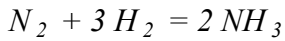


## 1.2 MATERIÁLOVÉ BILANCIE S CHEMICKOU REAKCIOU

### MB - R - Príklad 1 - Amoniak 1:

Do reaktora vstupujú 2 mol dusíka a 6 mol vodíka. V reaktore prebieha exotermická reakcia so 100 percentnou konverziou dusíka.

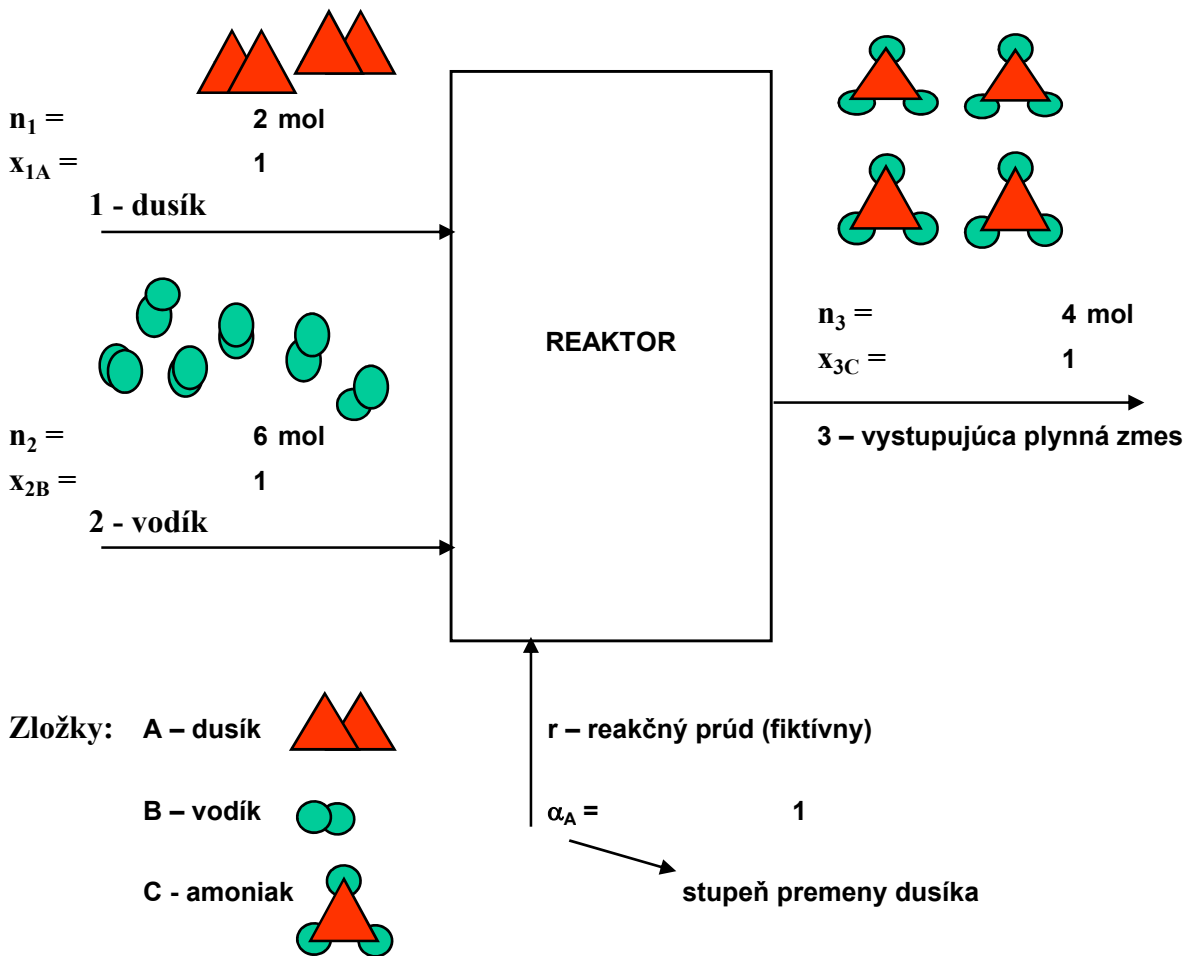


Vypočítajte:

- Rozsah reakcie.
- Stupeň premeny vodíka.
- Teoretický rozsah reakcie.
- Teoretické množstvá reaktantov a ich koeficienty nadbytkov.
- Látkové množstvo vystupujúcej plynnej zmesi a jej zloženie.

Ponúkaná bilančná schéma už s predstihom "avizuje" zložkový "obrazový" výstup z reaktora. Nasatím "stručného teoretického kakajka" sa k nemu postupne prepracujeme aj v číselnej forme.

### Bilančná schéma:



## STRUČNÉ TEORETICKÉ "REAKČNÉ KAKAJKO"

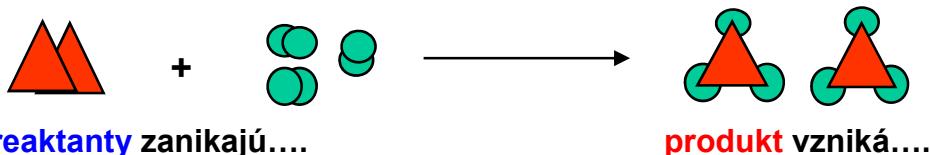
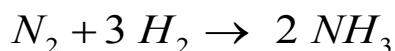


### Stechiometrická rovnica

Stechiometrická rovnica kvantitatívne vyjadruje, v akých pomeroch elementárnych častíc (atómov, molekúl) zanikajú reaktanty a vznikajú produkty počas chemickej reakcie.

Vyjadruje **Zákon zachovania atómov**, ktoré sa v chemickej reakcii "nestratia", len sa "premiestnia" z reaktantov do produktov.

Ak stechiometrickú rovnicu pre násobíme Avogadrovou konštantou, tak zároveň vyjadruje aj v akých pomeroch látkových množstiev zanikajú reaktanty a vznikajú produkty počas chemickej reakcie.



### Zákon stálych zlučovacích pomerov

Zložky sa pri chemickej reakcii nezlučujú v ľubovoľných mólových pomeroch, ale v presne definovaných pomeroch látkových množstiev, ktoré sú určené pomerom ich stechiometrických koeficientov ( $\nu_i$ ).

$$\frac{n_{N_2,reakcia}}{n_{H_2,reakcia}} = \frac{\nu_{N_2}}{\nu_{H_2}} \quad \wedge \quad \frac{n_{N_2,reakcia}}{n_{NH_3,reakcia}} = \frac{\nu_{N_2}}{\nu_{NH_3}} \quad \wedge \quad \frac{n_{H_2,reakcia}}{n_{NH_3,reakcia}} = \frac{\nu_{H_2}}{\nu_{NH_3}}$$

### Rýchlosť vzniku zložky v chemickej reakcii

Rýchlosť vzniku zložky je definovaná ako rozdiel látkového množstva zložky na výstupe z reakcie a na vstupe do reakcie.

$$r_i = n_{i,výstup} - n_{i,vstup} = n_{i,reakcia}$$

Z definície rýchlosti vzniku zložky potom vyplýva, že aj pomery rýchlosti vzniku zložiek sú určené pomerom ich stechiometrických koeficientov.

### Aplikujúc definíciu rýchlosti vzniku zložky pre syntézu amoniaku z dusíka a vodíka:

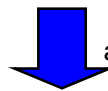
$$\frac{r_{N_2}}{r_{H_2}} = \frac{n_{N_2,reakcia}}{n_{H_2,reakcia}} = \frac{\nu_{N_2}}{\nu_{H_2}} \quad \wedge \quad \frac{r_{N_2}}{r_{NH_3}} = \frac{n_{N_2,reakcia}}{n_{NH_3,reakcia}} = \frac{\nu_{N_2}}{\nu_{NH_3}} \quad \wedge \quad \frac{r_{H_2}}{r_{NH_3}} = \frac{n_{H_2,reakcia}}{n_{NH_3,reakcia}} = \frac{\nu_{H_2}}{\nu_{NH_3}}$$

Stechiometrické koeficienty zložiek, ktoré počas reakcie zanikajú (reaktanty) sú záporné a vznikajúcich zložiek (produkty) kladné, čo je aj logické, ak uvážime, že rýchlosť vzniku reaktanta je záporná (reaktanty sa počas chemickej reakcie spotrebúvajú) a rýchlosť vzniku produktu kladná (produkty počas chemickej reakcie vznikajú).



Úpravou predchádzajúceho vzťahu

$$\frac{r_{N_2}}{r_{H_2}} = \frac{v_{N_2}}{v_{H_2}} \quad \wedge \quad \frac{r_{N_2}}{r_{NH_3}} = \frac{v_{N_2}}{v_{NH_3}} \quad \wedge \quad \frac{r_{H_2}}{r_{NH_3}} = \frac{v_{H_2}}{v_{NH_3}}$$



a delením rýchlostí vzniku zložiek ich stechiometrickými koeficientami:

$$\frac{r_{N_2}}{v_{N_2}} = \frac{r_{H_2}}{v_{H_2}} = \frac{r_{NH_3}}{v_{NH_3}}$$

Zo vzťahu je zrejmé, že **rýchlosť vzniku zložky podelená jej stechiometrickým koeficientom je pre všetky zložky reakcie konštantná** a nazýva sa:

**rozsahom reakcie**



pre diskontinuálny (pretržitý, vsádzkový) proces a

**rýchlosťou reakcie**

pre kontinuálny (nepretržitý) proces.

$$\xi = \frac{r_i}{v_i} = \frac{n_{i,výstup} - n_{i,vstup}}{v_i}$$

### a. Výpočet rozsahu reakcie

$$\xi = \frac{r_{N_2}}{v_{N_2}} = \frac{r_{H_2}}{v_{H_2}} = \frac{r_{NH_3}}{v_{NH_3}}$$

Do reaktora vstupujú 2 mol dusíka a dusík (reaktant) sa spotrebuje na 100 %. Z uvedeného vyplýva, že z reaktora nevystúpi žiadny dusík.

$$\xi = \frac{r_{N_2}}{v_{N_2}} = \frac{n_{N_2,výstup} - n_{N_2,vstup}}{v_{N_2}} = \frac{n_{3A} - n_{1A}}{v_A} = \frac{0 - 2}{-1} = \quad \quad \quad \mathbf{2 \text{ mol}}$$

Keďže rozsah reakcie je pre všetky zložky danej reakcie konštantný, rovnakú hodnotu musíme dostať aj keby sme počítali rozsah reakcie cez vodík a amoniak.

Zo vzťahu

$$\frac{r_{N_2}}{V_{N_2}} = \frac{r_{H_2}}{V_{H_2}} = \frac{r_{NH_3}}{V_{NH_3}} \quad r_{N_2} = \xi \cdot V_{N_2} = \quad \mathbf{-2 \text{ mol}}$$

pre druhý reaktant (vodík) a produkt (amoniak) vyplýva, že:

$$r_{H_2} = \frac{r_{N_2}}{V_{N_2}} \cdot V_{H_2} \quad \wedge \quad r_{NH_3} = \frac{r_{N_2}}{V_{N_2}} \cdot V_{NH_3}$$

$r_{N_2} =$	-2 mol
$v_{N_2} =$	-1
$v_{H_2} =$	-3
$v_{NH_3} =$	2

$$r_{H_2} = \quad \mathbf{-6 \text{ mol}} \quad \quad r_{NH_3} = \quad \mathbf{4 \text{ mol}}$$

$$\xi = \frac{r_{H_2}}{V_{H_2}} = \quad \mathbf{2 \text{ mol}} \quad \left. \vphantom{\xi = \frac{r_{H_2}}{V_{H_2}}} \right\} \text{Teória potvrdená v praxi.....}$$

$$\xi = \frac{r_{NH_3}}{V_{NH_3}} = \quad \mathbf{2 \text{ mol}}$$

Úpravou definičného vzťahu na výpočet rozsahu reakcie môžeme vypočítať množstvo vodíka na výstupe z reaktora.

$$\xi = \frac{r_{H_2}}{V_{H_2}} = \frac{n_{3B} - n_{2B}}{V_B} \Rightarrow n_{3B} = \xi \cdot V_B + n_{2B} = \quad \mathbf{0 \text{ mol}}$$

Výsledok je logický, stačí si uvedomiť, že na úplnú spotrebu dusíka (2 móly) je potrebné podľa stechiometrickej rovnice, aplikujúc Zákon stálych zlučovacích pomerov, 6 mólov vodíka. Presne to množstvo, ktoré do reaktora podľa zadania vstupuje....

Analogickým postupom si vypočítame množstvo vzniknutého produktu - amoniaku na výstupe zo zariadenia (do zariadenia nevstupuje žiadny amoniak):

$$\xi = \frac{r_{NH_3}}{V_{NH_3}} = \frac{n_{3C} - 0}{V_C} \Rightarrow n_{3C} = \xi \cdot V_C + 0 = \quad \mathbf{4 \text{ mol}}$$

$$\boxed{n_3 = n_{3A} + n_{3B} + n_{3C} = 0 + 0 + 4 =} \quad \mathbf{4 \text{ mol}}$$

Študenti, obrazová informácia ponúknutá vašim zreniciam v bilančnej schéme "na chĺpok" korešponduje s numericky vypočítanými hodnotami.

### "Mravné ponaučenie":

Ak do zariadenia vstupujú reaktanty v tom istom pomere látkových množstiev (viď informácie zo zadania) v akom aj reagujú (kuk na stechiometrickú rovnicu) ich stupeň premeny bude rovnaký. V prípade, že zreagujú úplne bude ich stupeň premeny rovný jednej.....  
A ak nezreagujú úplne, budú aj po reakcii v tom istom pomere látkových množstiev ako pred ňou.

Poslednej vetičke sa však číselne "pozrieme bližšie na zúbky" až v prípade, keď stupeň premeny limitujúcej zložky bude menší ako jedna.....

## b. Stupeň premeny vodíka

### Stupeň premeny (konverzia) reaktanta

Stupeň premeny je podiel množstva reaktanta spotrebovaného v chemickej reakcii k množstvu reaktanta, ktoré do reakcie vstupuje.

$$\alpha_i = \frac{n_{i,zreag}}{n_{i,vstup}} = \frac{n_{i,vstup} - n_{i,výstup}}{n_{i,vstup}} \quad \wedge \quad \alpha_i = \frac{m_{i,zreag}}{m_{i,vstup}} = \frac{m_{i,vstup} - m_{i,výstup}}{m_{i,vstup}}$$


$$\alpha_i \in \langle 0, 1 \rangle$$

**Stupeň premeny** sa vzťahuje na daný reaktant, nie na reakciu ako rozsah reakcie a je preto **logicky definovaný len pre reaktanty**.

**Aplikujúc definičný vzťah na výpočet stupňa premeny vodíka**

$$\alpha_B = \frac{n_{B,zreag.}}{n_{B,vstup}} = \frac{n_{2B} - n_{3B}}{n_{2B}} = 1$$

Kombináciou definičných vzťahov na výpočet rozsahu reakcie a stupňa premeny získame vzťah medzi rozsahom reakcie a stupňom premeny príslušného reaktanta.

$$\alpha_i = \frac{n_{i,vstup} - n_{i,výstup}}{n_{i,vstup}} \qquad \alpha_i = \frac{m_{i,vstup} - m_{i,výstup}}{m_{i,vstup}}$$
$$\xi = \frac{n_{i,výstup} - n_{i,vstup}}{\nu_i} \qquad \xi = \frac{\frac{n_{i,výstup}}{M_i} - \frac{n_{i,vstup}}{M_i}}{\nu_i}$$


$$\xi = -\frac{\alpha_i \cdot n_{i,vstup}}{V_i} = -\frac{\alpha_i \cdot \frac{m_{i,vstup}}{M_i}}{V_i}$$

Stupeň premeny vodíka môžeme vypočítať aj úpravou tohto vzťahu do podoby:

$$\alpha_B = \frac{-\xi \cdot \nu_B}{n_{2B}} = 1 \quad \begin{array}{l} n_{2B} = 6 \text{ mol} \\ \xi = 2 \text{ mol} \\ \nu_B = -3 \end{array}$$

### "Poznámka":

V prípade, že je zadaná konverzia reakcie (v %) a nie stupeň premeny konkrétneho reaktanta, je konverzia vzťahovaná na kľúčovú zložku (k), ktorá má byť vždy **limitujúcim reaktantom**.

### Limitujúci (kľúčový) reaktant

Reaktant, ktorý sa spotrebuje ako prvý, ak by reakcia prebehla pre každý reaktant až do konca.

**Na základe jeho skutočnej spotreby počas reakcie sa potom dopočítava spotreba ostatných reaktantov a vznik produktov.**

Každý reaktant má svoju **charakteristickú hodnotu**

$$-\frac{n_{i,vstup}}{V_i}$$

pri ktorej by sa úplne spotreboval. **Reaktant s najmenšou charakteristickou hodnotou je limitujúcim reaktantom.**

Už podľa hodnôt stupňov premeny reaktantov sa dá logicky usúdiť, že limitujúcim reaktantom sú oba reaktanty - dusík aj vodík, nakoľko ich stupeň premeny je rovnaký.

Výpočtom si to len overíme.

$$-\frac{n_{1A}}{\nu_A} = -\frac{2}{(-1)} = 2 \text{ mol}$$

$$-\frac{n_{2B}}{\nu_B} = -\frac{6}{(-3)} = 2 \text{ mol}$$

### "Poznámka možno aj kožušok pri písomke zachraňujúca...":

Ak poznáme len látkové (hmotnostné) pomery množstiev reaktantov na vstupe do reakcie (systému), môžeme na zistenie limitujúceho reaktanta zvoliť "pomocné (fiktívne)" ľubovoľné látkové množstvo jedného z reaktantov. Hodnota druhého "pomocného" látkového množstva reaktant potom vyplýva zo známeho pomeru množstiev reaktantov podľa zadania príkladu.

**Tieto pomocné zvolené množstvá slúžia len na určenie limitujúceho reaktanta.**

**Príklad:** Do zariadenia na výrobu amoniaku vstupujú dusík s vodíkom v mólovom pomere 1:4. Ktorý z nich je limitujúcim reaktantom?

Podľa zadania poznáme len pomer látkových množstiev reaktantov, nie ich skutočné množstvá na vstupe.

Ako "**pomocné**" množstvo dusíka nech je zvolených **10 mólov**. Zo známeho pomeru na vstupe potom vyplýva, že "**pomocné**" množstvo vodíka je **40 mólov**.

**Výpočtom charakteristických hodnôt reaktantov** sa dozvieme, ktorý reaktant je limitujúci (kľúčový).

$$\left( -\frac{n_{N_2}}{v_{N_2}} \right)^{pomoc} = -\frac{10}{(-1)} = 10 \text{ mol}$$

$$\left( -\frac{n_{H_2}}{v_{H_2}} \right)^{pomoc} = -\frac{40}{(-3)} = 13.333 \text{ mol}$$

**Limitujúcim reaktantom** je **dusík** a jeho stupeň premeny bude väčší ako stupeň premeny vodíka, ktorý je v nadbytku.

### c. Teoretický rozsah reakcie

**Teoretický rozsah reakcie** je maximálnym možným rozsahom reakcie, keď sa **limitujúci (kľúčový) reaktant** v danej reakcii úplne spotrebuje ( $\alpha_k = 1$ ).

$$\xi^T = \frac{n_{k,výstup} - n_{k,vstup}}{v_k} = \frac{0 - n_{k,vstup}}{v_k} = \frac{-1 \cdot n_{k,vstup}}{v_k} \quad \xi^T = \frac{-1 \cdot \frac{m_{k,vstup}}{M_k}}{v_k}$$

Množstvo vstupujúceho limitujúceho reaktanta, ktoré by sa v reakcii úplne spotrebovalo

( $\alpha_k = \alpha_i^T = 1$ ) sa nazýva **teoretické množstvo reaktanta**

$$n_{k,vstup} = n_{i,vstup}^T$$

$$m_{k,vstup} = m_{i,vstup}^T$$

Z definície teoretického množstva reaktanta vyplýva, že **teoretické a skutočné množstvo limitujúceho reaktanta vstupujúceho do reakcie (systému) je rovnaké.**

V našom prípade sú **dva limitujúce reaktanty - dusík a vodík**, a preto je možné pomocou oboch z nich vypočítať teoretický rozsah reakcie, nakoľko poznáme ich vstupujúce množstvá, ktoré sú teraz zároveň aj ich teoretickými množstvami.

$$\xi^T = \frac{-n_{1A}^T}{\nu_A} = \quad \quad \quad \mathbf{2 \text{ mol}} \quad \quad \quad n_{1A} = n_{1A}^T = \quad \quad \quad \mathbf{2 \text{ mol}}$$

$$\xi^T = \frac{-n_{2B}^T}{\nu_B} = \quad \quad \quad \mathbf{2 \text{ mol}} \quad \quad \quad \nu_A = \quad \quad \quad \mathbf{-1}$$

$$\quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad n_{2B} = n_{2B}^T = \quad \quad \quad \mathbf{6 \text{ mol}}$$

$$\quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \nu_B = \quad \quad \quad \mathbf{-3}$$

### **d. Teoretické množstvá reaktantov a ich koeficienty nadbytkov.**

**Teoretické množstvo reaktanta** je také množstvo limitujúceho reaktanta, ktoré by sa spotrebovalo v reakcii úplne.

**Z uvedeného vyplýva, že:**

**V prípade limitujúceho reaktanta je jeho skutočne privedené množstvo do systému a teoretické množstvo rovnaké.**

$$n_{i, \text{vstup}} = n_{k, \text{vstup}} = n_{i, \text{vstup}}^T$$

$$m_{i, \text{vstup}} = m_{k, \text{vstup}} = m_{i, \text{vstup}}^T$$

**Pre reaktanty, ktoré sú v nadbytku, je teoretické množstvo menšie ako skutočne privedené množstvo do reakcie (systému).**

$$n_{i, \text{vstup}} > n_{i, \text{vstup}}^T$$

$$m_{i, \text{vstup}} > m_{i, \text{vstup}}^T$$

**Teoretické množstvá reaktantov (dusíka a vodíka)** si vypočítame z úpravy vzťahu na výpočet teoretického rozsahu reakcie.

$$n_{1A}^T = -\xi^T \cdot \nu_A = -2 \cdot (-1) = 2 \text{ mol}$$

$$n_{2B}^T = -\xi^T \cdot \nu_B = -2 \cdot (-3) = 6 \text{ mol}$$

**Koeficient nadbytku reaktanta** je definovaný ako podiel skutočného množstva reaktanta vstupujúceho do reakcie (systému) k teoretickému množstvu reaktanta.

$$kn_i = \frac{n_{i, \text{vstup}}}{n_i^T} \quad \quad \quad kn_i = \frac{m_{i, \text{vstup}}}{m_i^T}$$

**Ak je reaktant limitujúcou (kľúčovou) zložkou je koeficient nadbytku limitujúceho reaktanta rovný jednej** bez ohľadu na to, aký je jeho stupeň premeny.

**Koeficient nadbytku neklúčovej (nelimitujúcej) zložky je vždy väčší ako jedna.**

$$\left. \begin{aligned} kn_A &= \frac{n_{1A}}{n_A^T} = \frac{2}{2} = 1 \\ kn_B &= \frac{n_{2B}}{n_B^T} = \frac{6}{6} = 1 \end{aligned} \right\} \text{ Výsledky teóriu len potvrdzujú.....}$$



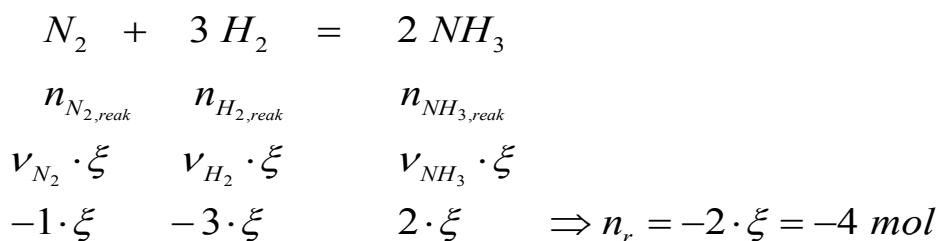
## e. Látkové množstvo vystupujúcej plynnej zmesi a jej zloženie.

Látkové množstvo vystupujúcej plynnej zmesi a jej zloženie sa dopočítajú z materiálovej bilancie reaktora.

!!!

**Zákon zachovania látkového množstva vo všeobecnosti neplatí, keď prebieha chemická reakcia. Počet zanikajúcich resp. vznikajúcich mólov môže byť kladný, záporný alebo nulový.**

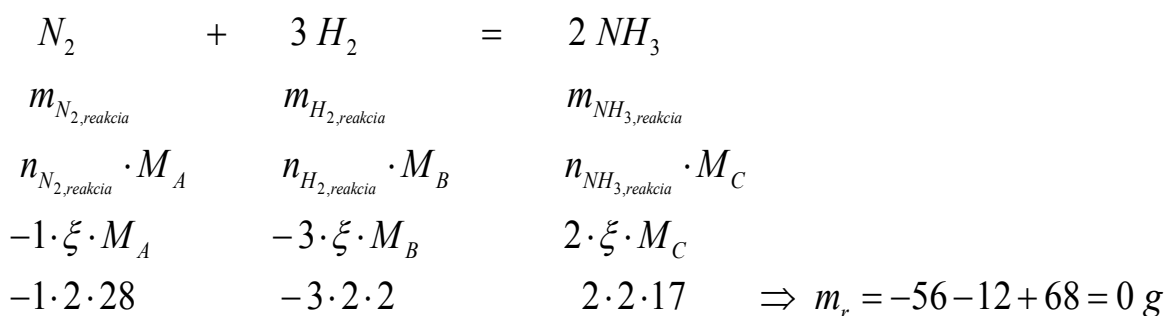
Člen  $n_r$  (reakčný člen, zdrojový člen) v celkovej materiálovej bilancii dobilancováva ľavú a pravú stranu rovnice. Môže byť kladný, záporný, alebo nulový. Závisí to od priebehu chemického procesu opísaného príslušnou stechiometrickou rovnicou.



V prípade, že by sme bilancovali systém v jednotkách hmotnosti, je tento člen ( $m_r$ ) **nulový**. Vyplýva to zo zákona zachovania hmotnosti (výnimkou sú jadrové reakcie).

Platí totiž **Zákon zachovania atómov**.

Tie sa "nestratia", len sa "popresúvajú" v chemickej reakcii z reaktantov do produktov....



### Materiálová bilancia reaktora:

$$n_1 + n_2 + n_r = n_3$$

$$\text{A: } n_1 \cdot x_{1A} + n_A \cdot x = n_3 \cdot x_{3A}$$

$$\text{B: } n_2 \cdot x_{2B} + n_B \cdot x = n_3 \cdot x_{3B}$$

$$\text{C: } n_C \cdot x = n_3 \cdot x_{3C}$$

Zloženie vystupujúceho prúdu si do počítame z materiálovej bilancie jednotlivých zložiek.

$$n_{1A} = n_1 = 2 \text{ mol}$$

$$v_A = -1$$

$$n_{2B} = n_2 = 6 \text{ mol}$$

$$v_B = -3$$

$$\xi = 2 \text{ mol}$$

$$v_C = 2$$

$$n_r = -2 \cdot \xi$$

Materiálová bilancia reaktora sa môže prepísať (ak nám to tak lepšie vyhovuje) do tabuľkovej formy:

Prúdy Zložky	1	2	r	3
A: N <sub>2</sub>	$n_1 \cdot x_{1A}$ 2		$v_A \cdot \xi$ -2	$n_3 \cdot x_{3A}$ 0
B: H <sub>2</sub>		$n_2 \cdot x_{2B}$ 6	$v_B \cdot \xi$ -6	$n_3 \cdot x_{3B}$ 0
C: NH <sub>3</sub>			$v_C \cdot \xi$ 4	$n_3 \cdot x_{3C}$ 4
$\Sigma$	$n_1$ 2	$n_1$ 6	$n_r$ -4	$n_3$ 4

Zloženie vystupujúceho prúdu:

$$x_{3A} = 0$$

$$x_{3B} = 0$$

$$x_{3C} = 1$$

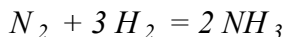
### "Mravné ponaučenie":

Na výstupe zo systému môžu byť teoreticky všetky bilancované zložky, ktoré do neho vstupujú alebo sú produktami reakčného procesu.

Či aj prakticky, posúdime podľa informácií vyplývajúcich zo zadania a následných "materiálových" výpočtov.

### MB - R - Príklad 1 - Amoniak 2:

Do reaktora vstupujú 2 mol dusíka a 6 mol vodíka. V reaktore prebieha exotermická reakcia s 50 percentnou konverziou.

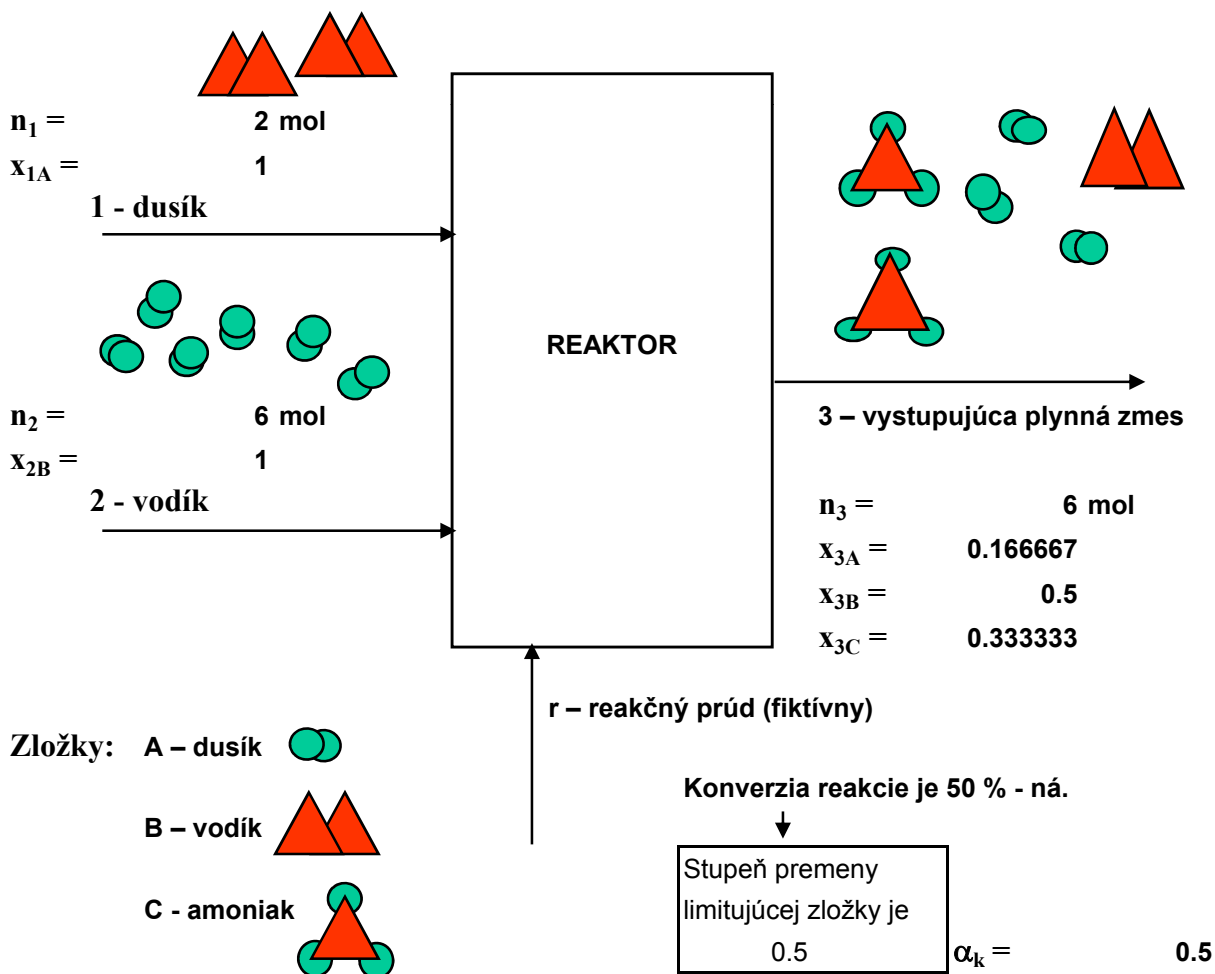


Vypočítajte:

- Rozsah reakcie a stupeň premeny oboch reaktantov
- Teoretický rozsah reakcie.
- Teoretické množstvá reaktantov a ich koeficienty nadbytkov.
- Látkové množstvo vystupujúcej plynnej zmesi a jej zloženie.

Ponúkaná bilančná schéma už vykresľuje "výstupnú" budúcnosť z reaktora. K jej číselnému "zhotoveniu" sa postupne prepracujeme.

#### Bilančná schéma:



## a. Výpočet rozsahu reakcie

$$\xi = \frac{r_{N_2}}{V_{N_2}} = \frac{r_{H_2}}{V_{H_2}} = \frac{r_{NH_3}}{V_{NH_3}} \quad \vee \quad \xi = \frac{-\alpha_i \cdot n_{i,vstup,reakt.}}{V_i}$$

Stupeň premeny limitujúcej zložky je 0.5

Do reaktora vstupujú 2 móly dusíka a 6 mólov vodíka. Konverzia reakcie je 50 % - ná.

V prípade, že je zadaná konverzia reakcie (v %) a nie stupeň premeny konkrétneho reaktanta je konverzia reakcie vzťahovaná na kľúčovú zložku (k), ktorá má byť vždy **limitujúcim reaktantom**.

### "Poznámka"...

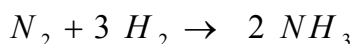
Študenti, "úfam" si vám pripomenúť pre vás už zaiste dôverne známe mravné ponaučenie:

Ak do zariadenia vstupujú reaktanty v tom istom pomere látkových množstiev (viď informácie zo zadania) v akom aj reagujú (kuk na stechiometrickú rovnicu) ich stupeň premeny bude rovnaký. V prípade, že zreagujú úplne bude ich stupeň premeny rovný jednej.....

Pretože nám do reaktora vstupujú oba reaktanty v tom istom pomere látkových množstiev (info zo zadania)

$$\frac{n_{1A}}{n_{2B}} = \frac{2}{6} = \frac{1}{3}$$

v akom aj reagujú (info zo stechiometrickej rovnice),



$$\frac{n_{N_2}}{n_{H_2}} = \frac{V_{N_2}}{V_{H_2}} = \frac{-1}{-3} = \frac{1}{3}$$

Zároveň aj ich pomer látkových množstiev po reakcii musí byť rovnaký.....

je ich stupeň premeny rovnaký ( $\alpha_A = \alpha_B = 0,5$ ) a oba musia byť zároveň aj limitujúce (kľúčové) reaktanty.

Výpočtom ich **charakteristických hodnôt**, pri ktorých by oba reaktanty úplne zreagovali, keby reakcia prebehla pre každý z nich až do konca, si to overíme.

$$-\frac{n_{1A}}{V_A} = -\frac{2}{(-1)} = 2 \text{ mol} \quad \longrightarrow \quad \text{Oba reaktanty sú limitujúce.....}$$
$$-\frac{n_{2B}}{V_B} = -\frac{6}{(-3)} = 2 \text{ mol}$$

**Rozsah reakcie** sa vypočíta zo vzťahu medzi rozsahom reakcie a stupňom premeny príslušného reaktanta.

$$\xi = -\frac{\alpha_A \cdot n_{1A}}{\nu_A} = \quad \mathbf{1 \text{ mol}}$$

$$\xi = -\frac{\alpha_B \cdot n_{2B}}{\nu_B} = \quad \mathbf{1 \text{ mol}}$$

$n_{1A} =$	2 mol
$\nu_A =$	-1
$n_{2B} =$	6 mol
$\nu_B =$	-3
$\alpha_A =$	0.5
$\alpha_B =$	0.5

## **b. Teoretický rozsah reakcie**

**Teoretický rozsah reakcie** je maximálnym možným rozsahom reakcie, keď sa **limitujúci (kľúčový) reaktant** v danej reakcii **spotrebuje úplne** ( $\alpha_k = 1$ ).

$$\xi^T = \frac{n_{k,výstup} - n_{k,vstup}}{\nu_k} = \frac{0 - n_{k,vstup}}{\nu_k} = \frac{-1 \cdot n_{k,vstup}}{\nu_k} \quad \xi^T = \frac{-1 \cdot \frac{m_{k,vstup}}{M_k}}{\nu_k}$$

Množstvo vstupujúceho limitujúceho reaktanta, ktoré by sa v reakcii úplne spotrebovalo

( $\alpha_k = \alpha_i^T = 1$ ) sa nazýva **teoretické množstvo reaktanta**

$$n_{k,vstup} = n_{i,vstup}^T$$

$$m_{k,vstup} = m_{i,vstup}^T$$

Z definície teoretického množstva reaktanta vyplýva, že **teoretické a skutočné množstvo limitujúceho reaktanta vstupujúceho do reakcie (systému) je rovnaké !!!!**

V našom prípade sú **dva limitujúce reaktanty - dusík a vodík**, a preto je možné pomocou oboch z nich vypočítať teoretický rozsah reakcie, nakoľko poznáme ich vstupujúce množtvá, ktoré sú teraz zároveň aj ich množstvami teoretickými.

$$\xi^T = \frac{-n_{1A}^T}{\nu_A} = \quad \mathbf{2 \text{ mol}}$$

$$\xi^T = \frac{-n_{2B}^T}{\nu_B} = \quad \mathbf{2 \text{ mol}}$$

$n_{1A} = n_{1A}^T =$	2 mol
$\nu_A =$	-1
$n_{2B} = n_{2B}^T =$	6 mol
$\nu_B =$	-3

## **d. Teoretické množstvá reaktantov a ich koeficienty nadbytkov.**

Teoretické množstvo reaktanta je také množstvo limitujúceho reaktanta, ktoré by sa spotrebovalo v reakcii úplne.

Z uvedeného vyplýva, že:

V prípade limitujúceho reaktanta je jeho skutočne privedené množstvo do systému a teoretické množstvo rovnaké.

$$n_{i, \text{vstup}} = n_{k, \text{vstup}} = n_{i, \text{vstup}}^T$$

$$m_{i, \text{vstup}} = m_{k, \text{vstup}} = m_{i, \text{vstup}}^T$$

Pre reaktanty, ktoré sú v nadbytku, je teoretické množstvo menšie ako skutočne privedené množstvo do reakcie (systému).

$$n_{i, \text{vstup}} > n_{i, \text{vstup}}^T$$

$$m_{i, \text{vstup}} > m_{i, \text{vstup}}^T$$

Teoretické množstvá reaktantov (dusíka a vodíka) si vypočítame z úpravy vzťahu na výpočet teoretického rozsahu reakcie.

$$n_{1A}^T = -\xi^T \cdot \nu_A = -2 \cdot (-1) = 2 \text{ mol}$$

$$n_{2B}^T = -\xi^T \cdot \nu_B = -2 \cdot (-3) = 6 \text{ mol}$$

**Koeficient nadbytku reaktanta** je definovaný ako podiel skutočného množstva reaktanta vstupujúceho do reakcie (systému) k teoretickému množstvu reaktanta.

$$kn_i = \frac{n_{i, \text{vstup}}}{n_i^T}$$

$$kn_i = \frac{m_{i, \text{vstup}}}{m_i^T}$$

**Ak je reaktant limitujúcou (kľúčovou) zložkou je koeficient nadbytku limitujúceho reaktanta rovný jednej bez ohľadu na to, aký je jeho stupeň premeny.**

**Koeficient nadbytku neklúčovej (nelimitujúcej) zložky je vždy väčší ako jedna.**

$$kn_A = \frac{n_{1A}}{n_A^T} = \frac{2}{2} = 1$$

$$kn_B = \frac{n_{2B}}{n_B^T} = \frac{6}{6} = 1$$

Výsledky teóriu len potvrdzujú.....

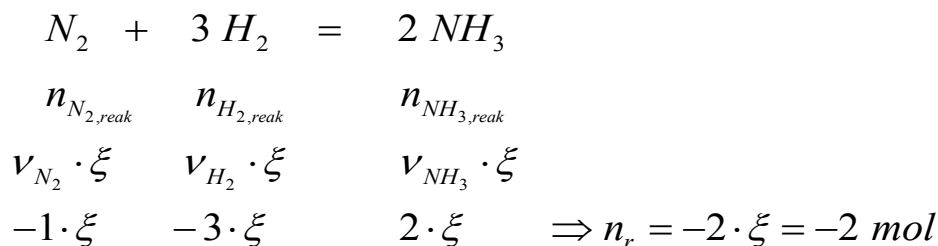
### e. Látkové množstvo vystupujúcej plynnej zmesi a jej zloženie.

Látkové množstvo vystupujúcej plynnej zmesi a jej zloženie sa dopočítajú z materiálovej bilancie reaktora.

!!!

**Zákon zachovania látkového množstva vo všeobecnosti neplatí, keď prebieha chemická reakcia. Počet zanikajúcich resp. vznikajúcich mólov môže byť kladný, záporný alebo nulový.**

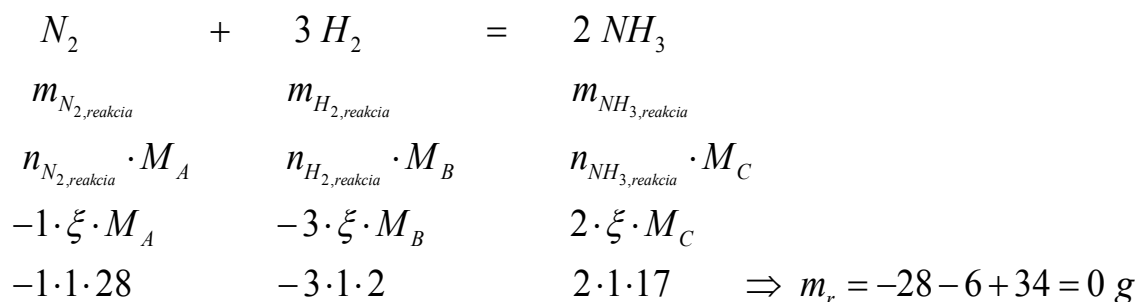
Člen  $n_r$  (reakčný člen, zdrojový člen) v celkovej materiálovej bilancii dobilancováva ľavú a pravú stranu rovnice. Môže byť kladný, záporný, alebo nulový. Závisí to od priebehu chemického procesu opísaného príslušnou stechiometrickou rovnicou.



V prípade, že by sme bilancovali systém v jednotkách hmotnosti, je tento člen ( $m_r$ ) nulový. Vyplyva to zo zákona zachovania hmotnosti (výnimkou sú jadrové reakcie).

Platí totiž **Zákon zachovania atómov**.

Tie sa "nestratia", len sa "popresúvajú" v chemickej reakcii z reaktantov do produktov....



### Materiálová bilancia reaktora:

$$n_1 + n_2 + n_r = n_3$$

$$\text{A: } n_1 \cdot x_{1A} + n_A \cdot x = n_3 \cdot x_{3A}$$

$$\text{B: } n_2 \cdot x_{2B} + n_B \cdot x = n_3 \cdot x_{3B}$$

$$\text{C: } n_C \cdot x = n_3 \cdot x_{3C}$$

Zloženie vystupujúceho prúdu si do počítame z materiálovej bilancie jednotlivých zložiek.

$$n_{1A} = n_1 = 2 \text{ mol}$$

$$v_A = -1$$

$$n_{2B} = n_2 = 6 \text{ mol}$$

$$v_B = -3$$

$$\xi = 1 \text{ mol}$$

$$v_C = 2$$

$$n_r = -2 \cdot \xi = -2 \text{ mol}$$

### Materiálová bilancia reaktora v tabuľkovej forme:

Prúdy Zložky	1	2	r	3
A: N <sub>2</sub>	$n_1 \cdot x_{1A}$ 2		$v_A \cdot \xi$ -1	$n_3 \cdot x_{3A}$ 1
B: H <sub>2</sub>		$n_2 \cdot x_{2B}$ 6	$v_B \cdot \xi$ -3	$n_3 \cdot x_{3B}$ 3
C: NH <sub>3</sub>			$v_C \cdot \xi$ 2	$n_3 \cdot x_{3C}$ 2
$\Sigma$	$n_1$ 2	$n_2$ 6	$n_r$ -2	$n_3$ 6

### Zloženie vystupujúceho prúdu:

$$x_{3A} = 0.16667$$

$$x_{3B} = 0.5$$

$$x_{3C} = 0.33333$$

$$n_{1A} / n_{2B} = 1/3$$

$$v_A / v_B = 1/3$$

$$n_{3A} / n_{3B} = 1/3$$

!!!

Pomer látkových množstiev reaktantov na vstupe do systému je v tom istom mólovom pomere v akom podľa stechiometrickej rovnice aj reagujú. Keďže limitujúca zložka nezreaguje úplne aj na výstupe zo systému musia byť oba reaktanty v tom istom pomere látkových množstiev ako na vstupe.

### "Mravné ponaučenie nudne sa už omieľajúce....."

Na výstupe zo systému môžu byť teoreticky všetky bilancované zložky, ktoré do neho vstupujú alebo sú produktami reakčného procesu.

Či aj prakticky, posúdime podľa informácií vyplývajúcich zo zadania a následných "materiálových" výpočtov.

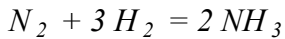
*Posledná verzia tohto príkladu sa bude snažiť modelovať bežne používanú "materiálovo-bilančnú" výpočtovú klasiku.....*

*Prvé dve "ponúknuté" verzie mali utužiť a prakticky precvičiť "stručný kakajkový backgroundík" úvodu materiálových bilancií s chemickou reakciou (reakciami), aby sa on stal priam súčasťou vašej genetickej výbavy....*



### MB - R - Príklad 1 - Amoniak 3:

Do reaktora vstupujú 2 móly dusíka a 8 mólov vodíka. V reaktore prebieha exotermická reakcia s 50 percentnou konverziou.



Vypočítajte:

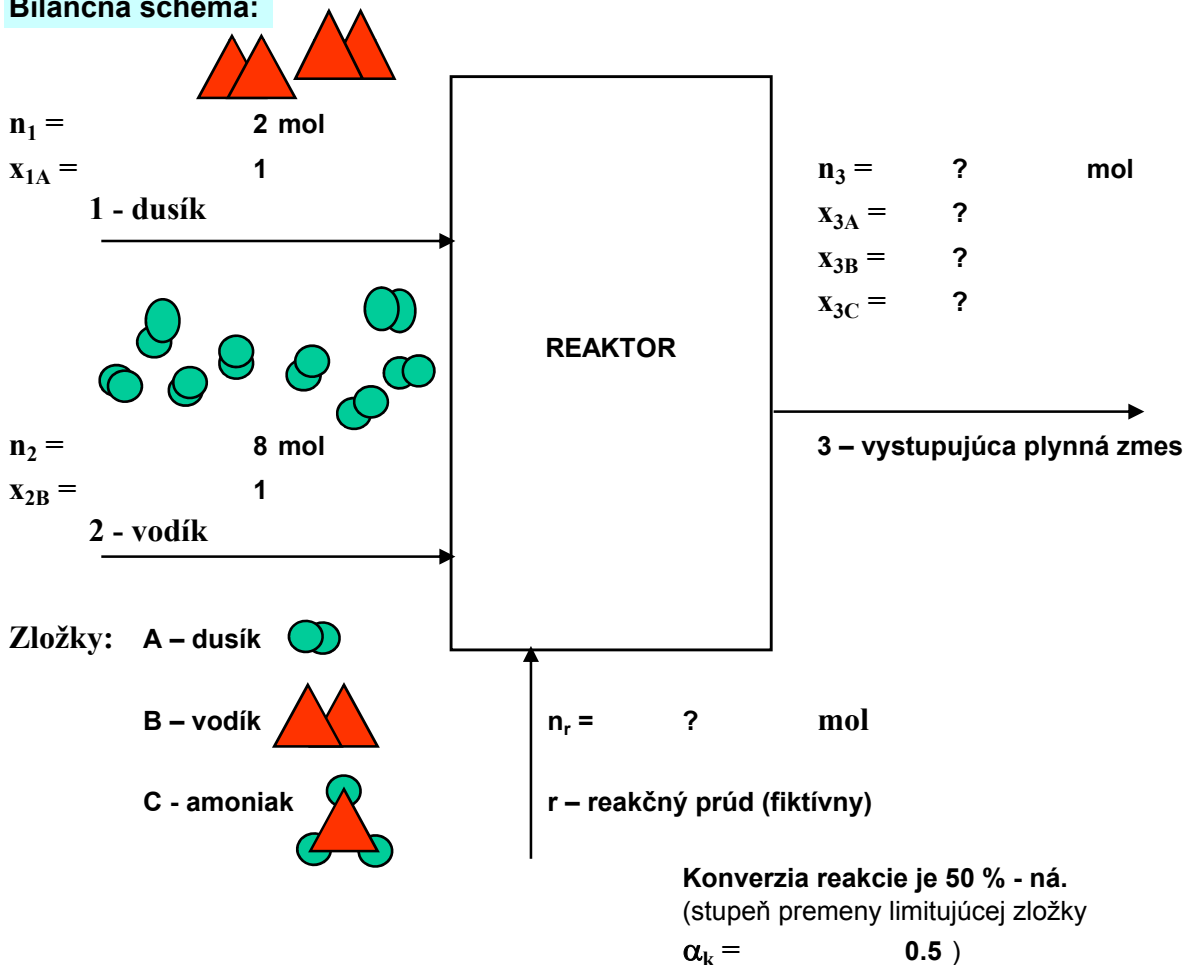
- Rozsah reakcie.
- Stupeň premeny reaktantov.
- Teoretický rozsah reakcie.
- Teoretické množstvá reaktantov a ich koeficienty nadbytkov.
- Látkové množstvo vystupujúcej plynnej zmesi a jej zloženie.

### "Klasika" počítania príkladov z materiálových bilancií...

#### 1. krok

Na základe priamych aj nepriamych informácií zo zadania je "materiálová slovná omáčka" transformovaná do podoby "čáčaného obrázčoka" bilančnej schémy.....

#### Bilančná schéma:



## 2. krok

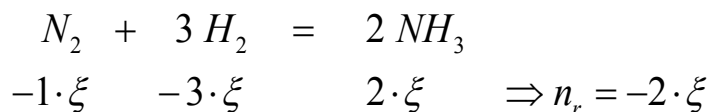
Bilančná schéma poskytne "vrúcne vytúžené" informácie na zostavenie materiálovej bilancie. Stechiometrická rovnica (rovnice) je dôležitá pri zápise zdrojových členov (kuk zrenicami na stĺpec r) reaktantov a produktov do materiálovej bilancie.

### Materiálová bilancia reaktora:

Prúdy	1	2	r	3
Zložky				
A: N <sub>2</sub>	n <sub>1</sub> *x <sub>1A</sub> 2		(-1)*ξ ?	n <sub>3</sub> *x <sub>3A</sub> ?
B: H <sub>2</sub>		n <sub>2</sub> *x <sub>2B</sub> 8	(-3)*ξ ?	n <sub>3</sub> *x <sub>3B</sub> ?
C: NH <sub>3</sub>			2*ξ ?	n <sub>3</sub> *x <sub>3C</sub> ?
Σ	n <sub>1</sub> 2	n <sub>1</sub> 8	n <sub>r</sub> ?	n <sub>3</sub> ?

$$\begin{aligned}
 n_1 &= & 2 \text{ mol} \\
 x_{1A} &= & 1 \\
 v_A &= & -1 \\
 n_2 &= & 8 \text{ mol} \\
 x_{2B} &= & 1 \\
 v_B &= & -3 \\
 \xi &= & ? \text{ mol} \\
 v_C &= & 2 \\
 n_r &= & -2*\xi
 \end{aligned}$$

### Stechiometrická rovnica:



Študenti, úprimne vám odporúčam, aby ste si automaticky vedľa bilancie reaktanta napísali zároveň aj vzťahy medzi rozsahom reakcie a stupňom jeho premeny, a teoretickým rozsahom reakcie a teoretickým množstvom reaktanta (vtedy je stupeň premeny reaktanta rovný samozrejme jednej).

Nemusia byť pri počítaní niektorých príkladikov potrebné avšak pri iných vám veru môžu aj "zápočtový kožušok" zachrániť a "započať" víťaznú materiálóvú výpočtovú epopeju.....

$$\xi = \frac{-\alpha_i \cdot n_{i,inp}}{V_i} \quad \wedge \quad \xi^T = \frac{-\alpha_i^T \cdot n_{i,inp}^T}{V_i}$$

"Teoretická" konverzia (stupeň premeny) limitujúceho reaktanta sa vtedy rovná 1.....  
 $\alpha_i^T = 1$

### 3. krok

Určenie limitujúceho reaktanta je možné na základe informácií zo zadania. Poznáme vstupné látkové množstvá oboch reaktantov a nebude problém si číselne "vychutnať" charakteristické hodnoty látkových množstiev oboch reaktantov pri ktorých by úplne zreagovali, keby reakcia prebehla pre každý z nich až do konca.

### Výpočet charakteristických hodnôt látkových množstiev reaktantov

$$\begin{array}{l} -\frac{n_{1A}}{V_A} = \quad \quad \quad \mathbf{2 \text{ mol}} \quad \quad \quad n_{1A} = \quad \quad \quad 2 \text{ mol} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad v_A = \quad \quad \quad -1 \\ -\frac{n_{2B}}{V_B} = \quad \quad \quad \mathbf{2.66667 \text{ mol}} \quad \quad \quad n_{2B} = \quad \quad \quad 8 \text{ mol} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad v_B = \quad \quad \quad -3 \end{array}$$

**Z charakteristických hodnôt reaktantov** vyplýva, že **limitujúcim reaktantom** je **dusík a vodík** je **v nadbytku vzhľadom na svoje teoretické množstvo**.

Keďže konverzia reakcie sa vzťahuje na limitujúcu (kľúčovú) zložku, je stupeň premeny dusíka rovný konverzii reakcie a stupeň premeny vodíka je menší ako stupeň premeny dusíka.

$$\alpha_A = \quad \quad \quad \mathbf{0.5} \quad \quad \quad \boxed{\alpha_B < \alpha_A}$$

### 4. krok

#### Výpočet rozsahu reakcie

Na výpočet rozsahu reakcie sa môže použiť vzťah medzi rozsahom reakcie a stupňom premeny dusíka.

$$\begin{array}{l} \xi = -\frac{\alpha_A \cdot n_{1A}}{V_A} = \quad \quad \quad \mathbf{1 \text{ mol}} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad n_1 = \quad \quad \quad 2 \text{ mol} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad x_{1A} = \quad \quad \quad 1 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad v_A = \quad \quad \quad -1 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad n_{1A} = n_1 \cdot x_{1A} = \quad \quad \quad 2 \text{ mol} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \alpha_A = \quad \quad \quad 0.5 \end{array}$$

### 5. krok

#### Výpočet reakčného člena $n_r$ a zdrojových členov reaktantov a produktov

#### Reakčný člen

$$n_r = -2 \cdot \xi = \quad \quad \quad \mathbf{-2 \text{ mol}} \quad \quad \quad \xi = \quad \quad \quad \mathbf{1 \text{ mol}}$$

#### Zdrojové členy

$$n_{rA} = -1 \cdot \xi = \quad \quad \quad \mathbf{-1 \text{ mol}} \quad \quad \quad n_{rB} = -3 \cdot \xi = \quad \quad \quad \mathbf{-3 \text{ mol}}$$

$$n_{rC} = 2 \cdot \xi = \quad \quad \quad \mathbf{2 \text{ mol}}$$

## 6. krok

### "Finálny materiálovo-bilančný hvizd".....

Materiálovú bilanciu si dopočítame dosadením už doteraz známych hodnôt a dopočítaním zvyšných z celkovej materiálovej bilancie a bilancii jednotlivých zložiek.....

Prúdy Zložky	1	2	r	3
A: N <sub>2</sub>	$n_1 \cdot x_{1A}$ 2		$(-1) \cdot \xi$ -1	$n_3 \cdot x_{3A}$ 1
B: H <sub>2</sub>		$n_2 \cdot x_{2B}$ 8	$(-3) \cdot \xi$ -3	$n_3 \cdot x_{3B}$ 5
C: NH <sub>3</sub>			$2 \cdot \xi$ 2	$n_3 \cdot x_{3C}$ 2
$\Sigma$	$n_1$ 2	$n_1$ 8	$n_r$ -2	$n_3$ 8

### Známe už to hodnoty....

$n_1 =$	2 mol
$x_{1A} =$	1
$v_A =$	-1
$n_2 =$	8 mol
$x_{2B} =$	1
$v_B =$	-3
$\xi =$	1 mol
$v_C =$	2
$n_r = -2 \cdot \xi$	-2 mol

Zloženie vystupujúceho prúdu:

$$x_{3A} = n_{3A}/n_3 = 0.125$$

$$x_{3B} = n_{3B}/n_3 = 0.625$$

$$x_{3C} = n_{3C}/n_3 = 0.25$$

## 7. krok

### Stupeň premeny (konverzia) vodíka

Stupeň premeny vodíka sa môže vypočítať buď úpravou vzťahu medzi rozsahom reakcie a stupňom premeny daného reaktanta alebo z definičného vzťahu pre konverziu reaktanta.

$$\xi = -\frac{\alpha_B \cdot n_{2B}}{v_B} \Rightarrow \alpha_B = \frac{-\xi \cdot v_B}{n_{2B}} = 0.375$$

$$\alpha_B = \frac{n_{B,react}}{n_{B,inp}} = \frac{n_{2B} - n_{3B}}{n_{2B}} = 0.375$$

## 8. "výpočítokový rozlúčkový krôčik"...

### Teoretické množstvá reaktantov a ich koeficienty nadbytkov

**Teoretické množstvo reaktanta** je také množstvo limitujúceho reaktanta, ktoré by sa spotrebovalo v reakcii úplne.

Z uvedeného vyplýva, že:

**V prípade limitujúceho reaktanta je jeho skutočné privedené množstvo do systému a teoretické množstvo rovnaké.**

$$n_{i,vstup} = n_{k,vstup} = n_{i,vstup}^T$$

**Pre reaktanty, ktoré sú v nadbytku, je teoretické množstvo reaktanta menšie ako ako skutočne privedené množstvo do reakcie (systému).**

$$n_{i,vstup} > n_{i,vstup}^T$$

Teoretické množstvá reaktantov (dusíka a vodíka) je možné vypočítať z úpravy vzťahu na výpočet teoretického rozsahu reakcie.

$$n_{1A}^T = -\xi^T \cdot \nu_A$$

Oba vzťahy sú jednou rovnicou a dvoch neznámych, teoretické množstvá reaktantov a teoretický rozsah reakcie.

$$n_{2B}^T = -\xi^T \cdot \nu_B$$

**Na výpočet teoretických množstiev reaktantov je nutné najprv vypočítať teoretický rozsah reakcie.**

**Teoretický rozsah reakcie** je maximálnym možným rozsahom reakcie, keď sa limitujúci (kľúčový) reaktant v danej reakcii spotrebuje úplne ( $\alpha_k = 1$ ).

$$\xi^T = \frac{n_{k,vystup} - n_{k,vstup}}{\nu_k} = \frac{0 - n_{k,vstup}}{\nu_k} = \frac{-1 \cdot n_{k,vstup}}{\nu_k} \quad \xi^T = \frac{-1 \cdot \frac{m_{k,vstup}}{M_k}}{\nu_k}$$

Množstvo vstupujúceho limitujúceho reaktanta, ktoré by sa v reakcii úplne spotrebovalo

( $\alpha_k = \alpha_i^T = 1$ ) sa nazýva **teoretické množstvo reaktanta**

$$n_{k,vstup} = n_{i,vstup}^T$$

$$m_{k,vstup} = m_{i,vstup}^T$$

Z definície teoretického množstva reaktanta vyplýva, že **teoretické a skutočné množstvo limitujúceho reaktanta vstupujúceho do reakcie (systému) je rovnaké !!!!**

V našom prípade je limitujúcim reaktantom dusík a pomocou jeho vstupujúceho látkového množstva, ktoré je zároveň aj jeho teoretické množstvo, si vypočítame teoretický rozsah reakcie.

$$\xi^T = \frac{-n_{1A}^T}{\nu_A} =$$

**2 mol**

$$n_{1A} = n_{1A}^T =$$

**2 mol**

$$\nu_A =$$

**-1**

**Teoretické množstvá oboch reaktantov sú potom:**

$$n_{1A}^T = -\xi^T \cdot \nu_A = \quad \quad \quad \mathbf{2 \text{ mol}}$$

$$n_{2B}^T = -\xi^T \cdot \nu_B = \quad \quad \quad \mathbf{6 \text{ mol}}$$

**Koeficient nadbytku reaktanta** je definovaný ako podiel skutočného množstva reaktanta vstupujúceho do reakcie (systému) k teoretickému množstvu reaktanta.

$$kn_i = \frac{n_{i,vstup}}{n_i^T}$$

$$kn_i = \frac{m_{i,vstup}}{m_i^T}$$

Ak je reaktant limitujúcou (kľúčovou) zložkou, sú obe množstvá rovnaké a koeficient nadbytku **limitujúceho reaktanta je rovný jednej** bez ohľadu na to, aký je jeho stupeň premeny.

**Koeficient nadbytku neklúčovej zložky je vždy väčší ako jedna.**

$$kn_A = \frac{n_{1A}}{n_{1A}^T} = \quad \quad \quad \mathbf{1}$$

$$kn_B = \frac{n_{2B}}{n_{2B}^T} = \quad \quad \quad \mathbf{1.3333}$$

$n_{1A} =$	2 mol
$n_{1A}^T =$	2 mol
$n_{2B} =$	8 mol
$n_{2B}^T =$	6 mol

**A zazvonil plačlivý zvonec a "reakčnej rozprávočke" je koniec ....**

