

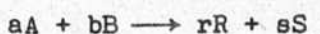
## 12. Chemická rovnováha

Chemické reakcie sú termodynamické nevratné procesy, ktoré prebiehajú samovoľne v určitom smere dovtedy, kým sa nedosiahne rovnovážny stav, tzv. chemická rovnováha. Jednou z najdôležitejších úloh fyzikálnej chémie je určenie chemickej rovnováhy v závislosti od vlastností sústavy.

### 12.1 ROVNOVÁŽNA KONŠTANTA CHEMICKEJ REAKCIE

Chemickú rovnováhu možno opísať z kinetického alebo z termodynamického hľadiska.

Majme reakciu vyjadrenú všeobecnou stechiometrickou rovnicou (2.2-4)



alebo v skrátrenom tvare

$$\sum_i \nu_i M_i = 0$$

Na začiatku, keď sústava obsahuje len východiskové zložky A, B, prebieha ich chemická premena na produkty R, S najrýchlejšie. Postupne sa však koncentrácia východiskových látok znižuje, rýchlosť premeny (v smere  $\rightarrow$ ) klesá, naopak vzrastá koncentrácia produktov v sústave a prebieha tzv. spätná reakcia, ktorej rýchlosť vzrastá (v smere  $\leftarrow$ ), v dôsledku čoho nastáva premena produktov na východiskové látky A, B. Takéto reakcie, ktoré prebiehajú v oboch smeroch sú tzv. "vratné reakcie" (nie však v termodynamickom zmysle). V určitom okamihu sa rýchlosti čiastkových reakcií vyrovnajú, nastáva stav chemickej rovnováhy. Z kinetického hľadiska je to však rovnováha dynamická, pretože čiastkové reakcie v oboch smeroch síce prebiehajú, ale koncentrácia zložiek prítomných v sústave sa nemení a výsledná rýchlosť reakcie sa rovná nule.

Pre elementárne chemické reakcie (reakcie, ktoré sa uskutočňujú v priamej interakcii podľa stechiometrickej rovnice bez medzistupňov) Guldberg a Waage objavili zákonitosť, podľa ktorej "rýchlosť chemickej reakcie je úmerná súčinu okamžitých aktivít reagujúcich látok umocneného na príslušné stechiometrické koeficienty".

Rýchlosť priamej chemickej reakcie v smere zľava doprava (kladný smer) je

$$r_+ = k_+ a_A^a \cdot a_B^b \quad (12.1-1)$$

a rýchlosť spätnej reakcie (sprava doľava)

$$r_- = k_- a_R^r \cdot a_S^s \quad (12.1-2)$$

kde  $k_+$ ,  $k_-$  sú konštanty úmernosti, tzv. rýchlostné konštanty čiastkových reakcií (sú funkciou teploty, druhu a množstva katalyzátora),

$a_i$  je aktivita zložky  $i$ , pričom  $i = A, B, R, S$ .

Výslednú rýchlosť reakcie dostaneme ako rozdiel čiastkových dejov

$$r = k_+ a_A^a \cdot a_B^b - k_- a_R^r \cdot a_S^s \quad (12.1-3)$$

Úpravou tejto rovnice tým, že vytkneme rýchlostnú konštantu priamej reakcie dostaneme vzťah

$$r = k_+ \left( a_A^a \cdot a_B^b - \frac{k_-}{k_+} a_R^r \cdot a_S^s \right) \quad (12.1-4)$$

Táto rovnica vyjadruje rýchlosť reakcie ako súčin rýchlostnej konštanty  $k_+$  a hnacej sily reakcie

$$\left( a_A^a \cdot a_B^b - \frac{k_-}{k_+} a_R^r \cdot a_S^s \right)$$

V rovnovážnom stave výsledná rýchlosť každého procesu sa rovná nule (tzv. kinetická podmienka rovnováhy) a teda i chemickej reakcie, t.j.

$$r = k_+ \left( a_A^a a_B^b - \frac{k_-}{k_+} a_R^r a_S^s \right)_e = 0 \quad (12.1-5)$$

Z tejto rovnice vyplýva, že z kinetického hľadiska v rovnováhe hnacia sila procesu sa rovná nule a pomer rýchlostných konštant je

$$\frac{k_+}{k_-} = K_a = \left( \frac{a_R^r a_S^s}{a_A^a a_B^b} \right)_e \quad (12.1-6)$$

tzv. rovnovážna konštantu chemickej reakcie.

V rovnici (12.1-6) indexom  $e$  vyjadrujeme rovnovážny stav, t.j. pri určitej teplote v rovnováhe pomer súčinu aktivít produktov k súčinu aktivít východiskových zložiek povýšených na príslušné stechiometrické koeficienty je konštantný.

Rovnovážnu konštantu chemickej reakcie možno vyjadriť aj sumárnou rovnicou, v ktorej sú stechiometrické koeficienty vyjadrené všeobecne

$$K_R = \prod_i a_i^{\nu_i} = (a_A^{-a} \cdot a_B^{-b} \cdot a_R^r \cdot a_S^s)_e \quad (12.1-7)$$

kde znak  $\prod$  vyjadruje postupný súčin aktivít zložiek  $i$ , ktoré sú povýšené na príslušné stechiometrické koeficienty (podľa dohody - pozri kap. 2.2, stechiometrické koeficienty  $\nu_i$  pre východiskové látky sú záporné, t.j.  $\nu_A = -a$ ,  $\nu_B = -b$  a pre produkty sú kladné, t.j.  $\nu_R = r$ ,  $\nu_S = s$ ).

Pri termodynamickom odvodení chemickej rovnováhy vychádzame z extenzitnej podmienky, ktorá je vyjadrená rovnicou (4.2-24) a rovnicou (4.7-8)

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (12.1-8)$$

ktorá pri konštantnom tlaku a konštantnej teplote má tvar

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (12.1-9)$$

kde  $\mu_i$  je chemický potenciál zložky  $i$ ,  $\mu_i = f(T, P, c_i^n)$ ,  
 $dn_i$  - zmena látkového množstva zložky  $i$  pri nekonečne malom reakčnom obraťe.

Sústava je v rovnováhe voči reakcii vtedy, ak nekonečne malý chemický obrat pri konštantnom tlaku a konštantnej teplote nemení voľnú entalpiu sústavy.

Pre uvažovanú chemickú reakciu, ktorá je vyjadrená stechiometrickou rovnicou možno napísať

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_R dn_R + \mu_S dn_S = 0 \quad (12.1-10)$$

Zmenu látkového množstva jednotlivých zložiek možno vyjadriť pomocou rozsahu reakcie  $\xi$  (rovnicu 2.2-19)

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (12.1-11)$$

Po dosadení za zmeny látkového množstva jednotlivých zložiek do rovnice (12.1-10) dostaneme vzťah

$$dG = (\mu_A \nu_A + \mu_B \nu_B + \mu_R \nu_R + \mu_S \nu_S)_{e} d\xi = 0 \quad (12.1-12)$$

V tejto rovnici sa zmena rozsahu reakcie nerovná nule a preto súčet v zátvorke v rovnovážnom stave musí byť rovný nule, t.j.

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0 \quad [P, T] \quad (12.1-13)$$

Rovnica (12.1-13) vyjadruje intenzitnú termodynamickú podmienku chemickej rovnováhy.

Chemický potenciál zložiek  $\mu_i$  možno vyjadriť z Lewisovho vzťahu (8.5-1)

$$d\mu_i = RT \cdot d \ln f_i \quad (12.1-14)$$

Pretože pri vzniku zmesi zo zložiek sa potenciál pre každú zložku mení

$$\mu_i^{\circ} \rightarrow \mu_i$$

a

$$f_i^{\circ} \rightarrow f_i$$

Po integrácii v týchto medziach dostaneme

$$\int_{\mu_i^{\circ}}^{\mu_i} d\mu_i = \mu_i - \mu_i^{\circ} = RT \int_{f_i^{\circ}}^{f_i} d \ln f_i = RT \ln \frac{f_i}{f_i^{\circ}}$$

prípadne

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \cdot \ln a_i \quad (12.1-15)$$

Dosadením do rovnice (12.1-13) za chemický potenciál dostaneme vzťah

$$\begin{aligned} \sum_i \nu_i \mu_i &= \nu_A (\mu_A^{\circ} + RT \cdot \ln a_A) + \nu_B (\mu_B^{\circ} + RT \cdot \ln a_B) + \\ &+ \nu_R (\mu_R^{\circ} + RT \cdot \ln a_R) + \nu_S (\mu_S^{\circ} + RT \cdot \ln a_S) = 0 \end{aligned} \quad (12.1-16)$$

prípadne

$$\sum_i \nu_i \mu_i^{\circ} + RT \sum_i \ln a_{i,e}^{\nu_i} = 0 \quad (12.1-17)$$

Prvá sumácia označuje štandardnú zmenu voľnej entalpie reakcie

$$\Delta_r g_T^{\circ} = \sum_i \nu_i \mu_i^{\circ} \quad (12.1-18)$$

t.j. zmenu voľnej entalpie v prípade, keď reakcia prebehne za štandardných podmienok a úplne. Druhá sumácia v rovnici (12.1-17) obsahuje rovnovážnu kon-

## Štandardná reakcia

$$\begin{aligned}
 RT \left( \ln a_A^{-a} + \ln a_B^{-b} + \ln a_R^r + \ln a_S^s \right) e &= \\
 &= RT \cdot \ln \left( \frac{a_R^r a_S^s}{a_A^a a_B^b} \right) e = RT \cdot \ln K_a \quad (12.1-19)
 \end{aligned}$$

Dosadením do rovnice (12.1-17) za jednotlivé členy a po úprave dostaneme rovnicu

$$\Delta_r G_T^0 + RT \cdot \ln K_a = 0 \quad (12.1-20)$$

Z tejto rovnice možno vypočítať rovnovážnu konštantu

$$\ln K_a = - \frac{\Delta_r G_T^0}{RT} \quad (12.1-21)$$

$$K_a = \exp \left( - \frac{\Delta_r G_T^0}{RT} \right) \quad (12.1-22)$$

## 12.2 SÚSTAVA MIMO ROVNOVÁHY - REAKČNÁ IZOTERMA

Uvažujme, že v sústave medzi počiatočným a rovnovážnym stavom prebieha chemická reakcia pri konštantnej teplote a tlaku



Zmenu voľnej entalpie sústavy mimo rovnováhy možno vyjadriť z rovnice (12.1-20). V tomto prípade sa táto zmena nerovná nule

$$dG = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi \quad (12.2-1)$$

prípadne po dosadení za chemický potenciál

$$dG = \left( \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \cdot \sum_i \nu_i \ln a_i \right) d\xi \quad (12.2-2)$$

alebo

$$dG = \left( \Delta_r G_T^0 + RT \cdot \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \right) d\xi \quad (12.2-3)$$

Výraz v zátvorke je reakčná voľná entalpia chemickej reakcie

$$\Delta_r g_T = \Delta_r g_T^0 + RT \cdot \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (12.2-4)$$

kde  $a_i$  je aktivita jednotlivých zložiek v uvažovanom nerovnovážnom stave.

Rovnica (12.2-4) sa nazýva rovnica reakčnej izotermy. Udáva závislosť reakčnej voľnej entalpie od aktivít zložiek pri konštantnej teplote a tlaku. Pretože aktivita zložiek je pri týchto podmienkach iba funkciou zloženia, možno rovnicu (12.2-4) považovať za vzťah, ktorý udáva závislosť reakčnej voľnej entalpie od zloženia reakčnej zmesi, prípadne od rozsahu reakcie (prípadne od stupňa premeny).

Pri konštantnej teplote a tlaku je diferenciál voľnej entalpie sústavy daný vzťahom

$$dG = \Delta_r g_T d\xi \quad (12.2-5)$$

Integráciou tejto rovnice dostaneme celkovú zmenu voľnej entalpie

$$\Delta G = \int_0^{\xi} \Delta_r g_T d\xi \quad (12.2-6)$$

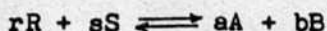
Na obr. 12.1 je zakreslený priebeh závislosti  $\Delta G = f(\xi)$  a  $\Delta_r g_T = f(\xi)$ , vypočítaný podľa rovníc (12.2-4) a (12.2-6).

1. Minimum krivky  $\Delta G = f(\xi)$ , bod  $e(\xi = \xi_e)$  odpovedá rovnovážnemu stavu, pri ktorom je

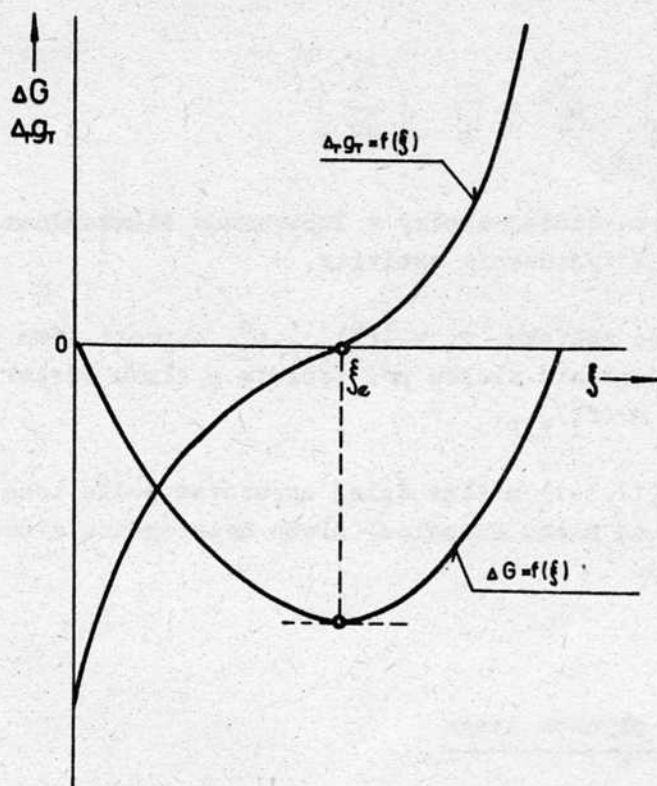
$$\frac{d\Delta G}{d\xi} = \Delta_r g_T^0 + RT \cdot \ln \prod_i a_i^{\nu_i} = 0 \quad (12.2-7)$$

2. Pre rozsah reakcie, ktorý je menší ako rovnovážny,  $\xi < \xi_e$  je  $\Delta G < 0$ , čo v súlade s rovnicou (4.7-6) odpovedá samovoľnému priebehu reakcie. Táto podmienka môže byť splnená len vtedy, ak  $\Delta_r g_T < 0$ , pretože rozsah reakcie  $\xi$  je vždy väčší od nuly, t.j.  $d\xi > 0$ .

3. Oblasť, kde  $\Delta G > 0$  a  $\Delta_r g_T > 0$  odpovedá podmienkam, pri ktorých reakcia prebieha v obrátenom smere, t.j.



Zmena voľnej entalpie  $\Delta G$  je vlastnou hnacou silou chemickej reakcie a jej znamienko rozhoduje o smere, ktorým reakcia v sústave samovoľne prebieha.



Obr. 12.1

Závislosť voľnej entalpie sústavy a reakčnej voľnej entalpie od rozsahu reakcie

### 12.3 VÝPOČET ROVNOVÁŽNEJ KONŠTANTY CHEMICKEJ REAKCIE ZO ZLOŽENIA SÚSTAVY

Rovnovážna konštanta chemickej reakcie  $K_a$  je daná aktivitami jednotlivých zložiek v rovnovážnom stave.

Hodnota aktivity  $a_i = f_i/f_i^0$  závisí od hodnoty fugacity  $f_i^0$  čistej zložky v štandardnom stave. Číselná hodnota aktivity má zmysel len vtedy, ak zároveň udáva štandardný stav, ku ktorému sa vzťahuje. Rovnako to platí aj o rovnovážnej konštante  $K_a$ .

Podľa toho, ako zvolíme štandardný stav, dostaneme pri rôznych typoch sústav rôzne modifikácie vyjadrenia rovnovážnej konštanty. Všeobecne pre akúkoľvek sústavu a akúkoľvek štandardný stav platí rovnica (12.1-7)

$$K_a = \prod_i a_i^{\nu_i} = \prod_i \left( \frac{f_i}{f_i^0} \right)^{\nu_i} \quad (12.3-1)$$

kde  $f_i^0$  je fugacita čistej zložky v ľubovoľnom štandardnom stave, ktorý volíme na vyjadrenie aktivity.

Definícia ideálneho roztoku  $f_i = (f_i^0)_{T,P} \cdot c_i^n$  naproti tomu používa ako štandardný stav len čistú zložku pri teplote a tlaku sústavy. Všeobecne sa teda fugacita  $f_i^0 \neq (f_i^0)_{T,P}$ .

Základnú rovnicu (12.3-1) môžeme ďalej upravovať podľa toho či ide o sústavu homogénnu (plynnú alebo kvapalnú) alebo heterogénnu a podľa zvoleného štandardného stavu.

### 12.3.1 Reakcie v plynnom stave

1. Pre reakcie v plynnej fáze je zvykom zvoliť za štandardný stav čistú plynnú zložku ako ideálny plyn pri teplote sústavy a tlaku  $10^5$  Pa (predtým tzv. jednotkový tlak, ku ktorému sa prisudzovala jednotková fugacita). Fugacita čistej zložky v tomto prípade je  $f_i^0 = 10^5$  Pa.

Aktivita zložky sa potom rovná

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} = 10^{-5} \cdot f_i \quad (12.3-2)$$

Ak zmes plynov tvorí reálny roztok, potom fugacita zložky je

$$f_i = \varphi_i P_i = \varphi_i P y_i \quad (12.3-3)$$

kde  $\varphi_i$  je fugacitný koeficient,  
 $P_i$  - parciálny tlak zložky.

Pre uvedený štandardný stav potom rovnovážna konštanta bude

$$\begin{aligned} K_a &= \prod_i a_i^{\nu_i} = \prod_i \left( \frac{f_i}{f_i^0} \right)^{\nu_i} = \prod_i \left( \frac{\varphi_i P_i}{10^5} \right)^{\nu_i} = \\ &= \prod_i \varphi_i^{\nu_i} \cdot \prod_i y_i^{\nu_i} \left( \frac{P}{10^5} \right)^{\sum \nu_i} = K_\varphi \cdot K_y \left( \frac{P}{10^5} \right)^{\sum \nu_i} \end{aligned} \quad (12.3-4)$$



kde

$$\prod_i \varphi_i^{y_i} = K_\varphi \quad (12.3-5)$$

$$\prod_i y_i^{y_i} = K_y \quad (12.3-6)$$

Pre ideálny roztok  $\varphi_i = 1$  a preto  $K_\varphi = 1$ . V prípade, že v tejto sústave počas reakcie nenastane zmena látkového množstva, t.j.  $\sum y_i = 0$ , hodnota rovnovážnej konštanty nezávisí od tlaku sústavy

$$K_a = K_y = \prod_i y_i^{y_i} \quad (12.3-7)$$

2. Ďalším štandardným stavom je čistá zložka ako ideálny plyn pri teplote a tlaku sústavy. Pri tomto štandardnom stave fugacita čistej zložky sa rovná tlaku sústavy, t.j.  $f_i^0 = P$ , takže

$$a_i = \frac{f_i}{P} \quad (12.3-8)$$

Zavedením fugacitného koeficientu  $\varphi_i$  dostaneme

$$a_i = \frac{\varphi_i P_i}{P} = \varphi_i y_i \quad (12.3-9)$$

Dosadením do základnej rovnice (12.3-1) dostaneme

$$K_a = \prod_i (\varphi_i y_i)^{y_i} = K_\varphi \cdot K_y \quad (12.3-10)$$

3. V prípade, že robíme súbežne s termodynamickou analýzou aj kinetickú analýzu sústavy, je výhodné používať štandardný stav jednotkovej mólovej objemovej koncentrácie  $c_i^{Mo} = n_i/V = 1 \text{ mol/m}^3$ , t.j. čistú zložku v stave ideálneho plynu pri mólovej objemovej koncentrácii zložky rovnajúcej sa  $1 \text{ mol/m}^3$ .

Pre ideálny plyn platí

$$c_i^M = \frac{n_i}{V} = \frac{P_i}{RT} = \frac{P y_i}{RT} \quad (12.3-11)$$

Z čoho pre  $c_i^{Mo} = 1 \text{ mol/m}^3$  je

$$P_i = RT = f_i^0 \quad (12.3-12)$$

takže

$$\begin{aligned}
 K_a &= \prod_i \left( \frac{f_i}{RT} \right)^{\nu_i} = \prod_i \left( \frac{\varphi_i P_i}{RT} \right)^{\nu_i} = \\
 &= \prod_i \varphi_i^{\nu_i} \cdot \prod_i \left( \frac{P_i}{RT} \right)^{\nu_i} \quad (12.3-13)
 \end{aligned}$$

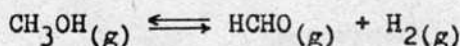
prípadne

$$K_a = K_\varphi \cdot K_c \quad (12.3-14)$$

kde

$$K_c = \prod_i (c_i^M)^{\nu_i} = \prod_i y_i^{\nu_i} \cdot \left( \frac{P}{RT} \right)^{\sum \nu_i} \quad (12.3-15)$$

Vypočítajme teraz rovnovážnu konštantu dehydrogenácie metanolu (A) na formaldehyd (R) a vodík (S), ktorá sa uskutočňuje podľa nasledujúcej stechiometrickej rovnice



Pri teplote 800 K a tlaku 506,63 kPa rovnovážne zloženie sústavy sa rovná 41,4 mol%  $\text{H}_2$ , 41,4 mol%  $\text{HCHO}$  a 17,2 mol%  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Za daných podmienok budeme predpokladať, že čisté zložky tvoria ideálnu zmes plynov.

1. Hodnota rovnovážnej konštanty pre prvý štandardný stav bude ( $f_i^0 = 10^5 \text{ Pa}$ )

$$K_a = \prod_i \left( \frac{\varphi_i y_i P}{10^5} \right)^{\nu_i} = K_\varphi \cdot K_y \left( \frac{P}{10^5} \right)^{\sum \nu_i}$$

pričom  $K_\varphi = 1$  a

$$K_a = \left( \frac{y_R y_S}{y_A} \right)_e \left( \frac{P}{10^5} \right)^{+1} = \frac{0,414 \cdot 0,414}{0,172} \cdot \frac{506,63 \cdot 10^3}{10^5} = 5,049$$

2. Hodnota rovnovážnej konštanty pri druhom štandardnom stave ( $f_i^0 = P$ ) bude

$$\begin{aligned}
 K_a &= \prod_i \left( \varphi_i \frac{P_i}{P} \right)^{\nu_i} = \prod_i (\varphi_i y_i)^{\nu_i} = K_\varphi \cdot K_y = \\
 &= \frac{0,414 \cdot 0,414}{0,172} = 0,9965
 \end{aligned}$$

3. Hodnota rovnovážnej konštanty pri treťom štandardnom stave  $\left( f_i^0 = \frac{RT}{c_i^{Mo}} = \frac{RT}{1} \right)$  bude

$$K_a = K_\varphi \cdot K_c = \prod_i (c_i^M)^{\nu_i}, \quad \text{avšak} \quad c_i^M = \frac{P_i}{RT} = \frac{P y_i}{RT}$$

takže rovnovážna konštantá bude

$$K_a = \left( \frac{y_R y_S}{y_A} \right)_e \left( \frac{P}{RT} \right)^l = \frac{0,414 \cdot 0,414}{0,172} \frac{506,63 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 800} = 75,9$$

Hodnota rovnovážnej konštanty je v každom prípade iná. Pri výpočte v treťom prípade si treba uvedomiť, že hodnota  $K_a$  je bezrozmerná, aj keď podľa rovnice (12.3-15) jej zdanlivo prislúcha rozmer  $[\text{mol}/\text{m}^3]$ . Nesmieme zabudnúť, že v rovnici (12.3-15) vystupuje aj jednotková mólová objemová koncentrácia zložiek  $c_i^{Mo} = 1 \text{ mol}/\text{m}^3$ .

### 12.3.2 Reakcie v kvapalnej fáze

Pre kvapalné roztoky sa často používa ako štandardný stav čistá zložka pri tlaku a teplote sústavy.

Aktivita zložky pre tento štandardný stav je

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} = \gamma_i x_i \quad (12.3-16)$$

Z čoho rovnovážna konštantá chemickej reakcie je

$$K_a = \prod_i a_i^{\nu_i} = \prod_i \gamma_i^{\nu_i} \cdot \prod_i x_i^{\nu_i} = K_\gamma \cdot K_x \quad (12.3-17)$$

Pre ideálny roztok  $K_\gamma = 1$  a rovnovážna konštantá

$$K_a = K_x \quad (12.3-18)$$

Mólový zlomok zložky v kvapalnom roztoku je

$$n_i = \frac{n_i}{\sum_I n_i}$$

a rovnovážna konštanta (pre  $K_{\gamma} = 1$ ) bude

$$K_a = \prod_i \left( \frac{n_i}{\sum_i n_i} \right)^{\nu_i} = K_n \left( \frac{1}{\sum_i n_i} \right)^{\sum_i \nu_i} \quad (12.3-19)$$

kde

$$K_n = \prod_i n_i^{\nu_i} \quad (12.3-20)$$

### 12.3.3 Reakcie v heterogénnej fáze

Heterogénnymi nazývame tie reakcie, pri ktorých reakčná zmes pozostáva najmenej z dvoch fáz. V takomto prípade ako štandardný stav pre plynnú (kvapalnú) alebo tuhú látku volíme čistú zložku pri teplote sústavy a tlaku  $10^5$  Pa. Fugacita tuhej látky sa pri stálej teplote s tlakom nemení (s výnimkou veľmi vysokých tlakov) a fugacita kvapaliny sa mení len veľmi málo a zanedbateľne oproti fugacite plynov. Preto možno aktivity tuhých a kvapalných zložiek v takejto sústave položiť rovné jednej, t.j.

$$a_i^{(s)} = \frac{f_i^{(s)}}{f_i^{o(s)}} = 1 \quad \text{a} \quad a_i^{(l)} = \frac{f_i^{(l)}}{f_i^{o(l)}} = 1$$

Rovnovážnu konštantu vypočítame len z aktivít plynných zložiek, pre ktoré volíme ako štandardný stav čistú plynnú ideálnu zložku s fugacitou  $f_i^o = 10^5$  Pa. Pre reakcie v heterogénnej sústave môžeme písať

$$K_a = \prod_i (a_i^{(s)} \cdot a_i^{(l)} \cdot a_i^{(g)})^{\nu_i} = \prod_i (a_i^{(g)})^{\nu_i} \quad (12.3-21)$$

Za aktivity plynných zložiek dosadíme ako pri reakciách v plynnej fáze, a rovnovážnu konštantu vypočítame podľa rovnice (12.3-4).

### 12.3.4 Závislosť rovnovážnej konštanty od tvaru chemickej rovnice

Chemická reakcia, ktorá je vyjadrená všeobecnou stechiometrickou rovnicou

$$\sum_i \nu_i M_i = 0$$

má rovnovážnu konštantu

$$K_a = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

Tá istá chemická reakcia, ktorá je vyjadrená napr. dvojnásobnými stechiometrickými koeficientami (alebo polovičnými koeficientami), t.j.

$$\sum_i 2\nu_i M_i = 0 \quad \left( \sum_i \frac{1}{2} \nu_i M_i = 0 \right)$$

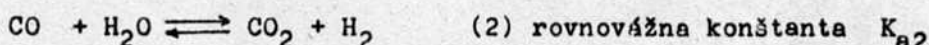
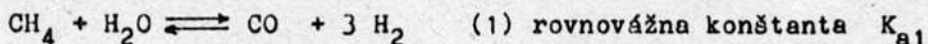
bude mať inú rovnovážnu konštantu

$$K_a = \prod_i a_i^{2\nu_i} \quad (12.3-22)$$

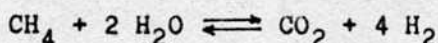
prípadne

$$K_a = \prod_i a_i^{\frac{1}{2}\nu_i} \quad (12.3-23)$$

Ak máme napr. chemické reakcie



potom reakcia, ktorej stechiometrická rovnica vznikla spočítaním rovnice (1) a (2), t.j.



bude mať rovnovážnu konštantu

$$K_a = K_{a1} \cdot K_{a2} \quad (12.3-24)$$

Podobne reakcia, ktorej stechiometrická rovnica vznikne odpočítaním stechiometrických rovníc dvoch reakcií bude mať rovnovážnu konštantu rovnú podielu rovnovážnych konštánt pôvodných rovníc, t.j.

$$K_a = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} \quad (12.3-25)$$

Z uvedených príkladov vyplýva, že numerická hodnota rovnovážnej konštanty chemickej reakcie je viazaná (okrem teploty, tlaku a voľby štandardného stavu) aj určitým tvarom chemickej rovnice, ktorý musí byť spolu s ňou uvedený.

Vidíme, že rovnovážnu konštantu reakcie možno vypočítať na základe známych rovnovážnych konštánt čiastkových reakcií (ktoré prebiehajú za rovnakej teploty a tlaku).

## 12.4 ZÁVISLOSŤ ROVNOVÁŽNEJ KONŠTANTY CHEMICKEJ REAKCIE OD TLAKU A TEPLoty

### 12.4.1 Vplyv tlaku na rovnovážnu konštantu chemickej reakcie

Vplyv tlaku sa prejaví len v tom prípade, ak štandardný stav závisí od tlaku sústavy.

Derivujeme rovnicu (12.1-20) podľa tlaku pri konštantnej teplote

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Delta_r g_T^0}{\partial P}\right)_T \quad (12.4-1)$$

Dosadením z rovnice (12.1-18) a s ohľadom na rovnicu

$$\left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial P}\right)_T = v_i^0$$

dostaneme

$$\left(\frac{\partial \Delta_r g_T^0}{\partial P}\right)_T = -\sum_i \nu_i \left(\frac{\partial \mu_i^0}{\partial P}\right)_T = -\sum_i \nu_i v_i^0 \quad (12.4-2)$$

prípadne

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{RT} \sum_i \nu_i v_i^0 \quad (12.4-3)$$

Tento vzťah možno pre štandardný stav (pre reakcie v plynenej fáze označené č. 2,  $f_i^0 = P$ ) zjednodušiť vzhľadom na to, že

$$v_i^0 = \frac{RT}{P}$$

Závislosť rovnovážnej konštanty potom bude

$$\left(\frac{\partial \ln K_a}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{P} \sum_i \nu_i \quad (12.4-4)$$

Zo vzťahu (12.4-4) vyplýva, že zmysel zmeny rovnovážnej konštanty plynných reakcií so vzrastajúcim tlakom je daný znamienkom súčtu stechiometrických koeficientov  $\sum \nu_i$ . Ak sa počas reakcie zväčšuje látkové množstvo ( $\sum \nu_i > 0$ ),

potom sa rovnovážna konštanta s tlakom znižuje, naopak pri znižovaní látkového množstva ( $\sum \nu_i < 0$ ) rovnovážna konštanta sa s tlakom zvyšuje. V prípade, že reakcia v plynenej fáze sa uskutočňuje bez zmeny látkového množstva ( $\sum \nu_i = 0$ ), rovnovážna konštanta nezávisí od tlaku sústavy. V sústavách kvapalných a pri reakcii v tuhej fáze vplyv tlaku na  $K_a$  je spravidla zanedbateľný.

#### 12.4.2 Vplyv teploty na rovnovážnu konštantu chemickej reakcie

Závislosť rovnovážnej konštanty od teploty je oproti závislosti od tlaku oveľa výraznejšia. Pri odvodení tejto závislosti vychádzame opäť z rovnice (12.1-20), ktorú derivujeme podľa teploty pri stálom tlaku.

$$\left( \frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_P = - \frac{1}{R} \cdot \left[ \frac{\partial \left( \frac{\Delta_r G_T^0}{T} \right)}{\partial T} \right]_P \quad (12.4-5)$$

kde podľa Gibbsovej Holmholtzovej rovnice (4.6-17) zmena reakčnej voľnej entalpie v štandardnom stave (t.j. pri teplote sústavy a nie pri 298 K) je

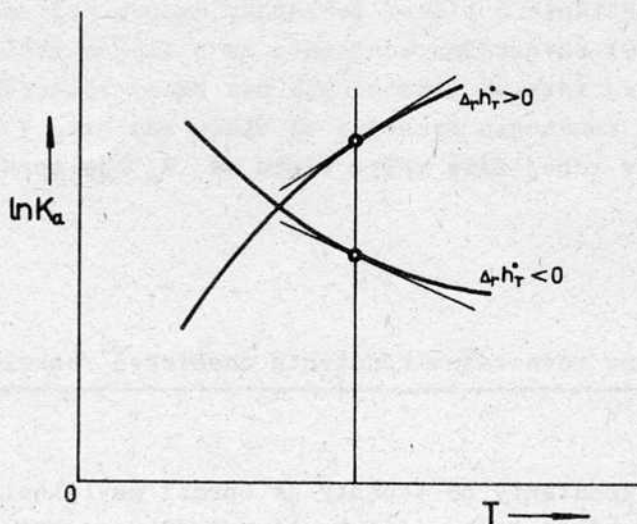
$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{\Delta_r G_T^0}{T} \right)}{\partial T} \right]_P = - \frac{\Delta_r h_T^0}{T^2} \quad (12.4-6)$$

Zmenu rovnovážnej konštanty chemickej reakcie potom možno určiť zo vzťahu

$$\left( \frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r h_T^0}{RT^2} \quad (12.4-7)$$

ktorý sa nazýva van't Hoffova reakčná izobara.

Podľa rovnice (12.4-7) zmysel zmeny  $K_a$  od teplota je daný znamienkom štandardnej zmeny reakčnej entalpie. Pri exotermických reakciách  $\Delta_r h_T^0 < 0$  a preto rovnovážna konštanta reakcie sa so zvyšujúcou sa teplotou znižuje, a naopak pri endotermických reakciách  $\Delta_r h_T^0 > 0$  a rovnovážna konštanta so zvyšujúcou teplotou sa zvyšuje. Pre oba prípady je priebeh  $K_a = f(T)$  vyznačený na obr. 12.2.



Obr. 12.2

Van t'Hoffova reakčná izobara

Reakčnú entalpiu v štandardnom stave (pri teplote sústavy) možno určiť z Kirchhoffovej rovnice (6.1-23), ktorá v diferenciálnom tvare je

$$\left( \frac{\partial \Delta_r h_T^0}{\partial T} \right)_P = \sum_i \nu_i c_{pi}^0 \quad (12.4-8)$$

kde

$$c_{pi}^0 = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3$$

Integráciou rovnice (12.4-8) pri počiatočných podmienkach

$$T = T_0 = 298 \text{ K} \quad \text{je} \quad \Delta_r h_{T_0}^0 = \sum_i \nu_i (\Delta_{z1} h_{298}^0)_i \quad (12.4-9)$$

dostaneme

$$\Delta_r h_T^0 = A \cdot T + \frac{B}{2} \cdot T^2 + \frac{C}{3} \cdot T^3 + \frac{D}{4} \cdot T^4 + I_h \quad (12.4-10)$$

kde

$$A = \sum_i \nu_i a_i, \quad B = \sum_i \nu_i b_i, \quad C = \sum_i \nu_i c_i, \quad D = \sum_i \nu_i d_i$$

a  $I_h$  je integračná konštanta, ktorú vypočítame z podmienky (12.4-9).

Po dosadení do rovnice (12.4-7) dostaneme

$$\left( \frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{R} \left( \frac{A}{T} + \frac{B}{2} + \frac{C}{3} \cdot T + \frac{D}{4} \cdot T^2 + \frac{I_h}{T^2} \right) \quad (12.4-11)$$

a po integrácii



$$\ln K_a = \frac{1}{R} \left( A \ln T + \frac{B}{2} \cdot T + \frac{C}{6} \cdot T^2 + \frac{D}{12} \cdot T^3 - \frac{I_h}{T} \right) + I_k \quad (12.4-12)$$

Integračnú konštantu  $I_k$  vypočítame z počiatočnej podmienky, t.j. pre

$$T = 298 \text{ K}, \quad \Delta_r G_{198}^{\circ} = \sum_i \nu_i (\Delta_{z1} G_{298}^{\circ})_i \quad \text{a} \quad \ln K_a^{\circ} = - \frac{\Delta_r G_{298}^{\circ}}{R \cdot 298} \quad (12.4-13)$$

kde  $(\Delta_{z1} G_{298}^{\circ})_i$  je zlučovacia voľná entalpia zlučenyiny pri teplote 298 K, pri ktorej sú jej hodnoty uvedené v tabuľkách.

Rovnaké výsledky dostaneme, keď do rovnice (12.1-21)

$$\ln K_a = - \frac{\Delta_r G_T^{\circ}}{RT}$$

za  $\Delta_r G_T^{\circ}$  dosadíme výraz, ktorý dostaneme integráciou rovnice (12.4-6)

$$\frac{d \left( \frac{\Delta_r G_T^{\circ}}{T} \right)}{dT} = - \frac{\Delta_r h_T^{\circ}}{T^2} = - \left( \frac{A}{T} + \frac{B}{2} + \frac{C}{3} T + \frac{D}{4} T^2 + \frac{I_h}{T^2} \right) \quad (12.4-14)$$

t.j.

$$\Delta_r G_T^{\circ} = -T \left\{ \left[ A \ln T + \frac{B}{2} \cdot T + \frac{C}{6} \cdot T^2 + \frac{D}{12} \cdot T^3 - \frac{I_h}{T} \right] + I_g \right\} \quad (12.4-15)$$

kde  $I_g$  je integračná konštanta, ktorá sa vypočíta z počiatočnej podmienky

$$T = 298 \text{ K}, \quad \Delta_r G_{298}^{\circ} = \sum_i \nu_i (\Delta_{z1} G_{298}^{\circ})_i \quad (12.4-16)$$

Po dosadení za reakčnú voľnú entalpiu do rovnice (12.1-21) dostaneme vzťah pre závislosť rovnovážnej konštanty od teploty

$$\ln K_a = \frac{1}{R} \left( A \ln T + \frac{B}{2} \cdot T + \frac{C}{6} T^2 + \frac{D}{12} T^3 - \frac{I_h}{T} + I_g \right) \quad (12.4-17)$$

12.5 VÝPOČET ROVNOVÁŽNEHO ZLOŽENIA - ROVNOVÁŽNEHO ROZSAHU REAKCIE,  
PRÍPADNE ROVNOVÁŽNEHO STUPŇA PREMENY CHEMICKEJ REAKCIE

Rovnovážny rozsah reakcie, prípadne rovnovážny stupeň premeny vypočítame pomocou známej hodnoty rovnovážnej konštanty chemickej reakcie.

V prípade, že sa uvažovaná reakcia uskutočňuje v plynnej fáze a na výpočet aktivity použijeme štandardný stav, ktorý je vyjadrený  $f_i^0 = 10^5$  Pa, potom rovnovážna konštanta je

$$K_a = K_\varphi \cdot K_y \left( \frac{P}{10^5} \right)^{\sum \nu_i} \quad (12.5-1)$$

kde

$$K_y = \prod_i y_i^{\nu_i}$$

Mólový zlomok zložky v rovnováhe možno vyjadriť vzťahom

$$y_{ie} = \left( \frac{n_i}{\sum_i n_i} \right)_e$$

kde  $n_{ie}$  je látkové množstvo zložky  $i$  v rovnováhe, ktoré môžeme vyjadriť pomocou rovnovážneho rozsahu reakcie (prípadne rovnovážnym stupňom premeny, pozri rovnicu (2.2-20) a tab. 2)

$$n_{ie} = n_{i0} + \nu_i \xi_e$$

prípadne

$$n_{ie} = n_{i0} - \frac{\nu_i}{\nu_A} \cdot n_{A0} \cdot X_{Ae}$$

a  $\sum_i n_{ie}$  je celkové látkové množstvo všetkých zložiek (aj inertu) v rovnováhe, t.j.

$$\sum_i n_{ie} = \sum_i n_{i0} + \sum_i \nu_i \xi_e$$

prípadne

$$\sum_i n_{ie} = \sum_i n_{i0} - \frac{\sum_i \nu_i}{\nu_A} \cdot n_{A0} \cdot X_{Ae}$$

Mólový zlomok zložky potom je v rovnováhe

$$y_{ie} = \frac{n_{io} + \nu_i \xi_e}{\sum_i n_{io} + \sum_i \nu_i \xi_e}$$

prípadne

$$y_{ie} = \frac{n_{io} - \frac{\nu_i}{\nu_A} \cdot n_{Ao} \cdot X_{Ae}}{\sum_i n_{io} - \frac{\sum \nu_i}{A} \cdot n_{Ao} \cdot X_{Ae}}$$

Dosadením do rovnice (12.5-1) za mólový zlomok dostaneme

$$K_a = K_\varphi \left[ \frac{P}{10^5 \left( \sum_i n_{io} + \sum_i \nu_i \xi_e \right)} \right]^{\sum \nu_i} \cdot \prod_i (n_{io} + \nu_i \xi_e)^{\nu_i} \quad (12.5-2)$$

prípadne

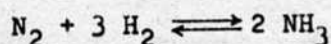
$$K_a = K_\varphi \left[ \frac{P}{10^5 \left( \sum_i n_{io} - \frac{\sum \nu_i}{\nu_A} \cdot n_{Ao} X_{Ae} \right)} \right]^{\sum \nu_i} \cdot \prod_i \left( n_{ie} - \frac{\nu_i}{\nu_A} \cdot n_{Ao} X_{Ae} \right)^{\nu_i} \quad (12.5-3)$$

V rovnici (12.5-2) a (12.5-3) vystupuje jedna neznáma, rozsah reakcie alebo stupeň premeny v rovnováhe. Za predpokladu, že poznáme látkové množstvá východiskových zložiek a podmienky, pri ktorých sa uskutočňuje reakcia (T,P) možno vypočítať zloženie sústavy v rovnovážnom stave.

Vypočítajme teraz rovnovážne zloženie syntézy čpavku pri teplote 150 °C a tlaku 1 MPa. Pre zjednodušenie výpočtu budeme predpokladať, že za daných podmienok je  $K_\varphi = 1$ , t.j. korekciu na neideálnosť správania sa plynov zanedbáme. Pre teplotu 150 °C v kap. 6.5 sme vypočítali hodnotu štandardnej reakčnej voľnej entalpie

$$\Delta_r G_{423}^0 = -1583 \text{ J/mol}$$

Syntéza čpavku sa uskutočňuje podľa nasledujúcej stochiometrickej rovnice



Výpočet rovnovážneho zloženia uskutočníme pre tri rôzne pomery východiskových zložiek:

- a) mólový pomer dusíka k vodíku je v stechiometrickom pomere,  
 b) mólový pomer dusíka k vodíku je v stechiometrickom pomere, pričom východiskové zložky obsahujú 50 % mol inertu,  
 c) mólový pomer dusíka k vodíku je 1:5.

Pre uvedené prípady sú v tab. 12.1 bilančné rovnice, ktoré použijeme na výpočet koncentrácie reagujúcich zložiek v rovnováhe.

Tabuľka 12.1

J	Vstup "o"			Tvorba	Výstup "e"		
	a)	b)	c)		a)	b)	c)
N <sub>2</sub>	1	1	1	- X <sub>Ae</sub>	1 - X <sub>Ae</sub>	1 - X <sub>Ae</sub>	1 - X <sub>Ae</sub>
H <sub>2</sub>	3	3	5	-3X <sub>Ae</sub>	3(1 - X <sub>Ae</sub> )	3(1 - X <sub>Ae</sub> )	5 - 3X <sub>Ae</sub>
I	-	4	-	-	-	4	-
NH <sub>3</sub>	-	-	-	2X <sub>Ae</sub>	2X <sub>Ae</sub>	2X <sub>Ae</sub>	2X <sub>Ae</sub>
Σ	4	8	6	-2X <sub>Ae</sub>	2(2-X <sub>Ae</sub> )	2(4-X <sub>Ae</sub> )	2(3-X <sub>Ae</sub> )

Rovnovážny stupeň premeny určíme z rovnice (12.5.3)

$$a) \quad K_a = \left[ \frac{10^6}{10^5 \cdot 2(2 - X_{Ae})} \right]^{-1} \cdot \frac{2X_{Ae}}{3(1 - X_{Ae})^2}$$

$$b) \quad K_a = \left[ \frac{10^6}{10^5 \cdot 2(4 - X_{Ae})} \right]^{-1} \cdot \frac{2X_{Ae}}{3(1 - X_{Ae})^2}$$

$$c) \quad K_a = \left[ \frac{10^6}{10^5 \cdot 2(3 - X_{Ae})} \right]^{-1} \cdot \frac{2X_{Ae}}{(1 - X_{Ae}) \cdot (5 - 3X_{Ae})}$$

Rovnovážnu konštantu K<sub>a</sub> určíme z rovnice (12.1-21)

$$K_a = \exp \left( - \frac{-\Delta_r G_T^0}{RT} \right) = \exp \left( \frac{1583}{8,314 \cdot 423,15} \right) = 1,5683$$

Rovnovážny stupeň premeny a zloženie reakčnej zmesi pre uvedené prípady sú v tab. 12.2.

J	$y_{ie}$		
	a) $X_{Ae} = 0,720$	b) $X_{Ae} = 0,587$	c) $X_{Ae} = 0,820$
N <sub>2</sub>	0,1094	0,0605	0,0413
H <sub>2</sub>	0,3281	0,1815	0,5826
I	-	0,5860	-
NH <sub>3</sub>	0,5625	0,1720	0,3761
$\Sigma$	1,0000	1,0000	1,0000

## 12.6 VPLYV REAKČNÝCH PODMIENOK NA ROVNOVÁŽNY STUPEŇ PREMENY

V tejto kapitole preberieme vplyv teploty, tlaku a počiatočného zloženia (mólový pomer východiskových zložiek, prítomnosť inerty) na rovnovážny stupeň premeny.

Vplyv teploty na rovnovážny stupeň premeny možno odvodiť z porovnania rovnice (12.4-7) a rovnice (12.5-3).

Uvažujme, že v sústave sa uskutočňuje jedna vratná reakcia v plynnej fáze (ideálny plyn)



ktorej rovnovážna konštanta je

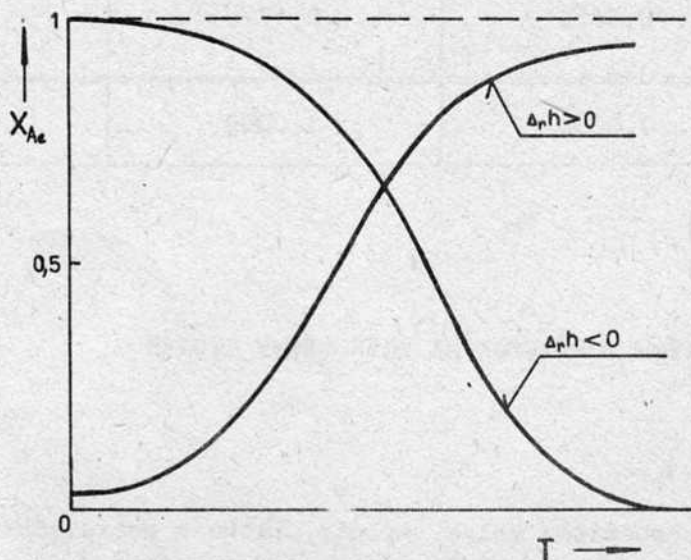
$$K_a = K_\varphi K_y = \left( \frac{y_R}{y_A} \right)_e = \frac{n_{R0} + n_{A0} X_{Ae}}{n_{A0} - n_{A0} X_{Ae}} \quad (12.6-1)$$

Rovnovážny stupeň premeny kľúčovej zložky A v závislosti od rovnovážnej konštanty je

$$X_{Ae} = \frac{K_a(T) - \frac{n_{R0}}{n_{A0}}}{K_a(T) + 1}$$

V tejto rovnici je rovnovážna konštanta  $K_a$  len funkciou teploty a je daná rovnicou (12.4-12).

Pri exotermických reakciách rovnovážna konštanta s rastúcou teplotou klesá a preto i rovnovážny stupeň premeny s rastúcou teplotou klesá. Pri endotermických reakciách s rastúcou teplotou rovnovážna konštanta stúpa a preto stúpa s rastúcou teplotou i rovnovážny stupeň premeny. Podmienky sú vyznačené na obr. 12.3.

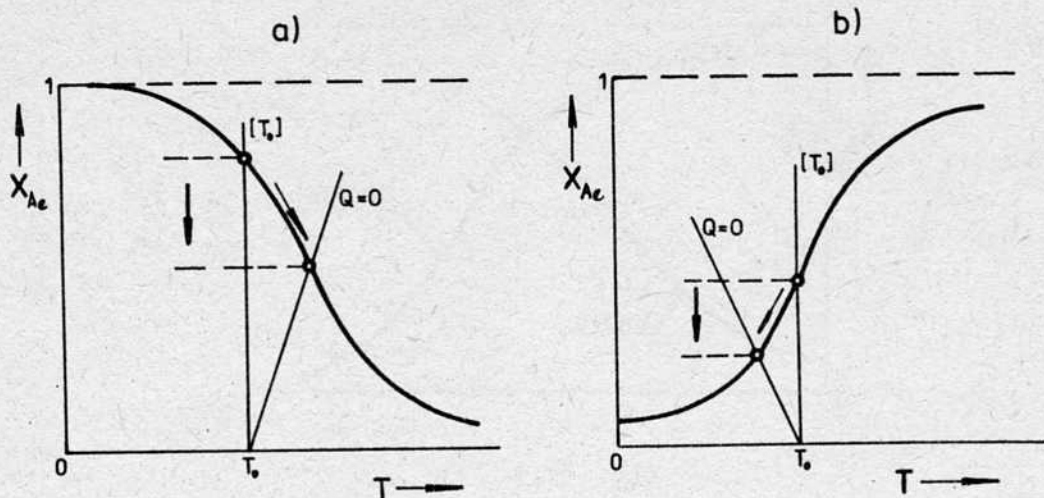


Obr. 12.3

Závislosť rovnovážneho stupňa premeny od teploty pre exotermickú a endotermickú reakciu

Z uvedeného vyplýva, že exotermické reakcie by sa mali uskutočňovať pri nízkej teplote, čo je však väčšinou neuskutočniteľné, pretože rýchlosť reakcie je za týchto podmienok veľmi malá. Aby sa zvýšila rýchlosť reakcie, treba zvýšiť teplotu reakcie (pri väčšine reakcií rýchlosť reakcie exponenciálne rastie s teplotou). V tomto prípade treba určiť optimálnu teplotu reakcie, ktorá umožňuje hospodárne uskutočniť danú reakciu, t.j. pri dostatočnej rýchlosti (z čoho vyplývajú investičné náklady ako aj prevádzkové náklady) je vyhovujúci rovnovážny stupeň premeny. V prípade endotermických reakcií zvyšujúca sa teplota zvyšuje tak rýchlosť reakcie, ako aj rovnovážny stupeň premeny.

V prípade, že chemická reakcia, exotermická alebo endotermická, sa uskutočňuje v uzavretej sústave za adiabatických podmienok (sústava tepelne izolovaná od okolia) vždy poklesne rovnovážny stupeň premeny. Ak sa v sústave uskutoční exotermická reakcia za adiabatických podmienok, teplota sústavy bude počas reakcie stúpať a podľa závislosti  $X_{Ae} = f(T)$  pre  $\Delta_r h < 0$  na (obr. 12.4a) poklesne rovnovážny stupeň premeny. Podobne v prípade, že chemická reakcia je endotermická, za adiabatických podmienok teplota sústavy počas reakcie klesá. Pokles teploty zníži stupeň premeny (pozri obr. 12.4b).



Obr. 12.4

Zmena rovnovážneho stupňa premeny v adiabatической sústave  
 a) exotermická reakcia, b) endotermická reakcia

Vplyv tlaku možno dobre posúdiť z rovnice (12.3-4) pre reálne plyny

$$K_a = K_\varphi \cdot K_y \frac{P}{10^5}$$

a pre ideálny plyn

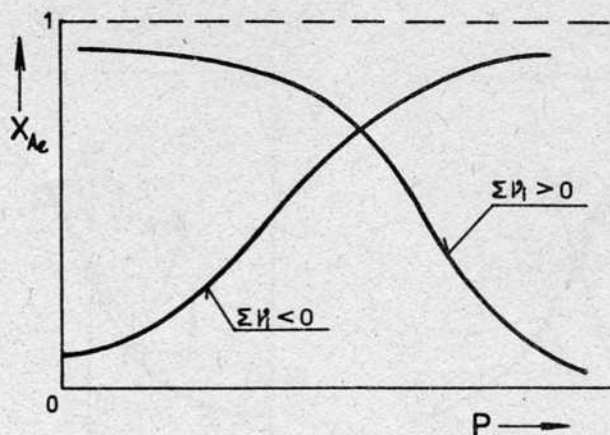
$$K_a = K_y \frac{P}{10^5}$$

Pri odvodení uvedenej rovnice sme zvolili za štandardný stav čistú zložku s fugacitou rovnajúcej sa  $10^5$  Pa. Takto vypočítaná rovnovážna konštanta  $K_a$  nezávisí od tlaku. Pri stálom  $K_a$  sa podľa rovnice (12.3-4) zmení  $K_y$  v sústave ideálnych plynov

$$K_y = \frac{K_a}{\left(\frac{P}{10^5}\right)^{\sum \nu_i}}$$

Z exotermických podmienok so zvyšujúcim sa tlakom pri reakciách, pri ktorých sa zväčšuje počet mólov ( $\sum \nu_i > 0$ ) rovnovážny stupeň premeny klesne a naopak pri reakciách, pri ktorých sa znižuje počet mólov ( $\sum \nu_i < 0$ ) stupeň premeny stúpa tak ako je to vyznačené na obr. 12.5.

Aj rovnovážna konštanta  $K_\varphi$  závisí od tlaku, avšak jej vplyv na rovnovážny stupeň premeny sa významnejšie prejaví len pri reakciách, kde sa nezmení počet mólov, t.j. pre  $\sum \nu_i = 0$ .



Obr. 12.5

Závislosť rovnovážneho stupňa premeny od tlaku sústavy

Vplyv počiatočného zloženia reakčnej zmesi na rovnovážny stupeň premeny treba vyšetrovať z hľadiska mólového pomeru východiskových reakčných zložiek podľa tzv. mólového prebytku zložky na začiatku reakcie, ako aj podľa toho, či je v sústave prítomný inert.

Rovnovážna konštanta  $K_a$  nezávisí od počiatočného zloženia reakčnej zmesi. Vplyv počiatočného zloženia je napr. zahrnutý v pravej časti výrazu (12.5-3)

$$K_a = K_\varphi \left[ \frac{P}{10^5 \left( \sum_i n_{i0} - \frac{\sum_i \nu_i}{\nu_A} n_{A0} x_{Ae} \right)} \right]^{\sum \nu_i} \cdot \prod_i \left( n_{i0} - \frac{\nu_i}{\nu_A} n_{A0} x_{Ae} \right)^{\nu_i}$$

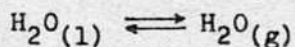
z ktorého vyplýva, že prebytok jednej zo vstupujúcich zložiek zvyšuje stupeň premeny reakcie. Znižovanie prítomnosti inerty v sústave má rovnaký následok ako zvyšovanie tlaku reakcie (pozri obr. 12.5).

Odstraňovaním časti produktov z reakčnej sústavy (napr. oddestilovaním reakčných produktov) znížime ich aktivity. To spôsobuje, že reakcia prebehne ďalej doprava, tzn. že sa zvýši stupeň premeny, aby sa obnovila rovnováha (pri rovnakom tlaku a teplote) na pôvodnú hodnotu  $K_a$ .

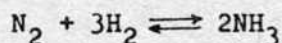
Vplyv vonkajšieho zásahu na rovnováhu chemickej reakcie možno kvalitatívne posúdiť podľa tzv. Le Chatelierovho princípu. Ak bola rovnováha sústavy porušená vonkajším zásahom (zmena teploty, tlaku alebo zloženia), začnú prebiehať v sústave deje, ktoré vedú k odstráneniu jeho následkov a k obnoveniu rovnováhy (aj keď výsledkom tejto zmeny býva obyčajne rovnovážny stav odlišný od predchádzajúceho rovnovážneho stavu).



Zahriatie sústavy (zvýšenie entalpie) zapríčiniť, že v nej začnú prebiehať deje spojené s pohlcovaním tepla. Podľa toho pri zahriatí rovnovážnej sústavy



posunie sa rovnováha doprava, pretože ide o endotermickú reakciu, kým pri chemickej reakcii



sa rovnováha posúva doľava (zníženie rovnovážneho stupňa premeny), pretože v tomto prípade ide o exotermickú reakciu.

Stlačenie rovnovážnej sústavy zapríčiniť, že v nej začnú prebiehať deje spojené so zmenšovaním objemu. Pri stlačení predchádzajúcej rovnovážnej sústavy (ak  $\sum \nu_i < 0$ ) sa posunie rovnováha doprava, pretože v tomto smere sa pri reakcii objemsústavy zmenšuje.

Vplyv teploty a tlaku na rovnovážny stupeň premeny názorne vidno z údajov na syntézu amoniaku (pozri tab. 12.3). Z uvedených údajov, ktoré sa získali experimentálnym meraním mólového zlomku amoniaku v reakčnej zmesi v závislosti od teploty a tlaku sústavy.

V zhode s Le Chatelierovým princípom, že pri syntéze amoniaku, ktorá je exotermickou reakciou, pričom  $\sum \nu_i < 0$ , sa najvyšší mólový zlomok amoniaku (a teda aj najvyšší stupeň premeny) dosiahne pri najnižšej teplote a pri najvyššom tlaku sústavy.

## 12.7 ROVNOVÁHA KOMPLEXNÝCH REAKCIÍ

Ak sa medzi prítomnými látkami uskutočňuje niekoľko chemických reakcií súčasne, zloženie reakčnej zmesi v rovnováhe závisí od všetkých rovnovážnych konštánt príslušných reakcií. Inými slovami, každej reakcii prislúcha vlastná rovnovážna konštanta. Výsledné zloženie zmesi musí byť také, aby súčasne vyhovelo rovnovážnym konštantám všetkých reakcií.

Rovnováhu komplexných reakcií si ozrejmime na príklade dôležitého priemyselného procesu - parného reformingu zemného plynu, ktorého prevládajúcou zložkou je metán. Pre jednoduchosť uvažujme len so štiepením metánu.

Je známe, že pri tomto procese, pri teplote 1100 K a tlaku 3,345 MPa, prebiehajú v prvom stupni konverzie najmä nasledujúce reakcie, ktorých rovnovážne konštanty sú uvedené v tab. 12.3.

Tabuľka 12.3

Reakcia	$K_p$
1. $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3 \text{H}_2$	$304,09 \cdot 101325^2 \text{ [Pa}^2\text{]}$
2. $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$	$302,00 \cdot 101325^2 \text{ [Pa}^2\text{]}$
3. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	0,993. [1]
4. $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2 \text{H}_2$	$27,542 \cdot 101325^2 \text{ [Pa}^2\text{]}$
5. $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	11,0407 [1]
6. $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO}$	11,1173 [1]
7. $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{O}_2$	$1,5631 \cdot 10^{-19} \cdot 101325 \text{ [Pa]}$
8. $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	$1,3092 \cdot 10^{-9} \cdot \sqrt{101325} \text{ [Pa}^{0,5}\text{]}$
9. $2 \text{CO} \rightleftharpoons 2 \text{C} + \text{O}_2$	$1,406 \cdot 10^{-20} \cdot 101325 \text{ [Pa]}$

Chemické reakcie opísané stechiometrickými rovnicami 1. až 9. nie sú lineárne nezávislými rovnicami. Závislé sú napr. rovnice 1, 2, 3, rovnice 9, 4, 5, rovnice 5, 8, 9 atď. Ak je v sústave prebytok vodnej pary, neobjaví sa v produkte uhlík, nebude sa uskutočňovať reakcia podľa rovníc 4, 5, 6, 7, 9. Rovnicu 8 možno zanedbať pre veľmi malé  $K_p$ . Spätná reakcia pritom nemôže prebiehať, lebo v sústave nie je kyslík. Zostávajú teda rovnice 1, 2, 3, z ktorých sú len dve lineárne nezávislé.

Za charakteristické dve rovnice si zvolíme rovnice 1. a 2. Zloženie vstupujúcich zložiek si zvolíme v súlade s priemyselnou praxou. Na 1 mol metánu sa nastrekuje do reaktora 4,2 mol vodnej pary.

Predpokladajme, že stupeň premeny metánu podľa 1. reakcie je  $x$  a podľa 2. reakcie  $y$ .

Za týchto podmienok je látková bilancia uvedená v tab. 12.4.

Tabuľka 12.4

Zložka i	Vstup $n_{i0}$	Tvorba $n_i(T)$		Výstup $n_{ie}$
		(1)	(2)	
CH <sub>4</sub>	1	- x	- y	1-x-y
H <sub>2</sub> O	4,2	- x	-2y	4,2-x-2y
CO	-	+ x	-	x
CO <sub>2</sub>	-	-	+ y	y
H <sub>2</sub>	-	+3x	+4y	3x+4y
$\Sigma$	5,2	+2x	+2y	5,2+2x+2y

Rovnovážne konštanty chemickej reakcie (1) a (2) sú

$$K_{a(1)} = K_{\varphi(1)} \left[ \frac{P}{10^5 (5,2 + 2x + 2y)} \right]^2 \prod_i n_{ie}^{\nu_i}$$

$$K_{a(2)} = K_{\varphi(2)} \left[ \frac{P}{10^5 (5,2 + 2x + 2y)} \right]^2 \prod_i n_{ie}^{\nu_i}$$

Parný reforming sa uskutočňuje pri 1100 K a 3,345 MPa. Za týchto podmienok sa však fugacitné koeficienty zložiek  $\varphi_i$  blížia 1 a preto aj  $K_{\varphi}$  sa blíží k jednej.

Pre rovnovážne konštanty  $K_p$  platia nasledujúce vzťahy

$$K_{p(1)} = \prod_i P_i^{\nu_i} = \left[ \frac{3,345 \cdot 10^6}{(5,2 + 2x + 2y)} \right]^2 \cdot \frac{x(3x + 4y)^3}{(1-x-y)(4,2-x-2y)} =$$

$$= 304,1 \cdot (101,325 \cdot 10^3)^2$$

$$K_{p(2)} = \prod_i P_i^{\nu_i} = \left[ \frac{3,345 \cdot 10^6}{(5,2 + 2x + 2y)} \right]^2 \cdot \frac{y(3x + 4y)^4}{(1-x-y)(4,2-x-2y)^2} =$$

$$= 302 \cdot (101,325 \cdot 10^3)^2$$

Z oboch rovníc vypočítame hodnoty  $x$  a  $y$

$$x = 0,3756$$

$$y = 0,4074$$

Z bilančnej tabuľky 12.4 môžeme vypočítať látkové množstvo a zloženie jednotlivých zložiek v rovnováhe. Vypočítané hodnoty sú uvedené v tab. 12.5.

Tabuľka 12.5

i	$n_{ie}$	$y_{ie}$
CH <sub>4</sub>	0,217	0,0321
H <sub>2</sub> O	3,0096	0,4448
CO	0,3756	0,0555
CO <sub>2</sub>	0,4074	0,0602
H <sub>2</sub>	2,7564	0,4074
$\Sigma$	6,766	1,0000

Z tabuľky 12.5 vyplýva, že z prvého stupňa konverzie odchádzajú látky obsahujúce 40,74 % mol vodíka.