

Kombinované bakalářské studium

Chemická rovnováha

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

Gibbsova (reakční) izoterma

Gibbsova nebo reakční izoterma je relace mezi změnou Gibbsovy energie a momentálními aktivitami reagujících látek za konstantní teploty a tlaku

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

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

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

kde $a_{i,\text{rovn}}$ označuje aktivity složek reagujícího systému v rovnováze. Veličina $K = \prod_{i=1}^n a_{i,\text{rovn}}^{v_i}$

se nazývá **rovnovážná konstanta**. Velikost rovnovážné konstanty je určena zvoleným standardním stavem a zvoleným tvarem zápisu chemické reakce.

Standardní stavy

- čistá plynná složka ve stavu ideálního plynu za teploty systému a standardního tlaku. Standardní fugacita je v tomto případě rovna standardnímu tlaku a pro rovnovážnou aktivitu složky ve směsi platí

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ} = \frac{x_i p}{p_i^\circ}$$

Volíme-li pro všechny složky v reagující plynné směsi stejný standardní tlak, potom

$$K = \prod_{i=1}^n n_i^{v_i} \left(\frac{p}{p^\circ \sum_{i=1}^n n_i} \right)^{\Delta v}$$

kde n_i jsou látková množství jednotlivých složek v rovnováze, p celkový a p° standardní tlak a Δv označuje změnu počtu molů v parní fázi při reakci.

- čistá složka za teploty a tlaku systému

$$a_i = x_i \quad K = \prod_{i=1}^n n_i^{v_i} \left(\frac{1}{\sum_{i=1}^n n_i} \right)^{\Delta v}$$

U tuhých látek, netvořících tuhé roztoky, vede tento standardní stav k aktivitě rovné 1.

- čistá složka ve stavu ideálního plynu za teploty a tlaku systému a při jednotkové koncentraci

$$a_i = c_i \quad K = \prod_{i=1}^n c_i^{v_i}$$

U heterogenních reakcí se pro jednotlivé složky systému používají obvykle standardní stavy podle jejich skupenství, t.j. obecně různé pro jednotlivé složky reagujícího systému.

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 změna standardní entalpie dané reakce, kde 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 systému a libovolném standardním tlaku jsou na tlaku nezávislé. Rozsah reakce se však obecně s tlakem mění. Byl-li zvolen standardní stav za teploty a tlaku systému, platí

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

Výpočet rovnovážné konstanty

Výpočet rovnovážné konstanty lze provést ze znalosti rovnovážného složení, z tabelovaných údajů nebo kombinací rovnovážných konstant jiných reakcí (reakce můžeme mezi sebou kombinovat k výpočtu ΔG_r° stejně jako při výpočtu ΔH_r° - viz Hessův zákon).

8.1

Oxid železnatý je redukován při 1000°C a tlaku 101,325 kPa plynem o složení 20 obj.% CO a 80 obj.% N₂. Rovnovážná konstanta redukce $\text{FeO(s)} + \text{CO(g)} = \text{Fe(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$ má hodnotu 0,403. Za předpokladu rovnovážného průběhu reakce vypočítejte, kolik kilogramů železa se vyrobí z 1 m³ plynu (měřeno za normálních podmínek: 273,15 K a 101,325 kPa). Standardní stav pro plynné složky: $f^\circ = 101,325 \text{ kPa}$.

Výsledek: (143 g Fe)

8.2

Rovnovážná konstanta reakce $\text{SO}_3\text{(g)} = \text{SO}_2\text{(g)} + 1/2 \text{O}_2\text{(g)}$ při teplotě 900 K má hodnotu 0,153. Vypočítejte rovnovážnou konstantu reakce $2 \text{SO}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} = 2 \text{SO}_3\text{(g)}$ při této teplotě.

Výsledek: ($K_2 = 42,72$)

8.3

Reakce amoniaku s metanem podle rovnice $\text{CH}_4\text{(g)} + \text{NH}_3\text{(g)} = \text{HCN(g)} + 3 \text{H}_2\text{(g)}$ byla studována za atmosférického tlaku a teploty 620°C. Nástrík do reaktoru obsahoval 63 mol.% amoniaku a 37 mol.% metanu, v rovnovážné směsi bylo zjištěno 6,6 mol.% kyanovodíku. Vypočítejte rovnovážnou konstantu reakce pro standardní stav $f^\circ = 101,325 \text{ kPa}$, jestliže se plyny chovají ideálně.

Výsledek: ($K = 4,17 \cdot 10^{-3}$)

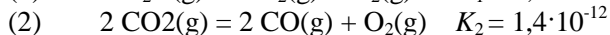
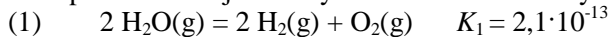
8.4

Do nádoby obsahu 2,5 dm³ bylo umístěno 15 g sulfurylchloridu; nádoba byla zahřívána na teplotu 400 K. Po určité době se ustavila disociační rovnováha $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{(g)} = \text{SO}_2\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$. Rovnovážný tlak v nádobě se ustálil na hodnotě 255 kPa. Vypočítejte rovnovážnou konstantu disociace pro standardní stav $f^\circ = 101,325 \text{ kPa}$ za předpokladu ideálního chování.

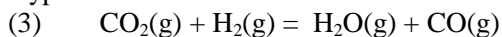
Výsledek: ($K = 2,79$)

8.5

Při teplotě 1395 K jsou dány rovnovážné konstanty reakcí



Vypočítejte rovnovážnou konstantu reakce



při téže teplotě.

Výsledek: ($K_3 = 2,58$)

8.6

Rovnovážná konstanta hydrogenace 1-hexenu závisí na teplotě podle rovnice

$$\log K = 6366/T - 2,961 \log T + 7,668 \cdot 10^{-4} T - 1,764 \cdot 10^{-7} T^2 - 0,43$$

Vypočítejte reakční teplo této reakce jako funkci teploty.

Výsledek: ($\Delta H_r = -121733,6 - 24,62T + 0,01466T^2 - 6,746 \cdot 10^{-6} T^3$)