

Pro obecný zápis reakce:

$$0 = \sum_{i=1}^k \nu_i R_i$$

Bilance v látkovém množství:

na začátku

$$n_i = n_{i,0} + \nu_i \xi$$

ξ = rozsah reakce; rozměr $[\xi] = \text{mol}$
(*extent of reaction*, extenze reakce, nepřesně reakční obrát)

Interval $\langle \xi_{\min}, \xi_{\max} \rangle$ je největší interval tak, aby $n_i \geq 0$, $i = 1, \dots, k$

Příklad.



Určete složení rovnovážné směsi, jestliže ve vstupní směsi je 40 mol. % N_2 a 60 mol. % H_2 a v rovnovážné směsi bylo stanoveno 12 mol. % H_2 .

$$\xi = 17.4 \text{ mol}, 35 \text{ mol. \% N}_2, 53 \text{ mol. \% NH}_3$$

Předpoklad: $\xi_{\min} = 0$ čili $n_i = 0$ pro nějaký produkt.

Klíčová látka (složka) i je ten reaktant, který první vymizí ($n_i = 0$) při průběhu reakce zleva doprava ($\Rightarrow \xi = \xi_{\max}$). **Nechť $i = 1$.**

Stupeň přeměny (*degree of reaction*):

$$\alpha = \frac{n_{1,0} - n_1}{n_{1,0}} = -\frac{\nu_1 \xi}{n_{1,0}} = \frac{\xi}{\xi_{\max}}$$

● stechiometrická směs = vstupující látky v poměru ν_i
při 100% průběhu reakce vstupující látky vymizí zároveň

Příklad.



Určete klíčovou složku pro 40 mol. % N_2 a 60 mol. % H_2 ve vstupní směsi a vyjádřete bilanci pomocí stupně přeměny.

$$\text{H}_2: \xi_{\max} = 20 \text{ mol}$$

Pro $[T, p]$ hledáme minimum funkce

$$G(n_1, \dots, n_k) = \sum_{i=1}^k n_i \mu_i$$

kde

$$n_1 = n_{1,0} + \nu_1 \xi, \dots, n_k = n_{k,0} + \nu_k \xi$$

na intervalu $\xi \in \langle \xi_{\min}, \xi_{\max} \rangle$ (zjednodušení: ne v krajních bodech)

Pozor: $\mu_i = \mu_i(n_1, \dots, n_k)$

Minimum nastane pro:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i \equiv \Delta_r G_m = 0$$

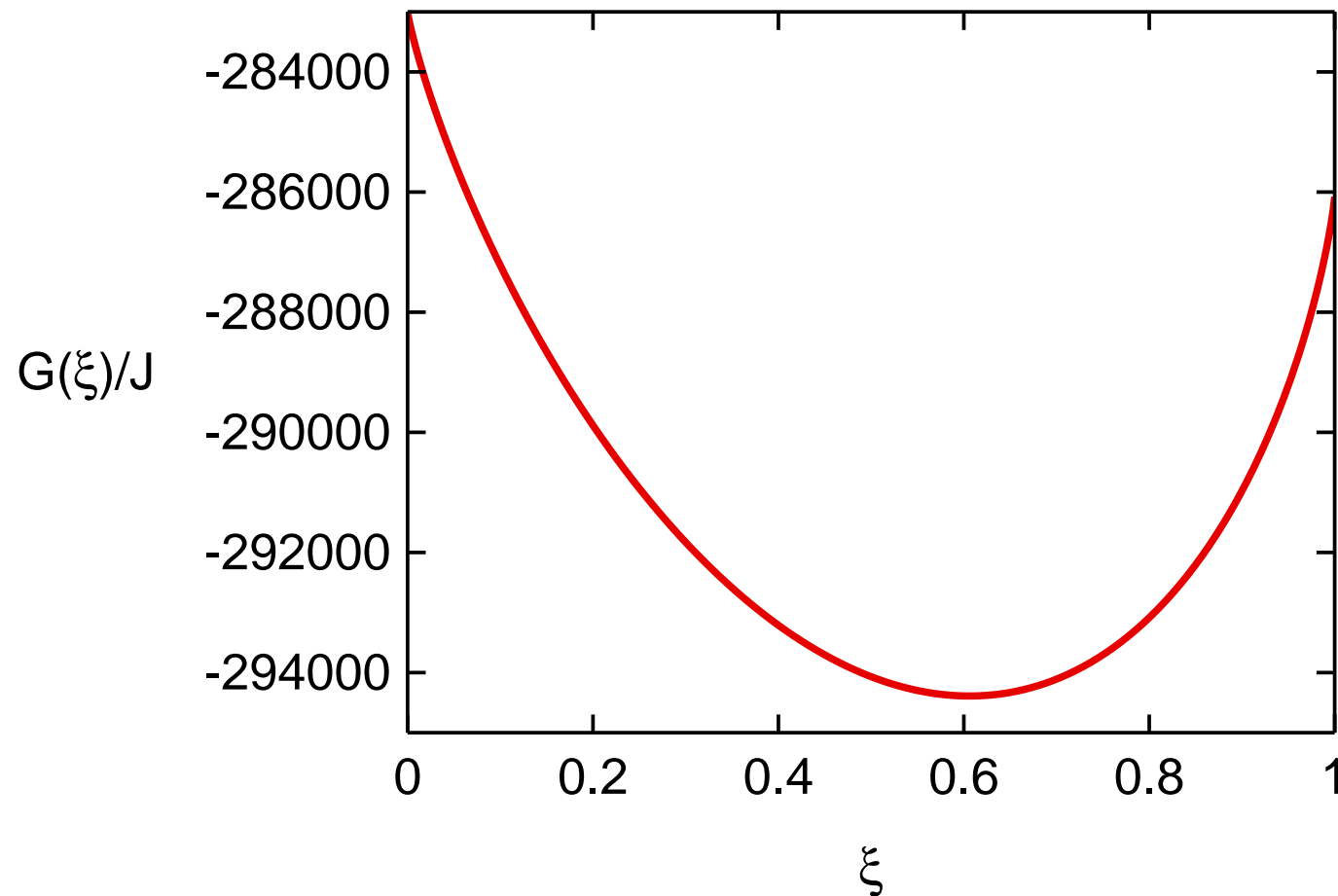
$\Delta_r G_m =$ reakční Gibbsova energie

$\Delta_r G_m$	směr reakce
záporné	→
nula	rovnovážný stav
kladné	←



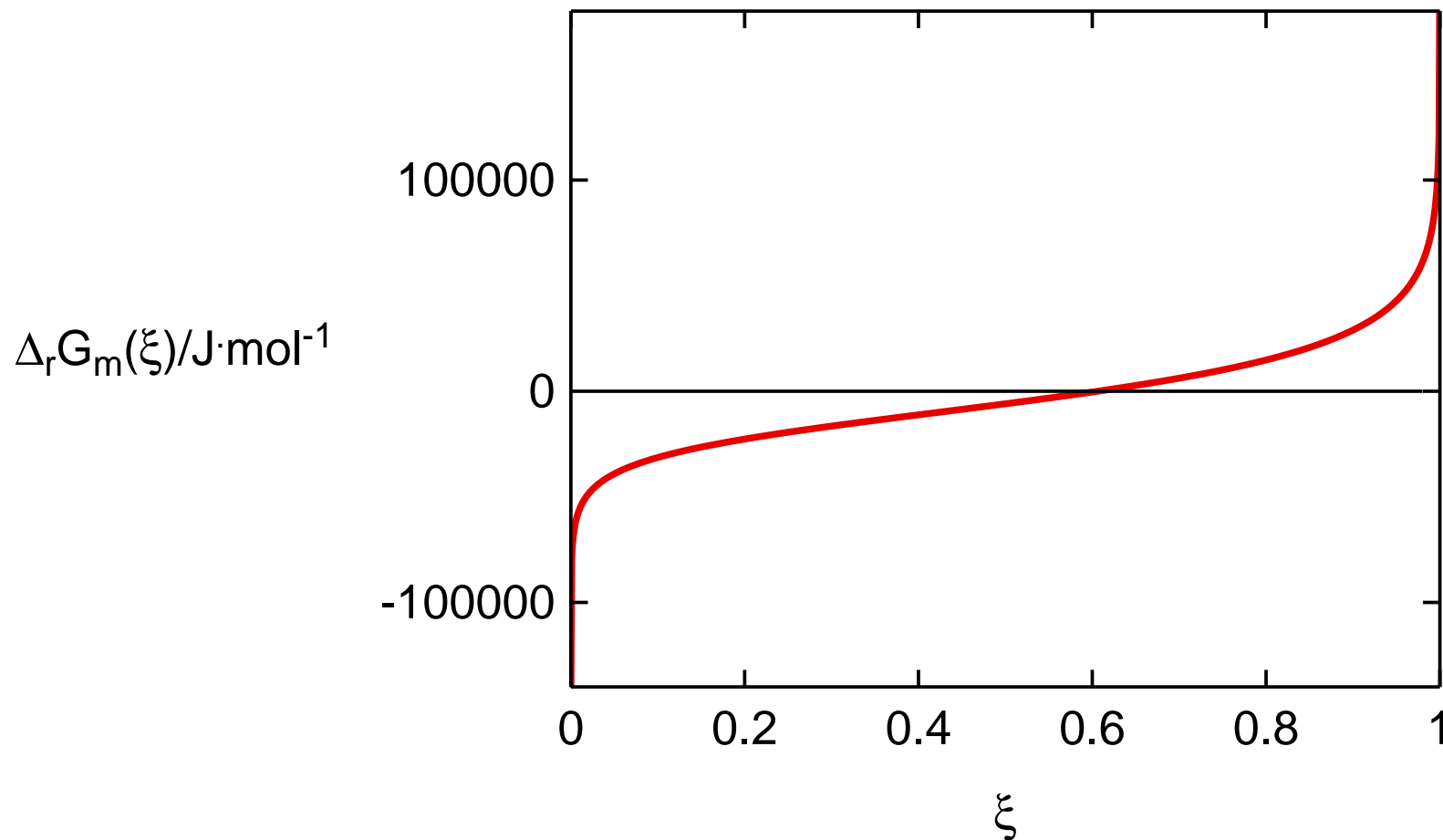
Počáteční složení: $n_{\text{N}_2,0} = 1 \text{ mol}$, $n_{\text{H}_2,0} = 3 \text{ mol}$, $n_{\text{NH}_3,0} = 0 \text{ mol}$

$$G(\xi) = n_{\text{NH}_3} \mu_{\text{NH}_3} + n_{\text{H}_2} \mu_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} \mu_{\text{N}_2} = 2\xi \mu_{\text{NH}_3} + (3 - 3\xi) \mu_{\text{H}_2} + (1 - \xi) \mu_{\text{N}_2}$$





Počáteční složení: $n_{\text{N}_2,0} = 1 \text{ mol}$, $n_{\text{H}_2,0} = 3 \text{ mol}$, $n_{\text{NH}_3,0} = 0 \text{ mol}$
 $\Delta_r G_m(\xi) = \nu_{\text{NH}_3} \mu_{\text{NH}_3} + \nu_{\text{H}_2} \mu_{\text{H}_2} + \nu_{\text{N}_2} \mu_{\text{N}_2} = 2\mu_{\text{NH}_3} - 3\mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{N}_2}$



$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} \quad \text{v rovnováze} \quad \underline{\underline{=}} \quad 0$$

Definice rovnovážné konstanty:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right)$$

⇒ rovnovážná podmínka:

$$K = \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} \quad \left(\frac{\text{produkty}}{\text{výchozí látky}} \right)$$

● větší K : více produktů (→)

● menší K : více výchozích látek (←)

K je bezrozměrná veličina.

K závisí na:

- zvolených standardních stavech
- zápisu reakce (stechiometrických koeficientech)
Příklad. $K_{sl}^{\circ}(\text{NH}_3, 600 \text{ K}) = 0.040$. Vypočtete rovnovážnou konstantu reakce $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$.
9100'0
- teplotě
- pro kondenzované fáze i nepatrně na tlaku – nebudeme uvažovat

Výpočet K :

- z rovnováhy
- z termochemických dat

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right)$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_{sl} H_{mi}^\ominus - T \sum_{i=1}^k \nu_i S_{mi}^\ominus = \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_{sl} G_{mi}^\ominus$$

Základní tabulkové údaje pro výpočet $K(T)$:

- slučovací entalpie $\Delta_{sl} H^\ominus(298.15 \text{ K})$
- absolutní entropie $S^\ominus(298.15 \text{ K})$
- tepelné kapacity $C_{pm}^\ominus(T)$, tepla fázových přeměn $\Delta_{fáz} H_m^\ominus$

Alternativní údaje:

- $\Delta_{sl} G_m^\ominus$: $\Delta_r G_m^\ominus = \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_{sl} G_m^\ominus$ (obv. pro 298.15 K)
- $\ln K_{sl} = -\Delta_{sl} G_m^\ominus / (RT)$ nebo $\log_{10} K_{sl}$
- funkce $-[G_m^\ominus(T) - H_m^\ominus(298.15 \text{ K})] / T$ (ještě potřebuji $\Delta_{sl} H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$)

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2} \Rightarrow \frac{d(\Delta_r G_m^\ominus/T)}{dT} = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T^2}$$

⇒ (van't Hoff)

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

$\Delta_r H_m^\ominus$	pro vyšší T se K	rovnováha se posune
záporné	zmenší	←
kladné	zvětší	→

Le Chatelierův-Braunův princip:

Soustava ve (stabilní termodynamické) rovnováze se snaží kompenzovat účinky vychýlení z rovnováhy.

(Stav se změní tak, že kdyby se změnil stejným způsobem bez předchozího vychýlení, způsobil by odchylku od rovnováhy opačného směru.)

Uvažujme „reakci“



Pak podmínka rovnováhy je

$$K = \frac{a_{A(g)}}{a_{A(l)}} = \frac{p^s/p^{\text{st}}}{1}$$

Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d \ln p^s}{dT} = \frac{\Delta_{\text{výp}} H_m}{RT^2}$$

= Clausius-Clapeyron

● plyny: °

čistá látka ve stavu ideálního plynu za teploty systému a standardního tlaku p^{st}

$$a_i = \frac{y_i P}{p^{\text{st}}} = \frac{p_i}{p^{\text{st}}} \quad (\text{id. plyn})$$

● směsi kapalin, tuhé roztoky: •

čistá kondenzovaná látka za teploty a tlaku systému

$$a_i = x_i \quad (\text{id. směs})$$

● zředěné roztoky: [c]

standardní stav nekonečného zředění vzhledem k c^{st}

$$a_i = \frac{c_i}{c^{\text{st}}} \quad (\gamma = 1)$$

([x] a [m] nebudeme používat)

a_i je vždy bezrozměrné!

$$K = \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} = \prod_{i=1}^k \left(y_i \frac{p}{p^{\text{st}}} \right)^{\nu_i} = \left(\frac{p}{p^{\text{st}}} \right)^{\nu^{(\text{g})}} \prod_{i=1}^k y_i^{\nu_i} = \left(\frac{p}{p^{\text{st}} n^{(\text{g})}} \right)^{\nu^{(\text{g})}} \prod_{i=1}^k n_i^{\nu_i}$$

kde

$$n^{(\text{g})} = \sum_{i=1}^k n_i \quad (\text{z bilance}) \quad \nu^{(\text{g})} = \sum_{i=1}^k \nu_i$$

Vliv tlaku na rovnováhu

$$K \left(\frac{p^{\text{st}} n^{(\text{g})}}{p} \right)^{\nu^{(\text{g})}} = \prod_{i=1}^k n_i^{\nu_i}$$

$\nu^{(\text{g})}$	při zvýšení p se rovnováha posune
záporné	→
nula	zůstane nezměněna*
kladné	←

*platí přesně jen pro ideální chování

Příklad – reakce v plynné fázi I

s.13
B09

Vypočtete K ($^\circ$, $p^{\text{st}} = 101.325 \text{ kPa}$) a rovnovážné složení pro reakci



Počáteční složení: $n_{\text{N}_2,0} = 1 \text{ mol}$, $n_{\text{H}_2,0} = 3 \text{ mol}$, $n_{\text{NH}_3,0} = 0 \text{ mol}$

Data: $\log K_{\text{sl}}(\text{NH}_3) = -1.400 \Rightarrow K = 0.00158$

Alternativní data $\Phi(T) = -(G_m^\circ - H_{m,298.15 \text{ K}}^\circ)/T$:

$$\Phi(\text{N}_2) = 197.242 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Phi(\text{H}_2) = 136.294 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Phi(\text{NH}_3) = 200.120 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{sl}} H_{m,298.15 \text{ K}}^\circ = -45.94 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$-\Delta_r G_m^\circ = \sum_i \nu_i \Phi_i - \sum_i \nu_i \Delta_{\text{sl}} H_m^\circ = -31650.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow K = 0.00176$$



$$\frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2} a_{\text{H}_2}^3} = K$$

Z bilance: $a_{\text{NH}_3} = y_{\text{NH}_3} \frac{p}{p^{\text{st}}} = \frac{2\xi}{4-2\xi} \frac{p}{p^{\text{st}}}$

$$a_{\text{N}_2} = y_{\text{N}_2} \frac{p}{p^{\text{st}}} = \frac{1-\xi}{4-2\xi} \frac{p}{p^{\text{st}}}$$

$$a_{\text{H}_2} = y_{\text{H}_2} \frac{p}{p^{\text{st}}} = \frac{3-3\xi}{4-2\xi} \frac{p}{p^{\text{st}}}$$

Po úpravě:

$$\frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{N}_2} a_{\text{H}_2}^3} = \frac{(2\xi)^2}{(1-\xi)(3-3\xi)^3} \left(\frac{p}{p^{\text{st}}(4-2\xi)} \right)^{-2} = K$$

$$\frac{(2\xi)^2}{(1-\xi)(3-3\xi)^3} \left(\frac{4-2\xi}{100} \right)^2 = 0.00158$$

$$\Rightarrow \xi = 0.5972 \Rightarrow y_{\text{NH}_3} = 0.426$$

$$K = \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} = \left(\frac{p}{p^{\text{st}} n^{(\text{g})}} \right)^{\nu^{(\text{g})}} \prod_{i=1}^k n_i^{\nu_i}$$

$$n^{(\text{g})} = n_{\text{inert}} + \sum_{i=1}^k n_i$$

vzroste
↙

$$K \left(\frac{p^{\text{st}} n^{(\text{g})}}{p} \right)^{\nu^{(\text{g})}} = \prod_{i=1}^k n_i^{\nu_i}$$

⇒ přidavek inertu = zředění $\hat{=}$ snížení tlaku

$\nu^{(\text{g})}$	po přidání inertu se rovnováha posune
záporné	←
nula	zůstane nezměněna*
kladné	→

*platí přesně jen pro ideální chování