

Látková bilance chemické reakce:

a) ROZSAH REAKCE



$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi$$

$$[\xi] = \text{mol}$$

$$\xi \in \langle 0; \xi_{\max} \rangle$$

b) STUPEŇ PŘEMĚNY



$$n_k = n_k^0 (1 - \alpha)$$

$$[\alpha] = 1$$

$$\alpha \in \langle 0; 1 \rangle$$

Látková bilance chemické reakce:

Vstupní složení:



a) STECHIOM. NÁSTĚIK :

$$\frac{n_A^0}{n_B^0} = \frac{\nu_A}{\nu_B}$$

b) EKVIMOLÁRNÍ NÁSTĚIK :

$$n_A^0 = n_B^0$$

Reakční Gibbsova energie ($\Delta_r G_m$)

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\circ + RT \ln \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i}$$

$$\prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i} = a_1^{\nu_1} \cdot a_2^{\nu_2} \cdots a_N^{\nu_N}$$

a_i ... termodynamická aktivita složky i :

$$(g): a_i^{(g)} = \frac{P_i}{P_{ST}} = \frac{X_i P}{P_{ST}} \quad P_{ST} = 101,3 \text{ kPa}$$

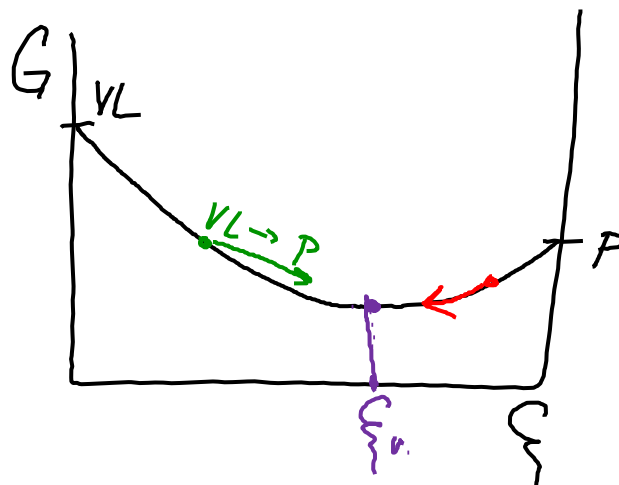
$$(l): a_i^{(l)} = X_i$$

$$(s): a_i^{(s)} = 1$$

Reakční Gibbsova energie ($\Delta_r G_m$)

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i}$$

$$\Delta_r G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P}$$



1. ROVNOVÁHA

Hledá se minimum G

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \prod_{i, \text{rovn.}} a_i^{\nu_i} = 0$$

$$\prod_{i, \text{rovn.}} a_i^{\nu_i} = K \dots \text{konstanta rovnováhy konst.}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K$$

2. MIMO ROVNOVÁHU

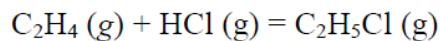
$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \prod_{i, \neq \text{rovn.}} a_i^{\nu_i} \neq 0$$

$$\Delta_r G_m < 0 \quad VL \rightarrow P$$

$$\Delta_r G_m > 0 \quad P \leftarrow VL$$

2. Výpočet konstanty ze složení rovnovážné směsi

Reakce mezi ethylenem a chlorovodíkem



byla studována v plynné fázi za teploty 500 K a za atmosférického tlaku. Do aparatury byla přiváděna směs jednoho molu ethylenu a jednoho molu chlorovodíku; obsah chlorovodíku v rovnovážné směsi činil 30 mol.%. Vypočítejte rovnovážnou konstantu této reakce pro standardní stav $p^{\text{st}} = 101,325 \text{ kPa}$ za předpokladu ideálního chování plynných složek.

$$a_i^{(\text{g})} = \frac{x_i P}{P^{\text{st}}}$$



$$n_{\text{A}}^0 = n_{\text{B}}^0 = 1 \text{ mol} \quad \text{ekv. + stoch.}$$

La'tk. bil.:

La'tky	$Z(n_i^0)$	$R(n_i)$
A	1	$1 - \xi$
B	1	$1 - \xi$
C	0	ξ
Σ	2	$2 - \xi$

$$\begin{aligned} n_i &= n_i^0 + \nu_i \cdot \xi \\ n_{\text{A}} &= 1 + (-1)\xi = 1 - \xi \\ n_{\text{C}} &= 0 + 1\xi = \xi \end{aligned}$$

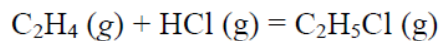
$$x_{\text{B}}^{\text{rovn}} = 0,30$$

$$K = ?$$

$$P_{\text{st}} = P = 101,3 \text{ kPa}$$

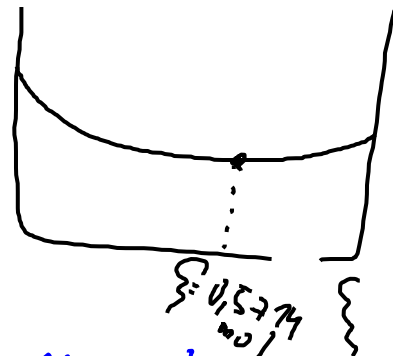
2. Výpočet konstanty ze složení rovnovážné směsi

Reakce mezi ethylenem a chlorovodíkem



byla studována v plynné fázi za teploty 500 K a za atmosférického tlaku. Do aparatury byla přiváděna směs jednoho molu ethylenu a jednoho molu chlorovodíku; obsah chlorovodíku v rovnovážné směsi činil 30 mol.%. Vypočítejte rovnovážnou konstantu této reakce pro standardní stav $p^{\text{st}} = 101,325 \text{ kPa}$ za předpokladu ideálního chování plynných složek.

6



$$X_B^{\text{rovn}} = 0,30 = \frac{n_B}{n} = \frac{1-\xi}{2-\xi} = 0,30 \Rightarrow \xi = 0,5714 \text{ mol}$$

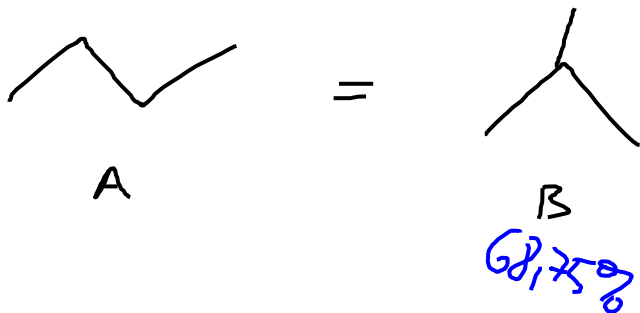
$$X_A^{\text{rovn}} = \frac{n_A}{n} = \frac{1-\xi}{2-\xi} = 0,30$$

$$X_C = \frac{n_C}{n} = \frac{\xi}{2-\xi} = 0,40 = 1 - x_A - x_B$$

$$K = \prod_i a_i^{\nu_i} = a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B} a_C^{\nu_C} = a_C^{-1} a_A^{-1} a_B^{+1} = \frac{a_C}{a_A a_B} = \frac{\left(x_C \frac{P}{P^{\text{st}}} \right)}{\left(x_A \frac{P}{P^{\text{st}}} \right) \left(x_B \frac{P}{P^{\text{st}}} \right)} = \frac{x_C}{x_A x_B} = 4,44$$

7. Výpočet rovnovážného složení z rovnovážné konstanty

Rovnovážná konstanta izomerace butanu na 2-methylpropan má při teplotě 400 K hodnotu 2,2 pro standardní stav $p^{\text{st}} = 101,325 \text{ kPa}$. Vypočítejte, jaký podíl butanu při této teplotě izomeruje.



$$K = 2,2 \quad (T = 400 \text{ K})$$

$$P_{\text{st}} = 101,3 \text{ kPa}$$

$$x_A, x_B = ?$$

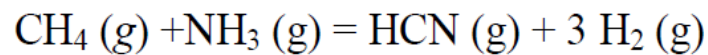
$$K = \prod_{i=A,B} a_i^{\nu_i} = \frac{a_B}{a_A} = \frac{x_B \left(\frac{P}{P_{\text{st}}} \right)}{x_A \left(\frac{P}{P_{\text{st}}} \right)} = \frac{x_B}{x_A} = \frac{x_B}{1 - x_B} = 2,2$$

$a_i^{(g)} = \frac{x_i P}{P_{\text{st}}}$

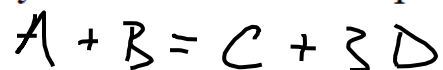
$$\Rightarrow x_B = \frac{K}{1 + K} = 0,6875 \Rightarrow 68,75 \%_{\text{mol}}$$

9. Výpočet rovnovážného složení z rovnovážné konstanty

Syntéza kyanovodíku se provádí reakcí amoniaku s methanem



Za teploty 1000 K má rovnovážná konstanta této reakce hodnotu 0,17 pro standardní stav $p^{\text{st}} = 101,325 \text{ kPa}$. Vypočítejte rozsah (ξ) této reakce za tlaku 80 kPa při ekvimolárním nástřiku výchozích složek. Předpokládejte ideální chování plynů.



$$n_A^0 = n_B^0 = 1 \text{ mol}$$

$$K = 0,17$$

$$\xi = ?$$

$$P = 80 \text{ kPa}$$

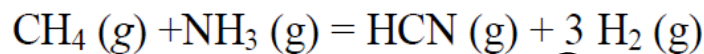
$$p^{\text{st}} = 101,3 \text{ kPa}$$

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi$$

	zac.	rovn.
A	1	$1 - \xi$
B	1	$1 - \xi$
C	0	ξ
D	0	3ξ
Σ	2	$2 + 2\xi$

9. Výpočet rovnovážného složení z rovnovážné konstanty

Syntéza kyanovodíku se provádí reakcí amoniaku s methanem



$$a_i^{(s)} = \frac{x_i P}{P_{st}}$$

Za teploty 1000 K má rovnovážná konstanta této reakce hodnotu 0,17 pro standardní stav $p^{\text{st}} = 101,325 \text{ kPa}$. Vypočítejte rozsah (ξ) této reakce za tlaku 80 kPa při ekvimolárním nástřiku výchozích složek. Předpokládejte ideální chování plynů.

$$K = 0,17 = \frac{a_c a_D^3}{a_A a_B} = \frac{x_c \frac{P}{P_{st}} (x_D \frac{P}{P_{st}})^3}{x_A \frac{P}{P_{st}} x_B \frac{P}{P_{st}}} = \frac{x_c x_D^3 (\frac{P}{P_{st}})^2}{x_A x_B}$$

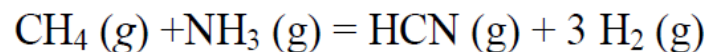
$$x_i = \frac{n_i}{n}$$

$$= \frac{(\frac{\xi}{2+2\xi}) (\frac{3\xi}{2+2\xi})^3}{(\frac{1-\xi}{2+2\xi}) (\frac{1-\xi}{2+2\xi})} (\frac{P}{P_{st}})^2 = \frac{27 \xi^4}{(1-\xi)^2 (2+2\xi)^2} (\frac{P}{P_{st}})^2 \Rightarrow \frac{\xi^2}{(1-\xi)^2 (2+2\xi)^2} = \sqrt{\frac{K}{27} (\frac{P_{st}}{P})^2}$$

$$\xi = 0,1$$

9. Výpočet rovnovážného složení z rovnovážné konstanty

Syntéza kyanovodíku se provádí reakcí amoniaku s methanem



Za teploty 1000 K má rovnovážná konstanta této reakce hodnotu 0,17 pro standardní stav $p^{\text{st}} = 101,325 \text{ kPa}$. Vypočítejte rozsah (ξ) této reakce za tlaku 80 kPa při ekvimolárním nástřiku výchozích složek. Předpokládejte ideální chování plynů.

ξ^2

$$\frac{\xi^2}{2 - 2\xi + 2\xi - 2\xi^2} = \beta \Rightarrow \text{Kvadr. rov. :}$$

$$(-2\beta - 1)\xi^2 + 0\xi + 2\beta = 0$$

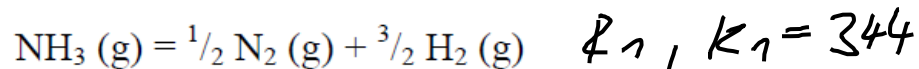
$$-1,2\xi^2 + 0\xi + 0,2 = 0$$

$$D = b^2 - 4ac = 0^2 - 4(1,2)(0,2) = 0,96$$

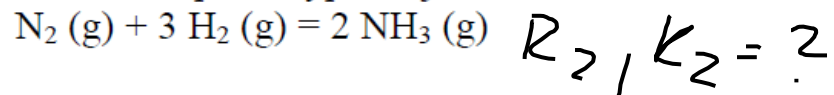
$$\xi_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{D}}{2a} = \begin{cases} \xi_1 = -0,408 \\ \xi_2 = +0,408 \text{ mol} \end{cases}$$

1. Přepočet rovnovážné konstanty podle zápisu rovnovážné konstanty

Rovnovážná konstanta reakce



má při teplotě 800 K hodnotu 344. Při téže teplotě vypočítejte rovnovážnou konstantu reakce



$$R = \sum \alpha_i R_i$$

$$\Delta_r H^\circ = \sum \alpha_i \Delta_r H_i$$

$$\Delta_r G_m^\circ = \sum \alpha_i \Delta_r G_{m,i}^\circ$$

$$R_1: A = \frac{1}{2} B + \frac{3}{2} C$$

$$R_2: B + 3C = 2A$$

$$R_2 = -2R_1$$

$$\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta_r G_{m,2}^\circ = -2 \Delta_r G_{m,1}^\circ$$

$$-RT \ln K_2 = -2 \cdot (-RT \ln K_1)$$

$$\ln K_2 = -2 \ln K_1$$

$$\ln K_2 = \ln K_1^{-2}$$

$$K_2 = K_1^{-2} = 344^{-2} = 8,145 \cdot 10^{-6}$$