

12. Chemická rovnováha

Dôležitým stavom každej chemickej reakcie je stav chemickej rovnováhy. Sústava je v termodynamickej rovnováhe vtedy, keď je zmena voľnej entalpie sústavy nulová

$$dG = 0 \quad (12.1)$$

Intenzívna podmienka chemickej rovnováhy pri $T = \text{const}$, $P = \text{const}$ je

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (12.2)$$

kde ν_i je stechiometrický koeficient zložky i ,

μ_i - chemický potenciál zložky i , ktorý je daný vzťahom

$$\mu_i = \mu_i^0 + R.T.\ln a_i \quad (12.3)$$

Dosadením za chemický potenciál zložky i z rovnice (12.3) do rovnice (12.2) dostaneme vzťah, ktorý možno využiť pri výpočte chemickej rovnováhy

$$\Delta_r g_T^0 + RT.\ln K_A = 0 \quad (12.4)$$

kde $\Delta_r g_T^0$ je štandardná zmena reakčnej voľnej entalpie

$$K_A = \prod_i a_i^{\nu_i} \quad \text{je rovnovážna konštanta chemickej reakcie} \quad (12.5)$$

Reakčná voľná entalpia je najmä funkciou teploty. Túto závislosť možno získať riešením Gibbsovej-Helmholtzovej rovnice

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta_r g_T}{T} \right)}{\partial T} \right]_P = - \frac{\Delta_r h_T}{T^2} \quad (12.6)$$

Začiatočná podmienka je

$$T = T_0 = 298,15 \text{ K}, \quad \Delta_r g_T = \Delta_r g_{298}^0 = \sum \nu_i \cdot (\Delta_{z1} g_{298}^0)_i \quad (12.7)$$

Závislosť reakčnej entalpie od teploty určíme riešením Kirchhoffovej rovnice

$$\left[\frac{\partial \Delta_r h_T}{\partial T} \right]_P = \sum_i \nu_i c_{p_i}^0 \quad (12.8)$$

pričom začiatková podmienka je

$$\Delta_r h_T = \Delta_r h_{298}^0 = \sum_i \nu_i \cdot (\Delta_{z1} h_{298}^0)_i \quad (12.9)$$

Zlučovacie entalpie a konštanty pre molové tepelné kapacity sú uvedené v príslušných termodynamických tabuľkách.

Riešením diferenciálnych rovníc (12.8) a (12.6) dostaneme:

$$\Delta_r h_T = A \cdot T + \frac{B}{2} \cdot T^2 + \frac{C}{3} \cdot T^3 + \frac{D}{4} \cdot T^4 + I_h \quad (12.10)$$

$$\frac{\Delta_r g_T^0}{T} = -A \cdot \ln T - \frac{B}{2} \cdot T^2 - \frac{D}{12} \cdot T^3 + \frac{I_h}{T} + I_g \quad (12.11)$$

$$\text{kde } A = \sum_i \nu_i a_i \quad B = \sum_i \nu_i \cdot b_i \quad C = \sum_i \nu_i \cdot c_i \quad D = \sum_i \nu_i \cdot d_i \quad (12.12)$$

a I_h a I_g vypočítame zo začiatkových podmienok (1.9) a (1.7)

$$I_h = \Delta_r h_{T_0}^0 - A \cdot T_0 - \frac{B}{2} \cdot T_0^2 - \frac{D}{4} \cdot T_0^4 \quad (12.13)$$

$$I_g = \frac{\Delta_r g_{T_0}^0}{T_0} + A \cdot \ln T_0 + \frac{B}{2} \cdot T_0 + \frac{C}{6} \cdot T_0^2 + \frac{D}{12} \cdot T_0^3 - \frac{I_h}{T_0} \quad (12.14)$$

Rovnovážnu konštantu chemickej reakcie potom určíme z rovnice

$$K_a = \exp \left(- \frac{\Delta_r g_T^0}{RT} \right) \quad (12.15)$$

Rovnovážnu konštantu K_a možno určiť aj z vant'Hoffovej rovnice

$$\left[\frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right]_P = \frac{\Delta_r h_T}{R \cdot T^2} \quad (12.16)$$

pre ktorú začiatková podmienka je

$$T = T_0 = 298,15 \text{ K}, \quad \Delta_r g_{298}^0 = \sum_i \nu_i \cdot (\Delta_{z1} g_{298}^0)_i \quad (12.17)$$

$$K_a^0 = \exp. \left(- \frac{\Delta_r g_{298}^0}{R \cdot 298,15} \right)$$

Riešenie diferenciálnej rovnice (12.16) je

$$\ln K_a = \frac{1}{R} \left[A \cdot \ln T + \frac{B}{2} \cdot T + \frac{C}{6} \cdot T^2 + \frac{D}{12} \cdot T^3 - \frac{I_h}{T} \right] + I_k \quad (12.18)$$

$$I_k = \ln K_a^0 - \frac{1}{R} \left[A \cdot \ln T_0 + \frac{B}{2} \cdot T_0 + \frac{C}{6} \cdot T_0^2 + \frac{D}{12} \cdot T_0^3 - \frac{I_h}{T_0} \right] \quad (12.19)$$

V súvislosti s chemickou rovnováhou si treba uvedomiť, že pre chemickú reakciu je zvykom voliť rôzny štandardný stav, a preto hodnota rovnovážnej konštanty má rôznu hodnotu. Ku každej hodnote rovnovážnej konštanty treba poznať stechiometrickú rovnicu chemickej reakcie a štandardný stav.

Pre reakcie v plynnej fáze sa za štandardný stav volí stav ideálneho plynu pri teplote sústavy T a tlaku $P_0 = 10^5 \text{ Pa} = f_i^0$, alebo ako stav ideálneho plynu pri teplote a tlaku sústavy ($f_i^0 = P$). Pre reakcie v kvapalnej fáze sa za štandardný stav volí čistá kvapelná zložka pri teplote a tlaku sústavy.

Pri výpočte chemickej rovnováhy je dôležité rozlišovať štandardnú teplotu reakcie T od štandardnej teploty $T_0 = 298,15 \text{ K}$, pri ktorej sú tabelované termodynamické údaje, napr. $\Delta_{z1}^0 h_{298}$, $\Delta_{z1}^0 g_{298}$.

Rovnovážnu konštantu možno vypočítať aj zo zloženia sústavy v rovnováhe. Pri takomto výpočte vychádzame z rovnice

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

kde za aktivitu zložky i dosadíme jednu z nasledujúcich vzťahov:

$$\begin{aligned} a_i &= \frac{f_i}{f_i^0} = \frac{\varphi_i \cdot P_i}{f_i^0} = \frac{\varphi_i \cdot P \cdot y_i}{f_i^0} = \frac{\varphi_i \cdot P \cdot n_i}{f_i^0 \cdot \sum_i n_i} = \frac{\varphi_i \cdot P (n_{i0} + \nu_i \xi)}{f_i^0 (\sum_i n_{i0} + \sum_i \nu_i \xi)} = \\ &= \frac{\varphi_i \cdot P \left(n_{i0} + \frac{\nu_i}{(-\nu_A)} \cdot n_{A0} \cdot X_A \right)}{f_i^0 \left(\sum_i n_{i0} + \frac{\sum_i \nu_i}{(-\nu_A)} n_{A0} \cdot X_A \right)} \end{aligned} \quad (12.20)$$

Napr. pre sústavu, ktorá má fugicitné koeficienty φ_i približne rovné jednej, rovnovážna konštantu K_a je daná takto:

$$K_a = K_p \cdot \left(\frac{1}{f_i^0} \right)^{\sum_i \nu_i} = K_y \cdot \left(\frac{P}{f_i^0} \right)^{\sum_i \nu_i} = K_n \cdot \left(\frac{P}{f_i^0 \sum_i n_i} \right)^{\sum_i \nu_i} \quad (12.21)$$

kde

$$K_p = \prod_i P_i^{y_i}, \quad K_y = \prod_i y_i^{y_i}, \quad K_n = \prod_i n_i^{y_i} \quad (12.22)$$

Pre reakcie, pri ktorých nenestáva zmena celkového látkového množstva ($\sum y_i = 0$), platí:

$$K_a = K_p = K_y = K_n \quad (12.23)$$

Príklad 12.1

Pri dehydrogenácii etánu na etylén, ktorá sa uskutočňuje podľa nasledujúcej stechiometrickej rovnice



sa meraním zistilo, že rovnovážna zmes obsahuje pri teplote 873 K a tlaku 85,113 kPa 17 mol. % etylén. Za predpokladu, že všetky zložky sa správajú ideálne, vypočítajte rovnovážnu konštantu reakcie pre nasledujúce štandardné stavy:

- čistá zložka v stave ideálneho plynu pri teplote sústavy a tlaku $P_0 = 10^5$ Pa, keď $f_i^0 = 10^5$ Pa,
- čistá zložka pri teplote a tlaku sústavy, keď $f_i^0 = P$,
- čistá zložka pri jednotkovej molarite $c_i^0 = 1 \text{ mol/m}^3$.

Riešenie

Pre rovnovážny stav zostavíme látkové bilančné rovnice. Za základ výpočtu si zvolíme 1 mol vstupujúceho etánu. Bilančné rovnice sú zapísané v tab. 12.1.

Tabuľka 12.1

Zložka i		Zač. stav n_{i0}	Tvorba $n_{i(T)}$	Stav v rovnováhe	
				n_{ie}	y_{ie}
C_2H_6	A	1	$-X_{Ae}$	n_{Ae}	$y_{Ae} = \frac{1 - X_{Ae}}{1 + X_{Ae}}$
C_2H_4	R	-	X_{Ae}	n_{Re}	$y_{Re} = \frac{X_{Ae}}{1 + X_{Ae}}$
H_2	S	-	X_{Ae}	n_{Se}	$y_{Be} = y_{Re}$
	Σ	1	X_{Ac}	n_e	1,000

Reakčná zmes v rovnováhe obsahuje 17 mol. % etylénu, t.j.

$$y_{\text{Re}} = \frac{x_{\text{Ae}}}{1 + x_{\text{Ae}}} = 0,17 \quad (\text{a})$$

Z bilančnej tabuľky vyplýva, že obsah vodíka v rovnováhe je rovný obsahu etylénu

$$y_{\text{Se}} = y_{\text{Re}} = 0,17$$

Obsah etánu je $y_{\text{Ae}} = 1 - y_{\text{Re}} - y_{\text{Se}} = 0,66$

Rovnovážny stupeň premeny etánu vypočítame z rovnice (a)

$$x_{\text{Ae}} = \frac{y_{\text{Re}}}{1 - y_{\text{Re}}} = \frac{0,17}{0,83} = 0,2048$$

t.j. rovnovážna konverzia etánu je 20,48 %.

Rovnovážnu konštantu vypočítame pomocou vzťahu (12.5)

$$K_a = \prod_i a_i^{\nu_i} = \prod_i \varphi_i^{\nu_i} \cdot \prod_i y_i^{\nu_i} \cdot \left(\frac{P}{f_i^0}\right)^{\sum_i \nu_i} \quad (\text{b})$$

kde za aktivitu zložky i v rovnováhe sme dosadili:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} = \frac{\varphi_i P_i}{f_i^0} = \frac{\varphi_i P y_i}{f_i^0} \quad (\text{c})$$

Ak sa reakčné zložky správajú stavovo ideálne, potom

$$K_\varphi = \prod_i \varphi_i^{\nu_i} = 1$$

a rovnovážna konštantu K_a je

$$K_a = K_y \cdot \left(\frac{P}{f_i^0}\right)^{\sum_i \nu_i} \quad (\text{d})$$

kde $K_y = \prod_i y_i^{\nu_i} \quad (\text{e})$

1. Rovnovážna konštantu pre $f_i^0 = 10^5 \text{ Pa}$, $\sum_i \nu_i = 0$

$$K_a = \left(\frac{y_{\text{R}} \cdot y_{\text{S}}}{y_{\text{A}}}\right)_e \cdot \frac{P}{P_0} = \frac{0,17 \cdot 0,17}{0,66} \cdot \frac{85,113 \cdot 10^3}{10^5} = \underline{\underline{3,727 \cdot 10^{-2}}}$$

2. Rovnovážna konštantu pre $f_i = P$

$$K_a = K_y = \frac{0,17 \cdot 0,17}{0,66} = \underline{\underline{4,379 \cdot 10^{-2}}}$$

3. Rovnovážna konštanta pre $f_i^0 = c_i^0 \cdot R \cdot T = R \cdot T$

$$\underline{K_a} = K_y \cdot \left(\frac{P}{RT} \right) = 4,379 \cdot 10^{-2} \frac{85,113 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 873} = \underline{\underline{0,5135}}$$

Hodnota rovnovážnej konštanty je v každom prípade iná. Z uvedeného vyplýva, že údaj o voľbe štandardného stavu je nevyhnutný, lebo inak hodnota rovnovážnej konštanty nemá význam.

Príklad 12.2

Syntéza amoniaku sa uskutočňuje podľa nasledujúcej stechiometrickej rovnice



Vypočítajte hodnoty termodynamických funkcií $\Delta_r h_T$, $\Delta_r g_T^0$ a K_a v závislosti od teploty v rozsahu teplôt 298,15 až 1200 K.

Riešenie

Pre dané látky v tab. II vyhľadáme štandardné zlučovacie entalpie, zlučovacie voľné entalpie a molové tepelné kapacity a zapíšeme ich do tabuľky 12.2

Tabuľka 12.2

Zložka i		$\Delta_{z1} \cdot h_{298}^0$ [kJ/mol]	$\Delta_{z1} \cdot g_{298}^0$ [kJ/mol]	$C_{p_i} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^4$ [J/(mol.K)]			
				a_i	b_i	c_i	d_i
N ₂	A	0,0	0,0	31,15	$-1,357 \cdot 10^{-2}$	$26,796 \cdot 10^{-6}$	$-11,681 \cdot 10^{-9}$
H ₂	B	0,0	0,0	27,143	$9,274 \cdot 10^{-3}$	$-1,381 \cdot 10^{-5}$	$7,645 \cdot 10^{-9}$
NH ₃	R	-45,89	-16,34	27,315	$23,831 \cdot 10^{-3}$	$17,074 \cdot 10^{-6}$	$-11,848 \cdot 10^{-9}$

Závislosť reakčnej entalpie od teploty určíme podľa rovnice 12.10

$$\Delta_r h_T = I_h + A \cdot T + \frac{B}{2} \cdot T^2 + \frac{C}{3} \cdot T^3 + \frac{D}{4} \cdot T^4$$

Konštanty A, B, C, D a I_h sú nasledujúce:

$$A = (-0,5) \cdot 31,15 + (-1,5) \cdot 27,143 + 1 \cdot 27,315 = -28,9745$$

$$B = (-0,5) \cdot (-1,357 \cdot 10^{-2}) + (-1,5) \cdot 9,274 \cdot 10^{-3} + 1 \cdot 23,831 \cdot 10^{-3} = 1,6705 \cdot 10^{-2}$$

$$C = (-0,5) \cdot 26,796 \cdot 10^{-6} + (-1,5) \cdot (-1,381 \cdot 10^{-5}) + 1 \cdot 17,074 \cdot 10^{-6} = 2,439 \cdot 10^{-5}$$

$$D = (-0,5) \cdot (-11,681 \cdot 10^{-9}) + (-1,5) \cdot 7,645 \cdot 10^{-9} + 1 \cdot (-11,848 \cdot 10^{-9}) = -1,7475 \cdot 10^{-8}$$

Reakčnú entalpiu a reakčnú voľnú entalpiu pri teplote 298,15 K určíme z rovníc (12.9) a (12.7):

$$\Delta_{\text{r}} h_{298}^{\circ} = (0,5) \cdot 0 + (-1,5) \cdot 0 + 1 \cdot (-45,89 \cdot 10^3) = -45,89 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_{\text{r}} g_{298}^{\circ} = (-0,5) \cdot 0 + (-1,5) \cdot 0 + 1 \cdot (-16,34 \cdot 10^3) = -16,34 \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Integračnú konštantu I_{h} určíme z rovnice (12.13) pre $T_0 = 298,15 \text{ K}$

$$I_{\text{h}} = -45,89 \cdot 10^3 - (-28,9745) \cdot 298,15 - \frac{1,6705 \cdot 10^{-2}}{2} \cdot 298,15^2 - \frac{2,4391 \cdot 10^{-5}}{3} \cdot 298,15^3 + \frac{1,7475 \cdot 10^{-8}}{4} \cdot 298,15^4 = -38174,7 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Reakčná entalpia v závislosti od teploty je potom daná rovnicou

$$\Delta_{\text{r}} h_{\text{T}} = -38174,7 - 28,9745 \cdot T + \frac{1,6705 \cdot 10^{-2}}{2} \cdot T^2 + \frac{2,439 \cdot 10^{-5}}{3} \cdot T^3 - \frac{1,7475 \cdot 10^{-8}}{4} \cdot T^4 \quad (\text{a})$$

Závislosť reakčnej voľnej entalpie od teploty určíme z rovnice (12.11)

$$\frac{\Delta_{\text{r}} g_{\text{T}}^{\circ}}{T} = I_{\text{g}} + \frac{I_{\text{h}}}{T} - A \cdot \ln T - \frac{B}{2} \cdot T - \frac{C}{6} \cdot T^2 - \frac{D}{12} \cdot T^3$$

Integračnú konštantu I_{g} určíme z rovnice 12.14 pre $T_0 = 298,15 \text{ K}$

$$I_{\text{g}} = -\frac{16340}{298,15} - 28,9745 \cdot \ln 298,15 + \frac{1,6705 \cdot 10^{-2}}{2} \cdot 298,15 + \frac{2,439 \cdot 10^{-5}}{6} \cdot 298,15^2 - \frac{1,7475 \cdot 10^{-8}}{12} \cdot 298,15^3 + \frac{38174,7}{298,15} = -89,038 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Reakčná voľná entalpia v závislosti od teploty je potom daná rovnicou

$$\frac{\Delta_{\text{r}} g_{\text{T}}^{\circ}}{T} = -89,038 - \frac{38174,7}{T} + 28,9745 \ln T - \frac{1,6705 \cdot 10^{-2}}{2} \cdot T - \frac{2,439 \cdot 10^{-5}}{6} \cdot T^2 + \frac{1,7475 \cdot 10^{-8}}{12} \cdot T^3 \quad (\text{b})$$

Závislosť rovnovážnej konštanty reakcie od teploty určíme z rovnice (12.15)

$$K_A(T) = \exp - \frac{\Delta_r g_T^{\circ}(T)}{R \cdot T} \quad (c)$$

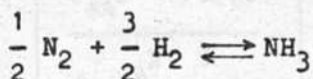
Hodnoty termodynamických funkcií $\Delta_r h_T$, $\Delta_r g_T^{\circ}$ a rovnovážna konštantka K_a v závislosti od teploty sú vypočítané podľa odvodených vzťahov (a), (b) a (c) a sú zapísané v tab. 12.3.

Tabuľka 12.3

T [K]	$\Delta_r h_T$ [J/mol]	$\Delta_r g_T^{\circ}/T$ [J/(mol.k)]	$\Delta_r g_T^{\circ}$ [J/mol]	ln K_a [-]	K_a [-]
298,15	-45890,0	-54,8046	-16350,0	6,69185	729,13
300	-45934,5	-53,805	-16141,5	6,47161	646,51
400	-48023,7	-14,720	- 5888,1	1,77053	5,874
500	-49835,4	9,7228	4861,4	-1,16945	0,3105
600	-51388,5	26,582	15949,2	-3,19726	$4,088 \cdot 10^{-2}$
700	-52631,2	38,961	27272,7	-4,68619	$9,222 \cdot 10^{-3}$
800	-53643,8	48,449	38759,2	-5,82740	$2,946 \cdot 10^{-3}$
900	-54435,6	55,954	50358,6	-6,77009	$1,194 \cdot 10^{-3}$
1000	-55046,6	62,037	62037,0	-7,46175	$5,747 \cdot 10^{-4}$
1100	-55529,0	67,064	73770,0	-8,06635	$3,139 \cdot 10^{-4}$
1200	-55942,9	71,285	85542,0	-8,57409	$1,889 \cdot 10^{-4}$

Príklad 12.3

Syntéza amoniaku bola experimentálne študovaná pri teplote 500 °C v závislosti od tlaku sústavy



Nástrek dusíka a vodíka do reaktora bol v stechiometrickom pomere. Rovnovážne zloženie amoniaku v reakčnej zmesi v závislosti od tlaku sústavy je uvedené v tab. 12.4.

Tabuľka 12.4

P (MPa)	1,01	3,04	5,07	10,1	30,4	60,8	101,3
y_{NH_3}	1,21	3,49	5,56	10,61	26,44	42,15	57,47

Štandardný stav pre výpočet rovnováhy je: stav ideálneho plynu pri tlaku $P_0 = 101,325$ kPa a teplota sústavy $T = 773,15$ K.

Vypočítajte:

1. rovnovážnu konštantu K_a podľa odvodenej rovnice v príklade 12.2,
2. rovnovážne zloženie reakčnej zmesi pri tlaku 30,4 MPa a teplote 773,15 K,
3. rovnovážnu konštantu K_y a K_p ,
4. odchýlku vypočítanej koncentrácie NH_3 od experimentálnej hodnoty.

Riešenie

1. V príklade 12.2 sme odvodili vzťah pre výpočet rovnovážnej konštanty

$$K_a = \exp \left[-\frac{1}{R} \cdot (-89,038 - \frac{38174,7}{T} + 28,9745 \cdot \ln T - \frac{1,6705 \cdot 10^{-2}}{2} \cdot T - \frac{2,439 \cdot 10^{-5}}{6} \cdot T^2 + \frac{1,7475 \cdot 10^{-8}}{12} \cdot T^3) \right]$$

Po dosadení za $T = 773,15$ hodnota rovnovážnej konštanty je

$$\underline{K_a = 3,922 \cdot 10^{-3}}$$

2. Rovnovážne zloženie reakčnej zmesi určíme pomocou rovnovážneho stupňa premeny dusíka - X_A . V tab. 12.5 sú zapísané bilančné veličiny pre stav reakcie na začiatku a v stave rovnováhy.

Tabuľka 12.5

Zložka i		Stav na zač. reak. n_{i0}	Tvorba $n_i(T)$	Stav v rovnováhe	
				n_{ie}	y_{ie}
N_2	A	0,5	$-0,5 X_{Ae}$	n_{Ae}	$\frac{0,5(1 - X_{Ae})}{2 - X_{Ae}}$
H_2	B	1,5	$-1,5 X_{Be}$	n_{Be}	$\frac{1,5(1 - X_{Ae})}{2 - X_{Ae}}$
NH_3	R	-	X_{Ae}	n_{Re}	$\frac{X_{Ae}}{2 - X_{Ae}}$
Σ		2,0	$-X_{Ae}$	n_e	1,000

V bilančnej tabuľke je 5 neznámych veličín. Štyri rovnice (dve zložkové, celková a bilancie výstupu) vyplývajú priamo z bilančnej tabuľky. Piatu neznámu X_{Ae} určíme z podmienky chemickej rovnováhy.

Rovnovážna konštanta K_a je daná rovnicou

$$K_a = K \varphi \cdot K_y \cdot \left(\frac{P}{P_i^0} \right)^{\sum \nu_i}$$

Konštanta $K \varphi = \frac{\varphi_{\text{NH}_3}}{\sqrt{\varphi_{\text{N}_2} \varphi_{\text{H}_2}^3}}$

a $K_y = \frac{y_{\text{NH}_3}}{\sqrt{y_{\text{N}_2} \cdot y_{\text{H}_2}^3}} = \frac{\frac{x_{\text{Ae}}}{2 - x_{\text{Ae}}}}{\sqrt{\frac{0,5(1 - x_{\text{Ae}})}{2 - x_{\text{Ae}}} \cdot \left[\frac{1,5(1 - x_{\text{Ae}})}{2 - x_{\text{Ae}}} \right]^3}}$

Rovnovážny stupeň premeny x_{Ae} určíme ako koreň funkcie $F(x_{\text{Ae}})$ z intervalu $\langle 0, 1 \rangle$.

$$F(x_{\text{Ae}}) = \frac{\frac{x_{\text{Ae}}}{2 - x_{\text{Ae}}}}{\sqrt{\frac{0,5(1 - x_{\text{Ae}})}{2 - x_{\text{Ae}}} \cdot \left[\frac{1,5(1 - x_{\text{Ae}})}{2 - x_{\text{Ae}}} \right]^3}} - \frac{K_a}{K} \left(\frac{P}{P_0} \right) = 0$$

Pre výpočet $K \varphi$ treba poznať fugacitné koeficienty zložiek i v roztoku. Za predpokladu, že zmes reálnych plynov ešte tvorí ideálny roztok, fugacitný koeficient zložiek v roztoku sa rovná fugacitnému koeficientu čistej zložky, t.j.

$$\varphi_i = \frac{f_i}{P_i} = \frac{y_i f_i^0}{y_i P} = \frac{f_i^0}{P} = \varphi_i^0$$

Fugacitný koeficient čistých zložiek φ_i^0 možno určiť z generalizovaných tabuliek XI a XII, alebo z generalizovaného fugacitného diagramu (ktorý je uvedený v prílohe) ako funkciu redukovaných veličín.

Hodnoty φ_i^0 sú uvedené v tab. 12.6.

Tabuľka 12.6

Zložka i	T_{Ki} [K]	P_{Ki} [MPa]	T_{ri}	P_{ri}	φ_i^0
N_2	126,2	3,39	6,1	9,0	1,024
H_2	33,2 + 8	1,3 + 0,81	18,8	14,4	1,104
NH_3	405,6	11,28	1,9	2,7	0,930

Vyčíslenie:

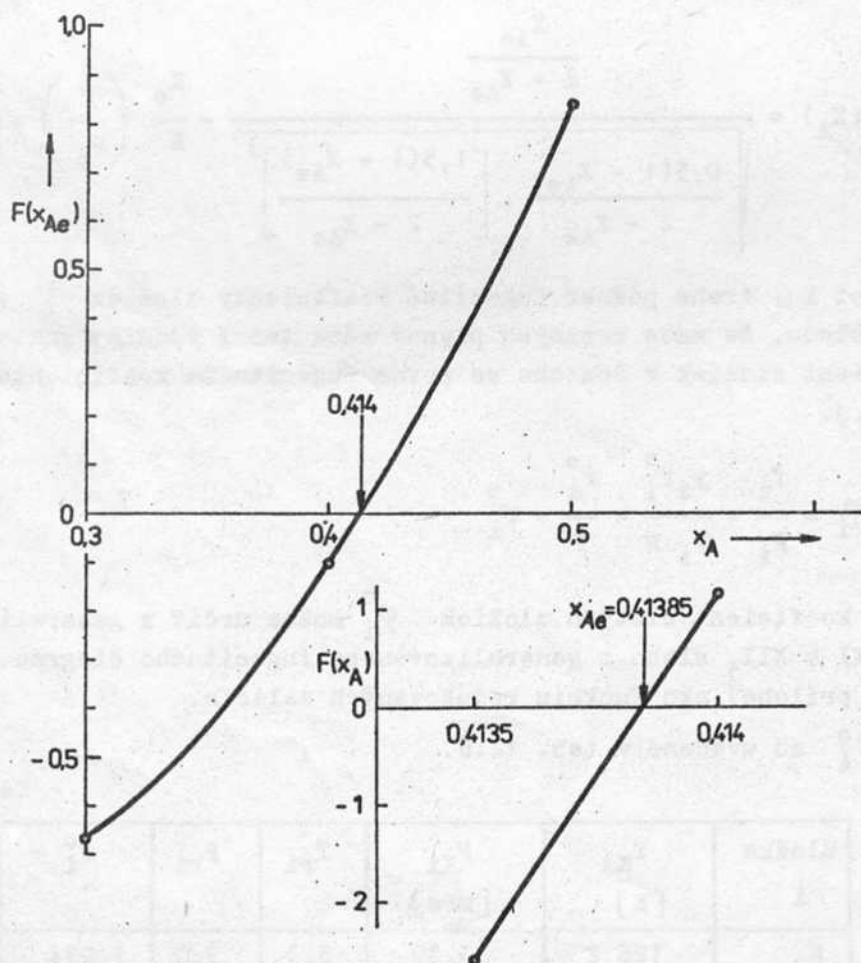
$$K_{\varphi} = \frac{0,939}{1,024 \cdot 1,104^3} = 0,8$$

$$\frac{K_a}{K_{\varphi}} \cdot \frac{P}{P^0} = \frac{3,922 \cdot 10^{-3}}{0,8} \cdot \frac{30,4 \cdot 10^6}{101,325 \cdot 10^3} = 1,47075$$

Hodnotu X_{Ae} určíme z funkcie $F(X_A) = 0$ pomocou grafickej interpolácie. Hodnoty funkcie $F(X_A)$ pre rôzne zvolené X_A sú vypočítané a zapísané v tab. 12.7.

Tabuľka 12.7

X_A	0,3	0,4	0,5	0,414	0,4138	0,41385
$F(X_A)$	-0,55952	-0,10222	0,8386	0,00116	-0,00035	0,0004



Obr. 12.1

Rovnovážny stupeň premeny, tak ako vyplýva z obr. 12.1, je $X_{Ae} = 0,4138$. Zloženie reakčnej zmesi v rovnováhe je

$$y_{N_2} = \frac{0,5 \cdot (1 - X_{Ae})}{2 - X_{Ae}} = 0,1848; \quad y_{H_2} = 0,5543; \quad y_{NH_3} = 0,2609$$

3. Výpočet K_y a K_p

$$K_y = \frac{y_{NH_3}}{\sqrt{y_{N_2} \cdot y_{H_2}^3}} = \frac{0,2609}{\sqrt{0,1848 \cdot 0,5543^3}} = 1,4706$$

$$K_p = K_y \cdot \left(\frac{P}{P^0}\right)^{-1} = 1,4706 \cdot 300^{-1} = 4,902 \cdot 10^{-3}$$

4. Odchýlka vypočítanej koncentrácie NH_3 v rovnováhe od experimentálnej hodnoty je

$$\text{ODCH. \%} = \frac{0,2609 - 0,2644}{0,2644} \cdot 100 = -1,32 \%$$

Príklad 12.4

Metanol sa vyrába v katalytickom reaktore podľa reakcie



Do reaktora sa nastrekuje zmes plynov zloženia: 25 mol. % CO , 55 mol. % H_2 a 20 mol. % inertu. Reakčná zmes, ktorá opúšťa katalytický reaktor, má teplotu $350^\circ C$ a tlak 30,4 MPa. Rovnovážna konštanta reakcie je $K_a = 7,4 \cdot 10^{-5}$ (štandardný stav - čistá plynná zložka i v stave ideálneho plynu pri teplote sústavy a tlaku $P^0 = p_i^0 = 10^5$ Pa). Konštanta $K = 0,35$. Vypočítajte zloženie oxidu uhoľnatého v rovnováhe.

Riešenie

Rovnovážna konštanta danej reakcie v závislosti od vlastnosti sústavy je

$$K_a = K \varphi \cdot K_p = K \varphi \cdot K_n \left(\frac{P}{P^0 \sum_i n_i} \right)^{\sum_i \nu_i} \quad (a)$$

kde

$$K_n = \left(\frac{n_R}{n_A \cdot n_B^2} \right)_e \quad (b)$$

Látkové množstvá prítomných zložiek v rovnováhe určíme z bilančných rovníc, ktoré sú zapísané v tabuľke 12.8.

[mol]

Zložka i		VSTUP n_{i1}	TVORBA $\nu_i \xi$	VÝSTUP n_{ie}
CO	A	0,25	$-\xi$	$n_{Ae} = 0,25 - \xi_e$
H ₂	B	0,55	-2ξ	$n_{Be} = 0,55 - 2\xi_e$
INERT	I	0,20	-	$n_{Ie} = 0,20$
CH ₃ OH	R	-	ξ	$n_{Re} = \xi_e$
Σ		1,00	-2	$n_e = 1 - 2\xi_e$

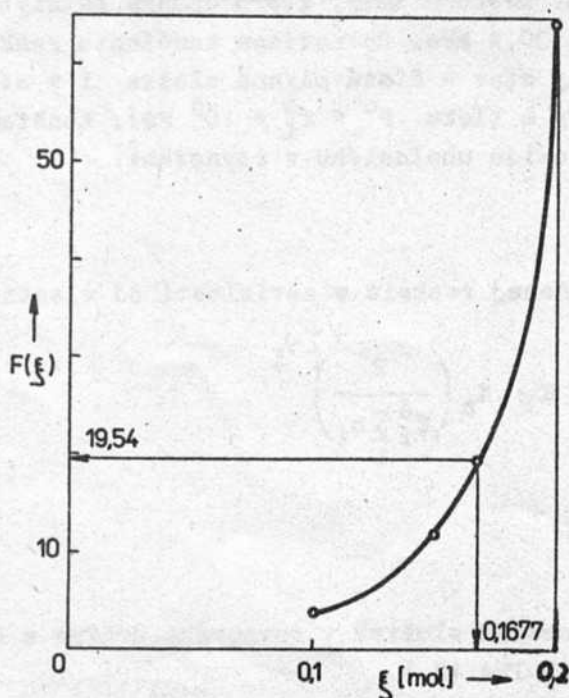
Dosadíme do rovnice (a)

$$7,4 \cdot 10^{-5} = 0,35 \frac{\xi_e}{(0,25 - \xi_e)(0,55 - 2 \cdot \xi_e)^2} \cdot \left[\frac{30,4 \cdot 10^6}{10^5 (1 - 2 \cdot \xi_e)} \right]^{-2} \quad (c)$$

V rovnici (c) je neznámy rovnovážny rozsah reakcie ξ_e . Hodnotu ξ_e určíme rovnakou metódou ako v predchádzajúcom príklade rovnovážny stupeň premeny

$$F(\xi) = \frac{\xi_e (1 - 2\xi_e)^2}{(0,25 - \xi_e)(0,55 - 2 \cdot \xi_e)^2} = 19,54$$

Vypočítané hodnoty funkcie $F(\xi)$ pre zvolené ξ sú uvedené v tab. 12.9 a závislosť $F(\xi)$ od ξ je nakreslená na obr. 12.2.



Obr. 12.2

ξ [mol]	0,1	0,2	0,15	0,168	0,1677
$F(\xi)$	3,483	64	11,76	19,726	19,543

Rovnovážny rozsah reakcie je $\xi_e = 0,1677$ mol. Zloženie oxidu uhoľnatého v reakčnej zmesi v rovnováhe potom je

$$y_{\text{CO}} = \frac{0,25 - \xi_e}{1 - 2 \cdot \xi_e} = \frac{0,25 - 0,1677}{1 - 2 \cdot 0,1677} = 0,1238, \quad \text{t.j. } 12,38 \%$$

Príklad 12.5

Vypočítajte závislosť rovnovážnej konštanty K_a od teploty pre reakciu



pri tlaku 101,325 kPa. Aká je rovnovážna konštantka pri teplote 900 K?

Riešenie

Závislosť rovnovážnej konštanty od teploty možno určiť pomocou (12.18)

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

$$\begin{aligned} \text{kde} \quad A &= \sum_i \nu_i a_i & C &= \sum_i \nu_i c_i \\ B &= \sum_i \nu_i b_i & D &= \sum_i \nu_i d_i \end{aligned} \quad (\text{b})$$

$$I_h = \Delta_r h_{298}^\circ - \left(A \cdot T_0 + \frac{B}{2} \cdot T_0^2 + \frac{C}{3} \cdot T_0^3 + \frac{D}{4} \cdot T_0^4 \right) \quad \text{pre } T_0 = 298,15 \text{ K}$$

$$I_k = - \frac{\Delta_r g_{298}^\circ}{R \cdot T_0} - \frac{1}{R} \left[A \cdot \ln T_0 + \frac{B}{2} \cdot T_0 + \frac{C}{6} \cdot T_0^2 + \frac{D}{12} \cdot T_0^3 - \frac{I_h}{T_0} \right]$$

$$a \quad \Delta_r h_{298}^\circ = \sum_i \nu_i \cdot (\Delta_{z1} h_{298}^\circ)_i; \quad \Delta_r g_{298}^\circ = \sum_i \nu_i \cdot (\Delta_{z1} g_{298}^\circ)_i$$

V tabuľkách II v prílohe si vyhľadáme hodnoty zlučovacej entalpie, zlučovacej voľnej entalpie a konštanty molových tepelných kapacít.

Zložka i	$\Delta_{z1} h_{298}^{\circ}$ [kJ/mol]	$\Delta_{z1} g_{298}^{\circ}$ [kJ/mol]	$c_{pi} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3$ [J/(mol.K)]			
			a_i	b_i	c_i	d_i
CH ₄	-74,8	-51,91	19,25	$5,213 \cdot 10^{-2}$	$1,197 \cdot 10^{-5}$	$-1,132 \cdot 10^{-8}$
H ₂ O(g)	-242,0	-228,75	32,243	$19,238 \cdot 10^{-4}$	$10,555 \cdot 10^{-6}$	$-3,596 \cdot 10^{-9}$
CO	-110,6	-137,36	30,869	$-1,285 \cdot 10^{-2}$	$2,789 \cdot 10^{-5}$	$-1,272 \cdot 10^{-8}$
H ₂	0,0	0,0	27,143	$9,274 \cdot 10^{-3}$	$-1,381 \cdot 10^{-5}$	$7,645 \cdot 10^{-9}$

Vyčíslenie:

$$\Delta_r h_{298}^{\circ} = (-1) \cdot (-74,8) + (-1) \cdot (-242,0) + 1 \cdot (-110,6) \text{ kJ/mol} = 206,2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r g_{298}^{\circ} = (-1) \cdot (-51,91) + (-1) \cdot (-228,75) + 1 \cdot (-137,36) \text{ kJ/mol} = 143,3 \text{ kJ/mol}$$

$$A = 60,805 \quad B = -5,763 \cdot 10^{-2} \quad C = -3,607 \cdot 10^{-5} \quad D = 2,513 \cdot 10^{-8}$$

$$I_h = 206,2 \cdot 10^3 - 60,805 \cdot 298,15 + \frac{5,763 \cdot 10^{-2}}{2} \cdot 298,15^2 + \frac{3,607 \cdot 10^{-5}}{3} \cdot 298,15^3 - \frac{2,513 \cdot 10^{-8}}{4} \cdot 298,15^4 = 190901,47$$

$$I_k = -\frac{143,3 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 298,15} - \frac{1}{8,314} \cdot (60,805 \cdot \ln 298,15 - \frac{5,763 \cdot 10^{-2}}{2} \cdot 298,15 - \frac{3,607 \cdot 10^{-5}}{6} \cdot 298,15^2 + \frac{2,513 \cdot 10^{-8}}{12} \cdot 298,15^3 - \frac{190901,47}{298,15}) =$$

$$I_k = -21,37606$$

Závislosť rovnovážnej konštanty reakcie od teploty je daná rovnicou

$$\ln K_a = \frac{1}{8,314} \left[60,805 \ln T - \frac{5,763 \cdot 10^{-2}}{2} \cdot T - \frac{3,607 \cdot 10^{-5}}{6} \cdot T^2 + \frac{2,513 \cdot 10^{-8}}{12} \cdot T^3 - \frac{190901,47}{T} \right] - 21,37606$$

Rovnovážna konštanta pri teplote 900 K bude

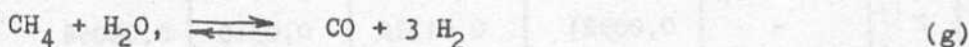
$$\ln K_a = \frac{1}{8,314} \cdot \left[60,805 \ln 900 - \frac{5,763 \cdot 10^{-2}}{2} \cdot 900 - \frac{3,607 \cdot 10^{-5}}{6} \cdot 900^2 + \frac{2,513 \cdot 10^{-8}}{12} \cdot 900^3 - \frac{190901,47}{900} \right] - 21,37606 =$$

$$\ln K_a = -0,65920$$

a
$$\underline{\underline{K_a = 0,5173}}$$

Príklad 12.6

Vypočítajte rovnovážne zloženie sústavy, v ktorej prebieha reakcia



pri teplote 900 K a tlaku 10^5 Pa. Rovnovážna konštanta pri daných podmienkach je 0,5173. Východiskové zložky vstupujú do reaktora:

- v stechiometrickom pomere,
- so 100 % prebytkom H_2O ,
- s 200 % prebytkom H_2O ,
- s 300 % prebytkom H_2O .

Riešenie

Pre sústavu v rovnováhe si vyjadríme množstvá jednotlivých zložiek pomocou rovnovážneho stupňa premeny X_{Ae} :

$$\begin{aligned} n_{Ae} &= n_{Ao} (1 - X_{Ae}) & n_{Re} &= n_{Ao} \cdot X_{Ae} \\ n_{Be} &= n_{Ao} (\Theta_B - X_{Ae}) & n_{Se} &= 3 \cdot n_{Ao} \cdot X_{Ae} \\ n_{Ie} &= n_{Ao} (1 + \Theta_B + 2 \cdot X_{Ae}) \end{aligned}$$

kde $\Theta_B = \frac{n_{Bo}}{n_{Ao}}$, A - CH_4 , B - H_2O , R - CO, S - H_2

Rovnovážna konštanta je

$$\begin{aligned} K_a &= K_\varphi \cdot K_n \cdot \left(\frac{P}{f_i^0 \sum n_i} \right)^2 = \frac{X_{Ae} \cdot 27 \cdot X_{Ae}^3}{(1 - X_{Ae}) (\Theta_B - X_{Ae}) (1 + \Theta_B + 2 X_{Ae})^2} = \\ &= 0,5173 \end{aligned} \quad (\text{a})$$

Rovnovážny stupeň premeny je z intervalu $\langle 0,1 \rangle$. Pre zvolené hodnoty X_A vypočítame hodnotu funkcie $F(X_A)$. Riešenie získame ako v predchádzajúcich príkladoch grafickou interpoláciou.

Výsledné riešenie pre jednotlivé prípady zadania sú uvedené v tab. 12.11.

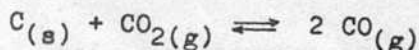
$$F(X_A) = \frac{X_A^4}{(1 - X_A)(\theta_B - X_A)(1 + \theta_B + 2 X_{Ae})^2} = 0,01916 \quad (b)$$

Tabuľka 12.11

Por.	θ_B	$F(X_A)$					X_{Ae}
		$X_A = 0,5$	0,6	0,7	0,8	0,9	
a	1	0,0278	0,0791	0,2308	0,7901	-	0,465
b	2	-	0,00521	0,01312	0,0318	0,08066	0,640
c	3	-	0,00499	0,01193	0,0297	0,0929	0,750
d	4	-	-	0,00592	0,01469	0,04577	0,824

Príklad 12.7

V uzavretej nádobe na začiatku reakcie je 0,471 mol. uhlíka a 1 mol. oxidu uhličitého. Aké je rovnovážne zloženie reakčných plynov, ak v reaktore prebieha reakcia



Reakcia sa uskutočňuje pri teplote 650 °C a tlaku 10^5 Pa. Rovnovážna konštanta reakcie je $K_a = 0,365$ (pre štandardný stav: čistá plynná zložka i pri teplote sústavy a tlaku $P_o = f_{i(g)}^o = 100$ kPa).

Riešenie

Látková bilancia zložiek v stave rovnováhy je

$$n_{Ae} = 0,471 - \xi, \quad n_{Be} = 1 - \xi, \quad n_{Re} = 2 \cdot \xi, \quad n_{i(g)} = 1 + \xi$$

kde A - C, B - CO_2 , R - CO

Rovnovážna konštanta heterogénnej chemickej reakcie je

$$K_a = \left(\frac{a_R^2}{a_A \cdot a_B} \right)_e = \left(\frac{a_R^2}{a_B} \right)_e \quad (a)$$

kde $a_A = 1$, t.j. aktivita uhlíka (tuhej látky je rovná jednej).

Pri určovaní aktivity CO_2 a CO uvažujeme iba s plynnou fázou, ktorej tlak je P a teplota T .

Aktivity príslušných zložiek za predpokladu, že prítomné plynné zložky sa správajú stavovo ideálne, sú:

$$\text{CO}_2: \quad a_B = \frac{n_i}{\sum_1 n_i} \cdot \frac{P}{P_0} = \frac{1 - \xi}{1 + \xi} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{b})$$

$$\text{CO:} \quad a_R = \frac{2 \cdot \xi}{1 + \xi} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{c})$$

Rovnovážna konštanta danej heterovénnej reakcie potom je

$$K_a = \frac{\left(\frac{2 \xi_e}{1 + \xi_e} \right)^2}{\frac{1 - \xi_e}{1 + \xi_e}} \cdot \left(\frac{P}{P_0} \right)^1 = \frac{4 \cdot \xi_e^2}{1 - \xi_e^2} \quad (\text{d})$$

Z rovnice (d) pre známu hodnotu K_a vypočítame rovnovážny rozsah reakcie

$$e = \sqrt{\frac{K_a}{4 + K_a}} = \sqrt{\frac{0,365}{4,365}} = 0,2892 \text{ mol}$$

Zloženie plynu v rovnováhe

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{1 - \xi_e}{1 + \xi_e} = \frac{1 - 0,2892}{1 + 0,2892} = 0,551$$

$$y_{\text{CO}} = \frac{2 \xi_e}{1 + \xi_e} = \frac{2 \cdot 0,2892}{1,2892} = 0,449$$

Výsledok: V sústave pri tlaku 10^5 Pa a teplote 650°C rovnovážne zloženie plynu je 55,1 mol. % CO_2 a 44,9 mol. % CO .

Úlohy

12.1 Vypočítajte rovnovážnu konštantu reakcie



pri teplote 600°C a tlaku 20 MPa. Východiskové látky do reaktora vstupujú v stechiometrickom pomere. V rovnováhe reakčná zmes obsahuje 1,6 mol. % oxidu uhoľnatého. Štandardný stav je čistá plynná zložka pri teplote sústavy a tlaku $P^0 = P^0 = 10^5$ Pa.

Pri výpočte uvažujte s reálnym správaním sa plynných zložiek.
($K_a = 2,13$)

12.2 Vyjadrite závislosť molovej voľnej entalpie reakcie



od teploty a vypočítajte hodnotu $\Delta_r g_T^0/T$ pre teplotu 1000 K.
($-208,874/(\text{mol}\cdot\text{K})$)

12.3 Dehydrogenácia propánu na propylén sa uskutočňuje podľa reakcie



Vyjadrite závislosť reakčnej entalpie a reakčnej voľnej entalpie od teplota a vypočítajte ich hodnoty pre teplotu 800 K.

$$(\Delta_r h_{800} = 129,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}; \quad \Delta_r g_T^0/T = 22,826 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}))$$

12.4 Pre dehydrogenáciu propánu na propylén podľa reakcie



vyjadrite závislosť rovnovážnej konštanty K_a od teploty a vypočítajte hodnotu K_a pre teplotu 800 K.

$$(K_a = 0,06434)$$

12.5 Dehydrogenácia etánu na etylén sa uskutočňuje podľa stechiometrickej rovnice



Vypočítajte hodnoty termodynamických funkcií $\Delta_r h_T$, $\Delta_r g_T$ a K_a pri teplote $T = 1000 \text{ K}$.

$$(K_a = 0,06434) \quad k_A = 0,345$$

12.6 Vyjadrite rovnovážnu konštantu reakcie



v závislosti od teploty, ak všetky zložky sa správajú ideálne. Vypočítajte hodnotu rovnovážnej konštanty pri teplote 600 K a tlaku 100 kPa.

$$(K_a = 12,65)$$

12.7 Vypočítajte rovnovážny stupeň premeny SO_2 a rovnovážne zloženie reakčnej zmesi pre reakciu



pri teplote 600 °C a tlaku 100 kPa. Rovnovážna konštanta reakcie je $K_a = 12,65$ (štandardný stav: čistá zložka i v stave ideálneho plynu pri teplote sústavy a tlaku $P_o = f_i^o = 10^5$ Pa).

Do reaktora vstupuje zmes východiskových látok nasledujúceho zloženia: 8 mol. % SO_2 , 12 mol. % O_2 a zvyšok je dusík ako inert.

$$(x_{SO_2} = 0,7925, y_{SO_2} = 0,0171, y_{SO_3} = 0,0665)$$

- 12.8 Hydrogenácia etylénu vodnou parou na etylalkohol sa uskutočňuje podľa reakcie

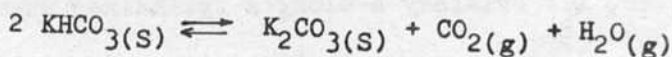


Pri teplote 300 °C a tlaku 5 MPa rovnovážna konštanta reakcie je $K_a = 5,83 \cdot 10^{-3}$ a $K_\psi = 0,9$. Štandardný stav je čistá zložka i v stave ideálneho plynu pri teplote sústavy a tlaku $P_o = f_i^o = 100$ kPa. Vypočítajte rovnovážny stupeň premeny etylénu a obsah etylalkoholu v reakčnej zmesi v rovnováhe.

- a) ak nástrek etylénu a vody je 1:1,
b) ak nástrek etylénu a vody je 1:3.

- (a) $X_{Ae} = 0,131$; 7 mol. %
b) $X_{Ae} = 0,193$; 5,07 mol. %)

- 12.9 Rozklad hydrouhlíčitanu draselného pri teplote 389,5 K a tlaku 14,82 kPa je v rovnováhe



Aký bude tlak v uzavretom reaktore, ak na začiatku reakcie bol prítomný oxid uhličitý, ktorého parciálny tlak bol 15 kPa.

$$(P_e = 21,086 \text{ kPa})$$

- 12.10 Plynná zmes zloženia 20 mol. % CO a 80 mol. % N_2 sa nastrekuje do reaktora pri teplote 1000 °C a tlaku 100 kPa. Na pevnom lôžku oxidu železnatého prebieha redukcia na čisté železo podľa rovnice



Rovnovážna konštanta reakcie pri daných podmienkach je $K_a = 0,403$. Vypočítajte zloženie plynu v rovnováhe a aké je množstvo vyrobeného Fe z 1 kg FeO ?

$$(y_{CO} = 0,1426, y_{CO_2} = 0,0574, y_{N_2} = 0,8, m_{Fe} = 223,3 \text{ g})$$