

### 3. Chemická rovnováha – řešení

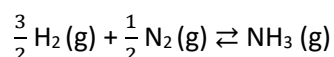
Konstanty:

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

Příklady:

1. Při 25 °C je standardní slučovací Gibbsova energie amoniaku  $-16,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Vypočítejte reakční Gibbsovu energii vzniku 1 mol amoniaku při 25 °C, jestliže parciální tlak dusíku je 300 kPa, parciální tlak vodíku 100 kPa a parciální tlak amoniaku 400 kPa.

Řešení:



vznik 1 mol amoniaku  $\Rightarrow \Delta_r G^0 = \Delta_f G^0(\text{NH}_3, \text{g}) = -16,5 \text{ kJ mol}^{-1}$

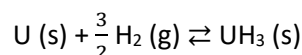
aktivita:  $a_j = \frac{p_j}{p^0}$ ,  $p^0 = 100 \text{ kPa} \Rightarrow$

$$Q = \frac{a_{\text{NH}_3}}{a_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}} \sqrt{a_{\text{N}_2}}} = \frac{\frac{p_{\text{NH}_3}}{p^0}}{\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{\frac{p_{\text{N}_2}}{p^0}}} = \frac{\frac{400}{100}}{\left(\frac{100}{100}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{\frac{300}{100}}} = \frac{4}{\sqrt{3}} = 2,3$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q = (-16500 + 8,314472 \cdot 298 \cdot \ln 2,3) \text{ J mol}^{-1} = \underline{\underline{-14,426 \text{ J mol}^{-1}}}$$

2. Při 227 °C je tlak vodíku nad uranem a hydridem uranitým 139 Pa. Uran i hydrid uranitý jsou pevné látky. Vypočítejte standardní slučovací Gibbsovu energii hydridu uranitého při 227 °C.

Řešení:



$$K = \frac{a_{\text{UH}_3}}{a_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}} a_{\text{U}}}$$

Uran i hydrid uranitý jsou pevné látky.  $\Rightarrow a_{\text{UH}_3} = a_{\text{U}} = 1$ , aktivita:  $a_j = \frac{p_j}{p^0} \Rightarrow$

$$K = \frac{1}{a_{\text{H}_2}^{\frac{3}{2}}} = a_{\text{H}_2}^{-\frac{3}{2}} = \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}\right)^{-\frac{3}{2}}$$

$$\ln K = \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}\right)^{-\frac{3}{2}} = -\frac{3}{2} \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}$$

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = \frac{3}{2} RT \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}$$

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

$$\Delta_r G^0 = \frac{3}{2} \cdot 8,314472 \cdot 500 \ln \frac{139}{100000} \text{ kJ mol}^{-1} = \underline{\underline{-41,0 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$

3. Vypočítejte, jaký bude účinek desetinásobného zvýšení tlaku na rovnovážné složení reakční směsi při syntéze amoniaku. U všech složek reakční směsi předpokládejte ideální chování.

Řešení:

rovnovážná konstanta:  $K = \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{H}_2}^3 a_{\text{N}_2}}$ , aktivita:  $a_J = \frac{p_J}{p^0}$ , parciální tlak:  $p_J = x_J p \Rightarrow$

$$K = \frac{a_{\text{NH}_3}^2}{a_{\text{H}_2}^3 a_{\text{N}_2}} = \frac{\left(\frac{p_{\text{NH}_3}}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0}\right)^3 \cdot \frac{p_{\text{N}_2}}{p^0}} = \frac{\left(\frac{x_{\text{NH}_3} p}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{x_{\text{H}_2} p}{p^0}\right)^3 \cdot \frac{x_{\text{N}_2} p}{p^0}} = \frac{x_{\text{NH}_3}^2 \cdot \left(\frac{p}{p^0}\right)^2}{x_{\text{H}_2}^3 \left(\frac{p}{p^0}\right)^3 \cdot x_{\text{N}_2} \frac{p}{p^0}} = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{H}_2}^3 \cdot x_{\text{N}_2}} \cdot \frac{\left(\frac{p}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{p}{p^0}\right)^3 \frac{p}{p^0}} =$$

$$= \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{H}_2}^3 \cdot x_{\text{N}_2}} \cdot \frac{\left(\frac{p}{p^0}\right)^2}{\left(\frac{p}{p^0}\right)^4} = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{H}_2}^3 \cdot x_{\text{N}_2}} \cdot \frac{1}{\left(\frac{p}{p^0}\right)^2} = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{H}_2}^3 \cdot x_{\text{N}_2}} \cdot \left(\frac{p^0}{p}\right)^2$$

Rovnovážná konstanta je konstanta.  $\Rightarrow$  Pokud se tlak zvýší 10x, musí se hodnota zlomku s molárními zlomky zvýšit 100x, aby její hodnota zůstala konstantní.  $\Rightarrow$  **Podíl produktů se 100x zvýší.**

4. 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:

	$\text{N}_2\text{O}_4$	$\text{NO}_2$	celkem
počáteční látkové množství / mol	$n$	0	$n$
změna	$-n\alpha$	$+2n\alpha$	
látkové množství v rovnováze / mol	$n - n\alpha$	$2n\alpha$	$n + n\alpha$
molární zlomek	$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$	$\frac{2\alpha}{1 + \alpha}$	

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

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

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

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

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

(iii) standardní reakční Gibbsovu energii.

Řešení:

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

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 teplotě 2027 °C je 118,08 kJ mol<sup>-1</sup>.

Kolik % vodní páry se při této teplotě a tlaku 100 kPa rozloží?

Řešení:

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

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^0}{RT} = -\frac{118080}{8,314472 \cdot 2300} = -6,17 \Rightarrow$$

$$K = e^{-6,17} = 2,081 \cdot 10^{-3}$$

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

rovnovážná konstanta:  $K = \frac{a_{\text{H}_2} \sqrt{a_{\text{O}_2}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = 2,081 \cdot 10^{-3}$ , aktivita:  $a_j = \frac{p_j}{p^0}$ , parciální tlak:  $p_j = x_j p \Rightarrow$

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

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

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

$$\alpha \ll 1 \Rightarrow$$

$$K = \frac{\sqrt{\alpha^3}}{\sqrt{2}} = 2,081 \cdot 10^{-3} \Rightarrow$$

$$\alpha = \sqrt[3]{2 \cdot (2,081 \cdot 10^{-3})^2} = \underline{\underline{2,05 \cdot 10^{-2}}}$$

6. 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:

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

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

(ii) standardní reakční Gibbsovu energii při 25 °C.

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<sup>-1</sup>.

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.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

7. 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	<b>0,087</b>	<b>0,370</b>	<b>0,196</b>	<b>0,348</b>	

(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:

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

8. Při 230 °C je standardní reakční Gibbsova energie izomerizace borneolu na izoborneol 9,40 kJ mol<sup>-1</sup>.

Vypočítejte reakční Gibbsovu energii v reakční směsi obsahující 0,15 mol borneolu a 0,30 mol izoborneol při celkovém tlaku 80 kPa.

Řešení:

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

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

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

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

9. Vypočítejte standardní reakční entalpii reakce, jejíž rovnovážná konstanta bude mít po zvýšení teploty z původních 25 °C o 10 °C hodnotu

(i) dvakrát větší.

Řešení:

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

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

$$\Delta_r H^0 = \frac{R}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \frac{R}{\frac{1}{298} - \frac{1}{308}} \ln 2 = \frac{8,314472}{\frac{1}{298} - \frac{1}{308}} \ln 2 = \underline{\underline{52,9 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$

(ii) dvakrát menší.

Řešení:

$$\Delta_r H^0 = \frac{R}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \frac{R}{\frac{1}{298} - \frac{1}{308}} \ln \frac{1}{2} = \frac{8,314472}{\frac{1}{298} - \frac{1}{308}} \ln \frac{1}{2} = \underline{\underline{-52,9 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$