reakční entalpii.

-1000 J mol⁻¹



=====
zač. rovn.

$$\text{C}_4\text{H}_8 \quad 1 \quad 1-x$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 4 \quad 4-x$$

$$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \quad 0 \quad x$$

$$\text{n(g)} \quad 5 \quad 5-x$$

=====

rovnice pro x : $y_{\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}} = x / (5 - x)$

rovnovážná podmínka (pozn.: $p = p^{\text{st}}$):

$$K = x / (5-x) / ((1-x) / (5-x) \cdot (4-x) / (5-x))$$

$$T_1 = 400 = \mathbf{400 \text{ K}}$$

$$\text{solve } x \quad 0.0135 - x / (5-x) = \mathbf{0.0666 \text{ mol dm}^{-3}}$$

$$K_1 = x / (5-x) / ((1-x) / (5-x) \cdot (4-x) / (5-x)) = \mathbf{0.08949}$$

$$T_2 = 450 = \mathbf{450 \text{ K}}$$

$$\text{solve } x \quad 0.0026 - x / (5-x) = \mathbf{0.01297 \text{ mol dm}^{-3}}$$

$$K_2 = x / (5-x) / ((1-x) / (5-x) \cdot (4-x) / (5-x)) = \mathbf{0.01643}$$

$$\Delta_r H_m = R \cdot \ln(K_2/K_1) / (1/T_1 - 1/T_2) = \mathbf{-5.073 \text{e}+04 \text{ J mol}^{-1}}$$