

## Rozwiązanie niektórych zadań treningowych, część 2

### Zad. 12.

Trudność tego zadania, w stosunku do typowych przypadków ( $p, T = \text{const}$  i  $V, T = \text{const}$ ), polega na warunkach ( $Q = 0, p = \text{const}$ ) prowadzenia procesu. Dodajmy tylko, że w praktycznych zastosowaniach warunki te są typowe, a podany niżej sposób rozwiązania dotyczy także przypadku ( $Q = 0, V = \text{const}$ ).

Pierwsza część powtarza tradycyjny schemat.  
(propyn) (1) = (propadien) (2)

	$n_i^o$	$n_i$	$x_i$
(1)	1	$1-\xi$	$1-\xi$
(2)	0	$\xi$	$\xi$
$\Sigma n_i$		1	

Podstawowe równanie jest bardzo proste (to skutek prostej stechiometrii reakcji).

$$\frac{\xi}{1-\xi} = K$$

czyli

$$\xi = \frac{K}{K+1} = \frac{1}{1+1/K} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R}\right)} \quad (1)$$

W równaniu tym wyeksponowano temperaturę, która zmienia się w trakcie zachodzenia reakcji. Z drugiej strony warunek ( $Q = 0, p = \text{const}$ ) = ( $H = \text{const}$ ) narzuca jej wartość, ponieważ całkowita zmiana entalpii układu musi równać się zeru.

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_0} c_{p1}^0 dT + \xi \Delta H^0(T_0) + (1-\xi) \int_{T_0}^T c_{p1}^0 dT + \xi \int_{T_0}^T c_{p2}^0 dT = 0 \quad (2)$$

gdzie  $T_1$  jest temperaturą początkową,  $T_0 = 298 \text{ K}$  i  $T$  jest temperaturą w stanie równowagi. Poszczególne udziały w zmianie entalpii (od lewej do prawej), dotyczą następujących procesów:

składnik	zmiana entalpii dla procesu	wartość udziału
1	ogrzewanie (ozębienie) substratu do temperatury $T_0$ , w której prowadzimy reakcję	$\int_{T_1}^{T_0} c_{p1}^0 dT$
2	reakcja chemiczna w temperaturze $T_0$	$\xi \Delta H^0(T_0)$
3	ogrzewanie (ozębienie) nieprzereagowanego substratu od temperatury $T_0$ do $T$	$(1-\xi) \int_{T_0}^T c_{p1}^0 dT$
4	ogrzewanie (ozębienie) produktu od temperatury $T_0$ do $T$	$\xi \int_{T_0}^T c_{p2}^0 dT$

Rozwiązanie zadania sprowadza się zatem do rozwiązania układu równań (1) (2) względem ( $T, \xi$ ). Nawet w najprostszym przypadku (takim, jak nasz), rozwiązanie to może być uzyskane tylko numerycznie.

Gdybyśmy chcieli pokusić się o rozwiązanie na kalkulatorze, dalsze postępowanie mogłoby wyglądać tak. Upraszczamy równanie (2), posługując się wartościami średnimi  $c_p$ .

$$\bar{c}_{p1}^0(T_0 - T_1) + \xi \Delta H^0(T_0) + (1-\xi) \bar{c}_{p1}^0(T - T_0) + \xi \bar{c}_{p2}^0(T - T_0) = 0$$

gdzie  $\bar{c}_{pi}^0$  oznacza średnią wartość pojemności cieplnej.

Wyliczając stąd temperaturę, otrzymamy następujący układ równań:

$$T = T_0 - \frac{\xi \Delta H^0(T_0) + \bar{c}_{p1}^0(T_0 - T_1)}{(1 - \xi)\bar{c}_{p1}^0 + \xi\bar{c}_{p2}^0}$$

$$\xi = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R}\right)}$$

Obliczamy potrzebne parametry:

$$\Delta H^0 = (-192,1 + 185,4) \text{ kJ/mol} = -6,7 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^0 = (-234,9 + 248,1) \text{ J/(mol.K)} = 4,2 \text{ J/(mol.K)}$$

$$T_1 = T_0 = 298 \text{ K}$$

reagent	$c_{pi}^0 / \text{J/(mol.K)}$		$\bar{c}_{pi}^0 / \text{J/(mol.K)}$
	$T = 298 \text{ K}$	$T = 400 \text{ K}$	$T = (298-400) \text{ K}$
(1)	55,58	67,36	61,5
(2)	70,63	90,93	80,8

$$T / \text{K} = 298 + \frac{6,7 \cdot 10^3 \xi}{(1 - \xi)61,5 + \xi 80,8} \quad (3)$$

$$\xi / \text{mol} = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{6,7 \cdot 10^3}{8,314T} - \frac{4,2}{8,314}\right)} \quad (4)$$

Rozwiązując układ równań metodą kolejnych przybliżeń – patrz niżej – otrzymujemy wynik:

$$T = 376,7 \text{ K}, \xi = 0,934$$

A zatem ułamek molowy propadienu będzie wynosił 0,934.

Przebieg iteracji:

iteracja	$\xi / \text{mol}$		$T / \text{K}$	
	wartość	jak obliczona ?	wartość	jak obliczona ?
1	0,5	założona	345,1	z (3) dla $\xi(1)$
2	0,94	z (4) dla $T(1)$	377,1	z (3) dla $\xi(2)$
3	0,934	z (4) dla $T(2)$	376,7	z (3) dla $\xi(3)$
4	0,934	z (4) dla $T(3)$	376,7	z (3) dla $\xi(4)$

Kilka uwag na marginesie.

1. W iteracji 4 różnice występują na dalszych miejscach po przecinku, które są nieistotne z punktu widzenia wymaganej dokładności obliczeń.

2. Metoda kolejnych przybliżeń nie zawsze jest zbieżna i trzeba ją stosować z pewną ostrożnością. Jest efektywna, jeśli da się wyodrębnić takie elementy równania lub ich elementów składowych, które wpływają głównie na wartość jednego parametru. W omawianym przypadku, wielkość  $T$  wynikała głównie (choć nie tylko) z równania (3), a  $\xi$  z równania (4).

### Zad. 56.

Ponieważ roztwór ciekły nie jest bliski doskonałemu, trzeba oszacować współczynniki aktywności (na podstawie modelu roztworu regularnego).

Poniższa tabelka zestawia potrzebne parametry.

	$V_i^0 = M/d$ / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta U_{par}^o = \Delta H_{par}^o - RT$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} *$	$\delta_i$ / $\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$
--	--	---	---

Butanon (1)	90,17	32,44	18,967
Eter dipropylowy (2)	137,48	33,31	15,566

\* Liczone dla temperatury 298,15 K.

$$\text{Stąd } (\delta_1 - \delta_2)^2 = 11,57 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Ułamek objętościowy dla  $x_1 = 0,5$ :

$$\varphi_1 = \frac{x_1 V_1^0}{x_1 V_1^0 + x_2 V_2^0} = \frac{0,5 \cdot 90,17}{0,5 \cdot 90,17 + 0,5 \cdot 137,48} = 0,3961$$

Współczynniki aktywności:

$$\gamma_1 = \exp\left[\frac{V_1^0 \varphi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2}{RT}\right] = \exp\left[\frac{90,17 \cdot (1 - 0,3961)^2 \cdot 11,57}{8,314 \cdot 303,15}\right] = 1,1629$$

I podobnie drugi współczynnik:

$$\gamma_2 = 1,0671$$

Prężności par nad czystymi składnikami:

$$p_1^0 / \text{mm Hg} = \exp\left(A - \frac{B}{T - C}\right) = \exp\left(16,599 - \frac{3150,4}{303,15 - 36,65}\right) = 118,82$$

$$p_2^0 = 79,77 \text{ mm Hg}$$

Ciśnienie całkowite nad roztworem:

$$p = p_1^0 x_1 \gamma_1 + p_2^0 x_2 \gamma_2 = 118,82 \cdot 0,5 \cdot 1,1629 + 79,77 \cdot 0,5 \cdot 1,0671 = 111,65 \text{ mm Hg}$$

**Skład fazy gazowej:**

$$y_1 = \frac{p_1^0 x_1 \gamma_1}{p} = \frac{118,82 \cdot 0,5 \cdot 1,1629}{111,65} = 0,6188$$

**Skład azeotropowy.**

Na wstępie nie przesądzamy jeszcze, czy rozważany układ jest azeotropem. Procedura postępowania polega na wstępnym założeniu, że jest to mieszanina azeotropowa, a następnie na zweryfikowaniu tej hipotezy.

Jeśli hipoteza jest prawdziwa, to równanie

$$\frac{p_1^0}{p_2^0} = \frac{\gamma_2(x_1)}{\gamma_1(x_1)} \quad (1)$$

ma fizyczne (tj.  $0 < x_1 < 1$ ) rozwiązanie względem  $x_1$ . Jeśli tak jest, to znaleziony pierwiastek jest składem azeotropowym.

Wyrażając w powyższym równaniu współczynniki aktywności za pomocą wzorów Schatcharda-Hildebranda, otrzymujemy:

$$RT \ln \frac{p_1^0}{p_2^0} = RT \ln \gamma_2 - RT \ln \gamma_1 = (\delta_1 - \delta_2)^2 (V_2^0 \varphi_1^2 - V_1^0 \varphi_2^2)$$

$$V_2^0 \varphi_1^2 - V_1^0 (1 - \varphi_1)^2 = \frac{RT \ln \left( \frac{p_1^0}{p_2^0} \right)}{(\delta_1 - \delta_2)^2}$$

$$\varphi_1^2 (V_2^0 - V_1^0) + 2V_1^0 \varphi_1 - a = 0, \quad \text{gdzie} \quad a = V_1^0 + \frac{RT \ln \left( \frac{p_1^0}{p_2^0} \right)}{(\delta_1 - \delta_2)^2}$$

$$\Delta = 4V_1^{02} + 4a(V_2^0 - V_1^0) = 4[V_1^{02} + a(V_2^0 - V_1^0)]$$

$$\varphi_{1,2} = \frac{-V_1^0 \pm [V_1^{02} + a(V_2^0 - V_1^0)]^{1/2}}{(V_2^0 - V_1^0)}$$

Po podstawieniu obliczonych wcześniej danych dostaniemy:

$$a = 177,045 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

oraz dwa pierwiastki na ułamek objętościowy:  $\varphi_1 = (0,8097; -4,622)$ .

Oczywiście ten pierwszy pierwiastek jest sensowny fizycznie, co prowadzi do wniosku, że badany układ **jest azeotropem**, a obliczony ułamek objętościowy odpowiada składowi azeotropowemu. Przeliczając go na ułamek molowy (co nie jest konieczne), otrzymamy

$$x_1 = \frac{\varphi_1 / V_1^0}{\varphi_1 / V_1^0 + \varphi_2 / V_2^0} = \frac{0,8097 / 90,17}{0,8097 / 90,17 + (1 - 0,8097) / 137,48} = 0,866$$

Tak więc  $x_1 = 0,866$  jest szukanym składem azeotropowym.

**Analiza jakościowa – tj. ograniczająca się jedynie do stwierdzenia, czy w układzie występuje azeotrop, czy nie, jest mniej czasochłonna.** Opiera się na analizie zmienności prawej strony równania (1) – lewa strona jest stała w stałej temperaturze. Przekształćmy to równanie do formy lepiej odpowiadającej modelowi SH

$$RT \ln \left( \frac{p_1^0}{p_2^0} \right) = RT \ln \left( \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right)$$

Ponieważ w modelu SH współczynniki aktywności są monotoniczne i zawsze maleją z odpowiednim składem (dlaczego?), graniczne wartości prawej strony będą następujące

$$RT \ln \left( \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right)_{\max} = RT \ln \gamma_2^\infty = V_2^0 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

$$RT \ln \left( \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right)_{\min} = RT \ln \left( \frac{1}{\gamma_1^\infty} \right) = -V_1^0 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

Ostatecznie zatem wyrażenie  $RT \ln \left( \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right)$  zmienia się w granicach

$$-V_1^0 (\delta_1 - \delta_2)^2 \leq RT \ln \left( \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right) \leq V_2^0 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

Azeotrop wystąpi, jeśli spełniona będzie nierówność

$$-V_1^0(\delta_1 - \delta_2)^2 \leq RT \ln\left(\frac{p_1^0}{p_2^0}\right) \leq V_2^0(\delta_1 - \delta_2)^2$$

I po przekształceniu

$$-V_1^0 \leq \frac{RT}{(\delta_1 - \delta_2)^2} \ln\left(\frac{p_1^0}{p_2^0}\right) \leq V_2^0$$

Sprawdźmy dla naszego przypadku

$$-90,17 \text{ cm}^3 / \text{mol} \leq \frac{RT}{(\delta_1 - \delta_2)^2} \ln\left(\frac{p_1^0}{p_2^0}\right) = \frac{8,314 \cdot 303,15}{11,57} \ln\left(\frac{118,82}{79,7}\right) = 86,99 \text{ cm}^3 / \text{mol} \leq +137,48 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

Tak więc rzeczywiście, w układzie pojawi się azeotrop.

*Trzeba pamiętać, że jest to tylko oszacowanie, które może odbiegać od rzeczywistości. Kluczowa jest tutaj dokładność opisu niedoskonałości roztworu za pomocą modelu Schatcharda-Hildebranda.*

### Zad. 61

Punktem wyjścia rozważań jest równanie rozpuszczalności, które dla najprostszego przypadku, kiedy faza stała jest czysta, wiąże temperaturę rozpuszczalności ( $T$ ) ze składem roztworu nasyconego ( $x_1$ ), zwanym rozpuszczalnością. Podstawowe zagadnienia obliczeniowe to wyznaczenie jednego parametru na podstawie znajomości drugiego. Dla najprostszej wersji rozpuszczalności doskonałej (równanie Schrödera) można tego dokonać analitycznie w obie strony tj.  $T \rightarrow x_1$  (znając  $T$  liczymy  $x_1$ ) i  $x_1 \rightarrow T$ . W przypadku użycia modelu roztworu regularnego, łatwo można obliczyć jedynie  $x_1 \rightarrow T$  (a i to jedynie przy założeniu niezależności energii kohezji od temperatury). Obliczenie rozpuszczalności  $T \rightarrow x_1$  wymaga rozwiązania równania nieliniowego względem  $x_1$ .

Układ cykloheksan – benzen.

Zestawienie potrzebnych parametrów.

	$V_i^0 = M/d$ /cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta U_{par}^o = \Delta H_{par}^o - RT$ /kJ·mol <sup>-1</sup> *	$\delta_i$ /J <sup>1/2</sup> ·cm <sup>-3/2</sup>
Cykloheksan	108,75	30,64	16,78
Benzen	89,40	31,44	18,75

\* Liczone dla temperatury 298,15 K.

$$\text{Stąd } (\delta_1 - \delta_2)^2 = 3,893 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Równanie rozpuszczalności dla roztworu regularnego:

$$R \ln x_1 = -\Delta H_{r1} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{r1}} \right) - R \ln \gamma_1 = -\Delta H_{r1} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{r1}} \right) - \frac{V_1^0 \varphi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2}{T}$$

stąd

$$T = \frac{\Delta H_{r1} + V_1^0 \varphi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2}{\Delta H_{r1} / T_{r1} - R \ln x_1} \quad (\text{dla równowagi pomiędzy stałym składnikiem (1) a roztworem}) \quad (1)$$

$$T = \frac{\Delta H_{r2} + V_2^0 \varphi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2}{\Delta H_{r2} / T_{r2} - R \ln x_2} \quad (\text{dla równowagi pomiędzy stałym składnikiem (2) a roztworem}) \quad (2)$$

Obliczenie rozpuszczalności ( $x_1$  albo  $x_2$ ) dla znanej temperatury polegałoby na rozwiązaniu każdego z powyższych równań względem  $x_1$  lub  $x_2$ . Równania są nieliniowe, rozwiązać je można numerycznie (może ktoś

spróbuje to zrobić? – wydaje się, że skuteczna byłaby tu metoda kolejnych przybliżeń). Proszę pamiętać, że najpierw trzeba wyrazić ułamki objętościowe poprzez ułamki molowe, tj.:

$$\varphi_1 = \frac{x_1 V_1^0}{x_1 V_1^0 + x_2 V_2^0}; \quad \varphi_2 = \frac{x_2 V_2^0}{x_1 V_1^0 + x_2 V_2^0}$$

Prostsze jest obliczenie temperatury rozpuszczalności przy znanym składzie roztworu nasyconego (i to jest problem postawiony w zadaniu). Zrobmy to dla dwóch przypadków: (a)  $x_1 = 0,75$ , równowaga względem stałego cykloheksanu; (b)  $x_2 = 0,75$ , równowaga względem stałego benzenu.

Ad a.

$$\varphi_1 = \frac{x_1 V_1^0}{x_1 V_1^0 + x_2 V_2^0} = \frac{0,75 \cdot 108,75}{0,75 \cdot 108,75 + 0,25 \cdot 89,40} = 0,7849$$

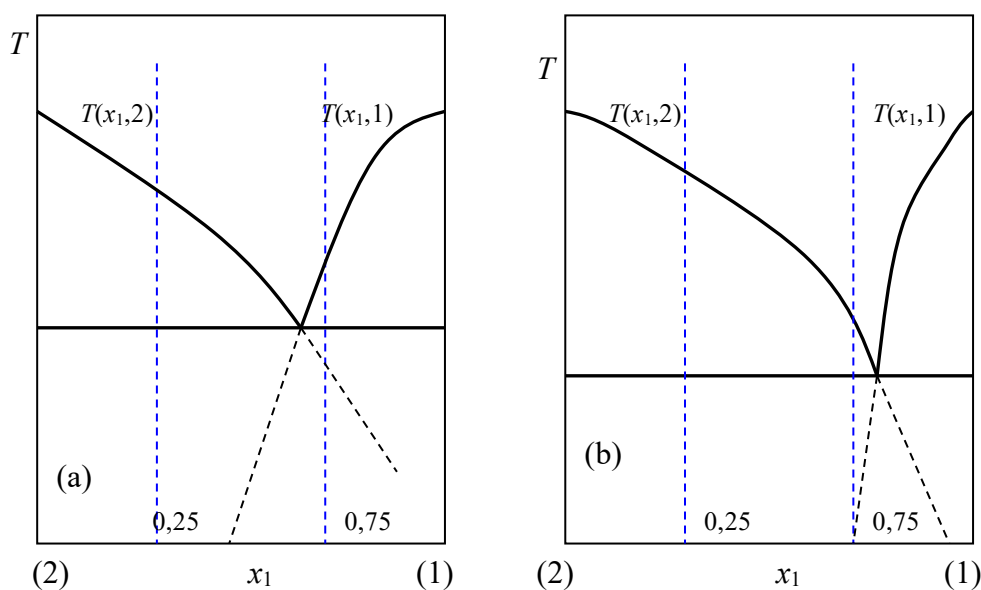
$$T = \frac{2,677 \cdot 10^3 + 108,75 \cdot (1 - 0,7849)^2 \cdot 3,893}{2,677 \cdot 10^3 / 279,7 - 8,314 \cdot \ln 0,75} = 225,4 \text{ K}$$

Ad b.

$$\varphi_2 = \frac{x_1 V_2^0}{x_1 V_1^0 + x_2 V_2^0} = \frac{0,75 \cdot 89,40}{0,75 \cdot 89,40 + 0,25 \cdot 108,75} = 0,7115$$

$$T = \frac{9,866 \cdot 10^3 + 89,40 \cdot (1 - 0,7115)^2 \cdot 3,893}{9,866 \cdot 10^3 / 278,7 - 8,314 \cdot \ln 0,75} = 261,8 \text{ K}$$

Uwaga! Podobne temperatury topnienia obu składników oraz usytuowanie obu składów po stronie roztworów stężonych sprawiają, że wynik ten jest bardzo *prawdopodobny*, ale tylko *prawdopodobny*. Musimy pamiętać, że nie ma gwarancji, że dla podanych składów *w ogóle* jest możliwa równowaga względem podanego stałego składnika. Dobrze to widać na ilustracjach poniżej.



Jak widać, dla każdego składu można formalnie obliczyć temperatury rozpuszczalności względem obu składników tworzących fazę stałą. Rzeczywistą temperaturą rozpuszczalności jest ta charakteryzująca się wyższą wartością. Jednocześnie determinuje ona rodzaj fazy stałej będącej w równowadze z fazą ciekłą.

Rysunek (a) odpowiada analizowanemu układowi cykloheksan + benzen. Gdyby jednak jego diagram fazowy odpowiadał rysunkowi (b), zarówno dla  $x_1 = 0,25$  jak i  $x_1 = 0,75$ , w fazie stałej występowałby benzen.

Temperatury równowagowe policzone względem obu składników zestawione są w poniższej tabelce:

faza stała	T/ K	
	$x_1 = 0,25$	$x_1 = 0,75$
cykloheksan (1)	137,1	<b>225,4</b>
benzen (2)	<b>261,8</b>	214,8

Jak widać, dla  $x_1 = 0,75$ , w fazie stałej występuje czysty cykloheksan, a dla  $x_2 = 0,75$  – stały benzen. Proszę zwrócić uwagę na niewielką różnicę pomiędzy obiema temperaturami rozpuszczalności dla  $x_1 = 0,75$ . Świadczy to o bliskości punktu eutektycznego.