

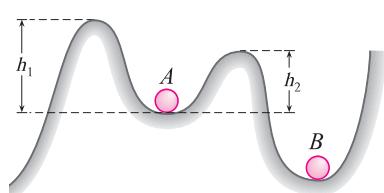
Μέρος Πρώτο

Απαντήσεις Θεμάτων Σκέψης

ΘΕΜΑ Θ-02

Διατύπωση: Να καθοριστεί το είδος της κατάστασης της σφαίρας που βρίσκεται στην επιφάνεια του Σχήματος Θ-02 στη θέση A, όταν υφίσταται την επίδραση μιας διαταραχής που ωθεί τη σφαίρα κατά μήκος της δεξιάς πλευράς της επιφάνειας μέχρι ύψος h από την αρχική σχέση αν ισχύει: (α) $h < h_2 < h_1$, και (β) $h_2 < h < h_1$.

Απάντηση: **a.** Όπως φαίνεται στο Σχήμα Θ-02 υπάρχουν δύο φράγματα μεταστάθειας, ένα προς τα αριστερά ύψους h_1 και ένα μικρότερο προς τα δεξιά ύψους h_2 . Όταν ισχύει $h < h_2 < h_1$, το ύψος h της διαταραχής που ωθεί τη σφαίρα κατά μήκος της δεξιάς πλευράς της κοιλότητας είναι μικρότερο από το ύψος h_2 του δεξιού φράγματος μεταστάθειας. Έτσι, η συγκεκριμένη διαταραχή δεν είναι ικανή να μετακινήσει τη σφαίρα σε άλλη θέση μικρότερης δυναμικής ενέργειας, αλλά μετά το πέρας της διαταραχής επιστρέφει στη θέση A. Επομένως, η αρχική κατάσταση ισορροπίας της σφαίρας είναι ευσταθής.



Σχήμα Θ-02

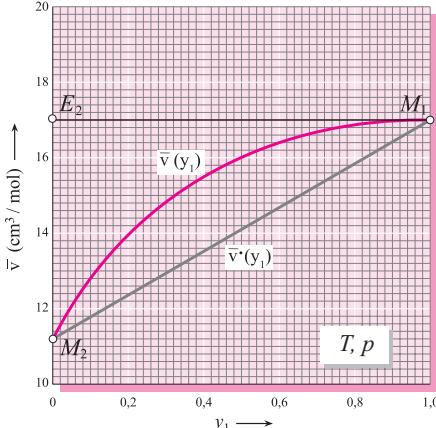
ΘΕΜΑ Θ-09

Διατύπωση: Στο Σχήμα Θ-09 δίνεται η εξάρτηση του γραμμομοριακού όγκου ενός δυαδικού μείγματος από το γραμμομοριακό κλάσμα y_1 του συστατικού 1 στις συνθήκες T και p .

a. Ο γραμμομοριακός όγκος ανάμειξης του μείγματος είναι θετικός, αρνητικός ή μηδέν;

b. Ποιά είναι η ελάχιστη και ποιά η μέγιστη τιμή του μερικού γραμμομοριακού όγκου (MGO) του συστατικού 2 και τί παριστάνει η διαφορά τους;

Απάντηση: a. Ο γραμμομοριακός όγκος ανάμειξης του μείγματος είναι:



Σχήμα Θ-09

$$\bar{v}^M = \bar{v} - \bar{v}^* \quad (\alpha-1)$$

Οπως φαίνεται στο Σχήμα Θ-09, η συνεχής καμπύλη $\bar{v}(y_1)$ του πραγματικού μείγματος είναι πάνω από τη διακεκομένη ευθεία $\bar{v}^*(y_1)$ του ιδανικού διαλύματος. Επομένως, ο γραμμομοριακός όγκος ανάμειξης του μείγματος είναι θετικός ($\bar{v}^M > 0$).

b. Η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή του MGO του συστατικού 2 βρίσκονται από το Σχήμα Θ-09:

$$(v_2)_{min} = (v_2)_{y_1=0} = 11 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad (\beta-1) \quad | \quad (v_2)_{max} = (\bar{v}_2)_{y_1=1} = 17 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad (\beta-2)$$

Ο MGO του συστατικού 2 για $y_1=0$ είναι ίσος με το MGO του συστατικού 2 σε καθαρή κατάσταση σε θερμοκρασία T και πίεση p . Επίσης, για το δεδομένο μείγμα, ο MGO του συστατικού 2 για $y_1=1$ είναι ίσος με το MGO άπειρης αραιότητας του συστατικού 2, καθώς η ευθεία $\overline{M_2 E_2}$ που εφάπτεται στο σημείο M_2 της καμπύλης $\bar{v}(y_1)$ τέμνει τον άξονα \bar{v} στο σημείο E_2 , που έχει την ίδια τεταγμένη με το σημείο M_2 . Δηλαδή,

$$(v_2)_{min} = (v_2)_{y_1=0} = \bar{v}_2 \quad (\beta-3) \quad | \quad (v_2)_{max} = (\bar{v}_2)_{y_1=1} = v_2^\infty \quad (\beta-4)$$

Άρα, η διαφορά των ακραίων τιμών του MGO του συστατικού 2 του μείγματος είναι:

$$(v_2)_{max} - (\bar{v}_2)_{min} = v_2^\infty - \bar{v}_2 = (\bar{v}_2^M)^\circ = 6 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad (\beta-5)$$

ΘΕΜΑ Θ-17

Διατύπωση: Η παράμετρος διαλυτότητας ενός πολυμερούς είναι $17,6 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ σε θερμορασία 25°C .

Για τη διάλυση αυτού του πολυμερούς είναι διαθέσιμοι τρεις διαλύτες, οι εξής:

a. Κυκλοεξάνιο με $\delta = 8,2 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$.

β. Κυκλοπεντάνιο με $\delta = 8,7 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$.

γ. Τολονόλιο με $\delta = 8,9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$.

Ποιός από αυτούς τους διαλύτες είναι καταλληλότερος για τη διάλυση του πολυμερούς;

Απάντηση: Η αναμειξιμότητα δύο χημικών ουσιών είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο πιο κοντινές είναι οι τιμές των παραμέτρων διαλυτότητας αυτών. Επομένως, το πρόβλημα επιλογής του καταλληλότερου διαλύτη για το πολυμερές ανάγεται σε πρόβλημα υπολογισμού και σύγκρισης των απόλυτων τιμών των τριών διαφορών ($\delta_{\pi} - \delta_i$), όπου δ_{π} και δ_i είναι οι παράμετροι διαλυτότητας του πολυμερούς και του διαλύτη i , αντίστοιχα.

Επειδή οι τιμές των παραμέτρων διαλυτότητας δ_{π} και δ_i δίνονται σε διαφορετικές μονάδες, θα μετατρέψουμε πρώτα την τιμή της παραμέτρου δ_{π} από $(J/cm^3)^{1/2}$ σε $(cal/cm^3)^{1/2}$. Ο συντελεστής μετατροπής μονάδων ενέργειας από joule σε cal είναι 0,23885. Έτσι,

$$\delta_{\pi} = 17,6 \left(\frac{J}{cm^3} \right)^{1/2} = 17,6 \left(\frac{J}{cm^3} \times 0,23885 \frac{cal}{J} \right)^{1/2} \Rightarrow \delta_{\pi} = 8,6 \left(\frac{cal}{cm^3} \right)^{1/2} \quad (1)$$

Στη συνέχεια θα υπολογίσουμε τις απόλυτες τιμές των διαφορών ($\delta_{\pi} - \delta_i$):

$$|\delta_{\pi} - \delta_{\alpha}| = |(8,6) - (8,2)| (cal/cm^3)^{1/2} \Rightarrow |\delta_{\pi} - \delta_{\alpha}| = 0,4 (cal/cm^3)^{1/2} \quad (2)$$

$$|\delta_{\pi} - \delta_{\beta}| = |(8,6) - (8,7)| (cal/cm^3)^{1/2} \Rightarrow |\delta_{\pi} - \delta_{\beta}| = 0,1 (cal/cm^3)^{1/2} \quad (3)$$

$$|\delta_{\pi} - \delta_{\gamma}| = |(8,6) - (8,9)| (cal/cm^3)^{1/2} \Rightarrow |\delta_{\pi} - \delta_{\gamma}| = 0,3 (cal/cm^3)^{1/2} \quad (4)$$

Από τη σύγκριση των παραπάνω τιμών των τριών διαφορών ($\delta_{\pi} - \delta_i$), προκύπτει ότι:

$$|\delta_{\pi} - \delta_{\alpha}| > |\delta_{\pi} - \delta_{\gamma}| > |\delta_{\pi} - \delta_{\beta}| \quad (5)$$

Άρα, ο καταλληλότερος διαλύτης για το συγκεκριμένο πολυμερές είναι το κυκλοπεντάνιο.

■ ΘΕΜΑ Θ-29

Διατύπωση: 2 g ενός καυσίμου καίγονται πλήρως με περίσσεια αέρα σε δοχείο σταθερού όγκου, το οποίο βρίσκεται στο εσωτερικού ενός άλλου δοχείου με αδιάθερμα τοιχώματα. Το κενό διάκενο μεταξύ των επιφανειών των δύο δοχείων πληρούται με 5 kg νερό. Μετά την αποκατάσταση θερμικής ισορροπίας διαπιστώνεται ότι η θερμοκρασία του νερού έχει αυξηθεί κατά $2,5^{\circ}C$. Να υπολογιστεί η θερμογόνος δύναμη του καυσίμου, σε kJ/kg .

Απάντηση: Θεωρούμε ως σύστημα το νερό, το οποίο βρίσκεται σε θερμική επικοινωνία μόνο με το δοχείο όπου καίγεται το καύσιμο, καθώς τα τοιχώματα του άλλου δοχείου είναι αδιάθερμα. Για την ενεργειακή μελέτη του επιλεγέντος συστήματος, εφαρμόζουμε το πρώτο θερμοδυναμικό αξίωμα για κλειστό σύστημα με τη μορφή:

$$Q - W = \Delta U + \Delta E_{\kappa} + \Delta E_{\delta} \quad (1)$$

Για μηδενικό έργο ($W=0$) και αμελητέες μεταβολές κινητικής και δυναμικής ενέργειας ($\Delta E_{\kappa} = \Delta E_{\delta} = 0$), η εξίσωση (1) απλοποιείται στη σχέση:

$$Q = \Delta U \quad (2)$$

Σύμφωνα με τη σχέση αυτή, η θερμότητα Q που μεταφέρεται από τα θερμά καυσαέρια στο νερό είναι ίση με τη μεταβολή ΔU της εσωτερικής ενέργειας του νερού. Επειδή το νερό

Θεωρείται ασυμπίεστο στις συνήθεις συνθήκες, η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας αυτού δίνεται από την εξίσωση:

$$\Delta U = mc\Delta T \quad (3)$$

όπου m είναι η μάζα, c η ειδική θερμοχωρητικότητα και ΔT η αύξηση της θερμοκρασίας του νερού. Επομένως, η μεταφερόμενη θερμότητα είναι:

$$Q = mc\Delta T = (5 \text{ kg})[4,184 \text{ kJ/(Kg·K)}](2,5 \text{ K}) \Rightarrow Q = 52,3 \text{ kJ} \quad (4)$$

Αυτή η θερμική ενέργεια (52,3 kJ) εκλύεται από την καύση 2 g καυσίμου. Άρα, η θερμογόνος δύναμη ($\Theta\Delta$) του συγκεκριμένου καυσίμου, δηλαδή η θερμική ενέργεια που εκλύεται από την πλήρη καύση 1 kg καυσίμου, είναι:

$$\Theta\Delta = \frac{Q}{m_f} = \frac{52,3 \text{ kJ}}{2 \times 10^{-3} \text{ kg}} = 26150 \text{ kJ/kg καυσίμου} \quad (5)$$

ΘΕΜΑ Θ-34

Διατύπωση: Θεωρούμε τη χημική αντίδραση:



Η μάζα του CaCO_3 στην ισορροπία θα (i) ανξηθεί, (ii) μειωθεί ή (iii) παραμένει η ίδια, αν: (α) CO_2 απομακρύνεται από το σύστημα σε ισορροπία, (β) στερεό CaO προστίθεται στο σύστημα και (γ) η πίεση αυξάνεται;

Απάντηση: Σύμφωνα με την αρχή *Le Chatelier*, κάθε μεταβολή σε έναν από τους παράγοντες που επηρεάζουν την ισορροπία ενός συστήματος, προκαλεί μετατόπιση της θέσης ισορροπίας του προς εκείνη την κατεύθυνση η οποία τείνει να αναιρέσει την επιφερόμενη μεταβολή.

α. Όταν η ποσότητα ενός προϊόντος (εδώ του CO_2) μειώνεται, η ταχύτητα της ενθείας αντίδρασης (\rightarrow) αυξάνεται έτσι ώστε οι συγκεντρώσεις των άλλων αντιδρώντων και προϊόντων να μεταβάλλονται, ενώ η τιμή της σταθεράς ισορροπίας K της αντίδρασης παραμένει η ίδια. Άρα, η ποσότητα του CaCO_3 θα μειωθεί.

β. Αντίθετα, η αύξηση της ποσότητας ενός προϊόντος (εδώ του CaO), συνεπάγεται αύξηση της ταχύτητας της ανάστροφης αντίδρασης (\leftarrow). Άρα, η ποσότητα του CaCO_3 θα αυξηθεί.

γ. Η μεταβολή στην πίεση μετατοπίζει την ισορροπία μόνο στις αντιδράσεις αέριας φάσης στις οποίες ο αριθμός γραμμιμορίων των αντιδρώντων είναι διαφορετικός από τον αριθμό γραμμιμορίων των προϊόντων. Η αύξηση της πίεσης μετατοπίζει την ισορροπία προς την αντίδραση που παράγει τον μικρότερο αριθμό γραμμιμορίων στην αέρια φάση. Στην περίπτωση της αντίδρασης (1), στην αέρια φάση υπάρχει 1 mol προϊόντος (CO_2) και 0 mol αντιδρώντος. Επομένως, η αύξηση της πίεσης συνεπάγεται αύξηση της ταχύτητας της ανάστροφης αντίδρασης (\leftarrow). Άρα, η ποσότητα του CaCO_3 θα αυξηθεί.

Μέρος Δεύτερο

Υποδειγματικές Λύσεις Προβλημάτων

ΠΡΟΒΛΗΜΑ Α-08

Διατύπωση: Ένα δοχείο σταθερού όγκου περιέχει μείγμα N_2 και O_2 σε πίεση 300 kPa και θερμοκρασία 420 K. Η μερική πίεση του N_2 είναι τριπλάσια από εκείνη του O_2 . Να υπολογιστούν: (α) η ογκομετρική ανάλυση και (β) ο ειδικός όγκος του μείγματος.

Λύση: α. Σύμφωνα με τον νόμο Dalton, η ολική πίεση ενός ιδανικού μείγματος αερίων είναι ίση με το άθροισμα των μερικών πιέσεων των συστατικών του. Έτσι, για το δεδομένο μείγμα ισχύει:

$$p = p_{N_2} + p_{O_2} = (3p_{O_2}) + p_{O_2} = 4p_{O_2} \quad \Rightarrow \quad p_{O_2} / p = 0,25 \quad (\alpha-1)$$

Για ιδανικό αέριο μείγμα, σε δεδομένη κατάσταση, τα γραμμομοριακά κλάσματα, τα κλάσματα πίεσης και τα κλάσματα όγκου είναι όλα ίσα:

$$y_i = \frac{n_i}{n} = \frac{p_i}{p} = \frac{V_i}{V} \quad (\alpha-2)$$

Επομένως, το γραμμομοριακό κλάσμα του οξυγόνου είναι:

$$y_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n} = \frac{p_{O_2}}{p} = 0,25 \quad (\alpha-3)$$

Επειδή το άθροισμα των γραμμομοριακών κλασμάτων όλων των συστατικών του μείγματος είναι ίσο με ένα, το γραμμομοριακό κλάσμα του αζώτου είναι:

$$y_{N_2} = 1 - y_{O_2} = 0,75 \quad (\alpha-4)$$

Επειδή η σύσταση δεν εξαρτάται από την ποσότητα του μείγματος, οι υπολογισμοί μπορεί να βασιστούν σε οποιαδήποτε ποσότητα. Εδώ θεωρούμε ως κατάλληλη βάση αναφοράς για τους υπολογισμούς τα 100 kmol μείγματος. Έτσι, με βάση τα 100 kmol και τις τιμές των γραμμομοριακών κλασμάτων των δύο αερίων, η ογκομετρική σύσταση του μείγματος είναι: 75 % N_2 και 25 % O_2 .

β. Ο ειδικός όγκος v του μείγματος υπολογίζεται από την καταστατική εξίσωση:

$$pv = RT \quad (\beta-1)$$

όπου R είναι η μέση ειδική σταθερά του μείγματος, η οποία είναι άγνωστη. Έτσι, για την εύρεση της τιμής της, υπολογίζουμε πρώτα τη μέση μοριακή μάζα M του μείγματος από την εξίσωση:

$$\begin{aligned} M &= y_{\text{O}_2}M_{\text{O}_2} + y_{\text{N}_2}M_{\text{N}_2} \\ &= [(0,25)(32,00) + (0,75)(28,01)] \text{ kg/kmol} \Rightarrow M = 29,0 \text{ kg/kmol} \end{aligned} \quad (\beta-2)$$

Γνωρίζοντας τώρα τις τιμές των σταθερών M και \bar{R} , μπορούμε να υπολογίσουμε την ειδική σταθερά του μείγματος από την εξίσωση:

$$R = \frac{\bar{R}}{M} = \frac{8,3145 \text{ kJ/(kmol}\cdot\text{K)}}{29,0 \text{ kg/kmol}} \Rightarrow R = 0,2867 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)} \quad (\beta-3)$$

Επομένως, ο ειδικός όγκος του αερίου μείγματος είναι:

$$v = \frac{RT}{p} = \frac{[0,2867 \text{ kJ/(kg}\cdot\text{K)}](420 \text{ K})}{300 \text{ kPa}} \Rightarrow v = 0,40 \text{ m}^3/\text{kg} \quad (\beta-4)$$

ΠΡΟΒΛΗΜΑ Α-13

Διατύπωση: Η σύσταση ενός υγρού διαλόματος σε γραμμομοριακή βάση είναι 70 % *n*-εξάνιο και 30 % *n*-επτάνιο. Η θερμοκρασία του διαλόματος είναι 100 °C και η πίεση ίση με την αντίστοιχη τάση ατμών. Να υπολογιστούν:

- α. Η ενθαλπία, η ελεύθερη ενθαλπία και η εντροπία ανάμειξης ανά mol μείγματος.
- β. Το ελάχιστο ισόθερμο έργο που απαιτείται για να διαχωριστεί 1 mol μείγματος στα συστατικά του.

Άση: α. Επειδή η πίεση του διαλόματος είναι χαμηλή, $p = 101,3 \text{ kPa}$, και τα συστατικά του (*n*-C₆H₁₄ και *n*-C₇H₁₆) είναι διαδοχικά μέλη της ίδιας οιμόλογης σειράς, αυτό ανήκει στην κατηγορία των ιδανικών διαλυμάτων. Για ιδανικό διάλυμα, η μερική γραμμομοριακή ενθαλπία του συστατικού i είναι ίση με τη γραμμομοριακή ενθαλπία του i σε καθαρή κατάσταση. Δηλαδή,

$$\underline{h}_i(T, p, y_i) = \bar{h}_i(T, p) \quad (\alpha-1)$$

Επομένως, η γραμμομοριακή ενθαλπία ανάμειξης του μείγματος είναι:

$$h^{*M} = \sum_{i=1}^2 y_i(\underline{h}_i - \bar{h}_i) = 0 \quad (\alpha-2)$$

Η γραμμομοριακή ελεύθερη ενθαλπία ανάμειξης του μείγματος υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\bar{g}^{*M} = \bar{R}T \sum_{i=1}^2 y_i \ln y_i = \bar{R}T(y_1 \ln y_1 + y_2 \ln y_2) \quad (\alpha-3)$$

Επειδή η σύσταση του διαλόματος σε γραμμομοριακή βάση είναι 70 % *n*-εξάνιο (1) και 30 % *n*-επτάνιο (2), τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών του είναι: $y_1 = 0,70$ και $y_2 = 0,30$.

Επομένως, η ελεύθερη γραμμομοριακή ενθαλπία ανάμειξης του μείγματος είναι:

$$\begin{aligned} \bar{g}^{*M} &= [(8,3145)(373 \text{ K})][(0,70)(\ln 0,70) + (0,30)(\ln 0,30)] \text{ J/mol} \Rightarrow \\ &\bar{g}^{*M} = -1895 \text{ J/mol} \end{aligned} \quad (\alpha-4)$$

Η γραμμομοριακή εντροπία ανάμειξης του μείγματος υπολογίζεται από την εξίσωση ορισμού της γραμμομοριακής ενθαλπίας $\bar{g}^{\bullet M}$:

$$\bar{g}^{\bullet M} = \bar{h}^{\bullet M} - T \bar{s}^{\bullet M} \quad (\alpha-5)$$

Λύνοντας την εξίσωση αυτή ως προς $s^{\bullet M}$, προκύπτει η σχέση:

$$\bar{s}^{\bullet M} = \frac{\bar{h}^{\bullet M} - \bar{g}^{\bullet M}}{T} = \frac{(0) - (-1895 \text{ J/mol})}{373 \text{ K}} \Rightarrow \bar{s}^{\bullet M} = 5,08 \text{ J/(mol·K)} \quad (\alpha-6)$$

β. Το ελάχιστο ισόθερμο έργο που απαιτείται για να διαχωριστεί 1 mol μείγματος στα συστατικά του είναι ίσο με το (μείον) της γραμμομοριακής ελεύθερης ενθαλπίας διαχωρισμού. Δηλαδή,

$$w_{min} = -\bar{g}_{\text{διαχωρισμού}}^{\bullet} = +\bar{g}^{\bullet M} \Rightarrow w_{min} = -1895 \text{ J/mol} \quad (\beta-1)$$

Να σημειωθεί ότι το αναμενόμενο πραγματικό έργο σε διαχωρισμό είναι συχνά πολλές φορές μεγαλύτερο από το θεωρητικό ελάχιστο.

ΠΡΟΒΛΗΜΑ Α-20

Διατύπωση: Ένα μείγμα που αποτελείται από 2 mol H_2 (1) και 3 mol CO_2 (2) έχει όγκο 0,06 m³ σε θερμοκρασία 25 °C. Οι δεύτεροι δραστικοί συντελεστές στη θερμοκρασία αυτή έχουν τις τιμές:

$$B_{11} = -4,8 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol} \quad B_{22} = -124,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol} \quad B_{12} = -47,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Να υπολογιστεί η πίεση του μείγματος, σε kPa, με τη χρησιμοποίηση: (α) της KE ιδανικού αερίου και (β) της δυναμικής καταστατικής εξίσωσης περικομμένη στους δύο πρώτους όρους της.

Αύστη: α. Η πίεση p^* ενός ιδανικού αερίου μείγματος υπολογίζεται από την ομώνυμη KE:

$$p^* = \frac{\bar{R}T}{\bar{v}} \quad (\alpha-1)$$

Ο γραμμομοριακός όγκος \bar{v} του μείγματος υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\bar{v} = \frac{V}{n} = \frac{V}{n_1 + n_2} = \frac{0,06 \text{ m}^3}{5 \text{ mol}} \Rightarrow \bar{v} = 0,012 \text{ m}^3/\text{mol} \quad (\alpha-2)$$

Επομένως, η πίεση του ιδανικού αερίου μείγματος είναι:

$$p^* = \frac{\bar{R}T}{\bar{v}} = \frac{[8,3145 \text{ J/(mol·K)}](298 \text{ K})}{0,012 \text{ m}^3/\text{mol}} \times 10^{-3} \frac{\text{kPa}}{\text{Pa}} \Rightarrow p^* = 206,5 \text{ kPa} \quad (\alpha-3)$$

β. Η δυναμική KE περικομμένη στους δύο πρώτους όρους της είναι:

$$z = 1 + \frac{B}{\bar{v}} \Rightarrow \frac{p\bar{v}}{\bar{R}T} = 1 + \frac{B}{\bar{v}} \quad (\beta-1)$$

όπου B είναι ο δεύτερος δυναμικός συντελεστής του μείγματος. Λύνοντας την τελευταία εξίσωση ως προς p , προκύπτει η σχέση:

$$p = \frac{\bar{R}T}{\bar{v}} \left(1 + \frac{B}{\bar{v}} \right) = p^* \left(1 + \frac{B}{\bar{v}} \right) \quad (\beta-2)$$

Για δυαδικό μείγμα, ο συντελεστής B δίνεται από την εξίσωση:

$$B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \quad (\beta-3)$$

Τα γραμμομοριακά κλάσματα των δύο συστατικών του μείγματος είναι:

$$y_1 = n_1 / (n_1 + n_2) = 0,4 \quad (\beta-4) \quad | \quad y_2 = n_2 / (n_1 + n_2) = 0,6 \quad (\beta-5)$$

Αντικαθιστώντας τις τιμές των μεγεθών y_1, y_2, B_{11}, B_{22} και B_{12} στην εξίσωση (β-3), προκύπτει:

$$\begin{aligned} B &= [(0,4)^2(-4,8) + 2(0,4)(0,6)(-47,5) + (0,6)^2(-124,5)] \times 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{mol} \\ &\Rightarrow B = -68,4 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{mol} \end{aligned} \quad (\beta-6)$$

Επομένως, με βάση τη δυναμική KE, η πίεση του αερίου μείγματος είναι:

$$p = (206,5 \text{ kPa}) \left(1 + \frac{-68,4 \times 10^{-6}}{0,012} \right) \Rightarrow p = 205,3 \text{ kPa} \quad (\beta-7)$$

Όπως προκύπτει από τη σύγκριση των εξισώσεων (α-3) και (β-7), η πίεση του πραγματικού μείγματος είναι λίγο μικρότερη (κατά 0,6 %) από την πίεση του ιδανικού μείγματος. Η διαφορά αυτή προέρχεται από την παρουσία των ελκτικών δυνάμεων που ασκούνται μεταξύ των μορίων του πραγματικού μείγματος.

ΠΡΟΒΛΗΜΑ Α-27

Διατόπωση: Θεωρούμε ένα δυαδικό μείγμα που αποτελείται από μεθάνιο (1) και αιθάνιο (2) σε θερμοκρασίας 70 K, του οποίου η σύσταση σε γραμμομοριακή βάση είναι 80 % CH_4 και 20 % C_2H_6 . Με τη χρησιμοποίηση των εξισώσεων Scatchard-Hildebrand, να υπολογιστούν: (α) οι συντελεστές ενεργότητας των συστατικών του μείγματος και (β) οι συντελεστές ενεργότητας άπειρης αραίωσης.

Αύση: α. Οι συντελεστές ενεργότητας των συστατικών 1 και 2 του δυαδικού μείγματος υπολογίζονται από τις εξισώσεις (6-36), που εκφράζουν το μοντέλο Scatchard-Hildebrand:

$$\ln \gamma_1 = \frac{\bar{v}_{l,1} \varphi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \quad (\alpha-1) \quad | \quad \ln \gamma_2 = \frac{\bar{v}_{l,2} \varphi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \quad (\alpha-2)$$

Για την εφαρμογή των εξισώσεων (α-1) και (α-2), βρίσκουμε πρώτα τις τιμές των γραμμομοριακών όγκων και των παραμέτρων διαλυτότητας των δύο συστατικών [CH_4 (1) και C_2H_6 (2)] του μείγματος από τον Πίνακα Σ5-2:

$$\bar{v}_{l,1} = 35,3 \text{ cm}^3 / \text{mol} \quad \bar{v}_{l,2} = 45,7 \text{ cm}^3 / \text{mol} \quad (\alpha-3)$$

$$\delta_1 = 15,1 (\text{J/cm}^3)^{1/2} \quad \delta_2 = 19,4 (\text{J/cm}^3)^{1/2} \quad (\alpha-4)$$

Στη συνέχεια υπολογίζουμε τον γραμμομοριακό όγκο \bar{v} του μείγματος από την εξίσωση:

$$\begin{aligned} \bar{v} &= x_1 \bar{v}_{l,1} + x_2 \bar{v}_{l,2} \\ &= [(0,80)(35,3) + (0,20)(45,7)] \text{ cm}^3 / \text{mol} \Rightarrow \bar{v} = 37,4 \text{ cm}^3 / \text{mol} \end{aligned} \quad (\alpha-5)$$

Κατόπιν υπολογίζουμε τα κλάσματα όγκου φ_1 και φ_2 των συστατικών του μείγματος από τις εξισώσεις:

$$\varphi_1 = \frac{x_1 \bar{v}_{l,1}}{\bar{v}} = \frac{(0,80)(35,3 \text{ cm}^3 / \text{mol})}{37,4 \text{ cm}^3 / \text{mol}} \Rightarrow \varphi_1 = 0,755 \quad (\alpha-6)$$

$$\varphi_2 = \frac{x_2 \bar{v}_{l,2}}{\bar{v}} = \frac{(0,20)(45,7 \text{ cm}^3/\text{mol})}{37,4 \text{ cm}^3/\text{mol}} \Rightarrow \varphi_2 = 0,244 \quad (\alpha-7)$$

Τότε μπορούμε να προχωρήσουμε στην αριθμητική εφαρμογή των εξισώσεων (α-1) και (α-2):

$$\ln \gamma_1 = \frac{(35,3 \text{ cm}^3/\text{mol})(0,244)^2[(15,1-19,4)^2 \text{ J/cm}^3]}{[8,3145 \text{ J/(mol·K)}](70 \text{ K})} \Rightarrow \ln \gamma_1 = 0,0668 \quad (\alpha-8)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{(45,7 \text{ cm}^3/\text{mol})(0,755)^2[(15,1-19,4)^2 \text{ J/cm}^3]}{[8,3145 \text{ J/(mol·K)}](70 \text{ K})} \Rightarrow \ln \gamma_2 = 0,8276 \quad (\alpha-9)$$

Από τη λύση των λογαριθμικών εξισώσεων (α-8) και (α-9), προκύπτουν οι τιμές των συντελεστών ενεργότητας των συστατικών του μείγματος: $\gamma_1 = 1,069$ και $\gamma_2 = 2,288$.

β. Για δυαδικά μείγματα άπειρης αραίωσης, οι συντελεστές ενεργότητας των συστατικών 1 και 2 του μείγματος δίνονται από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\ln \gamma_1^\infty = \frac{\bar{v}_{l,1}(\delta_1 - \delta_2)^2}{\bar{R}T} = \frac{\ln \gamma_1}{\varphi_2^2} = \frac{0,0668}{(0,244)^2} = 1,1220 \Rightarrow \gamma_1^\infty = 3,071 \quad (\beta-1)$$

$$\ln \gamma_2^\infty = \frac{\bar{v}_{l,2}(\delta_1 - \delta_2)^2}{\bar{R}T} = \frac{\ln \gamma_2}{\varphi_1^2} = \frac{0,8276}{(0,755)^2} = 1,4519 \Rightarrow \gamma_2^\infty = 4,271 \quad (\beta-2)$$

■ ΠΡΟΒΛΗΜΑ Α-39

Διατύπωση: Θεωρούμε ένα δυαδικό μείγμα που αποτελείται από τα συστατικά A και B σε σταθερή θερμοκρασία $50^\circ C$, στην οποία καθένα από τα συστατικά έχει τάση ατμών 720 mmHg . Στη συγκεκριμένη θερμοκρασία, το σύστημα A-B σχηματίζει αζεότροπο μείγμα που περιέχει 50 % A και ασκεί πίεση 900 mmHg . Να υπολογιστεί η πίεση και η σύσταση του ατμού που ισορροπεί με υγρό γραμμομοριακής σύστασης 30 % A και 70 % B.

Λύση: Επειδή η πίεση είναι χαμηλή, ισχύει η εξίσωση ισορροπίας:

$$y_i p = \gamma_i x_i p^s \quad (1)$$

Στο αζεότροπο, όπου η σύσταση της υγρής και της ατμώδους φάσης του μείγματος είναι η ίδια, δηλαδή $x_i = y_i$, ισχύουν οι εξισώσεις (2α) και (2β):

$$\gamma_A = \frac{p}{p_A^s} = \frac{900 \text{ mmHg}}{720 \text{ mmHg}} = 1,25 \quad (2\alpha) \quad | \quad \gamma_B = \frac{p}{p_B^s} = \frac{900 \text{ mmHg}}{720 \text{ mmHg}} = 1,25 \quad (2\beta)$$

Εφόσον οι συντελεστές ενεργότητας είναι ίσοι ($\gamma_A = \gamma_B = 1,25$), το σύστημα A-B είναι συμμετρικό, συνεπώς, ισχύουν οι μονοπαραμετρικές εξισώσεις Margules:

$$\ln \gamma_A = \beta \ln x_B^2 \quad (3\alpha) \quad | \quad \ln \gamma_B = \beta \ln x_A^2 \quad (3\beta)$$

Η τιμή της σταθεράς β υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$\ln(1,25) = \beta(0,5)^2 \Rightarrow \beta = 4 \ln(1,25) \Rightarrow \beta = 0,892 \quad (4)$$

Γνωρίζοντας τώρα τις τιμές των x_i , p_i^s και β , μπορούμε να υπολογίσουμε τους συντελεστές ενεργότητας γ_A και γ_B των συστατικών A και B του μείγματος από τις εξισώσεις (3α) και (3β):

$$\ln \gamma_A = \beta x_B^2 = (0,892)(0,70)^2 = 0,4371 \Rightarrow \gamma_A = 1,548 \quad (5\alpha)$$

$$\ln \gamma_B = \beta x_A^2 = (0,892)(0,30)^2 = 0,0803 \Rightarrow \gamma_B = 1,084 \quad (5\beta)$$

Στη συνέχεια υπολογίζουμε τις μερικές πιέσεις των συστατικών A και B στην αέρια φάση του μείγματος:

$$p_A = \gamma_A x_A p_A^s = (1,548)(0,30)(720 \text{ mmHg}) \Rightarrow p_A = 334,4 \text{ mmHg} \quad (6\alpha)$$

$$p_B = \gamma_B x_B p_B^s = (1,084)(0,70)(720 \text{ mmHg}) \Rightarrow p_B = 546,3 \text{ mmHg} \quad (6\beta)$$

Επομένως, η ολική πίεση p της ατμώδους φάσης του μείγματος είναι:

$$p = p_A + p_B = [(334,4) + (546,3)] \text{ mmHg} \Rightarrow p = 880,7 \text{ mmHg} \quad (7)$$

Τα γραμμομοριακά κλάσματα y_A και y_B των συστατικών A και B είναι:

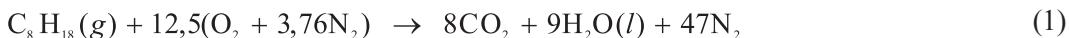
$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{334,4 \text{ mmHg}}{880,7 \text{ mmHg}} \Rightarrow y_A = 0,380 \Rightarrow y_B = 1 - y_A = 0,620 \quad (8)$$

Άρα, η γραμμομοριακή σύσταση της αέριας φάσης του μείγματος είναι 38% A και 62% B .

ΠΡΟΒΛΗΜΑ Α-46

Διατύπωση: Να υπολογιστεί η ανώτερη και η κατώτερη θερμογόνος δύναμη αερίου κανονικού οκτανίου ανά kg καυσίμου στην πρότυπη κατάσταση (1 atm και 25 °C).

Λύση: Ως γνωστόν (§ 9-6), η θερμογόνος δύναμη των καυσίμων χαρακτηρίζεται ως ανώτερη όταν όλο το νερό που υπάρχει στο μείγμα των προϊόντων καύσης είναι σε υγρή μορφή. Έτσι, η χημική εξίσωση που παριστάνει την πλήρη καύση του κ -C₈H₁₈ με την απαιτούμενη στοιχειομετρική ποσότητα ξηρού αέρα είναι:



Επίσης, η θερμογόνος δύναμη είναι ίση με την απόλυτη τιμή της ενθαλπία καύσης του καυσίμου, $\Theta\Delta = |h_c|$. Για τη συγκεκριμένη περίπτωση, η εξίσωση αυτή γράφεται με τη μορφή:

$$(A\Theta\Delta)^\circ = |h_c^\circ| = |\bar{h}_c^\circ / M| \quad (2)$$

όπου M είναι η μοριακή μάζα και \bar{h}_c° η πρότυπη γραμμομοριακή ενθαλπία καύσης του κ -C₈H₁₈. Έτσι το πρόβλημα εύρεσης της $A\Theta\Delta$, ανάγεται σε πρόβλημα υπολογισμού της ενθαλπίας καύσης της χημικής αντίδρασης που παριστάνεται από την εξίσωση (1). Όλα τα συστατικά που συμμετέχουν σε αυτή την αντίδραση είναι στην πρότυπη κατάσταση (1 atm και 25 °C).

Επειδή τα στοιχεία N₂ και O₂ είναι στην ευσταθή μορφή τους, η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού αυτών είναι εξ ορισμού μηδέν:

$$h_{f,\text{N}_2}^\circ = h_{f,\text{O}_2}^\circ = 0 \quad (3)$$

Έτσι η ολική ενθαλπία καύσης του κ -οκτανίου, που ταυτίζεται με την αντίστοιχη ενθαλπία αντίδρασης, υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$H_c^\circ = H_r^\circ = n_{\text{CO}_2} h_{f,\text{CO}_2}^\circ + n_{\text{H}_2\text{O}(l)} h_{f,\text{H}_2\text{O}(l)}^\circ - n_{\text{C}_8\text{H}_{18}(g)} h_{f,\text{C}_8\text{H}_{18}(g)}^\circ \quad (4)$$

Οι τιμές της πρότυπης ενθαλπίας σχηματισμού για τις χημικές ενώσεις CO₂, H₂O (l) και κ-C₈H₁₈ (g) βρίσκονται από τον Πίνακα ΣΕ3-15:

$$h_{f,\text{CO}_2}^{\circ} = -393,5 \frac{\text{MJ}}{\text{kmol}} \quad h_{f,\text{H}_2\text{O}(l)}^{\circ} = -285,8 \frac{\text{MJ}}{\text{kmol}} \quad h_{f,\text{C}_8\text{H}_{18}(g)}^{\circ} = -208,7 \frac{\text{MJ}}{\text{kmol}} \quad (5)$$

Επομένως, η ολική ενθαλπία καύσης του αερίου κ-οκτανίου είναι:

$$H_c^{\circ} = [(8)(-393,5) + (9)(-285,8) - (1)(-208,7)] \text{ MJ} \Rightarrow H_c^{\circ} = -5511,5 \text{ MJ} \quad (6)$$

Επειδή $n_{\text{C}_8\text{H}_{18}(g)} = 1 \text{ kmol}$, η ενθαλπία καύσης \bar{h}_c° του κ-Ο-C₈H₁₈ (g) είναι:

$$\bar{h}_c^{\circ} = H_c^{\circ} / n_{\text{C}_8\text{H}_{18}(g)} = -5511,5 \text{ MJ/kmol} \quad (7)$$

Τηδη μπορούμε να προχωρήσουμε στον υπολογισμό της πρότυπης ΑΘΔ του αερίου κ-οκτανίου ανά kg καυσίμου από την εξίσωση (2):

$$(A\Theta\Delta)^{\circ} = \frac{|\bar{h}_c^{\circ}|}{M} = \frac{|-5511,5 \text{ MJ/kmol}}{114,231 \text{ kg/kmol}} \Rightarrow (A\Theta\Delta)^{\circ} = 48,25 \text{ MJ/kg} \quad (8)$$

Η τιμή της (ΑΘΔ)[°] υπολογίζεται από την εξίσωση (9-32):

$$(K\Theta\Delta)^{\circ} = (A\Theta\Delta)^{\circ} - \left(\frac{m_w}{m_f} \right) (h_{lg})_w = (A\Theta\Delta)^{\circ} - \left(\frac{n_w}{n_f} \right) \left(\frac{M_w}{M_f} \right) (h_{lg})_w \quad (9)$$

Η τιμή της ειδικής ενθαλπίας ατμοποίησης του νερού βρίσκεται από τον Πίνακα ΣΕ10-1Α για θερμοκρασία 25 °C: $(h_{lg})_w = 2442,5 \text{ kJ/kg}$. Άρα, η πρότυπη ΚΘΔ του αερίου κ-οκτανίου ανά kg καυσίμου είναι:

$$(K\Theta\Delta)^{\circ} = \left[(48,25) - \left(\frac{9}{1} \right) \left(\frac{18,015}{114,231} \right) (2,4425) \right] \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \Rightarrow (K\Theta\Delta)^{\circ} = 44,78 \text{ MJ/kg} \quad (10)$$

ΠΡΟΒΛΗΜΑ Α-60

Διατύπωση: Με καταλυτική αφυδρογόνωση, το 1-βουτένιο μπορεί να παραχθεί από το κ-βουτάνιο με βάση τη χημική εξίσωση:



Ομως το 1-βουτένιο μπορεί επίσης να υποστεί καταλυτική αφυδρογόνωση, με αποτέλεσμα την παραγωγή 1, 3-βουταδιένιου σύμφωνα με την εξίσωση:



Να υπολογιστεί η σύσταση ισορροπίας του αντιδρώντος μείγματος σε θερμοκρασία 1000 K και πίεση 1 atm. Στη θερμοκρασία αυτή, οι πρότυπες ενθαλπίες \bar{g}_r° των αντίδρασεων (1) και (2) είναι 14 640 J/mol και 4860 J/mol, αντίστοιχα.

Λύση: Για να βρούμε τη σύσταση του μείγματος, εκφράζουμε τις σταθερές ισορροπίας K_1 και K_2 των αντιδράσεων (1) και (2), αντίστοιχα, ως συνάρτηση του αριθμού γραμμομορίων κάθε συστατικού που υπάρχει στην ισορροπία. Για τον σκοπό αυτό θα χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση (10-51), η οποία για τις θεωρούμενες αντιδράσεις οδηγεί στις σχέσεις:

$$K_1 = K_{n,1} \left(\frac{p}{n} \right)^{\nu_1} \quad (3\alpha) \quad | \quad K_2 = K_{n,2} \left(\frac{p}{n} \right)^{\nu_2} \quad (3\beta)$$

Οι τιμές των εκθετών ν_1 και ν_2 που υπάρχουν στις σχέσεις αντές είναι:

$$\nu_1 = \nu_{C_4H_{10}} + \nu_{C_4H_8} + \nu_{H_2} = (-1) + (+1) + (+1) \Rightarrow \nu_1 = +1 \quad (4\alpha)$$

$$\nu_2 = \nu_{C_4H_8} + \nu_{C_4H_6} + \nu_{H_2} = (-1) + (+1) + (+1) \Rightarrow \nu_2 = +1 \quad (4\beta)$$

Επομένως, οι τελικές εκφράσεις των δύο σταθερών ισορροπίας είναι:

$$K_1 = \frac{n_{C_4H_8} n_{H_2}}{n_{C_4H_{10}}} \frac{p}{n} \quad (5\alpha) \quad | \quad K_2 = \frac{n_{C_4H_6} n_{H_2}}{n_{C_4H_8}} \frac{p}{n} \quad (5\beta)$$

Στη συνέχεια υπολογίζουμε τον αριθμό γραμμομορίων των συστατικών του μείγματος στην ισορροπία από την εξίσωση:

$$n_i = n_{i,0} + \sum_{j=1}^2 \nu_{ij} \xi_j \quad (6)$$

όπου $n_{i,0}$ είναι ο αρχικός αριθμός γραμμομορίων του συστατικού i και ξ_j ο βαθμός προόδου της αντίστοιχης αντίδρασης. Με βάση την εξίσωση αυτή, οι αριθμοί γραμμομορίων των τεσσάρων συστατικών του μείγματος στην ισορροπία είναι:

$$n_{C_4H_{10}} = 1 - \xi_1 \quad n_{C_4H_8} = \xi_1 - \xi_2 \quad n_{C_4H_6} = \xi_2 \quad n_{H_2} = \xi_1 + \xi_2 \quad (7)$$

Ο ολικός αριθμός γραμμομορίων n του μείγματος στην ισορροπία είναι:

$$n = n_{C_4H_{10}} + n_{C_4H_8} + n_{C_4H_6} + n_{H_2} \Rightarrow n = 1 + \xi_1 + \xi_2 \quad (8)$$

Εισάγοντας τις παραπάνω εκφράσεις των n_i και n στις εξισώσεις (5α) και (5β) των σταθερών ισορροπίας K_1 και K_2 , προκύπτουν οι σχέσεις:

$$K_1 = \frac{(\xi_1 - \xi_2)(\xi_1 + \xi_2)p}{(1 - \xi_1)(1 + \xi_1 + \xi_2)} \quad (9\alpha) \quad | \quad K_2 = \frac{\xi_2(\xi_1 + \xi_2)p}{(\xi_1 - \xi_2)(1 + \xi_1 + \xi_2)} \quad (9\beta)$$

Οι τιμές των σταθερών K_1 και K_2 υπολογίζονται από τις εκθετικές εξισώσεις:

$$K_1 = \exp\left(-\frac{\bar{G}_{R,1}^\circ}{RT}\right) = \exp\left\{-\frac{(-14640 \text{ kJ/kmol})}{[8,3145 \text{ kJ/(kmol·K)}](1000 \text{ K})}\right\} \Rightarrow K_1 = 5,817 \quad (10\alpha)$$

$$K_2 = \exp\left(-\frac{\bar{G}_{R,2}^\circ}{RT}\right) = \exp\left\{-\frac{(+4860 \text{ kJ/kmol})}{[8,3145 \text{ kJ/(kmol·K)}](1000 \text{ K})}\right\} \Rightarrow K_2 = 0,557 \quad (10\beta)$$

Από τη λύση του συστήματος των εξισώσεων (9α, β), για $K_1 = 5,817$, $K_2 = 0,557$ και $p = 1 \text{ atm}$, βρίσκονται οι τιμές: $\xi_1 = 0,951$ και $\xi_2 = 0,464$.

Επομένως, τα γραμμομοριακά κλάσματα $y_i = n_i/n$ των τεσσάρων αερίων του μείγματος είναι:

$$y_{C_4H_{10}} = 0,020 \quad y_{C_4H_8} = 0,202 \quad y_{C_4H_6} = 0,19 \quad y_{H_2} = 0,586 \quad (11)$$

Άρα, η σύσταση ισορροπίας του συγκεκριμένου μείγματος σε γραμμομοριακή βάση είναι: 2,0 % C_4H_{10} , 20,2 % C_4H_8 , 19,2 % C_4H_6 και 58,6 % H_2 .

