

Podstawy technologii chemicznej dr inż. Ewelina Ortyl

Obliczanie zmian entalpii w przedziale temperatur, w którym nie ma przejścia fazowego

$$H_T = \int_{T_0}^T C_p dT$$

H_T – entalpia molowa w temperaturze T

T_0 – temperatura odniesienia

gdy występuje przemiana fazowa:

$$H_T = \int_{T_0}^{T_f} c_{p1} dT + H^f + \int_{T_f}^T c_{p2} dT$$

c_{p1} – pojemność cieplna w fazie pierwszej

H^f – entalpia przemiany fazowej

T_f – temperatura przejścia fazowego

c_{p2} – pojemność cieplna w fazie drugiej

$$H_2 - H_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

Najczęściej pojemność ciepła molowego gazów od temperatury pod stałym ciśnieniem p przedstawia się w postaci szeregu potęgowego:

$$C_p = a + bT + \frac{c}{T^2} \quad \text{lub} \quad C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$$

a,b,c,d – współczynniki charakterystyczne dla danego gazu

alkohol metylowy

0,1013 hPa

298-433 K

Twrz 337K

$$C_{p_g} = 21,162 + 0,07092T + 2,587T^2$$

$$C_{p_c} = 48,902 + 0,4492T$$

$$\Delta H = \int_{298}^{337} C_{p_c} dT + \Delta H_{przemiany} + \int_{337}^{433} C_{p_g} dT \left[\frac{J}{mol} \right]$$

C_p^0 – pojemność cieplna dla stanu idealnego

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + \dots$$

parametry zredukowane

$$P_r = \frac{P}{P_c}; \quad T_r = \frac{T}{T_c}; \quad V_r = \frac{V}{V_c}$$

$$C_p = C_p^0 + \text{poprawka}$$

w punkcie krytycznym dla wszystkich cieczy $T_r = 1$ i $P_r = 1$

Przykład

propen

$$C_p^0 = 3,710 + 0,2345T - 1,16 \cdot 10^{-4} T^2$$

T = 450 K

P = 15 bar
T_{kr} = 365 K
P_{kr} = 46 bar
T_r = 450/365 = 1,233 J
P_r = 15/46 bar = 0,326
C_p⁰ = 87,84

87,94+ poprawka odczytana z wykresu
W obszarze krytycznym materii jest jedna faza.

Standardowa entalpia reakcji jest zmianą entalpii układu w wyniku przemiany podczas której substraty w stanie standardowym w ilościach stechiometrycznych reagują tworząc produkty w ilości stechiometrycznej w stanie standardowym.

substraty → (ΔH⁰)_{p,r} → produkty

Stan standardowy

Stan standardowy reagentu gazowego to stan czystej substancji pod ciśnieniem 1 atm w temperaturze eksperymentu.

Stan standardowy reagenta ciekłego/stałego to stan czystej substancji pod dowolnym ciśnieniem (zwykle 1 atm) w temperaturze eksperymentu, wygodnie jest przyjąć P₀ = 1,000bar.

Stan standardowy składnika roztworu ciekłego można zdefiniować na dwa sposoby:

- stan czystej ciekłej substancji pod zadaniem ciśnieniem w temperaturze eksperymentu
- stan fikcyjnego roztworu doskonałego o stężeniu składnika = 1mol/1000g rozpuszczalnego pod zadaniem ciśnieniem w temperaturze eksperymentu.

Temperatura standardowa jest zawsze temperaturą, w jakiej dokonuje się eksperymentu.

Standardowa entalpia spalania reagentu H⁰_c to efekt cieplny reakcji, w której 1 mol substancji oraz stechiometryczna ilość gazowego tlenu w stanie standardowym reagują w warunkach P,T=const, dając produkty spalania w stanie standardowym.

0 = -CH₃CH₂ - 3,5O₂ + 2CO₂ + 3H₂O

ΔH⁰_c = -1560,92 kJ/mol

Znając wartości standardowej entalpii spalania substratów i produktów reakcji można obliczyć standardową entalpię tej reakcji na podstawie następujących zależności:

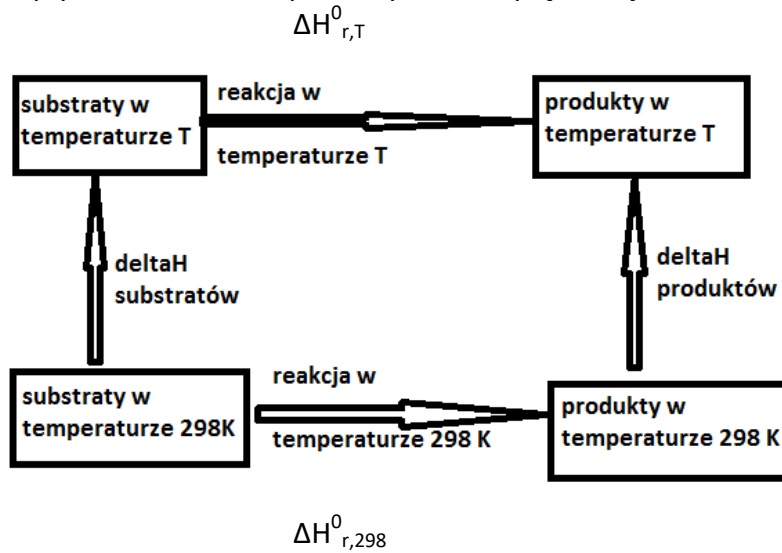
$$\Delta H_r^0 = -\sum_i \nu_i \Delta H_{c,i}^0$$
, gdzie ν_i - dodatnie dla produktów

Przykład

Standardowa entalpia tworzenia
$$\Delta H_r^0 = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^0$$

Standardowa entalpia tworzenia danego związku chemicznego zdefiniowana jest jako zmiana entalpii podczas reakcji tworzenia tego związku z pierwiastkami w stanie standardowym. Entalpia tworzenia pierwiastków = 0 zgodnie z przyjętą

wpływ ciśnienia i temperatury na entalpię reakcji:



$\Delta H_{r,T}^0$ – entalpia reakcji w temperaturze T

pomocnicze równanie dla obliczania entalpii reakcji w temperaturze T:

$$\Delta H_{r,T}^0 = \Delta H_{r,298}^0 + \Delta H_{prod} - \Delta H_{substr}$$

gdzie:

$$\Delta H_{prod} = \sum_i |v_i| \Delta H_i$$

$$\Delta H_{substr} = \sum_i |v_i| \Delta H_i$$

postać uogólniona:
$$\Delta H_{r,P,T} = \Delta H_{r,298}^0 + \int_{298}^T \left[\left(\frac{\partial H_{prod}}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial H_{substr}}{\partial T} \right)_P \right] dT$$

wpływ temperatury (wpływ ciśnienia pomijamy jako mały)

Obliczanie entalpii reakcji w temperaturze innej niż 298 K.

Dla uproszczenia założyć, że reakcja przebiega w fazie gazowej pod stałym ciśnieniem = ciśnieniu standardowemu. Wtedy może zostać opuszczony człon względem ciśnienia.

$$|v_A|A + |v_B|B = |v_C|C + |v_D|D$$

$$\Delta H_{substr} = \int_{298}^T (|v_A|C_{p,A}^0 + |v_B|C_{p,B}^0) dT$$

$$\Delta H_{prod} = \int_{298}^T (|v_C|C_{p,C}^0 + |v_D|C_{p,D}^0) dT$$

$$C_{pi}^0 = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 \text{ dla wszystkich czterech reagentów po uwzględnieniu}$$

współczynników stechiometrycznych:

$$v_A C_{p,A}^0 = v_A (a_A + b_A T + c_A T^2 + d_A T^3)$$

$$v_B C_{p,B}^0 = v_B (a_B + b_B T + c_B T^2 + d_B T^3) \dots$$

Zdefiniujemy ΔCp^0 jako $\Delta Cp^0 = \sum_i v_i C_{p,i}^0$ i zmiany współczynników:

$$\Delta a = \sum_i v_i a_i; \Delta b = \sum_i v_i b_i; \Delta c = \sum_i v_i c_i; \Delta d = \sum_i v_i d_i$$

po podstawieniu:

$$\Delta C_p^0 = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3$$

jeśli znamy standardową entalpię reakcji w jednej temperaturze, np. 298K

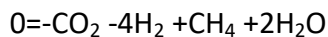
Obliczyć $\Delta H_{r,T}^0$ w innej temperaturze:

$$\Delta H_{r,T}^0 = \Delta H_{r,298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT = \Delta H_{r,298}^0 + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3) dT$$

zakładając, że w temperaturze T_1 występuje przemiana fazowa jednego z reagentów, to przekształcamy:

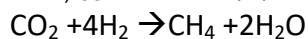
$$\Delta H_{r,T}^0 = \Delta H_{r,298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT + \sum_i \nu_i \Delta H_i^{0f} + \int_{Tf}^T \Delta C_p^{0f} dT$$

Przykład

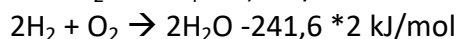
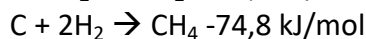
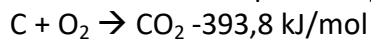


Założenie: istnieje katalizator, który pozwala osiągnąć 100% konwersję. Obliczyć ilość ciepła, które trzeba dostarczyć/odprowadzić, aby reakcję tę przeprowadzić w 773K. Temperatura dostarczanych substratów i produktów odprowadzanych z reaktora jest taka sama jak w reaktorze. Sporządź wykres zależności entalpii reakcji od temperatury w zakresie 273-1000K.

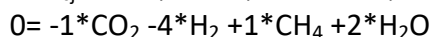
$$\Delta H_{f,298}^0 : \text{CO}_2 -393,8; \text{H}_2 0; \text{CH}_4 -74,8; \text{H}_2\text{O} -241,6$$



standardowa entalpia reakcji:



$$\Delta H_{r-cji} = 393,8 - 74,8 + 2*241,6$$



Praca sprężania i ekspansji gazów

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

Jeśli sprężanie lub rozprężanie jest izotermiczne, to dla jednostki masy idealnego gazu mamy $PV = \text{const}$.

$$W = P_1 V_1 \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{RT_1}{M} \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Gazy doskonałe

Doskonała faza gazowa to taka, w której nie występują oddziaływania międzycząsteczkowe.

W termodynamice gaz doskonały odpowiada takiemu modelowi fazy gazowej, który niezależnie od budowy cząsteczki spełnia zawsze 2 podstawowe prawa:

równanie stanu gazu doskonałego

drugie prawo Gay-Lussaca