

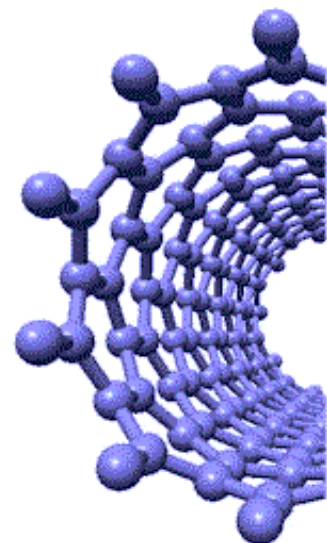


TECHNICKÁ
UNIVERZITA
V LIBERCI

Inovace a rozvoj studia nanomateriálů na TUL

nano.tul.cz

Tyto materiály byly vytvořeny v rámci projektu
ESF OP VK: Inovace a rozvoj studia nanomateriálů
na Technické univerzitě v Liberci



Chemické rovnováhy

Po dostatečně dlouhé době dosáhne každý uzavřený systém, v němž mohou probíhat chemické reakce za konstantní teploty a tlaku, stavu chemické rovnováhy. V rovnováze se vyskytují v systému výchozí látky i produkty chemických reakcí, přičemž se složení směsi s časem již nemění.

Rozsah reakce

Pro reakci

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

je definován vztahem

$$\zeta = \frac{n_i - n_i^{\circ}}{\nu_i} \quad \Rightarrow \quad n_i = n_i^{\circ} + \nu_i \zeta$$

kde n_i° je počáteční látkové množství látky i . Tato rovnice je zároveň rovnicí **látkové bilance** pro složku – vyjadřuje látkové množství pro libovolnou složku pomocí jediné proměnné, rozsahu reakce ζ .

Gibbsova (reakční) izoterma

Hledání stavu chemické rovnováhy je ekvivalentní úloze hledání minima Gibbsovy energie reagujícího systému v závislosti na rozsahu reakce. Gibbsova nebo reakční izoterma je relace mezi změnou Gibbsovy energie a momentálními aktivitami reagujících látek za konstantní teploty a tlaku

$$\Delta G_r = \Delta G_r^{\circ} + RT \ln \prod_{i=1}^n a_i^{\nu_i}$$

V rovnováze ($\Delta G_r = 0 [T, p]$) získáme

$$\Delta G_r^{\circ} = -RT \ln \prod_{i=1}^n a_{i,rovn}^{\nu_i} = -RT \ln K$$

kde $a_{i,rovn}$ označuje aktivity složek reagujícího systému v rovnováze. Veličina K se nazývá **rovnovážná konstanta**. Velikost rovnovážné konstanty je určena zvoleným standardním stavem a zvoleným tvarem zápisu chemické reakce. Volba standardního stavu může být různá pro různé reagující složky (zpravidla podle fáze, ve které se složka nachází). ΔG_r° je standardní reakční Gibbsova energie, kterou lze určit ze slučovacích Gibbsových energií reagujících složek

$$\Delta G_r^{\circ} = \sum_i \nu_i \Delta G_{f,i}^{\circ}$$

Závislost rovnovážné konstanty na teplotě

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_r^{\circ}}{RT^2}$$

kde ΔH_r° je standardní reakční entalpie dané reakce (standardní stav koresponduje s ΔG_r° , pro nějž platí $\Delta G_r^{\circ} = -RT \ln K$). Tato rovnice se nazývá *van't Hoffova izobara*.

Závislost rovnovážné konstanty na tlaku

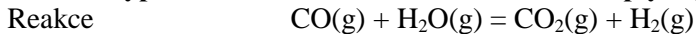
Všechny rovnovážné konstanty, jejichž standardní stav byl volen při teplotě a tlaku systému, jsou na tlaku nezávislé. Rozsah reakce se však obecně s tlakem mění. Byl-li zvolen standardní stav při teplotě systému a standardním tlaku, platí

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial p} \right)_T = \frac{-\Delta V_r^{\circ}}{RT}$$

Výpočet rovnovážného složení

1. Zapišeme rovnice látkové bilance pro reagující složky.
2. Zapišeme rovnovážnou konstantu reakce pro její daný stechiometrický zápis a pro zvolené standardní stavy reagujících složek a dosadíme rovnice látkových bilancí.
3. Určíme hodnotu rovnovážné konstanty – výpočet provedeme obvykle z tabelovaných dat o standardních slučovacích Gibbsových energiích reagujících složek.
4. Určíme hodnoty aktivitních koeficientů reagujících složek. I v tomto případě musíme použít tabelovaná data nebo vhodnou odhadovou metodu.
5. Řešíme rovnici pro rovnovážnou konstantu pro jednu neznámou – rozsah reakce. Dosazením vypočteného ζ do rovnic látkové bilance určíme rovnovážné složení.

Příklad výpočtu rovnovážného složení – reakce s plynnými složkami



složení výchozí směsi – 1 mol CO, 1 mol H₂O, teplota $T = 298 \text{ K}$, tlak $p = 2 \text{ MPa}$

- $n_{\text{CO}} = 1 - \zeta$, $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - \zeta$, $n_{\text{CO}_2} = \zeta$, $n_{\text{H}_2} = \zeta$, $n = \sum n_i = 2$
- $$K = \frac{a_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2}}{a_{\text{CO}} a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_{\text{CO}_2} n_{\text{H}_2}}{n_{\text{CO}} n_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{\gamma_{\text{CO}_2} \gamma_{\text{H}_2}}{\gamma_{\text{CO}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\zeta^2}{(1-\zeta)^2} \frac{\gamma_{\text{CO}_2} \gamma_{\text{H}_2}}{\gamma_{\text{CO}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}}$$
- Hodnoty z Webbook (z Cdata obdobně): CO - $\Delta H_f^\circ = -110,5 \text{ kJ/mol}$, $S^\circ = 197,7 \text{ J/K/mol}$; H₂O - $\Delta H_f^\circ = -241,8 \text{ kJ/mol}$, $S^\circ = 188,8 \text{ J/K/mol}$; CO₂ - $\Delta H_f^\circ = -393,5 \text{ kJ/mol}$, $S^\circ = 213,7 \text{ J/K/mol}$; H₂ - $S^\circ = 130,7 \text{ J/K/mol}$; C(s) - $S^\circ = 5,6 \text{ J/K/mol}$; O₂ - $S^\circ = 205,2 \text{ J/K/mol}$. Hodnoty ΔG_f° je třeba určit ze vztahu $\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - TS^\circ + T \sum S_{e_i}^\circ$ kde sumace se provádí přes všechny prvky v dané sloučenině: $\Delta G_f^\circ(\text{CO}) = -137,2 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -228,5 \text{ kJ/mol}$; $\Delta G_f^\circ(\text{CO}_2) = -394,4 \text{ kJ/mol}$. $\Delta G_f^\circ(\text{H}_2) = 0$, protože jde o prvek v základním stavu. $\Delta G_f^\circ = -28,7 \text{ kJ/mol}$, $K = 106734$.
- V případě plynných složek je s dobrou aproximací možné položit aktivní koeficienty rovné jedničce.
- Řešením rovnice získáme $\zeta = 0,9969$ (rovnováha je zcela posunuta směrem k produktům).

Příklad výpočtu rovnovážného složení – reakce v roztoku



Index aq znamená, že složka je ve vodném roztoku. Složení výchozí směsi – vodný roztok HCOOH o koncentraci (molalita) $m = 0,05 \text{ mol/kg}$, teplota $T = 298 \text{ K}$, tlak $p = 0,1 \text{ MPa}$

- $m_{\text{HCOOH}} = 0,05 - \zeta$, $m_{\text{H}^+} = \zeta$, $m_{\text{HCOO}^-} = \zeta$
- $$K = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HCOO}^-}}{a_{\text{HCOOH}}} = \frac{m_{\text{H}^+} m_{\text{HCOO}^-}}{m_{\text{HCOOH}}} \frac{\gamma_{\text{H}^+}^{[m]} \gamma_{\text{HCOO}^-}^{[m]}}{\gamma_{\text{HCOOH}}^{[m]}} = \frac{\zeta^2}{0,05 - \zeta} \frac{\gamma_{\text{H}^+}^{[m]} \gamma_{\text{HCOO}^-}^{[m]}}{\gamma_{\text{HCOOH}}^{[m]}} = \frac{\zeta^2}{0,05 - \zeta} \frac{(\gamma_{\pm}^{[m]})^2}{\gamma_{\text{HCOOH}}^{[m]}}$$
- Hodnoty z NBS Tables: HCOOH(aq) - $\Delta G_f^\circ = -372,3 \text{ kJ/mol}$, HCOO⁻(aq) - $\Delta G_f^\circ = -351,0 \text{ kJ/mol}$, slučovací veličiny H⁺(aq) jsou definičně nulové (vodíková konvence). $\Delta G_f^\circ = 21,3 \text{ kJ/mol}$, $K = 0,000185436$.
- Aktivní koeficient nedisociované kyseliny ve zředěném roztoku bude blízký jedničce, střední aktivní koeficient iontů získáme z Debyova-Hückelova vztahu:
$$\ln \gamma_{\pm}^{[m]} = -A_{\Phi} \left(\frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right) = -0,3915 \left(\frac{\zeta^{1/2}}{1 + 1,2\zeta^{1/2}} + \frac{2}{1,2} \ln(1 + 1,2\zeta^{1/2}) \right)$$
- Řešením (algebraické) rovnice získáme $\zeta = 0,00314$.

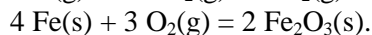
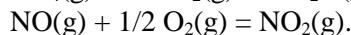
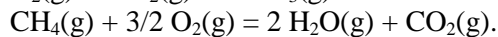
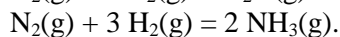
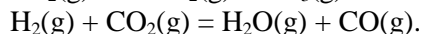
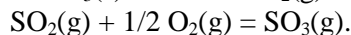
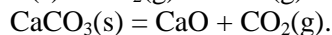
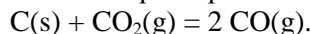
Simultánní reakce

Postup je stejný jako v případě jednoduché reakce, pouze musíme řešit soustavu více rovnic pro více neznámých (= rozsahů reakcí). Problém nastává tehdy, když *apriori* nevíme, jaké reakce vlastně probíhají – pouze známe kvalitativní složení reagující směsi (tedy co všechno může v reakcích vystupovat). Pak je pro hledání rovnovážného složení vhodnější postup, při kterém minimalizujeme celkovou Gibbsovu energii reagujícího systému, přičemž rovnice látkové bilance jsou zapsány nikoliv pro reagující látky, ale pro prvky, ze kterých jsou tyto látky složeny (tzv. nestechiometrické algoritmy). Podrobnější literatura:

White, W.B., Johnson, S.M., Dantzig, G.B.: J. Chem. Phys., 28, 751 (1958), v češtině např.

Holub R., Voňka P.: Chemická rovnováha heterogenních a kondenzovaných soustav, Academia, 1984.

Úkol 6: Určete rovnovážné složení při teplotě $598,15 \text{ K}$ a tlaku 30 MPa reakce



Vstupní směs obsahuje stechiometrické množství reagujících látek, předpokládejte ideální chování plynných složek.