1.2 Σύσταση στην ισορροπία

Να υπολογισθεί η σύσταση στην ισορροπία ενός μίγματος N2 : 15.0% mol, H2O : 60.0% mol και C2H4 : 25.0% mol, όπου το μίγμα διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία 527K και πίεση 264.2 atm. Να υποτεθεί ότι η μόνη σημαντική αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η:

$$H_2O(g) + C_2H_4(g) \leftrightarrow CH_3CH_2OH(g)$$

Έχουμε τα ακόλουθα δεδομένα (ενέργεια σχηματισμού Gibbs και ενθαλπία σχηματισμού στις πρότυπες συνθήκες, συντελεστές πτητικότητας στις συνθήκες του συστήματος):

$$\begin{pmatrix} \text{H2O} \\ \text{C2H4} \\ \text{CH3CH2OH} \end{pmatrix} \quad \Delta G_0 := \begin{pmatrix} -54.64 \\ 16.28 \\ -40.3 \end{pmatrix} \cdot \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \quad \Delta H_0 := \begin{pmatrix} -57.7979 \\ 12.496 \\ -56.24 \end{pmatrix} \cdot \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \quad f_p := \begin{pmatrix} 0.28 \\ 0.885 \\ 0.19 \end{pmatrix}$$

Η πρότυπη κατάσταση για κάθε ένωση αναφέρεται σε καθαρή ουσία και πτητικότητα ίση με τη μονάδα.

Δεδομένα

$T_0 := 298.16 \cdot K$ $\quad R := 1.987 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\text{kcal}}{\text{mol} \cdot K}$

Συνθήκες Μείγματος - Αντίδρασης

$T := 527 \cdot K$ $\quad P := 264.2 \cdot \text{atm}$

Στοιχειομετρία

Στοιχειομετρικοί συντελεστές $\quad a := \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$

$n := \text{length}(a) - 1$

$i := 0 .. n$

Σύσταση με x mol του περιοριστικού αντιδραστηρίου

$$y(x, I) := \begin{pmatrix} 60 - x \\ 25 - x \\ x \\ I \end{pmatrix} \cdot \text{mol} \qquad \begin{pmatrix} \text{H2O} \\ \text{C2H4} \\ \text{CH3CH2OH} \\ \text{N2} \end{pmatrix}$$

$m := n + 1$

$j := 0 .. m$

Συστατικά = αντιδρώντα +αδρανή

$$Tot(x, I) := \sum_{j=0}^{m} y(x, I)_j$$

Αρχικά mol $x := 0$ $Tot_0(I) := \sum_{i=0}^{m} y(x,I)_j$ $Tot_0(I) \rightarrow 85\cdot mol + I\cdot mol$

Τελικά mol $x := x$ $Tot(x,I) := \sum_{j=0}^{m} y(x,I)_j$

$Tot(x,I) \rightarrow I\cdot mol - mol\cdot(x - 60) - mol\cdot(x - 25) + mol\cdot x$

Μοριακά κλάσματα $fraction(x,I) := \frac{y(x,I)}{Tot(x,I)}$

Υπολογισμός Θερμοδυναμικών Μεγεθών

Στις Πρότυπες Συνθήκες υπολογισμός της Ελεύθερης Ενέργειας $\Delta G_{R0} := \sum_{i=0}^{n} \left(a_i\cdot \Delta G0_i\right)$ $\Delta G_{R0} = -1.94\cdot\frac{kcal}{mol}$

της Ενθαλπίας $\Delta H_{R0} := \sum_{i=0}^{n} \left(a_i\cdot \Delta H0_i\right)$ $\Delta H_{R0} = -10.94\cdot\frac{kcal}{mol}$

και της σταθεράς Ισορροπίας. $K_\alpha(T_0) := \exp\left(\frac{-\Delta G_{R0}}{R\cdot T_0}\right)$ $K_\alpha(T_0) = 26.432$

Υπολογισμός σταθεράς ισορροπίας στους 527K

$K(T) := K_\alpha(T_0)\cdot\exp\left[\frac{-\Delta H_{R0}}{R}\cdot\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]$ $K(T) = 8.717 \times 10^{-3}$

Υπολογισμός της Σύστασης στην Ισορροπία: είναι υπολογισμένη η τιμή της σταθεράς ισορροπίας και εκφράζεται ως προς το μοριακό κλάσμα του κάθε συστατικού

Η σταθερά ισορροπίας είναι: $K(T,P) = \left[\prod_i \left(fraction(x,I)_i\right)^{a_i}\right]\cdot\left[\prod_i \left(f_{p_i}\right)^{a_i}\right]\cdot\left(\frac{P}{atm}\right)^{\sum_i a_i}$

$Pres := \frac{P}{atm}$

Επίλυση:

Αρχική τιμή $x := 10$

Given

$K(T) = \left[\prod_i \left(fraction(x,I)_i\right)^{a_i}\right]\cdot\left[\prod_i \left(f_{p_i}\right)^{a_i}\right]\cdot Pres^{\sum_i a_i}$

$x(I, Pres) := Find(x)$ $\quad I := 15$

$x(I, Pres) = 15.328$

Μετατροπή ως προς το περιοριστικό αντιδραστήριο $\quad conversion(I, Pres) := \dfrac{x(I, Pres)}{\dfrac{y(0, I)_1}{mol}}$ $\quad conversion(I, Pres) = 0.613$

Τελικά mol του συστήματος $\quad Tot(x(I, Pres), I) = 84.672\,mol$

Μοριακά κλάσματα $\quad fraction(x(I, Pres), I) = \begin{pmatrix} 0.528 \\ 0.114 \\ 0.181 \\ 0.177 \end{pmatrix}$

Επίδραση των αδρανών και της πίεσης λειτουργίας στη μετατροπή στην ισορροπία:

Εύρος αδρανών σαν mol στη σύσταση: $\quad I := 0, 10, 100, 1000$

Πίεση: $\quad Pres := 1 .. 300$