

Παράδειγμα :

Συμπυκνώνει τον βυζελεβόνη διαλύματος
άνθρακας αραιώσεως οξέως οξέος (CH_3COOH)
σε αερίο ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) στους 313 K.

Η πειραματική τιμή είναι $4.04 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$
Χρησιμοποιείστε την εξίσωση Tyndall-Culus
και την εφ. Hayduk-Minhas

	<u>Οξέος οξί (A)</u>	<u>Αερίο (B)</u>
T_b, K	391.1	329.2
T_c, K	592.7	508.1
P_c, bar	57.9	47
$\rho_{\text{sat } T_b}, \text{g/cm}^3$	0.939	0.749
$M, \text{g/mol}$	60	58
$V_b, \text{cm}^3/\text{mol}$	64	77.5
$\rho, \text{cm}^{1/4} \text{g}^{1/2} / \text{s} \cdot \text{mol}$	189.3	162.3
ω_{1B}, cP		0.27

T_1 είναι το ρ ? Πως υπολογίζεται?

* Είναι ναλ το πρόβλημα #3, εξέταση
Ιουνίου 2019

TABLE 11-3 Structural Contributions for Calculating the Parachor†

Carbon-hydrogen:		R-[-CO-]-R' (ketone)	
C	9.0	R + R' = 2	51.3
H	15.5	R + R' = 3	49.0
CH ₃	55.5	R + R' = 4	47.5
CH ₂ in -(CH ₂) _n		R + R' = 5	46.3
n < 12	40.0	R + R' = 6	45.3
n > 12	40.3	R + R' = 7	44.1
Alkyl groups		-CHO	66
1-Methylethyl	133.3	O (not noted above)	20
1-Methylpropyl	171.9	N (not noted above)	17.5
1-Methylbutyl	211.7	S	49.1
2-Methylpropyl	173.3	P	40.5
1-Ethylpropyl	209.5	F	26.1
1,1-Dimethylethyl	170.4	Cl	55.2
1,1-Dimethylpropyl	207.5	Br	68.0
1,2-Dimethylpropyl	207.9	I	90.3
1,1,2-Trimethylpropyl	243.5	Ethylenic bonds:	
C ₆ H ₆	189.6	Terminal	19.1
Special groups:		2,3-position	17.7
-COO-	63.3	3,4-position	16.3
-COOH	73.8	Triple bond	40.6
-OH	29.8	Ring closure:	
-NH ₂	42.5	Three-membered	12
-O-	20.0	Four-membered	6.0
-NO ₂	74	Five-membered	3.0
-NO ₁ (nitrate)	93	Six-membered	0.8
-CO(NH ₂)	91.7		

†As modified from Ref. 168.

To use the Tyn-Calus form, however, the parachors of both the solute and the solvent must be known. Although the compilation of Quale [168] is of value, it is still incomplete. The structural contributions given in Table 11-3 also are incomplete, and many functional groups are not represented.

A modified form of Eq. (11-9.2) may be developed by combining Eqs. (11-9.2) and (11-9.3) to give

$$D_{AB}^0 = 8.93 \times 10^{-8} \frac{V_B^{0.267} T}{V_A^{0.433} \eta_B} \left(\frac{\sigma_B}{\sigma_A} \right)^{0.15} \quad (11-9.4)$$

The definitions of the terms are the same as before except, when substituting Eq. (11-9.3), we must define V and σ at T_b . Thus σ_B and σ_A in Eq. (11-9.4) refer to surface tensions at T_b . Note also the very low exponent on this ratio of surface tensions. Since most *organic* liquids at T_b have similar surface tensions, one might choose to approximate this ratio as equal to unity. (For example, $0.8^{0.15} = 0.97$ and $1.2^{0.15} = 1.03$.) Then,

Ανάπτυξη =

1) Τυμ-Calus :

$$\frac{\gamma_B D_{AB}^0}{T} = 8.93 \cdot 10^{-8} \left(\frac{V_{A,b}}{V_{B,b}} \right)^{1/6} \left(\frac{\rho_B}{\rho_A} \right)^{0.6} \quad (A)$$

SOS : το άραζερύ βυτίος είναι κωνύ με Wilke-Chang

$$\rho = \text{παραχωριού} = V \cdot \sigma^{1/4} \quad (B)$$

σ = επιφανειακή τάση σε g/s^2

V : μοριακός όγκος σε cm^3/mol

Υπολογίζεται από πίνακα 11-3 σε 602.

Για CH_3COOH : 55.5 για CH_3 + 73.8 για $COOH$

$$= 129.3$$

Για $(CH_3)_2CO$: 55.5 * 2 για CH_3 και 51.3

για $R-CO-R'$ με $R+R'=2$

$$= 162.3$$

Περιορισμοί της (α) : (i) $\gamma_B < 20-30$ cp OK

(ii) αυτή διαλυμένη ουσία είναι οργανικό αλκί με ο διαλύτης δεν είναι H_2O , μεθανόλη ή βουτανόλη είτε εο αλκί προσυερίζεται ως διμερές

$\alpha_{\rho a}$ για $z=0$ (2) : $\frac{1}{6} \quad 0.6$
 $D_{AB}^0 = 8.93 \cdot 10^{-8} \cdot \left(\frac{2 \cdot 64}{77.5^2} \right) \left(\frac{162.3}{2 \cdot 124.3} \right) \frac{313}{0.27}$
 $= 4.12 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

Σφάλμα : $\frac{4.12 - 4.04}{4.04} = 2\%$

2) Ανάλυση με Τυγ - Culus

Από (α) και (β) :

$\frac{D_{AB}^0 \gamma_B}{T} = 8.93 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{V_{B,b}^{0.267}}{V_{A,b}^{0.433}} \left(\frac{6_B}{6_A} \right)^{0.15} (\delta)$
 $\downarrow 1.$

Όπως ορφαυικά υγρά στο T_b έχουν παρατηρήσει επιφανειακές τάσεις άρα

$(\delta) \rightarrow D_{AB}^0 = 4.04 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$

Σφάλμα = 0%

3) Hayduk - Mishas για μ υδατικά διαλύματα

$D_{AB}^0 = 1.55 \cdot 10^{-8} \frac{T^{1.24}}{\mu^{0.48} V_{B,b}^{0.23}} \frac{P_B^{0.5}}{P_A^{0.48}} = 3.89 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$

Σφάλμα : $\frac{3.89 - 4.04}{4.04} = -4\%$

$P_A \rightarrow 258.6$ όπως και στο Τυγ-Culus είναι δυνατό.