

7. Chemická rovnováha – řešení

K nastudování: Peter Atkins, Fyzikální chemie, kapitola 6; soubory integrály.jpg + derivace.jpg

Konstanty: molární plynová konstanta $R = 8,314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Příklady:

- Při 2027 °C je rovnovážná konstanta reakce $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}(\text{g})$ rovna $1,69 \cdot 10^{-3}$. Vypočítejte molární zlomek oxidu dusnatého v rovnováze, jestliže při této teplotě a celkovém tlaku 100 kPa smícháme 5 g dusíku ($M(\text{N}_2) = 28,02 \text{ g mol}^{-1}$) a 2 g kyslíku ($M(\text{O}_2) = 32,00 \text{ g mol}^{-1}$).

Řešení:

$$n(\text{N}_2) = \frac{m(\text{N}_2)}{M(\text{N}_2)} = \frac{5}{28,02} \text{ mol} = 0,1784 \text{ mol}$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{m(\text{O}_2)}{M(\text{O}_2)} = \frac{2}{32,00} \text{ mol} = 0,0625 \text{ mol}$$

	N_2	O_2	NO	celkem
počáteční látkové množství / mol	0,1784	0,0625	0	0,2409
změna	$-\xi$	$-\xi$	$+2\xi$	
látkové množství v rovnováze / mol	$0,1784 - \xi$	$0,0625 - \xi$	2ξ	0,2409
molární zlomek	$\frac{0,1784 - \xi}{0,2409}$	$\frac{0,0625 - \xi}{0,2409}$	$\frac{2\xi}{0,2409}$	

rovnovážná konstanta: $K = \frac{a_{\text{NO}}^2}{a_{\text{N}_2} a_{\text{O}_2}} = 1,69 \cdot 10^{-3}$, aktivita: $a_j = \frac{p_j}{p^0}$, parciální tlak: $p_j = x_j p \Rightarrow$

$$K = \frac{a_{\text{NO}}^2}{a_{\text{N}_2} a_{\text{O}_2}} = \frac{\left(\frac{p_{\text{NO}}}{p^0}\right)^2}{\frac{p_{\text{N}_2}}{p^0} \cdot \frac{p_{\text{O}_2}}{p^0}} = \frac{\left(\frac{x_{\text{NO}} p}{p^0}\right)^2}{\frac{x_{\text{N}_2} p}{p^0} \cdot \frac{x_{\text{O}_2} p}{p^0}} = \frac{\left(\frac{2\xi p}{0,2409 p^0}\right)^2}{\frac{(0,1784 - \xi) p}{0,2409 p^0} \cdot \frac{(0,0625 - \xi) p}{0,2409 p^0}}$$

$$p = 100 \text{ kPa}, p^0 = 100 \text{ kPa} \Rightarrow \frac{p}{p^0} = 1 \Rightarrow$$

$$K = \frac{\left(\frac{2\xi}{0,2409}\right)^2}{\frac{(0,1784 - \xi) \cdot (0,0625 - \xi)}{0,2409}} = \frac{4\xi^2}{0,2409^2} \cdot \frac{0,2409}{(0,2380 - \xi)} \cdot \frac{0,2409}{(0,0625 - \xi)}$$

$$K = \frac{4\xi^2}{(0,1784 - \xi)(0,0625 - \xi)} = \frac{4\xi^2}{0,01115 - 0,2409\xi + \xi^2} = 1,69 \cdot 10^{-3} \quad / \cdot (0,01115 - 0,2409\xi + \xi^2)$$

$$4\xi^2 = 1,69 \cdot 10^{-3} \cdot (0,01115 - 0,2409\xi + \xi^2) = 1,885 \cdot 10^{-5} - 4,071 \cdot 10^{-4} \cdot \xi + 1,69 \cdot 10^{-3} \cdot \xi^2$$

$$4 - 1,69 \cdot 10^{-3} \cong 4 \Rightarrow 4\xi^2 + 4,071 \cdot 10^{-4} \cdot \xi - 1,885 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$\xi = \frac{-4,071 \cdot 10^{-4} \pm \sqrt{(4,071 \cdot 10^{-4})^2 - 4 \cdot 4 \cdot (-1,885 \cdot 10^{-5})}}{2 \cdot 4}$$

$$\xi > 0 \ (\xi < 0 \text{ je fyzikálně nemožné}) \Rightarrow \xi = 2,121 \cdot 10^{-3}$$

$$x_{\text{NO}} = \frac{2\xi}{0,2409} = \frac{2 \cdot 2,121 \cdot 10^{-3}}{0,2409} = \underline{\underline{1,76 \cdot 10^{-2}}}$$

2. Při teplotě 230 °C je standardní reakční Gibbsova energie izomerizace borneolu na izoborneol 9,40 kJ mol⁻¹. Vypočítejte reakční Gibbsovu energii v reakční směsi obsahující 0,15 mol borneolu a 0,30 mol izoborneolu při celkovém tlaku 80 kPa.

Řešení:

	borneol	izoborneol	celkem
látkové množství v rovnováze / mol	0,15	0,30	0,45
molární zlomek	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	

$$\text{reakční kvocient: } Q = \frac{a_{\text{izoborneol}}}{a_{\text{borneol}}}, \text{ aktivita: } a_j = \frac{p_j}{p^0}, \text{ parciální tlak: } p_j = x_j p \Rightarrow$$

$$Q = \frac{a_{\text{izoborneol}}}{a_{\text{borneol}}} = \frac{\frac{p_{\text{izoborneol}}}{p^0}}{\frac{p_{\text{borneol}}}{p^0}} = \frac{\frac{x_{\text{izoborneol}} p}{p^0}}{\frac{x_{\text{borneol}} p}{p^0}} = \frac{\frac{2p}{3p^0}}{\frac{p}{3p^0}} = \frac{2p}{3p^0} \cdot \frac{3p^0}{p} = 2$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q = (9400 + 8,314472 \cdot 503 \cdot \ln 2) \text{ J mol}^{-1} = \underline{\underline{12,3 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$

3. Reaktanty i produkty v reakci $2 A + B \rightleftharpoons 3 C + 2 D$ jsou plyny. Jestliže při teplotě 25 °C a celkovém tlaku 100 kPa smícháme 1 mol A, 2 mol B a 1 mol D, bude rovnovážná směs obsahovat 0,90 mol C.

Vypočítejte

- (i) molární zlomky všech látek v rovnováze.

Řešení:

	A	B	C	D	celkem
počáteční látkové množství / mol	1	2	0	1	4
změna	-0,6	-0,3	+0,9	+0,6	
látkové množství v rovnováze / mol	0,4	1,7	0,9	1,6	4,6
molární zlomek	0,087	0,370	0,196	0,348	

(ii) rovnovážnou konstantu.

Řešení:

rovnovážná konstanta: $K = \frac{a_C^3 a_D^2}{a_A^2 a_B} = 1,69 \cdot 10^{-3}$, aktivita: $a_J = \frac{p_J}{p^0}$, parciální tlak: $p_J = x_J p \Rightarrow$

$$K = \frac{a_C^3 a_D^2}{a_A^2 a_B} = \frac{\left(\frac{p_C}{p^0}\right)^3 \cdot \left(\frac{p_D}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{p_A}{p^0}\right)^2 \cdot \frac{p_B}{p^0}} = \frac{\left(\frac{x_C p}{p^0}\right)^3 \cdot \left(\frac{x_D p}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{x_A p}{p^0}\right)^2 \cdot \frac{x_B p}{p^0}} = \frac{\left(\frac{0,196 p}{p^0}\right)^3 \cdot \left(\frac{0,348 p}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{0,087 p}{p^0}\right)^2 \cdot \frac{0,370 p}{p^0}}$$

$$p = 100 \text{ kPa}, p^0 = 100 \text{ kPa} \Rightarrow \frac{p}{p^0} = 1 \Rightarrow$$

$$K = \frac{0,196^3 \cdot 0,348^2}{0,087^2 \cdot 0,370} = \underline{\underline{0,324}}$$

(iii) standardní reakční Gibbsovu energii.

Řešení:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = (-8,314472 \cdot 298 \cdot \ln 0,324) \text{ J mol}^{-1} = \underline{\underline{2,792 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$

4. Nakreslete závislost Gibbsovy energie izomerizace na rozsahu reakce s číselným vyznačením standardní reakční Gibbsovy energie při 25 °C a správně umístěným minimem křivky, jestliže rovnovážná konstanta má hodnotu

(i) 10.

Řešení:

	A	B	celkem
počáteční látkové množství / mol	n	0	1
změna	$-n\xi$	$+n\xi$	
látkové množství v rovnováze / mol	$n - n\xi$	$n\xi$	1
molární zlomek	$n - n\xi$	$n\xi$	

rovnovážná konstanta: $K = \frac{a_B}{a_A}$, aktivita: $a_J = \frac{p_J}{p^0}$, parciální tlak: $p_J = x_J p \Rightarrow$

$$K = \frac{a_B}{a_A} = \frac{\frac{p_B}{p^0}}{\frac{p_A}{p^0}} = \frac{\frac{x_B p}{p^0}}{\frac{x_A p}{p^0}} = \frac{\frac{n\xi p}{p^0}}{\frac{n(1-\xi)p}{p^0}} = \frac{n\xi p}{p^0} \cdot \frac{n(1-\xi)p}{p^0} = \frac{n\xi p}{p^0} \cdot \frac{p^0}{n(1-\xi)p} = \frac{\xi}{1-\xi}$$

$$K = \frac{\xi}{1-\xi} = 10 \quad / \cdot (1-\xi)$$

$$\xi = 10 \cdot (1-\xi) = 10 - 10\xi \quad / +10\xi$$

$$11\xi = 10 \Rightarrow \xi = \frac{10}{11}$$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -8,314472 \cdot 298 \cdot \ln 10 \text{ J mol}^{-1} = \underline{\underline{-5705 \text{ J mol}^{-1}}}$$

(ii) 3.

Řešení:

$$K = \frac{\xi}{1-\xi} = 3 \quad / \cdot (1-\xi)$$

$$\xi = 3 \cdot (1-\xi) = 3 - 3\xi \quad / + 3\xi$$

$$4\xi = 3 \Rightarrow \xi = \frac{3}{4}$$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -8,314472 \cdot 298 \cdot \ln 3 \text{ J mol}^{-1} = \underline{\underline{-2722 \text{ J mol}^{-1}}}$$

(iii) 1.

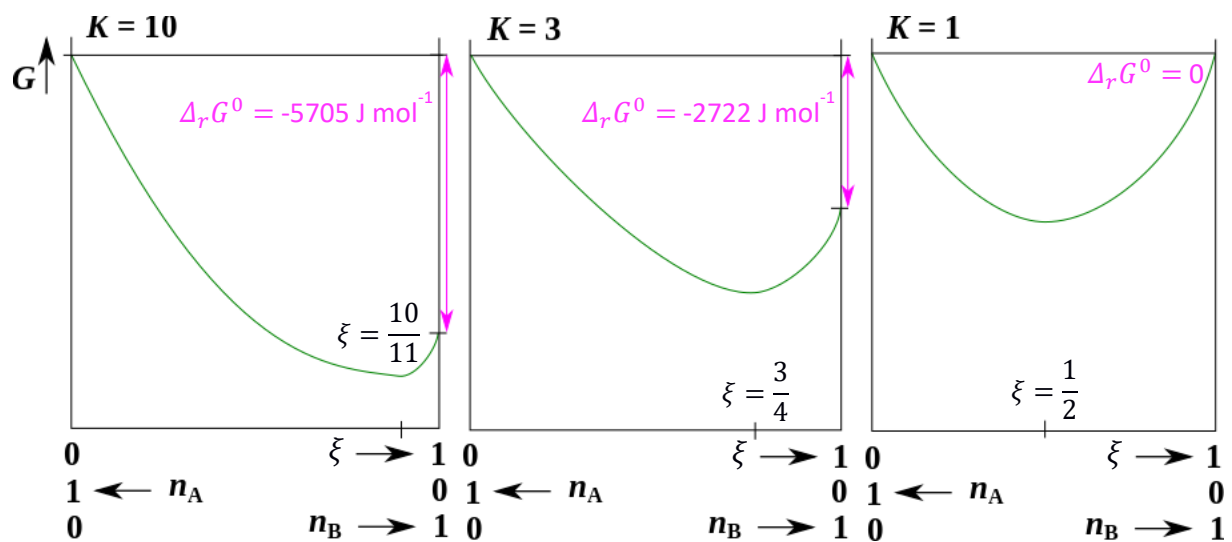
Řešení:

$$K = \frac{\xi}{1-\xi} = 1 \quad / \cdot (1-\xi)$$

$$\xi = 1 - \xi \quad / + \xi$$

$$2\xi = 1 \Rightarrow \xi = \frac{1}{2}$$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln 1 = 0$$



5. Standardní Gibbsova energie reakce $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ při 1727°C je $135,2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Vypočítejte molární zlomek kyslíku při této teplotě a tlaku 200 kPa .

Řešení:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K \Rightarrow$$

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} = -\frac{135200}{8,314472 \cdot 2000} = -8,13 \Rightarrow$$

$$K = e^{-8,13} = 2,944 \cdot 10^{-4}$$

	H ₂ O	H ₂	O ₂	celkem
počáteční látkové množství / mol	n	0	0	n
změna	$-n\xi$	$+n\xi$	$+\frac{n}{2}\xi$	
látkové množství v rovnováze / mol	$n - n\xi$	$n\xi$	$\frac{n}{2}\xi$	$n(1+\frac{1}{2}\xi)$
molární zlomek	$\frac{1-\xi}{1+\frac{1}{2}\xi}$	$\frac{\xi}{1+\frac{1}{2}\xi}$	$\frac{\xi}{2+\xi}$	

rovnovážná konstanta: $K = \frac{a_{\text{H}_2}\sqrt{a_{\text{O}_2}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = 2,944 \cdot 10^{-4}$, aktivita: $a_J = \frac{p_J}{p^0}$, parciální tlak: $p_J = x_J p \Rightarrow$

$$K = \frac{a_{\text{H}_2}\sqrt{a_{\text{O}_2}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0} \cdot \sqrt{\frac{p_{\text{O}_2}}{p^0}}}{\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p^0}} = \frac{\frac{x_{\text{H}_2} p}{p^0} \cdot \sqrt{\frac{x_{\text{O}_2} p}{p^0}}}{\frac{x_{\text{H}_2\text{O}} p}{p^0}} = \frac{\left(1 + \frac{1}{2}\xi\right) p^0 \cdot \sqrt{\frac{\xi p}{(2+\xi)p^0}}}{(1-\xi)p}$$

$$p = 200 \text{ kPa}, p^0 = 100 \text{ kPa} \Rightarrow \frac{p}{p^0} = 2 \Rightarrow$$

$$K = \frac{\frac{2\xi}{1+\frac{1}{2}\xi} \cdot \sqrt{\frac{2\xi}{2+\xi}}}{\frac{2(1-\xi)}{1+\frac{1}{2}\xi}} = \frac{2\xi}{1+\frac{1}{2}\xi} \cdot \frac{\sqrt{2\xi}}{\sqrt{2+\xi}} \cdot \frac{1+\frac{1}{2}\xi}{2(1-\xi)} = \frac{\sqrt{2\xi^3}}{(1-\xi)\sqrt{2+\xi}}$$

$$\xi \ll 1 \Rightarrow$$

$$K = \frac{\sqrt{2\xi^3}}{\sqrt{2}} = \sqrt{\xi^3} = 2,944 \cdot 10^{-4} \Rightarrow$$

$$\xi = \sqrt[3]{(2,944 \cdot 10^{-4})^2} = 4,425 \cdot 10^{-3} \Rightarrow$$

$$x_{\text{O}_2} = \frac{\xi}{2+\xi} = \frac{4,425 \cdot 10^{-3}}{2+4,425 \cdot 10^{-3}} = \underline{\underline{2,21 \cdot 10^{-3}}}$$

6. Při teplotě 25 °C a celkovém tlaku 100 kPa se v rovnováze rozloží 20,1 % dimeru oxidu dusičitého.

Rovnice rozkladu dimeru oxidu dusičitého je $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (\text{g})$. Vypočítejte

(i) reakční Gibbsovu energii.

Řešení:

v rovnováze $\Delta_r G = 0$

(ii) rovnovážnou konstantu.

Řešení:

	N ₂ O ₄	NO ₂	celkem
počáteční látkové množství / mol	n	0	n
změna	$-n\xi$	$+2n\xi$	
látkové množství v rovnováze / mol	$n - n\xi$	$2n\xi$	$n + n\xi$
molární zlomek	$\frac{1 - \xi}{1 + \xi}$	$\frac{2\xi}{1 + \xi}$	

rovnovážná konstanta: $K = \frac{a_B}{a_A}$, aktivita: $a_J = \frac{p_J}{p^0}$, parciální tlak: $p_J = x_J p \Rightarrow$

$$K = \frac{a_B^2}{a_A} = \frac{\left(\frac{p_B}{p^0}\right)^2}{\frac{p_A}{p^0}} = \frac{\left(\frac{x_B p}{p^0}\right)^2}{\frac{x_A p}{p^0}} = \frac{\left(\frac{2\xi p}{(1 + \xi)p^0}\right)^2}{\frac{(1 - \xi)p}{(1 + \xi)p^0}}$$

$$p = 100 \text{ kPa}, p^0 = 100 \text{ kPa} \Rightarrow \frac{p}{p^0} = 1 \Rightarrow$$

$$K = \frac{4\xi^2}{(1 + \xi)^2} \cdot \frac{(1 + \xi)}{(1 - \xi)} = \frac{4\xi^2}{(1 + \xi)(1 - \xi)} = \frac{4\xi^2}{1 - \xi^2}$$

$$\xi = 0,201 \Rightarrow K = \frac{4 \cdot 0,201^2}{1 - 0,201^2} = \underline{\underline{0,16841}}$$

(iii) standardní reakční Gibbsovu energii.

Řešení:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -8,314472 \cdot 298 \cdot \ln 0,16841 \text{ J mol}^{-1} = \underline{\underline{4,41 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$

7. Při teplotě 25 °C a celkovém tlaku 100 kPa se v rovnováze rozloží 18,46 % dimeru oxidu dusičitého. Rovnice rozkladu dimeru oxidu dusičitého je $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2(\text{g})$. Vypočítejte

(i) rovnovážnou konstantu při 25 °C.

Řešení:

$$K = \frac{4\xi^2}{1 - \xi^2} \text{ (viz příklad 6)}$$

$$\xi = 0,1846 \Rightarrow K = \frac{4 \cdot 0,1846^2}{1 - 0,1846^2} = \underline{\underline{0,1411}}$$

(ii) standardní reakční Gibbsovu energii při 25 °C. (4,854 kJ mol⁻¹)

Řešení:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -8,314472 \cdot 298 \cdot \ln 0,1411 \text{ J mol}^{-1} = \underline{\underline{4,854 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$

(iii) rovnovážnou konstantu při teplotě 100 °C, jestliže je v celém teplotním rozsahu reakční entalpie rovna 57,2 kJ mol⁻¹.

Řešení:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K \Rightarrow \ln K = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} \Rightarrow \frac{d \ln K}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d\left(\frac{\Delta_r G^0}{T}\right)}{dT}$$

$$\text{Gibbsova-Helmholtzova rovnice: } \frac{d\left(\frac{\Delta_r G^0}{T}\right)}{dT} = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2} \Rightarrow \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

$$\frac{d\left(\frac{1}{T}\right)}{dT} = -\frac{1}{T^2} \Rightarrow dT = -T^2 d\left(\frac{1}{T}\right) \Rightarrow -\frac{d \ln K}{T^2 d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \Rightarrow \frac{d \ln K}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \Rightarrow d \ln K = -\frac{\Delta_r H^0}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

Rovnici nyní zintegrujeme. Na obou stranách půjde o určitý integrál.

$$\int_{K(T_1)}^{K(T_2)} d \ln K = \int_{\frac{1}{T_1}}^{\frac{1}{T_2}} -\frac{\Delta_r H^0}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

Předpokládáme, že standardní reakční entalpie nezávisí na teplotě. \Rightarrow

$$\int_{\frac{1}{T_1}}^{\frac{1}{T_2}} -\frac{\Delta_r H^0}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \int_{\frac{1}{T_1}}^{\frac{1}{T_2}} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\text{Platí: } \int_a^b dx = [x]_a^b = b - a \Rightarrow$$

$$\int_{K(T_1)}^{K(T_2)} d \ln K = \ln K(T_2) - \ln K(T_1) = \ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)}$$

$$-\frac{\Delta_r H^0}{R} \int_{\frac{1}{T_1}}^{\frac{1}{T_2}} d\left(\frac{1}{T}\right) = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\Rightarrow \ln K(T_2) - \ln K(T_1) = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \Rightarrow$$

$$\ln K(T_2) = \ln K(T_1) - \frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \ln 0,1411 - \frac{57200}{8,314472} \left(\frac{1}{373,15} - \frac{1}{298,15}\right) = 2,679 \Rightarrow$$

$$K = e^{2,679} = \underline{\underline{14,579}}$$