

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Zavod za fizikalnu kemiju

Božena Pintarić, Zvonimir Matusinović, Marko Rogošić

KEMIJSKO-INŽENJERSKA TERMODINAMIKA

(zadaci za seminare i pismeni ispit)

Zagreb, lipanj 2013.

PREDGOVOR

Ova zbirka sadrži riješene zadatke za numeričke seminare koji se u okviru kolegija Termodinamika realnih sustava (danas pod nazivom Kemijsko-inženjerska termodinamika) održavaju još od uvođenja toga kolegija u šk. g. 1978./1979. na tadašnji Kemijsko-tehnološki studij Tehnološkoga fakulteta. Seminarski zadaci doživjeli su u proteklih više od 30 godina određene promjene, ali su zadržali osnovnu koncepciju prema kojoj studenti rješavaju probleme iz područja kemijsko-inženjerske termodinamike primjenjujući dijagrame, termodinamičke tablice i kalkulatora, uz ograničenu primjenu numeričkih metoda. Za primjenu osobnih računala, naime, rezervirani su termini vježbi u računalnoj učionici.

Zadaci su usklađeni s nastavnim programom. Ovo je važno istaknuti jer se pri uspoređivanju sa sličnim zbirkama treba voditi računa o tome da se nastava kemijsko-inženjerske termodinamike uvelike razlikuje od učilišta do učilišta. Termodinamički se sadržaji u pravilu provlače kroz niz kolegija i različito su organizirani u pojedinim kurikulumima. Sadržaje koji neki čitatelji možda ovdje očekuju, a ne nalaze ih, treba stoga potražiti u drugim nastavnih tekstovima Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije ili drugdje.

Osnovni koncept numeričkih seminara osmislila je i zadatke odabrala dr. sc. Božena Pintarić, dugogodišnja asistentica u Zavodu za fizikalnu kemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Dio tekstova pripremio je njen nasljednik, dr. sc. Zvonimir Matusinović. Seminarske zadatke je u konačnu formu oblikovao prof. dr. sc. Marko Rogošić.

Zbirka sadrži 41 riješeni primjer. Svaki primjer popraćen je u potrebnoj mjeri i teorijskim osnovama i komentarima, a sadrži i detaljno tumačenje načina rješavanja s međurezultatima kako bi se studentima olakšala priprema zadataka za pismeni dio ispita. Svaki je zadatak popraćen i posebnim literaturnim navodima, te osnovnim literaturnim izvorom.

Marko Rogošić

Zagreb, lipanj 2013.

SADRŽAJ

1. Volumen realnog jednokomponentnog fluida	1
2. Volumen realnog jednokomponentnog fluida	16
3. Volumen realnog jednokomponentnog fluida	22
4. Tlak realnog jednokomponentnog fluida	30
5. Temperatura realnog jednokomponentnog fluida	35
6. Fugacitivnost realnog jednokomponentnog fluida	42
7. Fugacitivnost realnog jednokomponentnog fluida	48
8. Fugacitivnost realnog jednokomponentnog fluida	55
9. Fugacitivnost realnog jednokomponentnog fluida	60
10. Volumen realne plinske smjese	67
11. Volumen realne plinske smjese	74
12. Temperatura realne plinske smjese	81
13. Tlak realne plinske smjese	86
14. Fugacitivnost realne plinske smjese	89
15. Fugacitivnost realne plinske smjese	98
16. Kritični molarni volumen – Veteré	106
17. Koeficijent acentričnosti – Edmister; Lee–Kesler	108
18. Kritična svojstva – Lydersen	111
19. Kritična gustoća – Cailletet–Mathias	114
20. Kritični tlak – Kreglewski–Kay	117
21. Pseudokritični parametri	122
22. Funkcije odstupanja – Lee–Kesler	126
23. Parcijalni molarni volumen – grafičko diferenciranje	134
24. Parcijalni molarni volumeni – metoda odsječka	138
25. Parcijalni molarni volumeni – empirijska funkcija	143
26. Parcijalne molarne entalpije – grafičko diferenciranje	147
27. Parcijalne molarne entalpije – empirijska funkcija	155
28. Parcijalne molarne entalpije – prividne molarne veličine	158
29. Test konzistentnosti	166
30. Standardna stanja kod ravnoteže para–kapljevina	171
31. Koeficijent aktivnosti – empirijska funkcija	179
32. Aktivnost – grafičko određivanje; Gibbs–Duhem	184
33. Model koeficijenta aktivnosti ASOG	192
34. Model koeficijenta aktivnosti UNIFAC	200
35. Model koeficijenta aktivnosti NRTL	211
36. Standardna stanja kod ravnoteže para – kapljevina	217
37. Standardna stanja kod ravnoteže para – kapljevina	221
38. Van Laarov model koeficijenta aktivnosti	227
39. Van Laarov model koeficijenta aktivnosti	232
40. Ravnoteža kapljevina – krutina u trokutnom dijagramu	236

1. Volumen realnog jednokomponentnog fluida

Izračunati volumen 100 kg CO₂ pri tlaku od 5,0 MPa i temperaturi od 100 °C. Pretpostaviti da se plin pri tim uvjetima vlada prema:

A) Redlich-Kwongovoj jednadžbi stanja;

1) volumen računati postupkom izravne iteracije,

2) volumen računati Newtonovom metodom tangente;

B) korigiranoj općoj plinskoj jednadžbi stanja pri čemu koeficijent kompresibilnosti treba računati kao troparametarsku veličinu (Lee-Keslerov postupak).

Potrebni podaci su: $T_K = 304,1$ K; $p_K = 7,387$ MPa; $M = 44$ g mol⁻¹; $\omega = 0,239$; $\Omega_a = 0,427480$; $\Omega_b = 0,086640$.

1.1. Opća razmatranja o zadatku

Molarni volumen plina, v , lako se izračunava iz zadane temperature, T , odnosno tlaka, p , pomoću jednadžbe stanja idealnog plina, poznate još iz opće stehiometrije:

$$pv = RT. \quad (1.1)$$

Prije rješavanja samog zadatka, dobro se prisjetiti uvjeta u kojima se opća plinska jednadžba može primijeniti za računanje svojstava realnih plinova. Svojstva realnih plinova približavaju se idealnim u slučajevima **visoke temperature** i **niskog tlaka**. Pojam visoke temperature, odnosno niskog tlaka ovisit će o konkretnom fluidu koji se razmatra. Sobna temperatura očito je visoka temperatura primjerice za kisik (kritična temperatura kisika je $T_K = -118,6$ °C), ali ne za etanol (kritična temperatura etanola je $T_K = 241$ °C), što se očituje u različitim svojstvima fluida. Naime, kisik je pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku permanentni plin, a etanol kapljevine.

Za referentnu točku razmatranja o „visini“ temperature i tlaka uzima se, dakle, kritična točka fluida. Treba dakle razmisliti je li zadana temperatura od 100 °C visoka u odnosu na kritičnu od 304,1 K (nešto viša od sobne), te je li zadani tlak od 5 MPa visok u odnosu na kritični koji iznosi 7,387 MPa za CO₂. Brz odgovor na ovo pitanje daje tek iskustvo, a rješavanje zadatka može pridonijeti stjecanju toga iskustva. U ovom se slučaju odmah može zaključiti da je temperatura CO₂ iznad kritične, te će izračunati molarni volumen CO₂ po fizičkom smislu odgovarati molarnom volumenu plina, odnosno nadkritičnog fluida, a ne molarnom volumenu kapljevine.

1.2. Redlich-Kwongova jednadžba stanja

Godine 1949. Redlich i Kwong (REDLICH, 1949.) objavili su prvu modernu jednadžbu stanja trećeg stupnja prikladnu za istodobnu procjenu ravnotežnih molarnih volumena pare i kapljevine iz ograničenog skupa termodinamičkih podataka, naime iz kritične temperature i tlaka fluida. Jednadžba je kasnije napuštena u korist točnijih, ali je zadržala pedagošku vrijednost. Jednadžba povezuje tlak, p , temperaturu, T , i molarni volumen, v , izrazom eksplicitnim po tlaku:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)}. \quad (1.2)$$

Radi se o polinomnoj jednadžbi trećega stupnja po volumenu:

$$v^3 - \frac{RT}{p}v^2 - \left(b^2 + \frac{RTb}{p} - \frac{a}{p\sqrt{T}} \right)v - \frac{ab}{p\sqrt{T}} = 0, \quad (1.3)$$

odnosno koeficijentu kompresibilnosti z :

$$z^3 - z^2 - \left(\frac{b^2 p^2}{R^2 T^2} + \frac{pb}{RT} - \frac{ap}{R^2 T^2 \sqrt{T}} \right)z - \frac{abp^2}{R^3 T^3 \sqrt{T}} = 0. \quad (1.4)$$

Koeficijent kompresibilnosti je omjer molarnog volumena realnog i idealnog plina pri istim uvjetima tlaka i temperature:

$$z = \frac{v}{v^{\text{id}}} = \frac{pv}{RT}. \quad (1.5)$$

U prethodnim su izrazima a i b parametri jednadžbe stanja. Izračunavaju se iz kritičnih parametara, tlaka, p_K , odnosno temperature, T_K , prema:

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_K^{5/2}}{p_K}, \quad (1.6)$$

$$b = \frac{\Omega_b RT_K}{p_K}. \quad (1.7)$$

Koeficijenti Ω_a i Ω_b potječu iz numerike Redlich-Kwongova polinoma trećeg stupnja i iznose:

$$\Omega_a = \frac{1}{9(2^{1/3} - 1)} = 0,427480, \quad (1.8)$$

$$\Omega_b = \frac{(2^{1/3} - 1)}{3} = 0,086640. \quad (1.9)$$

Izraz (1.4) uobičajilo se pisati kraće, prema:

$$z^3 - z^2 + (A - B^2 - B)z - AB = 0, \quad (1.10)$$

uz:

$$A = \frac{ap}{R^2 T^{5/2}} = \frac{\Omega_a p_r}{T_r^{5/2}}, \quad (1.11)$$

$$B = \frac{bp}{RT} = \frac{\Omega_b p_r}{T_r}, \quad (1.12)$$

gdje su p_r i T_r reducirani tlak, odnosno temperatura. U primjeni Redlich-Kwongove jednadžbe stanja na računanje volumetrijskih svojstava plinova treba voditi računa da se radi o empirijskoj jednadžbi. Napiše li se jednadžba u obliku:

$$\left[p + \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)} \right] (v-b) = RT, \quad (1.13)$$

i usporedi s općom plinskom jednadžbom, postaje jasan približan fizički smisao parametara. Parametar b odnosi se na empirijsku korekciju volumena, odnosno znači napuštanje

pretpostavke o zanemarivim dimenzijama čestica plina, dok parametar a procjenjuje međudjelovanje čestica, odnosno znači napuštanje pretpostavke o zanemarivim međudjelovanjima čestica. Prema Redlich-Kwongovoj jednadžbi stanja, međudjelovanja ovise o temperaturi o čemu govori kvadratni korijen temperature u nazivniku na lijevoj strani jednadžbe.

Iskustva u primjeni Redlich-Kwongove jednadžbe stanja govore da se dobri rezultati mogu očekivati u području visokih (ne previsokih) tlakova, ali treba izbjegavati područje previsokih temperatura. Veća se odstupanja od stvarnih vrijednosti mogu očekivati kod polarnih fluida i njihovih smjesa.

1.3. Metoda direktne iteracije

Direktna (izravna) iteracija je numerička metoda rješavanja nelinearnih jednadžbi. Ako se opća jednadžba s jednom nepoznicom:

$$g(x) = 0, \tag{1.14}$$

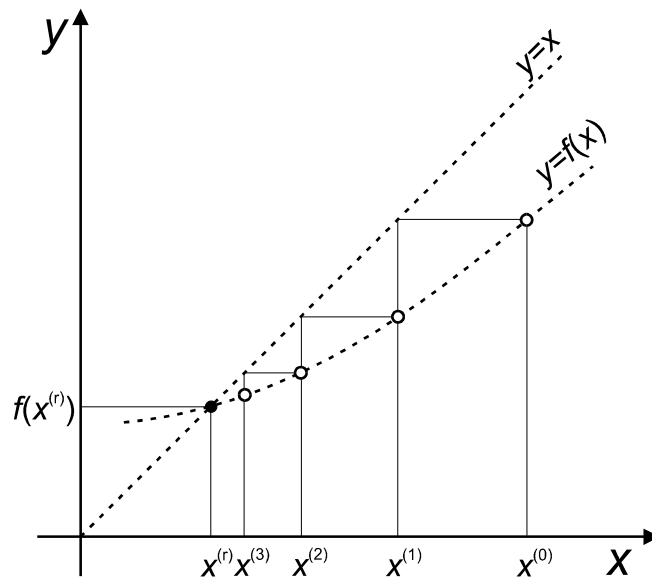
može prikazati u obliku:

$$x = f(x), \tag{1.15}$$

tada se konstruira iterativni postupak rješavanja oblika:

$$x^{(i+1)} = f(x^{(i)}), \tag{1.16}$$

koji će u određenim uvjetima konvergirati do željenog rješenja x za odabranu početnu pretpostavku rješenja $x^{(0)}$. Postupak je ilustriran slikom 1.1.



Slika 1.1 Grafička ilustracija metode direktne iteracije. Prikazane su dvije funkcije: $y = f(x)$ te $y = x$, koje odgovaraju desnoj, odnosno lijevoj strani jednadžbe (1.15). Funkcije se sijeku u točki $x^{(r)}$, koja je rješenje jednadžbe (1.14). Počevši od $x^{(0)}$, računa se prvo $f(x^{(0)})$ na grafu odgovarajuće funkcije, koji se zatim reflektira preko $y = x$ na apscisu, postajući nova pretpostavka $x^{(1)}$. Postupak se nastavlja do željene točnosti, pri čemu se uzastopna rješenja postupno približavaju pravom rješenju.

1.4. Rješenje zadatka metodom direktne iteracije

Zadano je sljedeće:

$$m(\text{CO}_2) = 100 \text{ kg},$$

$$p = 5,0 \text{ MPa} = 5 \cdot 10^6 \text{ Pa},$$

$$T = 100 \text{ °C} = 373,15 \text{ K}.$$

Izračuna se količina CO_2 , prema:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{100}{44 \cdot 10^{-3}} = 2272,73 \text{ mol}.$$

Parametri jednadžbe stanja Redlicha i Kwonga računaju se prema izrazima (1.5) i (1.6):

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_K^{5/2}}{p_K} = \frac{0,427480 \cdot 8,314^2 \cdot 304,1^{2,5}}{7,387 \cdot 10^6} = 6,451,$$

$$b = \frac{\Omega_b R T_K}{p_K} = \frac{0,086640 \cdot 8,314 \cdot 304,1}{7,387 \cdot 10^6} = 2,965 \cdot 10^{-5}.$$

Radi jednostavnosti ispuštene su jedinice!

Polinom trećeg stupnja po volumenu, jednadžba (1.3) je funkcija:

$$g(v) = 0,$$

koju, prema iteracijskoj shemi treba prikazati u obliku:

$$v = f(v).$$

Prikladan oblik jednadžbe je:

$$v = \frac{RT}{p + \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)}} + b,$$

što daje iteracijski postupak:

$$v^{(i+1)} = \frac{RT}{p + \frac{a}{\sqrt{T}v^{(i)}(v^{(i)} + b)}} + b.$$

Kao prvu aproksimaciju ovdje je uobičajeno uvrstiti molarni volumen idealnog plina. Iz jednadžbe (1.1) slijedi:

$$v^{(0)} = \frac{RT}{p} = \frac{8,314 \cdot 373,15}{5 \cdot 10^6} = 6,205 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Nova pretpostavka volumena dobije se prema:

$$v^{(1)} = \frac{RT}{p + \frac{a}{\sqrt{T}v^{(0)}(v^{(0)} + b)}} + b,$$

odnosno, nakon uvrštavanja:

$$v^{(1)} = \frac{8,314 \cdot 373,15}{5 \cdot 10^6 + \frac{6,451}{\sqrt{373,15} \cdot 6,205 \cdot 10^{-4} (6,205 \cdot 10^{-4} + 2,965 \cdot 10^{-5})}} + 2,965 \cdot 10^{-5}.$$

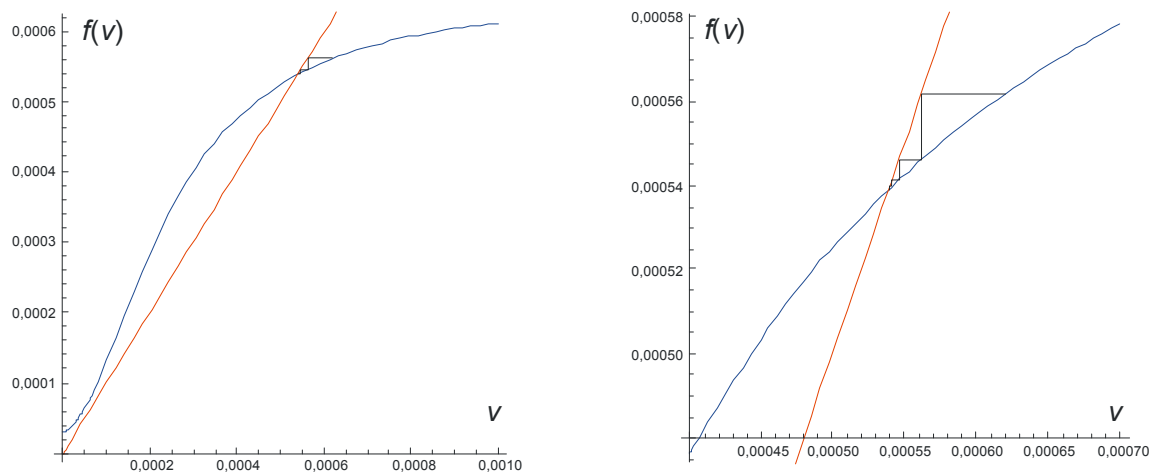
Rješava li se zadatak „pješke“, na kalkulatoru, primjećuje se da se crveno, odnosno plavo označeni umnošci pojavljuju u svim iteracijama, pa ih je dobro izračunati zasebno, da se skрати postupak:

$$v^{(1)} = \frac{3102,369}{5 \cdot 10^6 + \frac{0,33395}{6,205 \cdot 10^{-4} (6,205 \cdot 10^{-4} + 2,965 \cdot 10^{-5})}} + 2,965 \cdot 10^{-5}.$$

Rješenja prvih deset iteracija su:

$v^{(1)} = 5,61983 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$v^{(6)} = 5,39242 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
$v^{(2)} = 5,46332 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$v^{(7)} = 5,39187 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
$v^{(3)} = 5,41486 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$v^{(8)} = 5,39168 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
$v^{(4)} = 5,39922 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$v^{(9)} = 5,39162 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
$v^{(5)} = 5,39410 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	$v^{(10)} = 5,39160 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$

Iteracija je prikazana i grafički, na slici 1.2.



Slika 1.2 Grafički prikaz iteracije pri rješavanju promatranog zadatka. Na lijevoj slici (veće područje, manje mjerilo) vidljive su prve dvije iteracije. Na desnoj slici (veće mjerilo) vidljive su prve četiri iteracije.

Na kraju, izračunava se (ekstenzivni) volumen, zahtijevan zadatkom, prema:

$$V = nv = 2272,73 \cdot 5,39160 \cdot 10^{-4} = 1,22537 \text{ m}^3.$$

1.5. Newtonova metoda tangente

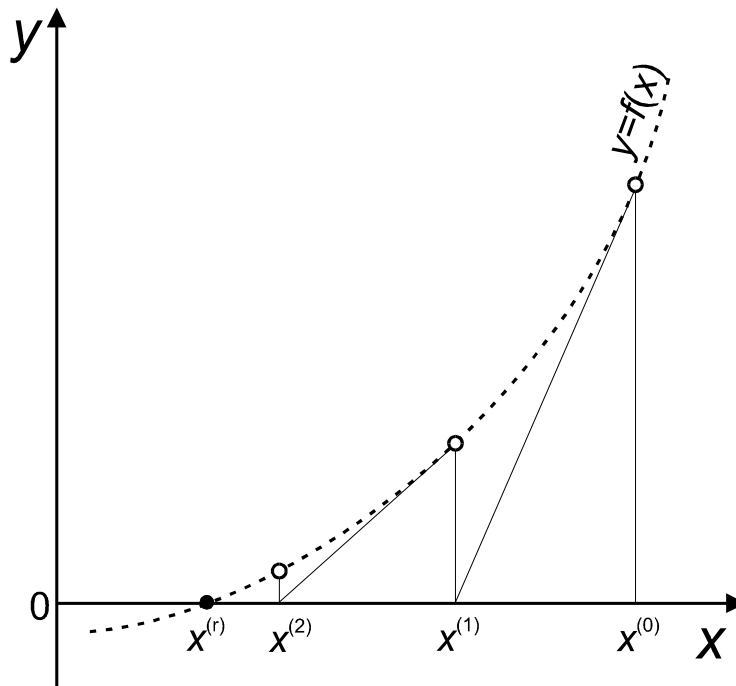
Newtonova metoda tangente također je numerička metoda rješavanja nelinearnih jednadžbi. Prema toj metodi, opća jednadžba s jednom nepoznanicom:

$$f(x) = 0, \quad (1.17)$$

rješava se sljedećim iterativnim postupkom:

$$x^{(i+1)} = x^{(i)} - \frac{f(x^{(i)})}{f'(x^{(i)})}. \quad (1.18)$$

Postupak je ilustriran slikom 1.3.



Slika 1.3 Grafička ilustracija Newtonove metode tangente. Prikazana je funkcija $y = f(x)$ koja u točki $x^{(r)}$ siječe apscisu i daje rješenje jednadžbe koje je rješenje jednadžbe (1.16). Počevši od $x^{(0)}$, računa se $f(x^{(0)})$ i $f'(x^{(0)})$, odnosno iznos funkcije i njene derivacije. Budući da je iznos derivacije zapravo tangens kuta nagiba tangente, odnosno omjer nasuprotne i priležeće katete pravokutnog trokuta, iz slike se vidi da vrijedi: $f'(x^{(0)}) = f(x^{(0)}) / (x^{(0)} - x^{(1)})$. Jednostavnim razvijanjem toga izraza dolazi se do (1.17) gdje je $x^{(1)}$ nova aproksimacija rješenja. Postupak se nastavlja do željene točnosti, pri čemu se uzastopna rješenja postupno približavaju pravom rješenju.

1.6. Rješenje zadatka metodom tangente

Zadano je kao i ranije:

$$m(\text{CO}_2) = 100 \text{ kg},$$

$$p = 5,0 \text{ MPa} = 5 \cdot 10^6 \text{ Pa},$$

$$T = 100 \text{ }^\circ\text{C} = 373,15 \text{ K}.$$

Količina CO_2 izračuna se prema:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{100}{44 \cdot 10^{-3}} = 2272,73 \text{ mol}.$$

Parametri jednadžbe stanja Redlicha i Kwonga računaju se prema izrazima (1.5) i (1.6):

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_K^{5/2}}{p_K} = \frac{0,427480 \cdot 8,314^2 \cdot 304,1^{2,5}}{7,387 \cdot 10^6} = 6,451,$$

$$b = \frac{\Omega_b R T_K}{p_K} = \frac{0,086640 \cdot 8,314 \cdot 304,1}{7,387 \cdot 10^6} = 2,965 \cdot 10^{-5}.$$

Ovdje treba računati i A , odnosno B , prema (1.10), odnosno (1.11):

$$A = \frac{ap}{R^2 T^{5/2}} = \frac{6,451 \cdot 5 \cdot 10^6}{8,314^2 \cdot 373,15^{2,5}} = 0,1735,$$

$$B = \frac{bp}{RT} = \frac{2,965 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^6}{8,314 \cdot 373,15} = 0,0478.$$

Radi jednostavnosti ispuštene su sve jedinice!

Sada je izrazom (1.9) potpuno definiran polinom trećeg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti:

$$z^3 - z^2 + (A - B^2 - B)z - AB = 0.$$

To je funkcija:

$$f(z) = 0,$$

koja se metodom tangente rješava prema:

$$z^{(i+1)} = z^{(i)} - \frac{f(z^{(i)})}{f'(z^{(i)})},$$

gdje je:

$$f(z) = z^3 - z^2 + (A - B^2 - B)z - AB, \quad (1.19)$$

$$f'(z) = 3z^2 - 2z + (A - B^2 - B). \quad (1.20)$$

Polinom $f(z)$ ima tri realna rješenja ispod kritične temperature, a samo jedno iznad nje, što je slučaj u ovom zadatku. Kao početna pretpostavka i ovdje se odabire idealni plin. Koeficijent kompresibilnosti idealnog plina je:

$$z^{(0)} = \frac{pV}{RT} = 1.$$

Iznosi polinoma $f(z)$ i njegove derivacije $f'(z)$ u prvoj iteraciji su:

$$f(z^{(0)}) = 1^3 - 1^2 + (0,1735 - 0,0478^2 - 0,0478)1 - 0,1735 \cdot 0,0478 = 0,1151$$

$$f'(z^{(0)}) = 3 \cdot 1^2 - 2 \cdot 1 + (0,1735 - 0,0478^2 - 0,0478) = 1,1234$$

I ovdje treba primijetiti da se crveno označen broj ne mijenja od iteracije do iteracije, pa ga je radi skraćanja računanja dobro izračunati zasebno.

Nova pretpostavka koeficijenta kompresibilnosti je:

$$z^{(1)} = z^{(0)} - \frac{f(z^{(0)})}{f'(z^{(0)})} = 1 - \frac{0,1151}{1,1234} = 0,8975.$$

Slijedi dalje:

$$f(z^{(1)}) = 0,8975^3 - 0,8975^2 + (0,1234)0,8975 - 0,1735 \cdot 0,0478 = 0,01989$$

$$f'(z^{(1)}) = 3 \cdot 0,8975^2 - 2 \cdot 0,8975 + (0,1234) = 0,7449$$

$$z^{(2)} = z^{(1)} - \frac{f(z^{(1)})}{f'(z^{(1)})} = 0,8975 - \frac{0,01989}{0,7449} = 0,8708.$$

$$f(z^{(2)}) = 0,8708^3 - 0,8708^2 + (0,1234)0,8708 - 0,1735 \cdot 0,0478 = 0,0011920$$

$$f'(z^{(2)}) = 3 \cdot 0,8708^2 - 2 \cdot 0,8708 + (0,1234) = 0,6567$$

$$z^{(3)} = z^{(2)} - \frac{f(z^{(2)})}{f'(z^{(2)})} = 0,8708 - \frac{0,0011920}{0,6567} = 0,8690.$$

$$f(z^{(3)}) = 0,8690^3 - 0,8690^2 + (0,1234)0,8690 - 0,1735 \cdot 0,0478 = 1,5209 \cdot 10^{-5}$$

$$f'(z^{(3)}) = 3 \cdot 0,8690^2 - 2 \cdot 0,8690 + (0,1234) = 0,6509$$

$$z^{(4)} = z^{(3)} - \frac{f(z^{(3)})}{f'(z^{(3)})} = 0,8690 - \frac{1,5209 \cdot 10^{-5}}{0,6509} = 0,8690.$$

Konvergencija je brža nego kod metode direktne iteracije.

Na kraju, korekcija se uzima u obzir pri izračunavanju traženog volumena. Korigirana opća plinska jednažba je:

$$pv = zRT. \tag{1.21}$$

Nakon uvrštavanja definicije molarnog volumena ($v = V/n$) dobiva se:

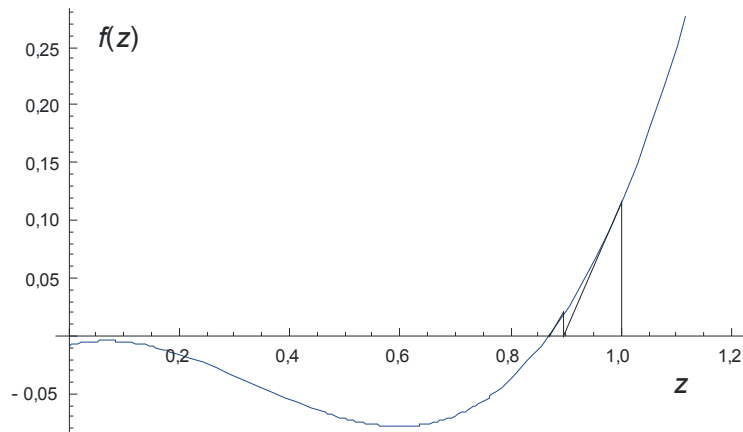
$$pV = znRT,$$

i zatim:

$$V = \frac{znRT}{p},$$

$$V = \frac{0,8690 \cdot 2272,73 \cdot 8,314 \cdot 373,15}{5 \cdot 10^6} = 1,225 \text{ m}^3,$$

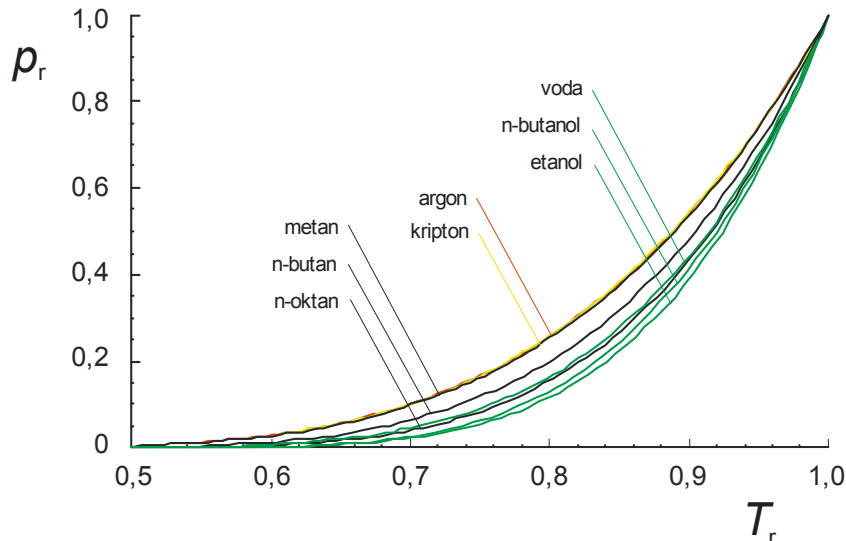
što je rješenje zadatka. Na slici 1.4. prikazana je iteracija Newtonovom metodom tangente:



Slika 1.4 Grafički prikaz iteracije Newtonovom metodom tangente pri rješavanju promatranog zadatka.

1.7. Načelo termodinamičke sličnosti i Lee-Keslerov postupak

Načelo termodinamičke sličnosti podrazumijeva da će dva fluida pri istim uvjetima reduciranog tlaka, reducirane temperature te još jednog karakterističnog parametra povezanog s položajem krivulje isparavanja imati isti iznos reduciranog molarnog volumena (ili koeficijenta kompresibilnosti). Treći parametar može biti kritični koeficijent kompresibilnosti, z_K , ili, u ovom slučaju, Pitzerov koeficijent acentričnosti, ω . Pitzer je, naime, crtajući krivulje isparavanja realnih fluida u reduciranom p_r - T_r -dijagramu primijetio (PITZER, 1955.) da se krivulje isparavanja fluida približno sferičnih čestica (plemeniti plinovi, metan) praktički preklapaju, te da postoji određena pravilnost u odstupanju krivulja povezana s asimetrijom čestica, slika 1.5.

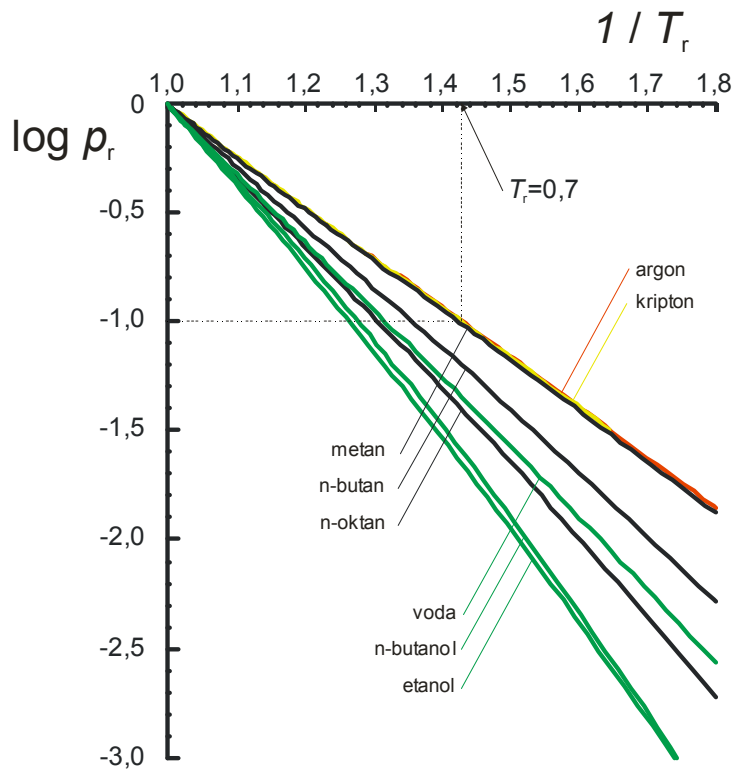


Slika 1.5 Krivulje isparavanja realnih fluida u reduciranom p - T -dijagramu. Krivulje isparavanja plemenitih plinova se preklapaju. U nizu ugljikovodika odstupanje od referentne krivulje za plemenite plinove to je veće što je molekula izduženija. U skupini polarnih tvari, osim geometrije čestice važnu ulogu ima i polarnost čestice, odnosno asimetrija u raspodjeli gustoće naboja elektronskog oblaka.

Zatim je provedena transformacija krivulja; u skladu s Clausius-Clapeyronovom jednačinom:

$$d \ln p = -\frac{\Delta h^{LV}}{R} d\left(\frac{1}{T}\right), \quad (1.22)$$

i priređen je transformirani $(\log p_r)$ - $(1/T_r)$ -dijagramu, slika 1.6.



Slika 1.6 Krivulje isparavanja realnih fluida u $\log p_r-1/T_r$ -dijagramu. Pri reduciranoj temperaturi od $T_r = 0,7$, $\log p_r^*$ iznosi -1 za plemenite plinove.

Dobiveni su, očekivano, približno pravci koji prolaze kroz kritičnu točku koordinata (1,0); njihov nagib može se karakterizirati jednim parametrom. Pitzer je radi praktičnosti primijenio iznos reduciranog ravnotežnog tlaka pri reduciranoj temperaturi od $T_r = 0,7$, te je uz transformaciju:

$$\omega = -\log(p_r^*)_{T_r=0,7} - 1, \quad (1.23)$$

priređio ljestvicu koeficijenata acentričnosti koji iznose $\omega \approx 0$ za plemenite plinove. U načelu, s porastom asimetričnosti čestica plina raste i ω .

Načelo termodinamičke sličnosti može se sada reinterpretirati na sljedeći način: Dva fluida istog ω će pri istim uvjetima reduciranog tlaka i reducirane temperature imati jednak koeficijent kompresibilnosti. Potrebno je, dakle, konstruirati generalnu korelaciju tipa $z = f(p_r, T_r, \omega)$ koja se zatim može primijeniti za procjenu molarnih volumena fluida pri različitim uvjetima tlaka i temperature.

Jednu takvu korelaciju široke primjene priredili su 1975. Lee i Kesler (LEE, 1975.). Korelacija je ilustrirana slikom 1.7. Lee i Kesler odabrali su dva fluida kao čvrste točke svoje korelacije. To su argon kao plemeniti plin sferičnih čestica i pripadajućeg malog koeficijenta acentričnosti ($\omega = -0,002$, $\omega \approx 0$, oznaka 0), te *n*-oktan kao referentni plin izduljenih čestica i odgovarajućeg, znatno većeg koeficijenta acentričnosti ($\omega = 0,399$, oznaka R). Nelinearnu ovisnost $z = f(\omega)$ aproksimirali su pravcem koji prolazi dvjema točkama, $(\omega^{(0)}, z^{(0)})$ i $(\omega^{(R)}, z^{(R)})$ odabranih fluida:

$$\frac{z - z^{(0)}}{\omega - \omega^{(0)}} = \frac{z^{(R)} - z^{(0)}}{\omega^{(R)} - \omega^{(0)}}. \quad (1.24)$$

Jednadžbu su preuredili, uz $\omega^{(0)} \approx 0$ u oblik:

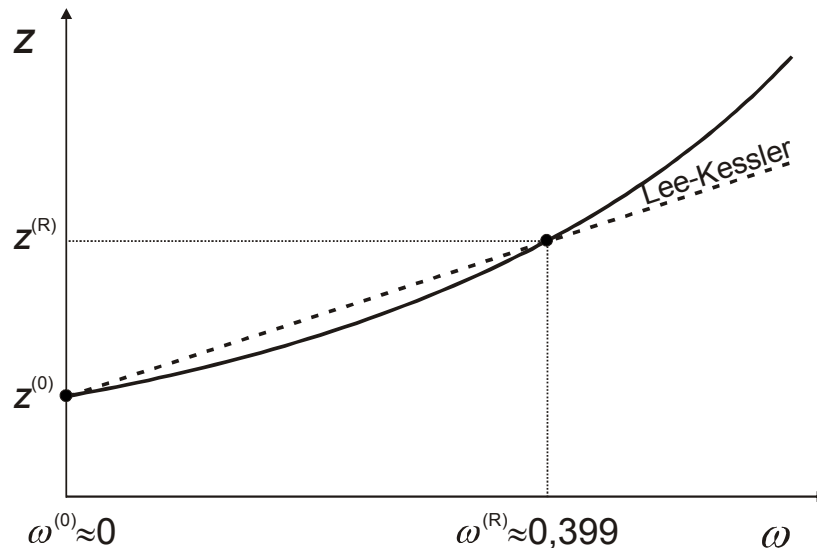
$$z = z^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(R)}} (z^{(R)} - z^{(0)}), \quad (1.25)$$

odnosno, uz:

$$z^{(1)} = \frac{z^{(R)} - z^{(0)}}{\omega^{(R)}}, \quad (1.26)$$

u oblik:

$$z = z^{(0)}(T_r, p_r) + \omega z^{(1)}(T_r, p_r). \quad (1.27)$$



Slika 1.7 Shematski prikaz Lee-Keslerove troparametarske korelacije za opis koeficijenta kompresibilnosti realnih fluida kao funkcije koeficijenta acentričnosti ω . Punom je linijom prikazana pretpostavljena nelinearna ovisnost $z(p_r, T_r) = f(\omega)$, a isprekidanim linijama linearna aproksimacija iste ovisnosti, koja se s pretpostavljenom ovisnosti podudara u točkama koje odgovaraju argonu, $\omega^{(0)}$, i n -oktanu, $\omega^{(R)}$.

Za kompletiranje korelacije Lee i Kesler izračunali su $z^{(0)}$ i $z^{(1)}$ kao funkcije reduciranog tlaka i temperature i objavili ih kao tablice. Izračunavanje je provedeno na osnovi Starlingove modifikacije Benedict-Webb-Rubinove (BWR) jednadžbe stanja (STARLING, 1973.), na osnovi literaturnih vrijednosti parametara za argon i n -oktan.

1.8. Rješenje zadatka metodom Lee-Keslera

Kao i ranije, vrijedi:

$$m(\text{CO}_2) = 100 \text{ kg},$$

$$p = 5,0 \text{ MPa} = 5 \cdot 10^6 \text{ Pa},$$

$$T = 100 \text{ }^\circ\text{C} = 373,15 \text{ K}.$$

Količina CO_2 izračuna se prema:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{100}{44 \cdot 10^{-3}} = 2272,73 \text{ mol}.$$

Za očitavanje koeficijenta kompresibilnosti iz tablica po Lee-Kesleru treba prvo izračunati reducirane parametre temperature, odnosno tlaka:

$$T_r = \frac{T}{T_K} = \frac{373,15}{304,1} = 1,2271 \Big|_{1,20}^{1,30}$$

$$p_r = \frac{p}{p_K} = \frac{5 \cdot 10^6}{7,387 \cdot 10^6} = 0,6769 \Big|_{0,60}^{0,80}$$

Naznačeni brojevi desno od izračunatih reduciranih parametara pokazuju tablične vrijednosti T_r , odnosno p_r . Iz Lee-Keslerovih tablica, slika 1.8, očitavaju se odgovarajuće tablične vrijednosti $z^{(0)}$ i $z^{(1)}$.

TABLE 3. VALUES OF $Z^{(0)}$

AIChE Journal (Vol. 21, No. 3) May, 1975 Page 515

TR	PR														
	0.010	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800	1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	5.000	7.000	10.000
0.30	0.0029	0.0145	0.0290	0.0579	0.1158	0.1737	0.2315	0.2892	0.3470	0.4335	0.5775	0.8648	1.4366	2.0048	2.8507
0.35	0.0026	0.0130	0.0261	0.0522	0.1103	0.1664	0.2244	0.2822	0.3399	0.4163	0.5595	0.8468	1.4186	2.0000	2.8459
0.40	0.0024	0.0119	0.0239	0.0477	0.0953	0.1429	0.1904	0.2379	0.2853	0.3563	0.4744	0.7095	1.1758	1.6373	2.3211
0.45	0.0022	0.0110	0.0221	0.0442	0.0882	0.1322	0.1762	0.2200	0.2638	0.3294	0.4384	0.6551	1.0841	1.5077	2.1338
0.50	0.0021	0.0103	0.0207	0.0413	0.0825	0.1236	0.1647	0.2056	0.2465	0.3077	0.4092	0.6110	1.0094	1.4017	1.9801
0.55	0.0020	0.0098	0.0195	0.0390	0.0778	0.1166	0.1553	0.1939	0.2323	0.2899	0.3853	0.5747	0.9475	1.3137	1.8520
0.60	0.0019	0.0093	0.0186	0.0371	0.0741	0.1109	0.1476	0.1842	0.2207	0.2753	0.3657	0.5446	0.8959	1.2398	1.7440
0.65	0.0018	0.0088	0.0176	0.0356	0.0710	0.1063	0.1415	0.1765	0.2113	0.2634	0.3495	0.5197	0.8526	1.1773	1.6519
0.70	0.0017	0.0084	0.0168	0.0334	0.0667	0.1012	0.1366	0.1703	0.2038	0.2538	0.3364	0.4991	0.8161	1.1241	1.5729
0.75	0.0016	0.0080	0.0160	0.0320	0.0640	0.0960	0.1280	0.1599	0.1918	0.2387	0.3164	0.4650	0.7854	1.0787	1.5047
0.80	0.0015	0.0076	0.0152	0.0304	0.0608	0.0912	0.1216	0.1520	0.1824	0.2244	0.2977	0.4311	0.7308	1.0284	1.4456
0.85	0.0014	0.0072	0.0144	0.0288	0.0576	0.0864	0.1152	0.1440	0.1728	0.2112	0.2784	0.3984	0.6912	0.9408	1.3393
0.90	0.0013	0.0068	0.0136	0.0272	0.0544	0.0816	0.1088	0.1360	0.1632	0.1992	0.2616	0.3648	0.6432	0.8736	1.2332
0.95	0.0012	0.0064	0.0128	0.0256	0.0512	0.0768	0.1024	0.1280	0.1536	0.1888	0.2464	0.3456	0.6144	0.8304	1.1857
1.00	0.0011	0.0060	0.0120	0.0240	0.0480	0.0720	0.0960	0.1200	0.1440	0.1760	0.2280	0.3216	0.5616	0.7552	1.1088
1.05	0.0010	0.0056	0.0112	0.0224	0.0448	0.0672	0.0896	0.1120	0.1344	0.1632	0.2112	0.2976	0.5184	0.6912	1.0288
1.10	0.0009	0.0052	0.0104	0.0208	0.0416	0.0624	0.0832	0.1040	0.1248	0.1504	0.1936	0.2688	0.4704	0.6272	0.9408
1.15	0.0008	0.0048	0.0096	0.0192	0.0384	0.0576	0.0768	0.0960	0.1152	0.1392	0.1776	0.2352	0.4224	0.5616	0.8448
1.20	0.0007	0.0044	0.0088	0.0176	0.0352	0.0528	0.0704	0.0880	0.1056	0.1296	0.1632	0.2160	0.3840	0.5088	0.7584
1.25	0.0006	0.0040	0.0080	0.0160	0.0320	0.0480	0.0640	0.0800	0.0960	0.1152	0.1440	0.1872	0.3168	0.4144	0.6144
1.30	0.0005	0.0036	0.0072	0.0144	0.0288	0.0432	0.0576	0.0720	0.0864	0.1056	0.1344	0.1728	0.2736	0.3584	0.5184
1.35	0.0004	0.0032	0.0064	0.0128	0.0256	0.0384	0.0512	0.0640	0.0768	0.0936	0.1152	0.1488	0.2256	0.2976	0.4176
1.40	0.0003	0.0028	0.0056	0.0112	0.0224	0.0336	0.0448	0.0560	0.0672	0.0816	0.1008	0.1296	0.1920	0.2544	0.3504
1.45	0.0002	0.0024	0.0048	0.0096	0.0192	0.0288	0.0384	0.0480	0.0576	0.0704	0.0864	0.1056	0.1488	0.1968	0.2736
1.50	0.0001	0.0020	0.0040	0.0080	0.0160	0.0240	0.0320	0.0400	0.0480	0.0576	0.0696	0.0840	0.1056	0.1392	0.1872
1.60	0.0000	0.0016	0.0032	0.0064	0.0128	0.0192	0.0256	0.0320	0.0384	0.0464	0.0560	0.0688	0.0864	0.1104	0.1440
1.70	0.0000	0.0012	0.0024	0.0048	0.0096	0.0144	0.0192	0.0240	0.0288	0.0352	0.0432	0.0528	0.0648	0.0816	0.1056
1.80	0.0000	0.0008	0.0016	0.0032	0.0064	0.0096	0.0128	0.0160	0.0192	0.0232	0.0280	0.0336	0.0408	0.0496	0.0608
1.90	0.0000	0.0006	0.0012	0.0024	0.0048	0.0072	0.0096	0.0120	0.0144	0.0176	0.0216	0.0264	0.0312	0.0376	0.0456
2.00	0.0000	0.0004	0.0008	0.0016	0.0032	0.0048	0.0064	0.0080	0.0096	0.0112	0.0136	0.0168	0.0208	0.0256	0.0312
2.20	0.0000	0.0003	0.0006	0.0012	0.0024	0.0036	0.0048	0.0060	0.0072	0.0084	0.0104	0.0124	0.0152	0.0184	0.0224
2.40	0.0000	0.0002	0.0004	0.0008	0.0016	0.0024	0.0032	0.0040	0.0048	0.0056	0.0068	0.0080	0.0096	0.0112	0.0128
2.60	0.0000	0.0001	0.0002	0.0004	0.0008	0.0012	0.0016	0.0020	0.0024	0.0028	0.0032	0.0036	0.0040	0.0044	0.0048
2.80	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
3.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
3.50	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
4.00	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Slika 1.8 a) Očitavanje $z^{(0)}$ za predmetne vrijednosti p_r i T_r iz Lee-Keslerovih tablica.

TABLE B. VALUES OF $Z^{(1)}$

TR	PR														
	0.010	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800	1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	5.000	7.000	10.000
0.30	-0.0008	-0.0040	-0.0081	-0.0161	-0.0323	-0.0484	-0.0645	-0.0806	-0.0966	-0.1207	-0.1608	-0.2407	-0.3996	-0.5572	-0.7911
0.35	-0.0009	-0.0046	-0.0093	-0.0185	-0.0370	-0.0554	-0.0738	-0.0921	-0.1105	-0.1379	-0.1834	-0.2730	-0.4523	-0.6270	-0.8866
0.40	-0.0010	-0.0048	-0.0095	-0.0190	-0.0380	-0.0570	-0.0758	-0.0946	-0.1134	-0.1414	-0.1879	-0.2799	-0.4603	-0.6365	-0.8936
0.45	-0.0009	-0.0047	-0.0094	-0.0187	-0.0374	-0.0560	-0.0745	-0.0929	-0.1113	-0.1387	-0.1840	-0.2734	-0.4475	-0.6162	-0.8606
0.50	-0.0009	-0.0045	-0.0090	-0.0181	-0.0360	-0.0539	-0.0716	-0.0893	-0.1069	-0.1330	-0.1762	-0.2611	-0.4253	-0.5831	-0.8099
0.55	-0.0314	-0.0043	-0.0086	-0.0172	-0.0343	-0.0513	-0.0682	-0.0849	-0.1015	-0.1263	-0.1669	-0.2465	-0.3991	-0.5446	-0.7521
0.60	-0.0205	-0.0041	-0.0082	-0.0164	-0.0326	-0.0487	-0.0646	-0.0803	-0.0960	-0.1192	-0.1572	-0.2312	-0.3718	-0.5047	-0.6928
0.65	-0.0137	-0.0072	-0.0078	-0.0156	-0.0309	-0.0461	-0.0611	-0.0759	-0.0906	-0.1122	-0.1476	-0.2160	-0.3447	-0.4653	-0.6346
0.70	-0.0093	-0.0507	-0.1161	-0.1048	-0.0294	-0.0438	-0.0579	-0.0718	-0.0855	-0.1057	-0.1385	-0.2013	-0.3184	-0.4270	-0.5785
0.75	-0.0064	-0.0339	-0.0744	-0.0143	-0.0282	-0.0417	-0.0550	-0.0681	-0.0808	-0.0996	-0.1298	-0.1872	-0.2929	-0.3901	-0.5250
0.80	-0.0044	-0.0228	-0.0487	-0.1160	-0.0272	-0.0401	-0.0526	-0.0648	-0.0767	-0.0940	-0.1217	-0.1736	-0.2682	-0.3545	-0.4740
0.85	-0.0029	-0.0152	-0.0319	-0.0715	-0.0268	-0.0391	-0.0509	-0.0622	-0.0731	-0.0888	-0.1138	-0.1602	-0.2439	-0.3201	-0.4254
0.90	-0.0019	-0.0099	-0.0205	-0.0442	-0.1118	-0.0396	-0.0503	-0.0604	-0.0701	-0.0840	-0.1059	-0.1463	-0.2195	-0.2862	-0.3788
0.93	-0.0015	-0.0075	-0.0154	-0.0326	-0.0763	-0.1662	-0.0514	-0.0602	-0.0687	-0.0810	-0.1007	-0.1374	-0.2045	-0.2661	-0.3516
0.95	-0.0012	-0.0062	-0.0126	-0.0262	-0.0589	-0.1110	-0.0540	-0.0607	-0.0678	-0.0788	-0.0967	-0.1310	-0.1943	-0.2526	-0.3339
0.97	-0.0010	-0.0050	-0.0101	-0.0208	-0.0450	-0.0770	-0.1647	-0.0623	-0.0669	-0.0759	-0.0921	-0.1240	-0.1837	-0.2391	-0.3163
0.98	-0.0009	-0.0044	-0.0090	-0.0184	-0.0390	-0.0641	-0.1100	-0.0641	-0.0661	-0.0740	-0.0893	-0.1202	-0.1793	-0.2322	-0.3075
0.99	-0.0008	-0.0039	-0.0079	-0.0161	-0.0335	-0.0531	-0.0796	-0.0680	-0.0646	-0.0715	-0.0861	-0.1162	-0.1728	-0.2254	-0.2909
1.00	-0.0007	-0.0034	-0.0069	-0.0140	-0.0285	-0.0435	-0.0588	-0.0879	-0.0609	-0.0678	-0.0824	-0.1118	-0.1672	-0.2185	-0.2902
1.01	-0.0006	-0.0030	-0.0060	-0.0120	-0.0240	-0.0351	-0.0429	-0.0223	-0.0473	-0.0621	-0.0778	-0.1072	-0.1615	-0.2116	-0.2816
1.02	-0.0005	-0.0026	-0.0051	-0.0102	-0.0198	-0.0277	-0.0303	-0.0062	-0.0227	-0.0524	-0.0722	-0.1021	-0.1556	-0.2047	-0.2731
1.05	-0.0003	-0.0015	-0.0029	-0.0054	-0.0092	-0.0097	-0.0032	0.0220	0.1059	0.0451	-0.0432	-0.0838	-0.1370	-0.1835	-0.2476
1.10	0.0002	0.0010	0.0021	0.0047	0.0092	0.0106	0.0236	0.0476	0.0897	0.1630	0.0698	-0.0373	-0.1021	-0.1469	-0.2056
1.15	0.0002	0.0011	0.0023	0.0052	0.0127	0.0152	0.0399	0.0625	0.0943	0.1548	0.1667	0.0332	-0.0611	-0.1084	-0.1642
1.20	0.0004	0.0019	0.0039	0.0084	0.0190	0.0326	0.0499	0.0719	0.0991	0.1477	0.1990	0.1095	-0.0141	-0.0678	-0.1231
1.30	0.0006	0.0030	0.0061	0.0125	0.0267	0.0429	0.0612	0.0819	0.1048	0.1420	0.1991	0.2079	0.0875	0.0176	-0.0423
1.40	0.0007	0.0036	0.0072	0.0147	0.0306	0.0477	0.0661	0.0857	0.1063	0.1383	0.1894	0.2397	0.1737	0.1008	0.0350
1.50	0.0008	0.0039	0.0078	0.0158	0.0323	0.0497	0.0677	0.0864	0.1055	0.1345	0.1806	0.2433	0.2309	0.1717	0.1058
1.60	0.0008	0.0040	0.0080	0.0162	0.0330	0.0501	0.0677	0.0855	0.1035	0.1303	0.1729	0.2381	0.2381	0.2631	0.2255
1.70	0.0008	0.0040	0.0081	0.0163	0.0329	0.0497	0.0667	0.0838	0.1008	0.1259	0.1658	0.2305	0.2788	0.2628	0.2179
1.80	0.0008	0.0040	0.0081	0.0162	0.0325	0.0488	0.0652	0.0816	0.0978	0.1216	0.1593	0.2224	0.2846	0.2871	0.2576
1.90	0.0008	0.0040	0.0079	0.0159	0.0318	0.0477	0.0635	0.0792	0.0947	0.1173	0.1532	0.2144	0.2848	0.3017	0.2876
2.00	0.0008	0.0039	0.0078	0.0155	0.0310	0.0464	0.0617	0.0767	0.0916	0.1133	0.1476	0.2069	0.2819	0.3097	0.3096
2.20	0.0007	0.0037	0.0074	0.0147	0.0293	0.0437	0.0579	0.0719	0.0857	0.1057	0.1374	0.1932	0.2702	0.3135	0.3355
2.40	0.0007	0.0035	0.0070	0.0139	0.0276	0.0411	0.0544	0.0675	0.0803	0.0989	0.1285	0.1812	0.2620	0.3089	0.3459
2.60	0.0007	0.0033	0.0066	0.0131	0.0260	0.0387	0.0512	0.0634	0.0754	0.0929	0.1207	0.1706	0.2484	0.3009	0.3475
2.80	0.0006	0.0031	0.0062	0.0124	0.0245	0.0365	0.0483	0.0598	0.0711	0.0876	0.1138	0.1613	0.2372	0.2915	0.3443
3.00	0.0006	0.0029	0.0059	0.0117	0.0232	0.0345	0.0456	0.0565	0.0672	0.0828	0.1076	0.1529	0.2264	0.2817	0.3385
3.50	0.0005	0.0026	0.0052	0.0103	0.0204	0.0303	0.0401	0.0497	0.0591	0.0728	0.0949	0.1356	0.2042	0.2584	0.3194
4.00	0.0005	0.0023	0.0046	0.0091	0.0182	0.0270	0.0357	0.0443	0.0527	0.0651	0.0849	0.1219	0.1857	0.2378	0.2994

Slika 1.8 b) Očitavanje $z^{(1)}$ za predmetne vrijednosti p_r i T_r iz Lee-Keslerovih tablica.

$z^{(0)}$ i $z^{(1)}$ za izračunate p_r , odnosno T_r može se procijeniti na osnovi tabličnih podataka, primjenom linearne interpolacije. Formula za linearnu interpolaciju zasniva se na jednadžbi pravca kroz dvije točke:

$$y = y_1 + \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}(x - x_1). \tag{1.28}$$

U konkretnom primjeru, prvo se provodi interpolacija po tlaku za obje reducirane temperature:

$$z^{(0)}(1,20) = 0,8779 + \frac{0,8330 - 0,8779}{0,800 - 0,600}(0,6769 - 0,600),$$

$$z^{(0)}(1,20) = 0,8606,$$

$$z^{(0)}(1,30) = 0,9083 + \frac{0,8764 - 0,9083}{0,800 - 0,600}(0,6769 - 0,600),$$

$$z^{(0)}(1,30) = 0,8960,$$

a zatim i po temperaturi:

$$z^{(0)}(1,2271) = 0,8606 + \frac{0,8960 - 0,8606}{1,30 - 1,20}(1,2271 - 1,20),$$

$$z^{(0)}(1,2271) = 0,8702.$$

Slično se za $z^{(1)}$ dobije:

$$z^{(1)}(1,20) = 0,0326 + \frac{0,0499 - 0,0326}{0,800 - 0,600}(0,6769 - 0,600),$$

$$z^{(1)}(1,20) = 0,0392,$$

$$z^{(1)}(1,30) = 0,0429 + \frac{0,0612 - 0,0429}{0,800 - 0,600}(0,6769 - 0,600),$$

$$z^{(1)}(1,30) = 0,0499,$$

$$z^{(1)}(1,2271) = 0,0392 + \frac{0,0499 - 0,0392}{1,30 - 1,20}(1,2271 - 1,20),$$

$$z^{(1)}(1,2271) = 0,0421.$$

Na kraju, koeficijent kompresibilnosti izračunava se prema (1.27):

$$\begin{aligned} z &= z^{(0)}(T_r, p_r) + \omega z^{(1)}(T_r, p_r) = \\ &= 0,8702 + 0,239 \cdot 0,0421 = \quad . \\ &= 0,8803 \end{aligned}$$

Volumen se dobiva iz korigirane opće plinske jednačbe (1.21):

$$pv = zRT.$$

Slijedi uvrštavanje definicije molarnog volumena ($v = V/n$):

$$pV = znRT,$$

$$V = \frac{znRT}{p},$$

i konkretnih brojeva

$$V = \frac{0,8803 \cdot 2272,73 \cdot 8,314 \cdot 373,15}{5 \cdot 10^6} = 1,241 \text{ m}^3.$$

Očekivano, rezultat dobiven ovom metodom donekle se razlikuje od rezultata dobivenih prethodnim dvjema metodama.

1.9. Iteracijska formula za Soave-Redlich-Kwongovu jednačbu

Postupak direktne iteracije može se primijeniti i na Soave-Redlich-Kwongovu jednačbu stanja (SOAVE, 1972.). Iteracijska formula tada je:

$$v^{(i+1)} = \frac{RT}{p + \frac{a\alpha}{v^{(i)}(v^{(i)} + b)}} + b.$$

Značenje pojedinih simbola može se pronaći u odgovarajućoj literaturi, primjerice (ROGOŠIĆ, 2013.).

1.10. Literatura

Izvori:

Stanley M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth Publishers, Boston, 1985.

Ivica Štern, *Fizikalna kemija, Primjeri iz termodinamike*, Tehnička knjiga, Zagreb, 1968., str. 79.

Posebna literatura:

(LEE, 1975.) Byung Ik Lee, Michael G. Kesler, *A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States*, American Institute of Chemical Engineers Journal **21** (1975) 510–527.

(PITZER, 1955.) Kenneth S. Pitzer, David Z. Lippman, R. F. Curl, Jr., Charles M. Huggins, Donald E. Petersen, *The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization*, Journal of the American Chemical Society **77** (1955) 3433–3440.

(REDLICH, 1949.) Otto Redlich, Joseph N.S. Kwong, *On The Thermodynamics of Solutions*, Chemical Reviews **44** (1949) 233–244.

(ROGOŠIĆ, 2013.) Marko Rogošić, *Kemijsko-inženjerska termodinamika (Nastavni tekstovi)*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu (interni tekst), Zagreb, 2013.

(SOAVE, 1972.) Giorgio Soave, *Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State*, Chemical Engineering Science **27** (1972) 1197–1203.

(STARLING, 1973.) Kenneth E. Starling, *Fluid Thermodynamic Properties for Light Petroleum Systems*, Gulf Publishing Co., Houston, 1973.

2. Volumen realnog jednodokomponentnog fluida

Izračunati specifični i molarni volumen propana pri temperaturi od 133,6 °C i tlaku od 84 atm, uz pretpostavku da se propan pri tim uvjetima vlada prema korigiranoj općoj plinskoj jednadžbi stanja. Koeficijent kompresibilnosti računati kao:

A) dvoparametarsku veličinu (z - p - T -dijagram);

B) troparametarsku veličinu (Lee-Keslerov postupak).

Potrebni podaci su: $T_K = 369,8$ K; $p_K = 41,9$ atm; $M = 44,1$ g mol⁻¹; $\omega = 0,152$.

2.1. Opća razmatranja o zadatku

Molarni volumen plina, v , omjer je volumena plina i njegove količine. Specifični volumen je, pak, omjer volumena i mase plina. Jedan se lako izračunava iz drugoga poznaje li se molarna masa plina.

Usporedba zadane temperature, T , i kritične temperatura plina, T_K , pokazuje da se on nalazi iznad kritične temperature, dakle ne može se ukapljiti. Dakle, za zadane uvjete tlaka i temperature očekuje se samo jedno rješenje za molarni volumen plina, neovisno o korelaciji primijenjenoj za njegovo izračunavanje.

2.2. Korigirana opća plinska jednadžba

Opća plinska jednadžba primjenjiva za realne fluide pri visokim temperaturama i niskim tlakovima. Svaka njena korekcija, u načelu, proizvodi „korigiranu“ opću plinsku jednadžbu. Pod pojmom **korigirane opće plinske jednadžbe**, međutim, ovdje se podrazumijeva samo oblik:

$$pv = zRT, \quad (2.1)$$

u kojem se koeficijent kompresibilnosti, z , ne izračunava uz pomoć analitičke jednadžbe stanja, već se za njegovu procjenu koriste grafičke ili tablične korelacije.

Koeficijent kompresibilnosti je omjer molarnog volumena realnog i idealnog plina:

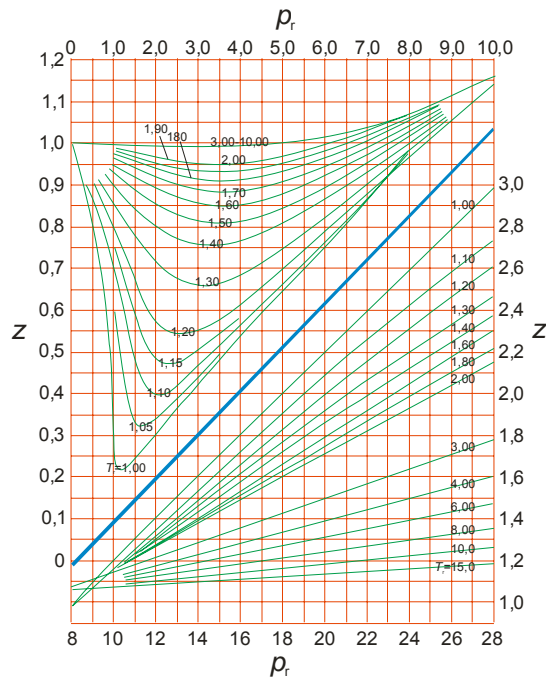
$$z = \frac{v}{v^{\text{id}}} = \frac{pv}{RT}, \quad (2.2)$$

i služi kao mjera odstupanja volumena od idealnosti.

Grafičke ili tablične korelacije mogu odgovarati načelu korespondentnih stanja, koje se iskazuje relacijom:

$$z = f(p_r, T_r). \quad (2.3)$$

Dakle, koeficijent kompresibilnosti funkcija je samo reduciranog tlaka i reducirane temperature. Primjer grafičke korelacije toga tipa daje Standing (STANDING, 1942.), slika 2.1.

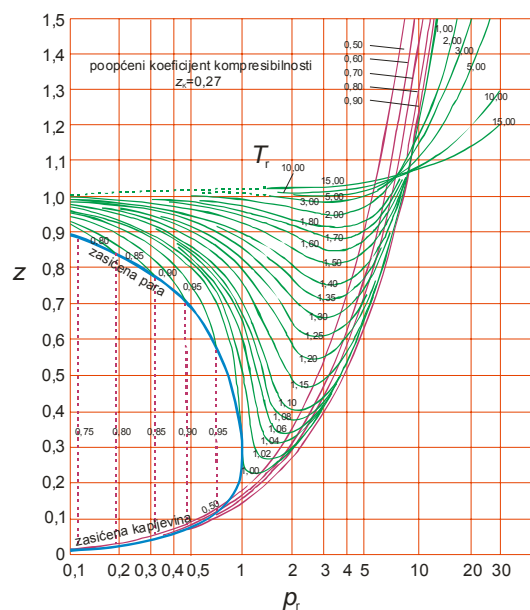


Slika 2.1 Koeficijent kompresibilnosti kao funkcija reduciranog tlaka i temperature. Krivulje konstruirane na osnovi osrednjenih eksperimentalnih podataka za prirodne plinove s neznatnim udjelom neugljikovodičnih komponenti prema (STANDING, 1942.)

Načelo termodinamičke sličnosti kaže da koeficijent kompresibilnosti, osim o reduciranom tlaku i temperaturi, ovisi još o jednom parametru. Ako je to kritični koeficijent kompresibilnosti, z_K :

$$z = f(p_r, T_r, z_K), \quad (2.4)$$

onda se najčešće radi o grafičkim korelacijama – zbirkama dijagrama kako ih prezentiraju Hougén i Watson (HOUGEN, 1964.), slika 2.2.



Slika 2.2 Koeficijent kompresibilnosti kao funkcija reduciranog tlaka i temperature. Krivulje konstruirane na osnovi osrednjenih eksperimentalnih podataka za plinove kritičnog koeficijenta kompresibilnosti $z_K = 0,27$. Prema (HOUGEN, 1984.)

Ako je treći parametar Pitzerov koeficijent acentričnosti, ω , radi se najčešće o tabličnoj korelaciji po Lee-Kesleru (LEE, 1973.):

$$z = f(p_r, T_r, \omega), \quad (2.5)$$

Više o Pitzerovom koeficijentu acentričnosti i Lee-Keslerovoj korelaciji napisano je u odjeljku 1.7.

2.3. Rješenje zadatka pomoću z - p - T -dijagrama

Zadatak definira tlak i temperaturu propana:

$$p = 84 \text{ atm} = 8,5113 \cdot 10^6 \text{ Pa},$$

$$T = 133,6 \text{ °C} = 406,75 \text{ K}$$

Koeficijent kompresibilnosti funkcija je reducirane temperature i tlaka, $z = f(p_r, T_r)$. Izračunavaju se reducirani parametri:

$$T_r = \frac{T}{T_K} = \frac{406,75}{369,8} = 1,09992 \approx 1,10,$$

$$p_r = \frac{p}{p_K} = \frac{84}{41,9} = 2,0048 \approx 2,00.$$

Na slici 2.3. prikazan je dijagram iz kojeg se za izračunate vrijednosti p_r i T_r očitava koeficijent kompresibilnosti:

$$z \approx 0,4.$$

Slijedi izračunavanje traženog molarnog volumena:

$$pv = zRT,$$

$$v = \frac{zRT}{p},$$

$$v = \frac{0,4 \cdot 8,314 \cdot 406,75}{8,5113 \cdot 10^6} = 1,58928 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Specifični volumen je:

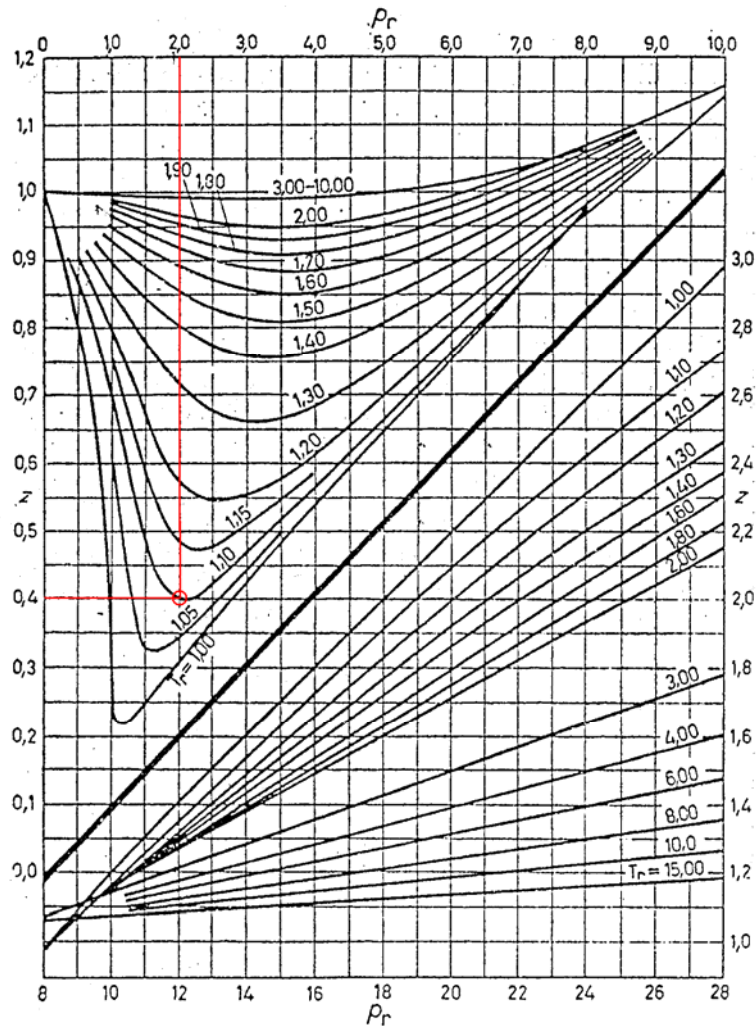
$$pv = zRT,$$

$$pV = znRT,$$

$$pV = \frac{zmRT}{M},$$

$$v_{\text{sp}} = \frac{V}{m} = \frac{zRT}{pM},$$

$$v_{\text{sp}} = \frac{0,4 \cdot 8,314 \cdot 406,75}{8,5113 \cdot 10^6 \cdot 0,0441} = 3,60382 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}.$$



Slika 4.1.1.

Slika 2.3 Koeficijent kompresibilnosti kao funkcija reduciranog tlaka i temperature.
Za vrijednosti $T_r = 1,10$ i $p_r = 2,0$ očitava se $z = 0,4$.

2.4. Rješenje zadatka pomoću Lee-Keslerovih tablica

Zadatak definira tlak i temperaturu propana:

$$p = 84 \text{ atm} = 8,5113 \cdot 10^6 \text{ Pa},$$

$$T = 133,6 \text{ }^\circ\text{C} = 406,75 \text{ K}$$

Koeficijent kompresibilnosti funkcija je reducirane temperature i tlaka, te Pitzerovog koeficijenta acentričnosti, $z = f(p_r, T_r, \omega)$. Izračunavaju se reducirani parametri:

$$T_r = \frac{T}{T_K} = \frac{406,75}{369,8} = 1,09992 \approx 1,10,$$

$$p_r = \frac{p}{p_K} = \frac{84}{41,9} = 2,0048 \approx 2,00.$$

Očitane vrijednosti su:

$$z^{(0)} \approx 0,3953,$$

$$z^{(1)} \approx 0,0698.$$

Koeficijent kompresibilnosti računa se iz očitanih vrijednosti, uz poznavanje Pitzerovog koeficijenta acentričnosti, ω :

$$\begin{aligned} z &= z^{(0)}(T_r, p_r) + \omega z^{(1)}(T_r, p_r) = \\ &= 0,3953 + 0,152 \cdot 0,0698 = \quad . \\ &= 0,4059 \end{aligned}$$

Molarni volumen izračunava se kao ranije:

$$pv = zRT,$$

$$v = \frac{zRT}{p},$$

$$v = \frac{0,4059 \cdot 8,314 \cdot 406,75}{8,5113 \cdot 10^6} = 1,61273 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Također i specifični volumen:

$$pv = zRT,$$

$$pV = znRT,$$

$$pV = \frac{zmRT}{M},$$

$$v_{\text{sp}} = \frac{V}{m} = \frac{zRT}{pM},$$

$$v_{\text{sp}} = \frac{0,4059 \cdot 8,314 \cdot 406,75}{8,5113 \cdot 10^6 \cdot 0,0441} = 3,65698 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}.$$

2.5. Literatura

Izvor:

Robert C. Reid, John. M. Prausnitz, Thomas K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, 3. izd., Mc Graw–Hill, New York, 1977. str. 134.

Posebna literatura:

(HOUGEN, 1964.) Olaf A. Hougen, Kenneth M. Watson, Roland A. Ragatz, *Chemical Process Principles charts*, 3. izd., Wiley, New York, 1964.

(STANDING, 1942.) Marshall B. Standing, Donald L. Katz, *Density of Natural Gases*, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers Transactions, **146** (1942) 140–149.

(LEE, 1975.) Byung Ik Lee, Michael G. Kesler, *A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States*, American Institute of Chemical Engineers Journal **21** (1975) 510–527.

Equation Section 33. Volumen realnog jednodokomponentnog fluida

Procijeniti molarni volumen etana u području zasićenja pri temperaturi od 298 K i tlaku od 41,3 atm. Pretpostaviti da se plin pri tim uvjetima vlada prema Redlich-Kwongovom modelu Redlich-Kwongovu jednadžbu iskazati u polinomnom obliku, $f(z) = 0$, i rješavati je Newton-Gossetovim postupkom.

Potrebni podaci su: $T_K = 305,5$ K; $p_K = 48,2$ atm; $\omega = 0,098$.

3.1. Opća razmatranja o zadatku

Zadatkom se traži molarni volumen etana u području zasićenja. Termin „zasićenje“ uobičajen je u strojarstvu, kod proučavanja toplinskih strojeva. Radi se, naime, o tome da je zadana temperatura etana ispod kritične, pa etan može postojati i kao kapljevina i kao para. U kemijskom se inženjerstvu uobičajava govoriti o ravnotežnoj kapljevinu, odnosno ravnotežnoj pari, dok se u strojarstvu govori o zasićenoj kapljevinu, odnosno zasićenoj pari. Dakle, zadatak traži izračunavanje dvaju različitih molarnih volumena.

3.2. Redlich-Kwongova jednadžba stanja

Godine 1949. Redlich i Kwong (REDLICH, 1949.) objavili su prvu modernu jednadžbu stanja trećeg stupnja. Više o jednadžbi treba potražiti u odjeljku 1.2, ili u drugoj dostupnoj literaturi, primjerice (ROGOŠIĆ, 2013.). Ovdje se prikazuju samo potrebne jednadžbe, bez njihova komentara:

$$\Omega_a = 0,427480, \quad (3.1)$$

$$\Omega_b = 0,086640. \quad (3.2)$$

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_K^{5/2}}{p_K}, \quad (3.3)$$

$$b = \frac{\Omega_b R T_K}{p_K}. \quad (3.4)$$

$$A = \frac{ap}{R^2 T^{5/2}} = \frac{\Omega_a p_r}{T_r^{5/2}}, \quad (3.5)$$

$$B = \frac{bp}{RT} = \frac{\Omega_b p_r}{T_r}, \quad (3.6)$$

$$z^3 - z^2 + (A - B^2 - B)z - AB = 0. \quad (3.7)$$

3.3. Gossetov postupak rješavanja jednadžbi stanja trećeg stupnja

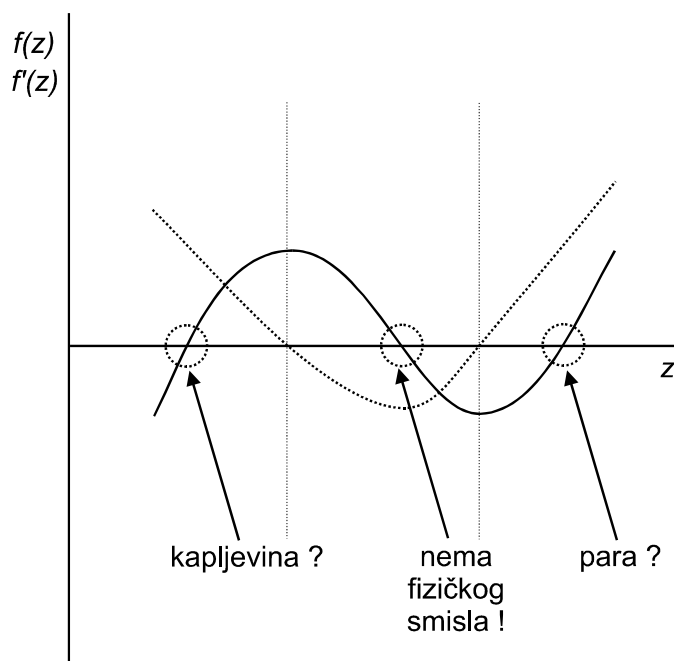
Godine 1986. Robert Gosset i suradnici (GOSSET, 1986.) objavili su djelotvoran i brz postupak iterativnog rješavanja jednadžbi stanja trećeg stupnja u području zasićenja, primjenjiv kako za tadašnje ograničene mogućnosti računala, tako i za „ručne“ proračune.

Općenita jednačba stanja može se prikazati kao polinom trećeg stupnja koji ima tri, matematički gledano, realna rješenja u području zasićenja, odnosno ispod kritične temperature, pri dovoljno niskim tlakovima. Na primjeru Redlich-Kwongove jednačbe stanja taj polinom prikazan je jednačbom (3.7). Traže se nul-točke polinoma:

$$f(z) = 0, \quad (3.8)$$

$$f(z) = z^3 - z^2 + (A - B^2 - B)z - AB = 0. \quad (3.9)$$

Polinom je shematski prikazan na slici 3.1.



Slika 3.1 Ilustracija jednačbe stanja kao polinoma trećeg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti pri temperaturama ispod kritične i dovoljno niskim tlakovima.

Od tri matematički realna rješenja polinoma, fizički smisao, prema slici 3.1, mogu imati samo „vanjska“ dva, tj. ona u kojima je polinom rastuća funkcija, odnosno ima pozitivni nagib. To znači da je u točki rješenja prva derivacija polinoma po koeficijentu kompresibilnosti, z , pozitivna. U konkretnom slučaju Redlich-Kwongove jednačbe stanja, derivacija glasi:

$$f'(z) = 3z^2 - 2z + (A - B^2 - B). \quad (3.10)$$

„Srednje“ se rješenje (u kojem je derivacija negativna) prema fizičkoj slici nužno nalazi unutar nestabilnog područja fluida i treba ga odbaciti jer nema fizički smisao.

Gosset i suradnici razmatrali su u prvom redu način inicijacije iterativnog postupka rješavanja polinoma. Za dio proračuna kojim se traži molarni volumen ravnotežne kapljevine predložili su sljedeću inicijaciju:

$$z^{(0)} = B. \quad (3.11)$$

Naime, prema jednačbi (3.6), B se izračunava kao:

$$B = \frac{bp}{RT} = \frac{b}{RT} = \frac{b}{p v^{\text{id}}}. \quad (3.12)$$

S druge strane, fizička slika parametra b iz van der Waalsove jednadžbe stanja kaže da je b približan četverostrukom volumenu čestica fluida, i označava minimalan volumen na koji se može stlačiti fluid pri beskonačno visokom tlaku. Realni volumeni plina se, prema van der Waalsovoj jednadžbi, asimptotski približavaju parametru b kako tlak teži beskonačnosti. To znači da van der Waalsova funkcija:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad (3.13)$$

ima vertikalnu asimptotu u p - v -dijagramu realnog plina pri $v = b$, što se i vidi u nazivniku prvog člana na desnoj strani prethodne jednadžbe.

Ista je struktura zadržana i kod većine ostalih jednadžbi stanja trećeg stupnja; ista se asimptota nalazi i kod Redlich-Kwongove jednadžbe stanja eksplicitne po tlaku:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)}. \quad (3.14)$$

Prema opisanoj fizičkoj slici, odnosno jednadžbi (3.12), parametar B može se shvatiti kao (četverostruk!) molarni volumen samih čestica plina, reduciran (normiran) molarnim volumenom idealnog plina pri zadanim uvjetima tlaka i temperature. Realne su kapljevine kondenzirani sustavi, odnosno sustavi gusto pakiranih čestica, pa se molarni volumeni kapljevine reducirani na isti način:

$$z^L = \frac{v^L p}{RT} = \frac{v^L}{\frac{RT}{p}} = \frac{v^L}{v^{id}}. \quad (3.15)$$

ne mogu bitno razlikovati od inicijalne vrijednosti B . Indeks L ovdje označava kapljevину (engl. *liquid*).

Kod inicijacije pare Gosset i suradnici primijenili su rješenje koje se nameće samo po sebi; prva pretpostavljena vrijednost z odgovara idealnoj pari:

$$z^{(0)} = 1,$$

a konačno rješenje je koeficijent kompresibilnosti pare:

$$z^V = \frac{v^V p}{RT} = \frac{v^V}{\frac{RT}{p}} = \frac{v^V}{v^{id}}. \quad (3.16)$$

Još jedan element njihova postupka je mijenjanje trenutane vrijednosti z pri iteraciji u slučajevima kada izračunata derivacija $f'(z)$ poprimi neprihvatljivu negativnu vrijednost. Tada, računa li se molarni volumen pare, z treba povećati za određeni iznos, primjerice formulom:

$$z = 2z, \quad (3.17)$$

a računa li se molarni volumen kapljevine, smanjiti za određeni iznos, primjerice s:

$$z = 0,3z. \quad (3.18)$$

Na taj način iterativni postupak izračunavanja koeficijenta kompresibilnosti „bježi“ od neprihvatljiva „srednjeg“ rješenja polinoma, koje nema fizički smisao.

Gosset i suradnici kompletirali su postupak izborom metode iteracije – odabrali su jednostavnu Newtonovu metodu tangente.

Dakle, njihov se postupak jednostavno može prikazati trima koracima, pogodnim za programiranje na računalu ili računanje na „papiru“:

1. inicijacija:

za kapljevinu: $z = B$

za paru: $z = pv / RT = 1$

2. izračunavanje polinoma $f(z)$:

$$f(z) = ?$$

ako je $f(z) \approx 0$ proračun završava

3. izračunavanje derivacije polinoma $f'(z)$:

$$f'(z) = ?$$

ako je $f'(z) > 0$ primijeniti Newtonovu formulu: $z = z - \frac{f(z)}{f'(z)}$ i vratiti se na 2. točku

ako je $f'(z) < 0$ primijeniti $z = 2z$ za paru, odnosno $z = 0,3z$ za kapljevinu i vratiti se na 2. točku

3.4. Rješenje zadatka

Zadani su tlak i temperatura:

$$p = 41,3 \text{ atm} = 4,18472 \cdot 10^6 \text{ Pa} ,$$

$$T = 298 \text{ K} .$$

Izračunavaju se parametri Redlich-Kwongove jednadžbe stanja:

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_K^{5/2}}{p_K} = \frac{0,427480 \cdot 8,314^2 \cdot 305,5^{2,5}}{48,2 \cdot 101325} = 9,870 ,$$

$$b = \frac{\Omega_b R T_K}{p_K} = \frac{0,086640 \cdot 8,314 \cdot 305,5}{48,2 \cdot 101325} = 4,506 \cdot 10^{-5} ,$$

$$A = \frac{ap}{R^2 T^{5/2}} = \frac{9,870 \cdot 41,3 \cdot 101325}{8,314^2 \cdot 298^{2,5}} = 0,3898 ,$$

$$B = \frac{bp}{RT} = \frac{4,506 \cdot 10^{-5} \cdot 41,3 \cdot 101325}{8,314 \cdot 298} = 0,0761 .$$

Radi jednostavnosti ispuštene su jedinice.

Traže se nul-točke polinoma:

$$f(z) = z^3 - z^2 + (A - B^2 - B)z - AB = 0 .$$

Prva aproksimacija kod računanja koeficijenta kompresibilnosti **pare** je idealni plin:

$$z^{(0)} = \frac{pv}{RT} = 1 .$$

Izračunavaju se vrijednosti polinoma, odnosno njegove prve derivacije:

$$f(z) = z^3 - z^2 + (A - B^2 - B)z - AB$$

$$f'(z) = 3z^2 - 2z + (A - B^2 - B)$$

$$f(z^{(0)}) = 1^3 - 1^2 + (0,3898 - 0,0761^2 - 0,0761)1 - 0,3898 \cdot 0,0761 = 0,2782$$

$$f'(z^{(0)}) = 3 \cdot 1^2 - 2 \cdot 1 + (0,3898 - 0,0761^2 - 0,0761) = 1,3079$$

Derivacija je pozitivna, znači ne treba korigirati z . Dijelovi formule prikazani crvenom, odnosno zelenom bojom ne mijenjaju se, pa ih je radi ubrzanja postupka dobro izračunati zasebno i uvrštavati u uzastopne iteracije. Štoviše, identični su i za proračun kapljevite faze.

Slijedi Newtonova formula:

$$z^{(1)} = z^{(0)} - \frac{f(z^{(0)})}{f'(z^{(0)})} = 1 - \frac{0,2782}{1,3079} = 0,7873.$$

U drugoj iteraciji dobiva se:

$$f(z^{(1)}) = 0,7873^3 - 0,7873^2 + (0,3079)0,7873 - 0,02966 = 0,0809$$

$$f'(z^{(1)}) = 3 \cdot 0,7873^2 - 2 \cdot 0,7873 + (0,3079) = 0,5928$$

$$z^{(2)} = z^{(1)} - \frac{f(z^{(1)})}{f'(z^{(1)})} = 0,7873 - \frac{0,0809}{0,5928} = 0,6508$$

Rezultati ostalih iteracija su:

$$z^{(3)} = 0,5685,$$

$$z^{(4)} = 0,5265,$$

$$z^{(5)} = 0,5129,$$

$$z^{(6)} = 0,5114.$$

Molarni volumen pare je:

$$v^v = \frac{z^v RT}{p} = \frac{0,5114 \cdot 8,314 \cdot 298}{41,3 \cdot 101325} = 3,028 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Prva aproksimacija kod računanja koeficijenta kompresibilnosti **kapljevine** je reducirani volumen čestica, prethodno već izračunat:

$$z^{(0)} = B = \frac{b}{v^{\text{id}}} = \frac{bp}{RT} = 0,0761.$$

Prva iteracija je:

$$f(z^{(0)}) = 0,0761^3 - 0,0761^2 + (0,3079)0,0761 - 0,02966 = -0,0116$$

$$f'(z^{(0)}) = 3 \cdot 0,0761^2 - 2 \cdot 0,0761 + (0,3079) = 0,1731$$

$$z^{(1)} = z^{(0)} - \frac{f(z^{(0)})}{f'(z^{(0)})} = 0,0761 - \frac{-0,0116}{1,3079} = 0,1431.$$

Rezultati ostalih iteracija su:

$$z^{(2)} = 0,2019,$$

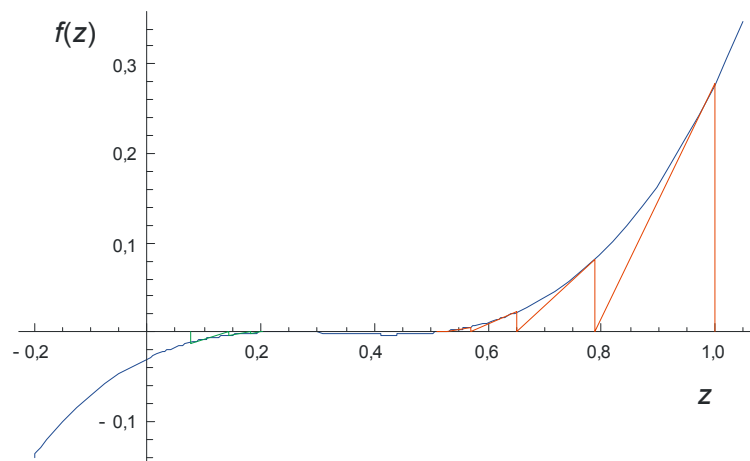
$$z^{(3)} = 0,2021,$$

$$z^{(4)} = 0,2034.$$

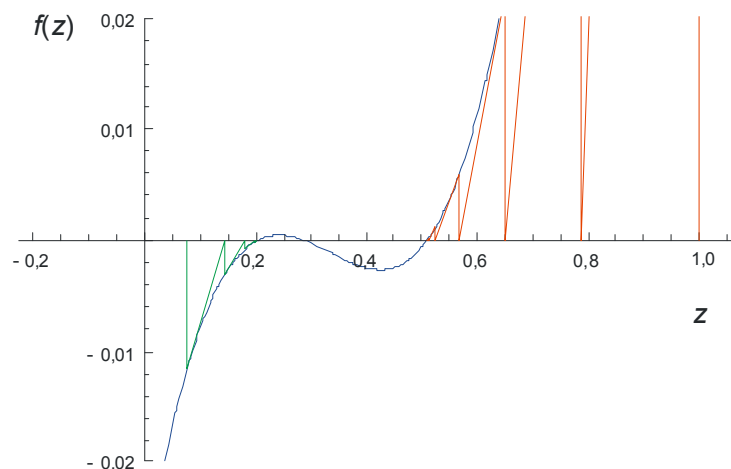
Molarni volumen kapljevine je:

$$v^L = \frac{z^L RT}{p} = \frac{0,2034 \cdot 8,314 \cdot 298}{41,3 \cdot 101325} = 1,2042 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Na slici 3.2. prikazana je iteracija do konačnih rezultata kako za kapljevit, tako i za parnu fazu:



Slika 3.2 a) Ilustracija iterativnog postupka rješavanja Redlich-Kwongove jednačbe stanja u obliku polinoma trećeg stupnja, metodom po Gossetu (Newtonova metoda tangente).



Slika 3.2 b) Ilustracija iterativnog postupka rješavanja Redlich-Kwongove jednačbe stanja u obliku polinoma trećeg stupnja, metodom po Gossetu (Newtonova metoda tangente). Radi boljeg prikaza kapljevite faze povećano je mjerilo na ordinati.

3.5. Komentar rezultata – izbor stabilne faze

Pojava dvaju različitih rezultata za ravnotežne molarne volumene pare i kapljevine još uvijek ne jamči da su obje faze stabilne, vidi npr. (ROGOŠIĆ, 2013.). Najjednostavniji način testiranja stabilnosti je proračun koeficijenta fugacitivnosti. Naime, stanje stabilne termodinamičke ravnoteže pri zadanom tlaku i temperaturi određeno je minimumom Gibbsove energije sustava. Budući da se fugacitivnost povezuje s Gibbsovom energijom preko:

$$dG = RTd \ln f, \quad (3.19)$$

a koeficijent fugacitivnosti je:

$$\varphi = \frac{f}{p}, \quad (3.20)$$

stanje niže Gibbsove energije ujedno je i stanje niže fugacitivnosti, odnosno manjega koeficijenta fugacitivnosti:

$$\min g \rightarrow \min f \rightarrow \min \varphi. \quad (3.21)$$

Kemijsko-inženjerska termodinamika daje izraz za izračunavanje koeficijenta fugacitivnosti iz općenite jednadžbe stanja:

$$\ln \varphi = \int_0^p \frac{(z-1)}{p} dp, \quad (3.22)$$

gdje je z koeficijent kompresibilnosti, dakle volumetrijsko svojstvo koje se načelno izračunava iz jednadžbe stanja. Izraz za Redlich-Kwongovu jednadžbu stanja izveden iz (3.169) glasi:

$$\ln \varphi = \ln \frac{v}{v-b} + \frac{a}{bRT^{3/2}} \ln \frac{v}{v+b} + (z-1) - \ln z, \quad (3.23)$$

Budući da su vrijednosti z , odnosno v već izračunate za paru i kapljevitu fazu, slijedi jednostavno uvrštavanje rezultata.

Za paru:

$$\ln \varphi^V = \ln \frac{v^V}{v^V-b} + \frac{a}{bRT^{3/2}} \ln \frac{v^V}{v^V+b} + (z^V-1) - \ln z^V,$$

$$\begin{aligned} \ln \varphi^V &= \ln \frac{3,028 \cdot 10^{-4}}{3,028 \cdot 10^{-4} - 4,506 \cdot 10^{-5}} + \\ &+ \frac{9,870}{4,506 \cdot 10^{-5} \cdot 8,314 \cdot 298^{3/2}} \ln \frac{3,028 \cdot 10^{-4}}{3,028 \cdot 10^{-4} + 4,506 \cdot 10^{-5}} + \\ &+ (0,5114 - 1) - \ln 0,5114 \end{aligned}$$

$$\ln \varphi^V = -0,36736$$

$$\varphi^V = 0,692561$$

Za kapljevину:

$$\ln \varphi^L = \ln \frac{v^L}{v^L-b} + \frac{a}{bRT^{3/2}} \ln \frac{v^L}{v^L+b} + (z^L-1) - \ln z^L,$$

$$\ln \varphi^L = \ln \frac{1,2042 \cdot 10^{-4}}{1,2042 \cdot 10^{-4} - 4,506 \cdot 10^{-5}} +$$

$$+ \frac{9,870}{4,506 \cdot 10^{-5} \cdot 8,314 \cdot 298^{3/2}} \ln \frac{1,2042 \cdot 10^{-4}}{1,2042 \cdot 10^{-4} + 4,506 \cdot 10^{-5}} +$$

$$+ (0,2034 - 1) - \ln 0,2034$$

$$\ln \varphi^L = -0,363233$$

$$\varphi^L = 0,695424$$

Prema rezultatima, stanje nižeg koeficijenta fugacitivnosti ima para, dakle para je u ovom slučaju stabilna faza. Tek bi stanje jednakih koeficijenata fugacitivnosti pare i kapljevine odgovaralo ravnotežnom, te se na osnovi toga može konstruirati i postupak za izračunavanje ravnotežnog stanja na osnovi Redlich-Kwongove (i bilo koje druge) jednadžbe stanja trećeg stupnja.

3.6. Literatura

Izvor:

Jean Vidal, *Thermodynamique, Tom I et II*, Technip, Paris, 1973. str. 145.

Posebna literatura:

(REDLICH, 1949.) Otto Redlich, Joseph N.S. Kwong, *On The Thermodynamics of Solutions*, Chemical Reviews **44** (1949) 233–244.

(ROGOŠIĆ, 2013.) Marko Rogošić, *Kemijsko-inženjerska termodinamika (Nastavni tekstovi)*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu (interni tekst), Zagreb, 2013.

(GOSSET, 1986.) Robert Gosset, Georges Heyen, Boris Kalitventzeff, *An Efficient Algorithm to Solve Cubic Equations of State*, Fluid Phase Equilibria **25** (1986) 51–64.

4. Tlak realnog jednokomponentnog fluida

Izračunati tlak pod kojim se nalazi 1000 g vode u spremniku volumena 16 dm^3 pri temperaturi od $343 \text{ }^\circ\text{C}$, uz pretpostavku da se voda pri tim uvjetima vlada prema korigiranoj općoj plinskoj jednadžbi stanja. Koeficijent kompresibilnosti računati kao troparametarsku veličinu prema Lee-Keslerovom postupku.

Potrebni podaci su: $T_K = 647 \text{ K}$; $p_K = 218,3 \text{ atm}$; $\omega = 0,344$.

4.1. Opća razmatranja o zadatku

Temperatura vode razmjerno je visoka, ali još uvijek ispod kritične, a tlak je vrlo visok. To znači da se ne može *a priori* odrediti u kakvom će se faznom stanju nalaziti voda u ovom spremniku.

4.2. Lee-Keslerova korelacija

Tabličnu korelaciju široke primjene za procjenu volumetrijskih i ostalih termodinamičkih svojstava fluida u obliku $z = f(p_r, T_r, \omega)$, koja odgovara načelu termodinamičke sličnosti priredili su Lee i Kesler (LEE, 1975.). Više o korelaciji nalazi se u odjeljku 1.7. Za rješavanje zadatka dovoljno je reći da se radi o dvjema tablicama, iz kojih se iščitava $z^{(0)} = f(p_r, T_r)$ – koeficijent kompresibilnosti fluida sferičnih čestica kao funkcija reduciranog tlaka i temperature, te $z^{(1)} = f(p_r, T_r)$ – korekcija koeficijenta kompresibilnosti uslijed nesferičnosti čestica fluida, također kao funkcija reduciranog tlaka i temperature. Koeficijent kompresibilnosti tada se izračunava prema:

$$z = z^{(0)}(T_r, p_r) + \omega z^{(1)}(T_r, p_r), \quad (4.1)$$

gdje je ω Pitzerov koeficijent acentričnosti.

4.3. Rješenje zadatka

Zadatkom su definirani temperatura vode i volumen spremnika:

$$T = 343 \text{ }^\circ\text{C} = 616,15 \text{ K},$$

$$V = 16 \text{ dm}^3 = 16 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3.$$

Količina vode izračunava se iz zadane mase:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1}{18 \cdot 10^{-3}} = 55,556 \text{ mol},$$

iz čega slijedi i molarni volumen:

$$v = \frac{V}{n} = \frac{16 \cdot 10^{-3}}{55,556} = 2,88 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Koeficijent kompresibilnosti funkcija je reduciranog tlaka, reducirane temperature i Pitzerovog koeficijenta acentričnosti:

$$z = f(p_r, T_r, \omega).$$

Temperatura je poznata, pa reduciranu temperaturu nije teško izračunati:

$$T_r = \frac{T}{T_K} = \frac{616,15}{647} = 0,9523_{0,95}^{0,97}.$$

Brojevi 0,97 i 0,95 pokazuju da se izračunata reducirana temperatura $T_r = 0,9523$ nalazi između tabeliranih vrijednosti za $T_r = 0,95$, odnosno $T_r = 0,97$. Potrebna je, dakle, (barem) linearna interpolacija po temperaturi prilikom očitavanja doprinosa koeficijentu kompresibilnosti iz tablica.

Tlak nije zadan, već se računa. Da bi se očitali $z^{(0)}$, odnosno $z^{(1)}$, potrebno je pretpostaviti tlak u sustavu. Dobra početna pretpostavka je npr. stanje idealnog plina. Tlak idealnog plina je:

$$p_0 = \frac{RT}{v} = \frac{8,314 \cdot 616,15}{2,88 \cdot 10^{-4}} = 17787052,43 \text{ Pa}$$

$$p_0 = 175,54 \text{ atm}$$

Tlak će se u daljnjem postupku računati iterativno.

Reducirani tlak u prvoj iteraciji je:

$$p_{or} = \frac{p_0}{p_K} = \frac{175,54}{218,3} = 0,8041_{0,800}^{1,000}.$$

Prema rezultatu, potrebna je i linearna interpolacija $z^{(0)}$, odnosno $z^{(1)}$ očitanih za tablične vrijednosti $p_r = 0,800$, odnosno $p_r = 1,000$. Opća formula za linearnu interpolaciju je:

$$y = y_1 + \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}(x - x_1).$$

Interpolira se između očitanih vrijednosti $z^{(0)}$, prvo po tlaku:

$$z^{(0)}(0,95) = 0,1410 + \frac{0,1705 - 0,1410}{1,000 - 0,800}(0,8041 - 0,800),$$

$$z^{(0)}(0,95) = 0,1416$$

$$z^{(0)}(0,97) = 0,5580 + (0,1779 - 0,5580)0,0205$$

$$z^{(0)}(0,97) = 0,5502$$

a zatim po temperaturi:

$$z^{(0)}(0,9523) = 0,1416 + \frac{0,5502 - 0,1416}{0,97 - 0,95}(0,9523 - 0,95)$$

$$z^{(0)}(0,9523) = 0,1886$$

Crvenom su bojom označeni brojevi koji se u ovoj iteraciji ponavljaju, pa ih je dobro izračunati i zabilježiti radi manjeg utroška vremena.

Slična se interpolacija provodi i za vrijednosti $z^{(1)}$:

$$z^{(1)}(0,95) = -0,0540 + 0,0205(-0,0607 + 0,054)$$

$$z^{(1)}(0,95) = -0,0541$$

$$z^{(1)}(0,95) = -0,0540 + 0,0205(-0,0607 + 0,054)$$

$$z^{(1)}(0,95) = -0,0541$$

$$z^{(1)}(0,9523) = -0,0541 + \frac{-0,1626 + 0,0541}{0,97 - 0,95}(0,9523 - 0,95)$$

$$z^{(1)}(0,9523) = -0,0666$$

Prva izračunata vrijednost koeficijenta kompresibilnosti je:

$$\begin{aligned} z_1 &= z^{(0)}(T_r, p_r) + \omega z^{(1)}(T_r, p_r) = \\ &= 0,1886 + 0,344 \cdot (-0,0666) = \\ &= 0,1657 \end{aligned}$$

Ova vrijednost služi da bi se korigirao pretpostavljeni tlak. Iz korigirane opće plinske jednadžbe dobiva se nova pretpostavka tlaka:

$$p_1 = \frac{z_1 RT}{v} = \frac{0,1657 \cdot 8,314 \cdot 616,15}{2,88 \cdot 10^{-4}} = 2,94731 \text{ MPa}$$

$$p_1 = 29,09 \text{ atm}$$

Dobivena je vrijednost tlaka vrlo niska u odnosu na početnu. Uzrok tomu je razmjerno mali koeficijent kompresibilnosti z_1 , koji po svojoj vrijednosti odgovara kapljevini. Dakle, iteracija je krenula s parom, a dobivena je kapljevina. Proračun će i dalje iterirati između pare i kapljevine, pri čemu se može očekivati njegova spora konvergencija.

Nova vrijednost reduciranog tlaka je:

$$p_{1r} = \frac{p_1}{p_K} = \frac{29,09}{218,3} = 0,133247 \Big|_{0,100}^{0,200}$$

Radi kratkoće prikaza preskače se linearna interpolacija i prikazuju se samo konačni rezultati:

$$z^{(0)}(0,9523) = 0,9463,$$

$$z^{(1)}(0,9523) = -0,0167,$$

$$\begin{aligned} z_2 &= z^{(0)}(T_r, p_r) + \omega z^{(1)}(T_r, p_r) = \\ &= 0,9463 + 0,344 \cdot (-0,0167) = \\ &= 0,9405 \end{aligned}$$

Novi tlak je:

$$p_2 = \frac{z_2 RT}{v} = \frac{0,9405 \cdot 8,314 \cdot 616,15}{2,88 \cdot 10^{-4}} = 16,72 \text{ MPa}$$

$$p_2 = 165,1 \text{ atm}$$

$$p_{2r} = \frac{p_2}{p_K} = \frac{165,1}{218,3} = 0,7563 \Big|_{0,600}^{0,800}$$

Proračun je ponovo u području plina!

Potpunim je proračunom provedeno osam iteracija do konačne konvergencije. Rezultati su:

$$z_8 = 0,7030,$$

$$p_8 = \frac{z_8 RT}{v} = \frac{0,7030 \cdot 8,314 \cdot 616,15}{2,88 \cdot 10^{-4}} = 12,46 \text{ MPa}$$

$$p_8 = 122,97 \text{ atm}$$

Rezultati pokazuju da će se voda u spremniku nalaziti pri tlaku od 122,97 atm. Koeficijent kompresibilnosti pritom će biti $z = 0,7030$, što odgovara (jako neidealnoj) plinskoj fazi.

Očitavanja prvih triju iteracija prikazana su u odgovarajućim Lee-Keslerovim tablicama na slici 4.1.

TABLE 3. VALUES OF $Z^{(0)}$

PR

T_R	0.010	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800	1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	5.000	7.000	10.000
0.30	0.0029	0.0145	0.0290	0.0579	0.1158	0.1737	0.2315	0.2892	0.3470	0.4335	0.5775	0.8648	1.4366	2.0048	2.8507
0.35	0.0026	0.0130	0.0261	0.0522	0.1043	0.1564	0.2084	0.2604	0.3123	0.3901	0.5195	0.7775	1.2902	1.7987	2.5539
0.40	0.0024	0.0119	0.0239	0.0477	0.0953	0.1429	0.1904	0.2379	0.2853	0.3563	0.4744	0.7095	1.1758	1.6373	2.3211
0.45	0.0022	0.0110	0.0221	0.0442	0.0882	0.1322	0.1762	0.2200	0.2638	0.3294	0.4384	0.6551	1.0841	1.5077	2.1338
0.50	0.0021	0.0103	0.0207	0.0413	0.0825	0.1236	0.1647	0.2056	0.2465	0.3077	0.4092	0.6110	1.0094	1.4017	1.9801
0.55	0.9804	0.0098	0.0195	0.0390	0.0778	0.1166	0.1553	0.1939	0.2323	0.2899	0.3853	0.5747	0.8475	1.3137	1.8520
0.60	0.9849	0.0093	0.0186	0.0371	0.0741	0.1109	0.1476	0.1842	0.2207	0.2753	0.3657	0.5446	0.8959	1.2398	1.7440
0.65	0.9881	0.0091	0.0182	0.0356	0.0710	0.1063	0.1415	0.1765	0.2113	0.2634	0.3495	0.5197	0.8526	1.1773	1.6519
0.70	0.9904	0.9504	0.8958	0.0344	0.0687	0.1027	0.1366	0.1703	0.2038	0.2538	0.3364	0.4991	0.8161	1.1241	1.5729
0.75	0.9922	0.9598	0.9165	0.0336	0.0670	0.1001	0.1330	0.1656	0.1981	0.2464	0.3260	0.4823	0.7854	1.0787	1.5047
0.80	0.9935	0.9669	0.9319	0.8539	0.0661	0.0985	0.1307	0.1626	0.1942	0.2411	0.3182	0.4690	0.7598	1.0400	1.4456
0.85	0.9946	0.9725	0.9436	0.8810	0.0661	0.0983	0.1301	0.1614	0.1924	0.2382	0.3132	0.4591	0.7388	1.0071	1.3943
0.90	0.9954	0.9768	0.9528	0.9015	0.7800	0.1006	0.1321	0.1630	0.1935	0.2383	0.3114	0.4527	0.7220	0.9793	1.3496
0.95	0.9959	0.9790	0.9573	0.9115	0.8059	0.6635	0.1359	0.1664	0.1963	0.2405	0.3122	0.4507	0.7138	0.9648	1.3257
0.97	0.9961	0.9803	0.9600	0.9174	0.8206	0.6967	0.1410	0.1705	0.1998	0.2432	0.3138	0.4501	0.7092	0.9561	1.3108
0.98	0.9963	0.9815	0.9625	0.9227	0.8338	0.7240	0.5580	0.1779	0.2055	0.2474	0.3164	0.4504	0.7052	0.9480	1.2968
0.98	0.9965	0.9821	0.9637	0.9253	0.8398	0.7360	0.5887	0.1844	0.2097	0.2503	0.3182	0.4508	0.7045	0.9442	1.2901
0.99	0.9966	0.9826	0.9648	0.9277	0.8455	0.7471	0.6138	0.1959	0.2154	0.2538	0.3204	0.4514	0.7018	0.9406	1.2835
1.00	0.9967	0.9832	0.9659	0.9300	0.8509	0.7574	0.6353	0.2001	0.2237	0.2583	0.3220	0.4522	0.7004	0.9372	1.2782
1.01	0.9968	0.9837	0.9669	0.9322	0.8561	0.7671	0.6542	0.2048	0.2370	0.2640	0.3260	0.4533	0.6991	0.9339	1.2710
1.02	0.9969	0.9842	0.9679	0.9343	0.8610	0.7761	0.6710	0.5146	0.2629	0.2715	0.3297	0.4547	0.6980	0.9307	1.2650
1.05	0.9971	0.9855	0.9707	0.9401	0.8743	0.8002	0.7130	0.6026	0.4437	0.3131	0.3452	0.4604	0.6956	0.9222	1.2481
1.10	0.9975	0.9874	0.9747	0.9485	0.8930	0.8323	0.7649	0.6880	0.5984	0.4580	0.3953	0.4770	0.6950	0.9110	1.2232
1.15	0.9978	0.9891	0.9780	0.9554	0.9081	0.8576	0.8032	0.7443	0.6803	0.5798	0.4760	0.5042	0.6987	0.9033	1.2021
1.20	0.9981	0.9904	0.9808	0.9611	0.9205	0.8779	0.8330	0.7858	0.7363	0.6605	0.5605	0.5425	0.7069	0.8990	1.1844
1.30	0.9985	0.9926	0.9852	0.9702	0.9396	0.9083	0.8764	0.8438	0.8111	0.7624	0.6908	0.6344	0.7358	0.8998	1.1580
1.40	0.9988	0.9942	0.9884	0.9768	0.9534	0.9298	0.9062	0.8827	0.8595	0.8256	0.7753	0.7202	0.7761	0.9112	1.1419
1.50	0.9991	0.9954	0.9909	0.9818	0.9636	0.9456	0.9278	0.9103	0.8933	0.8689	0.8328	0.7887	0.8200	0.9297	1.1339
1.60	0.9993	0.9964	0.9928	0.9856	0.9714	0.9575	0.9439	0.9308	0.9180	0.9000	0.8738	0.8410	0.8617	0.9518	1.1320
1.70	0.9994	0.9971	0.9943	0.9886	0.9775	0.9667	0.9563	0.9463	0.9367	0.9234	0.9043	0.8800	0.8984	0.9745	1.1343
1.80	0.9995	0.9977	0.9955	0.9910	0.9823	0.9739	0.9659	0.9583	0.9511	0.9413	0.9275	0.9118	0.9297	0.9961	1.1391
1.90	0.9996	0.9982	0.9964	0.9929	0.9861	0.9796	0.9735	0.9678	0.9624	0.9552	0.9454	0.9359	0.9557	1.0157	1.1452
2.00	0.9997	0.9986	0.9972	0.9944	0.9892	0.9842	0.9796	0.9754	0.9715	0.9664	0.9599	0.9550	0.9772	1.0328	1.1516
2.20	0.9998	0.9992	0.9983	0.9965	0.9937	0.9910	0.9886	0.9865	0.9847	0.9826	0.9806	0.9827	1.0094	1.0600	1.1635
2.40	0.9999	0.9996	0.9991	0.9983	0.9969	0.9957	0.9948	0.9941	0.9936	0.9935	0.9945	1.0011	1.0313	1.0793	1.1728
2.60	1.0000	0.9998	0.9997	0.9994	0.9991	0.9990	0.9990	0.9993	0.9998	1.0010	1.0040	1.0137	1.0463	1.0926	1.1792
2.80	1.0000	1.0000	1.0001	1.0002	1.0007	1.0013	1.0021	1.0031	1.0042	1.0063	1.0104	1.0223	1.0565	1.1016	1.1830
3.00	1.0000	1.0002	1.0004	1.0008	1.0018	1.0030	1.0043	1.0057	1.0074	1.0101	1.0153	1.0284	1.0635	1.1075	1.1848
3.50	1.0001	1.0004	1.0008	1.0017	1.0035	1.0055	1.0075	1.0097	1.0120	1.0156	1.0221	1.0368	1.0723	1.1138	1.1834
4.00	1.0001	1.0005	1.0010	1.0021	1.0043	1.0066	1.0090	1.0115	1.0140	1.0179	1.0249	1.0401	1.0747	1.1136	1.1773

Slika 4.1 a) Očitavanje $z^{(0)}$ za predmetne vrijednosti T_r i varijabilni p_r (prve tri iteracije) iz Lee-Keslerovih tablica. Plavom linijom označena je približna granica pare i kapljevine. Proračun „skače“ iz pare u kapljevinu od iteracije do iteracije, a konačni je rezultat jako blizu granične krivulje.

TABLE B. VALUES OF $Z^{(1)}$

T_r	0.010	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800	1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	5.000	7.000	10.000
0.30	-0.0008	-0.0040	-0.0081	-0.0161	-0.0323	-0.0484	-0.0645	-0.0806	-0.0966	-0.1207	-0.1608	-0.2407	-0.3996	-0.5572	-0.7911
0.35	-0.0009	-0.0046	-0.0093	-0.0185	-0.0370	-0.0554	-0.0738	-0.0921	-0.1105	-0.1379	-0.1834	-0.2736	-0.4523	-0.6279	-0.8861
0.40	-0.0010	-0.0048	-0.0095	-0.0190	-0.0380	-0.0570	-0.0758	-0.0946	-0.1134	-0.1414	-0.1879	-0.2799	-0.4603	-0.6365	-0.8956
0.45	-0.0009	-0.0047	-0.0094	-0.0187	-0.0374	-0.0560	-0.0745	-0.0929	-0.1113	-0.1387	-0.1840	-0.2734	-0.4475	-0.6162	-0.8606
0.50	-0.0009	-0.0045	-0.0090	-0.0181	-0.0360	-0.0539	-0.0716	-0.0893	-0.1069	-0.1330	-0.1762	-0.2611	-0.4253	-0.5831	-0.8099
0.55	-0.0314	-0.0043	-0.0086	-0.0172	-0.0343	-0.0513	-0.0682	-0.0849	-0.1015	-0.1263	-0.1660	-0.2465	-0.3991	-0.5444	-0.7521
0.60	-0.0205	-0.0041	-0.0082	-0.0164	-0.0326	-0.0487	-0.0646	-0.0803	-0.0960	-0.1192	-0.1572	-0.2312	-0.3718	-0.5047	-0.6925
0.65	-0.0137	-0.0072	-0.0078	-0.0156	-0.0309	-0.0461	-0.0611	-0.0759	-0.0906	-0.1122	-0.1476	-0.2160	-0.3447	-0.4653	-0.6346
0.70	-0.0093	-0.0507	-0.1161	-0.0148	-0.0294	-0.0438	-0.0579	-0.0718	-0.0855	-0.1057	-0.1385	-0.2013	-0.3164	-0.4270	-0.5785
0.75	-0.0054	-0.0339	-0.0744	-0.0143	-0.0282	-0.0417	-0.0550	-0.0681	-0.0808	-0.0996	-0.1298	-0.1872	-0.2929	-0.3901	-0.5250
0.80	-0.0044	-0.0228	-0.0487	-0.1160	-0.0272	-0.0401	-0.0526	-0.0648	-0.0767	-0.0940	-0.1217	-0.1736	-0.2682	-0.3545	-0.4740
0.85	-0.0029	-0.0152	-0.0319	-0.0715	-0.0268	-0.0391	-0.0509	-0.0622	-0.0731	-0.0888	-0.1134	-0.1602	-0.2439	-0.3201	-0.4254
0.90	-0.0019	-0.0099	-0.0205	-0.0442	-0.1118	-0.0396	-0.0503	-0.0604	-0.0701	-0.0840	-0.1059	-0.1463	-0.2195	-0.2862	-0.3788
0.93	-0.0015	-0.0075	-0.0154	-0.0324	-0.0763	-0.1662	-0.0514	-0.0602	-0.0687	-0.0810	-0.1007	-0.1374	-0.2045	-0.2661	-0.3516
0.95	-0.0012	-0.0062	-0.0126	-0.0262	-0.0589	-0.1110	-0.0540	-0.0607	-0.0678	-0.0788	-0.0967	-0.1310	-0.1943	-0.2526	-0.3339
0.97	-0.0010	-0.0050	-0.0101	-0.0208	-0.0450	-0.0770	-0.1647	-0.0623	-0.0669	-0.0759	-0.0921	-0.1240	-0.1837	-0.2391	-0.3163
0.98	-0.0009	-0.0044	-0.0090	-0.0184	-0.0390	-0.0641	-0.1100	-0.0641	-0.0661	-0.0740	-0.0893	-0.1202	-0.1793	-0.2322	-0.3075
0.99	-0.0008	-0.0039	-0.0079	-0.0161	-0.0335	-0.0531	-0.0796	-0.0680	-0.0646	-0.0715	-0.0861	-0.1162	-0.1728	-0.2254	-0.2989
1.00	-0.0007	-0.0034	-0.0069	-0.0140	-0.0285	-0.0435	-0.0588	-0.0679	-0.0609	-0.0678	-0.0824	-0.1118	-0.1672	-0.2185	-0.2902
1.01	-0.0006	-0.0030	-0.0060	-0.0120	-0.0240	-0.0351	-0.0429	-0.0223	-0.0473	-0.0621	-0.0778	-0.1072	-0.1615	-0.2116	-0.2816
1.02	-0.0005	-0.0026	-0.0051	-0.0102	-0.0198	-0.0277	-0.0303	-0.0062	-0.0227	-0.0524	-0.0722	-0.1021	-0.1556	-0.2047	-0.2731
1.05	-0.0003	-0.0015	-0.0029	-0.0054	-0.0092	-0.0097	-0.0032	0.0220	0.1059	0.0451	-0.0432	-0.0838	-0.1370	-0.1835	-0.2476
1.10	-0.0000	0.0000	0.0001	0.0007	0.0038	0.0106	0.0236	0.0476	0.0897	0.1630	0.0698	-0.0373	-0.1021	-0.1469	-0.2056
1.15	0.0002	0.0011	0.0023	0.0052	0.0127	0.0237	0.0396	0.0625	0.0943	0.1548	0.1667	0.0332	-0.0611	-0.1084	-0.1642
1.20	0.0004	0.0019	0.0039	0.0084	0.0190	0.0326	0.0499	0.0719	0.0991	0.1477	0.1990	0.1095	-0.0141	-0.0678	-0.1231
1.30	0.0006	0.0030	0.0061	0.0125	0.0267	0.0429	0.0612	0.0819	0.1048	0.1420	0.1901	0.2079	0.0875	0.0176	-0.0423
1.40	0.0007	0.0036	0.0072	0.0147	0.0306	0.0477	0.0661	0.0857	0.1063	0.1383	0.1894	0.2397	0.1737	0.1008	0.0350
1.50	0.0008	0.0039	0.0078	0.0158	0.0323	0.0497	0.0677	0.0864	0.1055	0.1345	0.1806	0.2433	0.2309	0.1717	0.1058
1.60	0.0008	0.0040	0.0080	0.0162	0.0330	0.0501	0.0677	0.0855	0.1035	0.1303	0.1729	0.2381	0.2631	0.2255	0.1673
1.70	0.0008	0.0040	0.0081	0.0163	0.0329	0.0497	0.0667	0.0838	0.1008	0.1259	0.1658	0.2305	0.2768	0.2628	0.2179
1.80	0.0008	0.0040	0.0081	0.0162	0.0325	0.0488	0.0652	0.0816	0.0978	0.1216	0.1593	0.2224	0.2846	0.2871	0.2576
1.90	0.0008	0.0040	0.0079	0.0159	0.0318	0.0477	0.0635	0.0792	0.0947	0.1173	0.1532	0.2144	0.2848	0.3017	0.2876
2.00	0.0008	0.0039	0.0078	0.0155	0.0310	0.0464	0.0617	0.0767	0.0916	0.1133	0.1476	0.2069	0.2819	0.3097	0.3096
2.20	0.0007	0.0037	0.0074	0.0147	0.0293	0.0437	0.0579	0.0719	0.0857	0.1057	0.1374	0.1932	0.2720	0.3135	0.3355
2.40	0.0007	0.0035	0.0070	0.0139	0.0276	0.0411	0.0544	0.0675	0.0803	0.0989	0.1285	0.1812	0.2602	0.3089	0.3459
2.60	0.0007	0.0033	0.0066	0.0131	0.0260	0.0387	0.0512	0.0634	0.0754	0.0929	0.1287	0.1706	0.2484	0.3009	0.3475
2.80	0.0006	0.0031	0.0062	0.0124	0.0245	0.0365	0.0483	0.0598	0.0711	0.0876	0.1134	0.0876	0.2372	0.2915	0.3443
3.00	0.0006	0.0029	0.0059	0.0117	0.0232	0.0345	0.0456	0.0565	0.0672	0.0828	0.1076	0.1529	0.2248	0.2817	0.3385
3.50	0.0005	0.0026	0.0052	0.0103	0.0204	0.0303	0.0401	0.0497	0.0591	0.0728	0.0949	0.1356	0.2042	0.2584	0.3194
4.00	0.0005	0.0023	0.0046	0.0091	0.0182	0.0270	0.0357	0.0443	0.0527	0.0651	0.0849	0.1219	0.1857	0.2378	0.2994

Slika 4.1 b) Očitavanje $z^{(1)}$ za predmetne vrijednosti T_r i varijabilni p_r (prve tri iteracije) iz Lee-Keslerovih tablica. Plavom linijom označena je približna granica pare i kapljevine. Proračun „skače“ iz pare u kapljevinu od iteracije do iteracije, a konačni je rezultat jako blizu granične krivulje.

4.4. Literatura

Izvor:

Jean Vidal, *Thermodynamique, Tom I et II*, Technip, Paris, 1973. str. 113.

Posebna literatura:

(LEE, 1975.) Byung Ik Lee, Michael G. Kesler, *A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States*, American Institute of Chemical Engineers Journal **21** (1975) 510–527.

Equation Section 55. Temperatura realnog jednokomponentnog fluida

Izračunati temperaturu pri kojoj se nalazi 2 kg kisika u spremniku volumena $0,01 \text{ m}^3$, pod tlakom od 10,0 MPa. Pretpostaviti da se kisik pri tim uvjetima vlada prema:

A) korigiranoj općoj plinskoj jednadžbi stanja, pri čemu koeficijent kompresibilnosti treba računati kao dvoparametarsku veličinu;

B) Redlich-Kwongovoj jednadžbi stanja (primijeniti postupak direktne iteracije).

Potrebni podaci su: $T_K = 154,8 \text{ K}$; $p_K = 5,08 \text{ MPa}$.

5.1. Opća razmatranja o zadatku

Tlak je razmjerno visok (100 bar), ali podaci ne dopuštaju *a priori* zaključak o tome hoće li se kisik nalaziti u stanju plina ili kapljevine. To prvenstveno ovisi o temperaturi, a nju tek treba izračunati.

5.2. Korigirana opća plinska jednadžba, načelo korespondentnih stanja

Pod pojmom korigirane opće plinske jednadžbe stanja podrazumijeva se oblik:

$$pv = zRT, \quad (5.1)$$

u kojem se koeficijent kompresibilnosti, z , procjenjuje pomoću grafičkih ili tabličnih korelacija.

Ako grafička ili tablična korelacija odgovaraju načelu korespondentnih stanja, onda se iskazuje relacijom:

$$z = f(p_r, T_r). \quad (5.2)$$

Koeficijent kompresibilnosti funkcija je samo reduciranog tlaka i reducirane temperature. Primjer grafičke korelacije toga tipa daje Standing (STANDING, 1942.).

Više o korelacijama i korigiranoj općoj plinskoj jednadžbi stanja ima u odjeljku 2.2, ili drugdje, npr. (ROGOŠIĆ, 2012.).

5.3. Rješenje zadatka prema korigiranoj općoj plinskoj jednadžbi

Zadatkom su definirani volumen spremnika i tlak u njemu:

$$V = 0,01 \text{ m}^3,$$

$$p = 10,0 \text{ MPa} = 10^7 \text{ Pa}.$$

Iz zadane mase lako se izračunava količina kisika:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{2}{32 \cdot 10^{-3}} = 62,5 \text{ mol},$$

iz čega slijedi i molarni volumen:

$$v = \frac{V}{n} = \frac{0,01}{62,5} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Koeficijent kompresibilnosti funkcija je reduciranog tlaka i reducirane temperature:

$$z = f(p_r, T_r).$$

Tlak je poznat, pa se lako izračunava reducirani tlak:

$$p_r = \frac{p}{p_k} = \frac{10^7}{5,08 \cdot 10^6} = 1,9685.$$

Zadatak će se riješiti na osnovi z - p - T -dijagrama, i to **metodom pokušaja i pogreške**. Metoda pokušaja i pogreške služi za rješavanje nelinearnih problema onda kad se funkcija cilja proračuna ne može iskazati jednostavnim matematičkim iskazima, ili se uopće ne može matematički iskazati. Dakle, sasvim je uobičajena kod inženjerskih problema koji uključuju grafičke ili tablične korelacije. Metoda, međutim, ne sadrži općeniti formalizam – svaki se problem rješava na njemu svojstven način, a potrebno je dobro poznavati fizičku sliku problema. Varijabla koju treba izračunati obično se procjenjuje, a izračunava se poznata varijabla. Na temelju odstupanja izračunate i stvarne vrijednosti poznate varijable određuje se smjer i veličina korekcije početne pretpostavke nepoznate varijable.

Kao početne pretpostavke reducirane temperature odabrat će se vrijednosti $T_r = 1,4$ i $T_r = 1,5$.

U korigiranu opću plinsku jednadžbu:

$$pv = zRT,$$

uvrštava se definicija reducirane temperature:

$$T_r = \frac{T}{T_k}.$$

Dobije se:

$$pv = zRT_r T_k.$$

Izrazi se koeficijent kompresibilnosti:

$$z = \frac{pv}{RT_r T_k}.$$

Uvrste se poznate vrijednosti i dobije se koeficijent kompresibilnosti kao funkcija reducirane temperature kao računski korelacija $z = f(T_r)$:

$$z = \frac{pv}{RT_k T_r} = \frac{10^7 \cdot 1,6 \cdot 10^{-4}}{8,314 \cdot 154,8 \cdot T_r} = \frac{1,2432}{T_r}.$$

Uvrštavanjem početnih pretpostavki T_r dobiju se dvije računski vrijednosti: $z(T_r = 1,4) = 0,888$, odnosno $z(T_r = 1,5) = 0,829$.

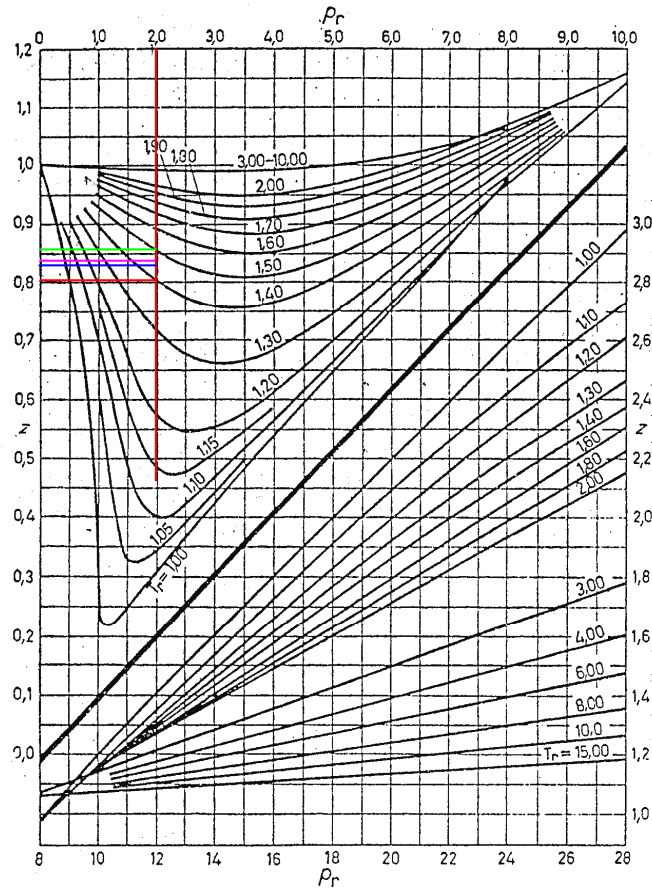
Međutim, z se može odrediti i iz grafičke korelacije $z = f(p_r, T_r)$, slika 5.1. Dobivene vrijednosti su: $z(T_r = 1,4) = 0,805$, odnosno $z(T_r = 1,5) = 0,860$.

U točki rješenja moraju se podudarati vrijednosti T_r određene računski i grafički. Jednostavna skica na slici 5.2. pokazuje kako se određuje smjer potrebne korekcije pretpostavke T_r . U prikazanom slučaju, pravci koji prolaze početnim pretpostavkama računski i grafičke korelacije sijeku se u području temperatura između dviju početnih pretpostavki. To znači da

se nova, bolja pretpostavka temperature mora nalaziti između dviju početnih. Za $T_r = 1,45$ računski korelacija daje: $z(T_r = 1,45) = 0,857$, a grafička: $z(T_r = 1,45) = 0,830$. Analiza na slici 5.2 sada pokazuje da se još bolja pretpostavka temperature nalazi u intervalu $T_r = (1,45; 1,47)$. Za vrijednost $T_r = 1,47$ i računski i grafički korelacija daju: $z(T_r = 1,47) = 0,846$. To je, dakle, konačno rješenje za reduciranu temperaturu. Budući da je reducirana temperatura iznad reducirane kritične temperature: $T_r = 1$, radi se o nadkritičnom fluidu, dakle plinu.

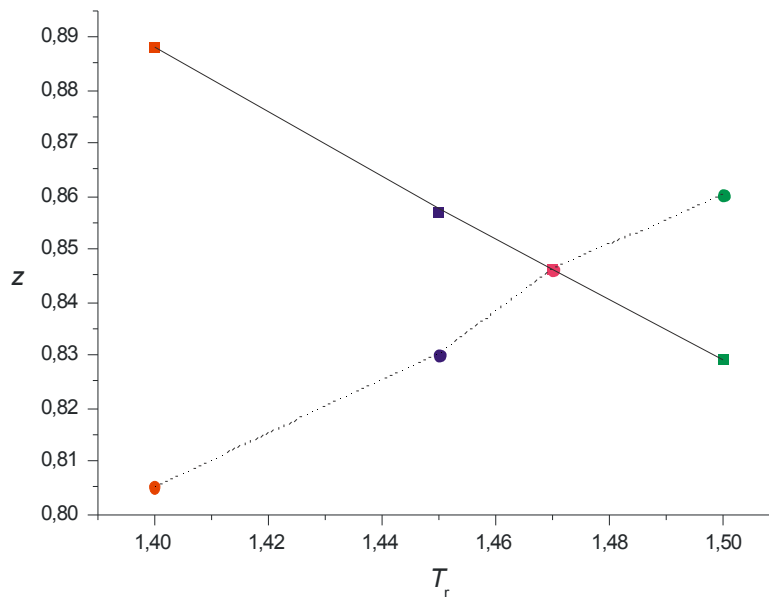
Temperatura se kisika tada izračuna prema:

$$T = T_r T_K = 1,47 \cdot 154,8 = 227,56 \text{ K}.$$



Slika 4.1.1.

Slika 5.1 Očitavanje z za predmetne vrijednosti T_r i p_r . Boje na dijagramu odgovaraju bojama u tekstu.



Slika 5.2 Ilustracija metode pokušaja i pogreške za određivanje reducirane temperature na osnovi usporedbe računске (puna linija) i grafičke (isprekidana linija) korelacije $z = f(T_r)$ za zadani p_r . Boje na dijagramu odgovaraju bojama u tekstu.

5.4. Redlich-Kwongova jednačba stanja

Više o Redlich-Kwongovoj jednačbi stanja (REDLICH, 1949.) nalazi se u odjeljku 1.2. Ovdje se donose samo potrebne jednačbe:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)}, \quad (5.3)$$

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_K^{5/2}}{p_K}, \quad (5.4)$$

$$b = \frac{\Omega_b RT_K}{p_K}, \quad (5.5)$$

$$\Omega_a = 0,427480, \quad (5.6)$$

$$\Omega_b = 0,086640. \quad (5.7)$$

5.5. Rješenje zadatka metodom direktne iteracije

Kao i u odjeljku 5.3., zadatkom su definirani volumen spremnika i tlak u njemu:

$$V = 0,01 \text{ m}^3,$$

$$p = 10,0 \text{ MPa} = 10^7 \text{ Pa}.$$

Iz zadane mase izračunava se količina kisika:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{2}{32 \cdot 10^{-3}} = 62,5 \text{ mol},$$

iz čega slijedi i molarni volumen:

$$v = \frac{V}{n} = \frac{0,01}{62,5} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Parametri Redlich-Kwongove jednačbe su:

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_K^{5/2}}{p_K} = \frac{0,427480 \cdot 8,314^2 \cdot 154,8^{2,5}}{5,08 \cdot 10^6} = 1,734,$$

$$b = \frac{\Omega_b R T_K}{p_K} = \frac{0,086640 \cdot 8,314 \cdot 154,8}{5,08 \cdot 10^6} = 2,195 \cdot 10^{-5}.$$

Jedinice su radi jednostavnosti ispuštene.

Više o metodi direktne iteracije nalazi se u odjeljku 1.3. Prema toj metodi, Redlich-Kwongovu jednačbu (5.2) pri računanju temperature treba prikazati u obliku:

$$T = f(T).$$

Nakon malo aritmetike dolazi se do:

$$T = \frac{v-b}{R} \left[p + \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)} \right].$$

Iterativni postupak tada se zasniva na jednačbi:

$$T^{(i+1)} = \frac{v-b}{R} \left[p + \frac{a}{\sqrt{T^{(i)}}v(v+b)} \right].$$

Početna pretpostavka je temperatura idealnog plina:

$$T_0 = \frac{pv}{R} = \frac{10^7 \cdot 1,6 \cdot 10^{-4}}{8,314} = 192,45 \text{ K}.$$

U prvju se iteraciji uvrštava:

$$T_1 = \frac{1,6 \cdot 10^{-4} - 2,195 \cdot 10^{-5}}{8,314} \left[10^7 + \frac{1,734}{\sqrt{192,45} \cdot 1,6 \cdot 10^{-4} (1,6 \cdot 10^{-4} + 2,195 \cdot 10^{-5})} \right].$$

Grupe brojaka označenih bojama ponavljaju se iz iteracije u iteraciju, pa ih je prikladno zasebno izračunati.

$$T_1 = 1,66 \cdot 10^{-5} \left[10^7 + \frac{59563066,78}{\sqrt{192,45}} \right].$$

Rezultat je:

$$T_1 = 237,27 \text{ K}.$$

Druga iteracija je:

$$T_2 = 1,66 \cdot 10^{-5} \left[10^7 + \frac{59563066,78}{\sqrt{237,27}} \right],$$

$$T_2 = 230,19 \text{ K} .$$

Rezultati sljedećih iteracija su:

$$T_3 = 231,17 \text{ K} ,$$

$$T_4 = 231,03 \text{ K} ,$$

$$T_5 = 231,05 \text{ K} .$$

Posljednja iteracija daje rješenje (ovisno o željenoj točnosti).

5.6. Iteracijske formule za Soave-Redlich-Kwongovu, odnosno Peng-Robinsonovu jednadžbu

Postupak direktne iteracije može se primijeniti i na Soave-Redlich-Kwongovu jednadžbu stanja (SOAVE, 1972.). Iteracijska formula tada je:

$$T^{(i+1)} = \frac{v-b}{R} \left[p + \frac{a\alpha}{v(v+b)} \right] .$$

Parametar α sadrži temperaturu:

$$\alpha = \left[1 + \kappa \left(1 - \sqrt{\frac{T^{(i)}}{T_k}} \right) \right]^2 .$$

Parametar κ funkcija je Pitzerovog koeficijenta acentričnosti:

$$\kappa = 0,48508 + 1,55171\omega - 0,15613\omega^2 .$$

Formule za Peng-Robinsonovu jednadžbu (PENG, 1976.) su:

$$T^{(i+1)} = \frac{v-b}{R} \left[p + \frac{a\alpha}{v^2 + 2bv - b^2} \right] ,$$

$$\alpha = \left[1 + \kappa \left(1 - \sqrt{\frac{T^{(i)}}{T_k}} \right) \right]^2 ,$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 .$$

Značenje pojedinih simbola može se pronaći u odgovarajućoj literaturi, primjerice (ROGOŠIĆ, 2013.). Sve grupe brojeva, odnosno simbola označenih pojedinim bojama ponavljaju se iz iteracije u iteraciju i prikladno ih je zasebno izračunati.

5.7. Literatura

Izvor:

Ivica Štern, *Fizikalna kemija, Primjeri iz termodinamike*, Tehnička knjiga, Zagreb, 1968., str. 69.

Posebna literatura:

(LEE, 1975.) Byung Ik Lee, Michael G. Kesler, *A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States*, American Institute of Chemical Engineers Journal **21** (1975) 510–527.

(PENG, 1976.) Ding-Yu Peng, Donald B. Robinson, *A New Two-Constant Equation of State*, Industrial and Engineering Chemistry: Fundamentals **15** (1976) 59–64.

(REDLICH, 1949.) Otto Redlich, Joseph N.S. Kwong, *On The Thermodynamics of Solutions*, Chemical Reviews **44** (1949) 233–244.

(ROGOŠIĆ, 2013.) Marko Rogošić, *Kemijsko-inženjerska termodinamika (Nastavni tekstovi)*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu (interni tekst), Zagreb, 2013.

(SOAVE, 1972.) Giorgio Soave, *Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State*, Chemical Engineering Science **27** (1972) 1197–1203.

(STANDING, 1942.) Marshall B. Standing, Donald L. Katz, *Density of Natural Gases*, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers Transactions, **146** (1942) 140–149.

6. Fugacitivnost realnog jednodkomponentnog fluida

Izračunati fugacitivnost CO₂ pri temperaturi od 100 °C i tlaku od 100 MPa: uz pretpostavku da se plin pri tim uvjetima vlada prema van der Waalsovoj jednadžbi stanja.

Molarni volumen iznosi $v = 5,51 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Potrebni podaci su: $T_K = 304,1 \text{ K}$; $p_K = 73,8 \text{ bar}$

6.1. Opća razmatranja o zadatku

Temperatura CO₂ zadana zadatkom iznad je kritične. Dakle, očekuje se jedno rješenje van der Waalsovog polinoma trećeg stupnja po volumenu, za zadani tlak i temperaturu. Uistinu, takvo rješenje postoji i zadano je zadatkom.

Ovdje, međutim, treba napomenuti da volumen nije trebalo zadati jer se u načelu može izračunati iz poznatoga tlaka i temperature (vidi 1. i 2. zadatak, npr.). Također, treba razumjeti da je fugacitivnost plina u osnovi termodinamičko svojstvo povezano s jednadžbom stanja i da njegovu izračunavanju obično prethodi izračunavanje volumena.

6.2. Jednadžba stanja po van der Waalsu

Nizozemski fizičar J. D. van der Waals je izveo prvu empirijsku jednadžbu stanja koja je bila u mogućnosti objasniti pojavu ukapljivanja realnog plina (VAN DER WAALS, 1873.). Njegova se jednadžba može pisati eksplicitno po tlaku:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad (6.1)$$

ili kao polinom trećeg stupnja po volumenu:

$$v^3 - v^2 \left(b + \frac{RT}{p} \right) + v \left(\frac{a}{p} \right) - \frac{ab}{p} = 0. \quad (6.2)$$

Oblik polinoma trećeg stupnja zadržava se i za koeficijent kompresibilnosti z :

$$z^3 - z^2 \left(\frac{bp}{RT} + 1 \right) + z \frac{ap}{R^2 T^2} - \frac{abp^2}{R^3 T^3} = 0. \quad (6.3)$$

U prethodnim su izrazima a i b parametri jednadžbe stanja. Izračunavaju se iz kritičnih parametara, tlaka, p_K , odnosno temperature, T_K , prema:

$$a = \frac{27R^2 T_K^2}{64p_K}, \quad (6.4)$$

$$b = \frac{RT_K}{8p_K}. \quad (6.5)$$

Jednadžba stanja po van der Waalsu dala je dobro kvalitativno tumačenje ponašanja vladanja plina u području ukapljivanja, ali je kasnije u kemijskom inženjerstvu zamijenjena drugim jednadžbama trećeg stupnja s boljim kvantitativnim opisom eksperimentalnih podataka.

6.3. Fugacitivnost

U kemijskom inženjerstvu, središnje mjesto u opisu faznih ravnoteža ima Gibbsova energija – kao mjera odstupanja zatvorenog sustava od ravnotežnog stanja pri zadanim ograničenjima stalnog tlaka i stalne temperature, $p, T = \text{konst}$.

Gibbsova energija je zbroj unutrašnje i volumne energije plina, umanjen za dio neiskoristiv u pretvorbi u koristan rad:

$$g = u + pv - Ts . \quad (6.6)$$

Budući da je entalpija:

$$h = u + pv , \quad (6.7)$$

vrijedi:

$$g = h - Ts . \quad (6.8)$$

Ovisnost Gibbsove energije o tlaku i temperaturi računa se prema:

$$dg = vdp - sdT . \quad (6.9)$$

Pri stalnoj temperaturi, ovisnost o tlaku je:

$$(dg)_T = vdp , \quad (6.10)$$

$$g - g^\circ = \int_{p^\circ}^p vdp . \quad (6.11)$$

Za idealni plin, budući da je $v = RT/p$, vrijedi sljedeća ovisnost Gibbsove energije o tlaku:

$$(dg)_T^{\text{ig}} = \frac{RT}{p} dp = RT d \ln p , \quad (6.12)$$

$$g - g^\circ = RT \ln \frac{p}{p^\circ} . \quad (6.13)$$

Radi se o jednostavnoj logaritamskoj ovisnosti o varijabli tlaka.

Za realni plin, Lewis (LEWIS, 1901.) je uveo novu varijablu – dimenzijom identičnu, a svojstvima sličnu tlaku („korigirani tlak“) da bi dobio logaritamsku ovisnost Gibbsove energije. Novu varijablu nazvao je fugacitivnost, f . Za realni plin vrijedi, dakle:

$$(dg)_T = RT d \ln f , \quad (6.14)$$

$$g - g^\circ = RT \ln \frac{f}{f^\circ} . \quad (6.15)$$

Definicija fugacitivnosti upotpunjuje se prepoznavanjem činjenice da je fugacitivnost idealnog plina jednaka njegovu tlaku:

$$f^{\text{ig}} = p , \quad (6.16)$$

te graničnom vrijednošću fugacitivnosti pri niskim tlakovima (gdje se realni plin vlada približno idealnom):

$$\lim_{p \rightarrow 0} f = p . \quad (6.17)$$

6.4. Fugacitivnost kao „korigirani tlak“ i volumetrijsko svojstvo

Fugacitivnost kao korigirani tlak posljedica je neidealnosti plina i računa se iz volumetrijskih svojstava.

Razlika Gibbsove energije realnog i idealnog plina izračunava se prema:

$$(dg)_T - (dg)_T^{\text{ig}} = RTd \ln f - RTd \ln p, \quad (6.18)$$

$$g - g^{\text{ig}} = RT \ln \frac{f}{p} = RT \ln \varphi. \quad (6.19)$$

Omjer fugacitivnosti (kao „korigiranog tlaka“) i tlaka, φ , naziva se **koeficijentom fugacitivnosti**.

Budući da se u jednadžbi (6.15) fugacitivnost povezuje s Gibbsovom energijom koja nema apsolutni iznos, niti fugacitivnost nema apsolutni iznos, već se mora odrediti u odnosu na neko, dogovorom utvrđeno, standardno stanje. Fugacitivnost, a kasnije i Gibbsova energija, izračunavaju se s obzirom na dogovoreno stanje realnog plina pri temperaturi sustava i tlaku od 1 bar (ili 1 atm), kojemu se pridružuje iznos fugacitivnosti od 1 bar (1 atm). Na taj način postaje moguće izračunati iznose apsolutne fugacitivnosti plinova (kasnije i kapljevina i plinova), a zatim i iznose razlika Gibbsovih energija sustava u realnom i dogovornom, standardnom stanju.

Iz ovisnosti Gibbsove energije o tlaku, odnosno o fugacitivnosti, pri stalnoj temperaturi dobiva se:

$$vdp = RTd \ln f. \quad (6.20)$$

Djelomičnim integriranjem dolazi se do:

$$\ln \frac{f}{f^\circ} = \frac{1}{RT} \int_{p^\circ}^p v(p) dp. \quad (6.21)$$

Za idealni plin vrijedi slično:

$$\ln \frac{p}{p^\circ} = \frac{1}{RT} \int_{p^\circ}^p v(p) dp = \frac{1}{RT} \int_{p^\circ}^p \frac{RT}{p} dp. \quad (6.22)$$

Budući da je dogovorom $p^\circ = f^\circ$, oduzimanjem prethodnih dviju jednadžbi dolazi se do:

$$\ln \frac{f}{p} = \ln \varphi = \frac{1}{RT} \int_{p^\circ}^p \left[v(p) - \frac{RT}{p} \right] dp. \quad (6.23)$$

Prikladnim uvrštavanjem jednadžbe stanja $v(p)$ ili u alternativnim formulacijama $p(v)$ može se doći, za bilo koju jednadžbu stanja, do izraza za izračunavanje koeficijenta fugacitivnosti i zatim fugacitivnosti, koji opisuju, kako je vidljivo iz desne strane jednadžbe (6.23) odstupanje plina od idealnosti, dakle **volumetrijska svojstva** plina.

6.5. Rješenje zadatka

Zadatkom su definirani tlak i temperatura CO₂:

$$p = 100 \text{ MPa} = 10^8 \text{ Pa},$$

$$T=100\text{ }^{\circ}\text{C}=373,15\text{ K}.$$

Tlak i temperatura u načelu dostaju da se izračuna i molarni volumen. U načelu, molarni volumen treba prethodno izračunati iz iste jednadžbe stanja kao i fugacitivnost, iterativnim postupcima:

$$v = f(p, T).$$

No, budući da su takvi zadaci već prikazani (1., 2. i 3. Zadatak), ovdje se donosi samo rješenje:

$$v = 5,51 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Fugacitivnost se prema van der Waalsovoj jednadžbi stanja izračunava izrazom:

$$\ln f = \ln \frac{RT}{v-b} + \frac{b}{v-b} - \frac{2a}{RTv}. \quad (6.24)$$

Prvo treba izračunati parametre a i b :

$$a = \frac{27R^2T_K^2}{64p_K} = \frac{27 \cdot 8,314^2 \cdot 304,1^2}{64 \cdot 73,8 \cdot 10^5} = 0,3654,$$

$$b = \frac{RT_K}{8p_K} = \frac{8,314 \cdot 304,1}{8 \cdot 73,8 \cdot 10^5} = 4,282 \cdot 10^{-5}.$$

Slijedi uvrštavanje podataka u (6.24):

$$\ln f = \ln \frac{8,314 \cdot 373,15}{5,51 \cdot 10^{-5} - 4,282 \cdot 10^{-5}} + \frac{4,282 \cdot 10^{-5}}{5,51 \cdot 10^{-5} - 4,282 \cdot 10^{-5}} - \frac{2 \cdot 0,3654}{8,314 \cdot 373,15 \cdot 5,51 \cdot 10^{-5}}.$$

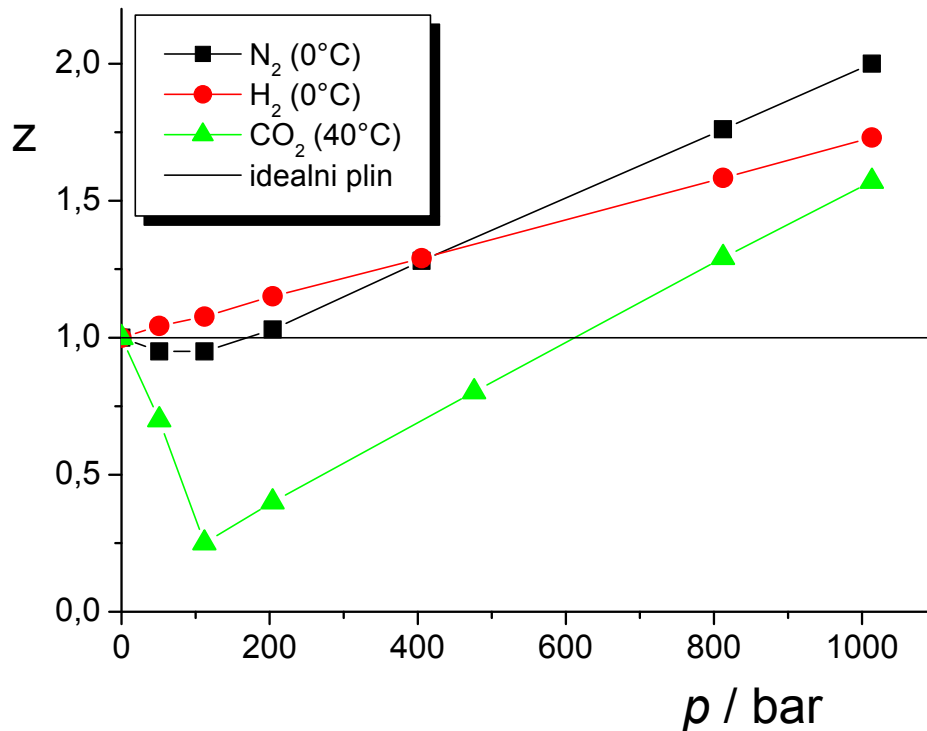
Zeleno označeni brojevi pokazuju razliku ($v-b$); razlika je razmjerno mala, molarni volumen plina je mali, a gustoća velika. Slijedi rezultat:

$$\ln f = 19,347 + 3,487 - 4,275,$$

$$\ln f = 18,559,$$

$$f = 114,8 \text{ MPa}.$$

Prema rezultatu, fugacitivnost je veća od tlaka. Pri visokim tlakovima dobiva se pozitivno odstupanje plinova od idealnosti. Trend ovisnosti $f=f(p)$ u potpunosti slijedi trend $z=f(p)$, slika 6.1. Negativna odstupanja od idealnosti pri nižim tlakovima pripisuju se privlačnim međudjelovanjima čestica, a pozitivna odstupanja pri vrlo visokim tlakovima njihovim odbojnim međudjelovanjima.



Slika 6.1 Ovisnost koeficijenta kompresibilnosti, z , o tlaku realnog plina, p ; eksperimentalni podaci; prema (BRDIČKA, 1969.)

6.6. Druge jednadžbe stanja

Na sličan se način rješavaju zadaci s drugim jednadžbama stanja. Izraz za koeficijent fugacitivnosti Redlich-Kwongove jednadžbe jest:

$$\ln \varphi = \ln \frac{v}{v-b} + \frac{a}{bRT^{3/2}} \ln \frac{v}{v+b} + (z-1) - \ln z,$$

za Soave-Redlich-Kwongovu jednadžbu glasi:

$$\ln \varphi = \ln \frac{v}{v-b} + \frac{a\alpha(T)}{bRT} \ln \frac{v}{v+b} + (z-1) - \ln z,$$

a za Peng-Robinsonovu:

$$\ln \varphi = \ln \frac{v}{v-b} - \frac{a\alpha}{bRT 2\sqrt{2}} \ln \frac{v+b(1+\sqrt{2})}{v+b(1-\sqrt{2})} + (z-1) - \ln z.$$

Koeficijent kompresibilnosti je prema definiciji:

$$z = \frac{pv}{RT},$$

a fugacitivnost se izračunava prema:

$$f = \varphi p.$$

6.7. Literatura

Izvor:

Mihail Kh. Karapetyants, *Chemical Thermodynamics*, Mir Publishers, Moskva, 1978., str. 166.

Posebna literatura:

(BRDIČKA, 1969.) Rudolf Brdička, *Osnove fizikalne kemije*, Školska Knjiga, Zagreb, 1969.

(LEWIS, 1901.) Gilbert Newton Lewis, *The Law of Physico-Chemical Change*, Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences **37** (1901) 49–69.

(VAN DER WAALS, 1873.) Johannes D. van der Waals, *Over de Continuïteit van den Gas en Vloeistofstoestand*, Disertacija, Leiden University, 1873.

Equation Section 77. Fugacitivnost realnog jednokomponentnog fluida

Izračunati koeficijent fugacitivnosti *n*-pentana pri temperaturi od 273,2 K i tlaku od 1 atm. Pretpostaviti da se pentan pri tim uvjetima vlada prema Soave-Redlich-Kwongovom modelu.

Koeficijent kompresibilnosti izračunati Newton-Gossetovim postupkom, u skladu sa Soave-Redlich-Kwongovom jednadžbom, iskazanom u polinomnom obliku, $z = f(z)$.

Potrebni podaci su: $T_K = 469,7$ K; $p_K = 33,7$ bar; $\omega = 0,251$

7.1. Opća razmatranja o zadatku

Temperatura *n*-pentana zadana zadatkom znatno je ispod kritične. U načelu, Soave-Redlich-Kwongov polinom trećeg stupnja pri takvim uvjetima daje tri matematički realna rješenja za molarni volumen, odnosno koeficijent kompresibilnosti. Srednje rješenje nema fizičkog smisla, a najmanje i najveće treba testirati s obzirom na faznu stabilnost.

Za razliku od 6. zadatka, volumen nije zadan već ga treba izračunati pri računanju samog koeficijenta fugacitivnosti.

7.2. Soave-Redlich-Kwongova jednadžba stanja

Talijanski termodinamičar Giorgio Soave publicirao je modifikaciju jednadžbe stanja, RK koja je danas poznata kao Soaveova ili Soave-Redlich-Kwongova jednadžba (SRK) (SOAVE, 1972.).

Jednadžba je eksplicitna po tlaku:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)}. \quad (7.1)$$

Radi se o polinomu trećega stupnja po volumenu:

$$v^3 - \frac{RT}{p}v^2 - \left(b^2 + \frac{RTb}{p} - \frac{a\alpha}{p} \right)v - \frac{a\alpha b}{p} = 0, \quad (7.2)$$

i koeficijentu kompresibilnosti z :

$$z^3 - z^2 - \left(\frac{b^2 p^2}{R^2 T^2} + \frac{bp}{RT} - \frac{a\alpha p}{R^2 T^2} \right)z - \frac{a\alpha b p^2}{R^3 T^3} = 0. \quad (7.3)$$

U prethodnim su izrazima a i b dva parametra jednadžbe stanja. Izračunavaju se iz kritičnih (makroskopskih) parametara, tlaka, p_K , odnosno temperature, T_K , prema:

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_K^2}{p_K}, \quad (7.4)$$

$$b = \frac{\Omega_b R T_K}{p_K}. \quad (7.5)$$

Koeficijenti Ω_a i Ω_b isti su kao i kod Redlich-Kwongova polinoma trećeg stupnja:

$$\Omega_a = \frac{1}{9(2^{1/3} - 1)} = 0,427480, \quad (7.6)$$

$$\Omega_b = \frac{(2^{1/3} - 1)}{3} = 0,086640. \quad (7.7)$$

Kraći zapis jednadžbe (7.3) je:

$$z^3 - z^2 + (A - B^2 - B)z - AB = 0, \quad (7.8)$$

uz:

$$A = \frac{a\alpha p}{R^2 T^2} = \frac{\Omega_a \alpha p_r}{T_r^2}, \quad (7.9)$$

$$B = \frac{bp}{RT} = \frac{\Omega_b p_r}{T_r}, \quad (7.10)$$

gdje su p_r i T_r reducirani tlak, odnosno temperatura.

Jednadžba stanja Soave-Redlich-Kwonga ima tri parametra i odgovara načelu termodinamičke sličnosti. Uz, p_K i T_K , treći makroskopski parametar je Pitzerov koeficijent acentričnosti, ω (vidi 1.7). U jednadžbu stanja ugrađen je preko vrijednosti α . Odgovarajuće jednadžbe su:

$$\alpha = \left[1 + \kappa (1 - \sqrt{T_r}) \right]^2, \quad (7.11)$$

$$\kappa = 0,48508 + 1,55171\omega - 0,15613\omega^2. \quad (7.12)$$

Posebno za vodik, Soave je predložio izraz:

$$\alpha = 1,202 \exp(-0,30288 T_r). \quad (7.13)$$

Jednadžba se široko primjenjuje za proračune ravnoteže para-kapljevina u suvremenom kemijskom inženjerstvu.

7.3. Gossetov postupak rješavanja jednadžbi stanja trećeg stupnja

Godine 1986. Robert Gosset i suradnici (GOSSET, 1986.) objavili su djelotvoran i brz postupak iterativnog rješavanja jednadžbi stanja trećeg stupnja u području zasićenja. Postupak je detaljno opisan ranije (vidi odjeljak 3.3.).

Za njegovu primjenu na Soave-Redlich-Kwongovu jednadžbu stanja potrebno je definirati polinom trećeg stupnja:

$$f(z) = z^3 - z^2 + (A - B^2 - B)z - AB = 0, \quad (7.14)$$

i njegovu derivaciju po koeficijentu kompresibilnosti:

$$f'(z) = 3z^2 - 2z + (A - B^2 - B). \quad (7.15)$$

Proračun traženja nul-točki polinoma $f(z)$ provodi se sljedećim algoritmom:

1. inicijacija:za kapljevinu: $z = B$ za paru: $z = pv / RT = 1$ **2. izračunavanje polinoma $f(z)$:**

$$f(z) = ?$$

ako je $f'(z) \approx 0$ proračun završava**3. izračunavanje derivacije polinoma $f'(z)$:**

$$f'(z) = ?$$

ako je $f'(z) > 0$ primijeniti Newtonovu formulu: $z = z - \frac{f(z)}{f'(z)}$ i vratiti se na 2. točkuako je $f'(z) < 0$ primijeniti $z = 2z$ za paru, odnosno $z = 0,3z$ za kapljevinu i vratiti se na 2. točku

7.4. Fugacitivnost

O definiciji fugacitivnosti i njenoj vezi s volumetrijskim svojstvima i jednadžbama stanja više u odjeljcima 6.3. i 6.4. Ovdje treba samo napomenuti da se fugacitivnost može smatrati „korigiranim tlakom“ uslijed neidealnosti plina. Fugacitivnosti se iz jednadžbi stanja računaju na osnovi prethodno izračunatih vrijednosti molarnih volumena, odnosno koeficijenta kompresibilnosti, a služe za testiranje fazne stabilnosti sustava i – u konačnici – za izračunavanje Gibbsovih energija, odnosno fazne ravnoteže. U kemijskom inženjerstvu, središnje mjesto u opisu faznih ravnoteža ima Gibbsova energija – kao mjera odstupanja zatvorenog sustava od ravnotežnog stanja pri zadanim ograničenjima stalnog tlaka i stalne temperature, $p, T = \text{konst.}$

Fugacitivnost se na osnovi Soave-Redlich-Kwongove jednadžbe stanja računa sljedećom jednadžbom:

$$\ln \varphi = \ln \frac{v}{v-b} + \frac{a\alpha(T)}{bRT} \ln \frac{v}{v+b} + (z-1) - \ln z. \quad (7.16)$$

φ je koeficijent fugacitivnosti, omjer fugacitivnosti f i tlaka p . Stoga je fugacitivnost:

$$f = \varphi p. \quad (7.17)$$

7.5. Rješenje zadatka

Zadatkom su definirani tlak i temperatura n -pentana:

$$p = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa},$$

$$T = 273,2 \text{ K}.$$

Jednadžba stanja trećeg stupnja po Soave-Redlich-Kwongu je:

$$z^3 - z^2 + (A - B^2 - B)z - AB = 0.$$

Parametri jednadžbe su:

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_K^2}{p_K} = \frac{0,427480 \cdot 8,314^2 \cdot 469,7^2}{33,7 \cdot 100000} = 1,9344,$$

$$b = \frac{\Omega_b R T_K}{p_K} = \frac{0,086640 \cdot 8,314 \cdot 469,7}{33,7 \cdot 100000} = 1,004 \cdot 10^{-4}.$$

Jedinice su radi jednostavnosti ispuštene.

Prije računanja trećeg parametra, α , treba izračunati reduciranu temperaturu:

$$T_r = T/T_K = 273,2/469,7 = 0,581861.$$

Slijedi:

$$\begin{aligned} \kappa &= 0,48508 + 1,55171\omega - 0,1561\omega^2 = \\ &= 0,48508 + 1,55171 \cdot 0,251 - 0,1561 \cdot 0,251^2 =, \\ &= 0,8647 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha &= \left[1 + \kappa \left(1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2 = \\ &= \left[1 + 0,8647 \left(1 - \sqrt{0,581861} \right) \right]^2 = 1,4526 \end{aligned}$$

Zatim se računaju vrijednosti A i B iz skraćenog zapisa polinoma trećeg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti:

$$A = \frac{a\alpha p}{R^2 T^2} = \frac{1,9344 \cdot 1,4526 \cdot 101325}{8,314^2 \cdot 273,2^2} = 0,0552,$$

$$B = \frac{bp}{RT} = \frac{1,004 \cdot 10^{-4} \cdot 101325}{8,314 \cdot 273,2} = 4,4788 \cdot 10^{-3}.$$

Za proračun **parne faze**, kao inicijacija Gossetova postupka (zapravo Newtonove metode tangente) služi koeficijent kompresibilnosti idealnog plina:

$$z^{(0)} = \frac{pv}{RT} = 1.$$

Formule potrebne za iteraciju su:

$$f(z) = z^3 - z^2 + (A - B^2 - B)z - AB,$$

$$f'(z) = 3z^2 - 2z + (A - B^2 - B),$$

$$z^{(i+1)} = z^{(i)} - \frac{f(z^{(i)})}{f'(z^{(i)})}.$$

Nakon uvrštavanja vrijednosti dobije se:

$$f(z^{(0)}) = 1^3 - 1^2 + \left(0,0552 - (4,4788 \cdot 10^{-3})^2 - 4,4788 \cdot 10^{-3}\right)1 - 0,0552 \cdot 4,4788 \cdot 10^{-3} = 0,0504$$

$$f'(z^{(0)}) = 3 \cdot 1^2 - 2 \cdot 1 + \left(0,0552 - (4,4788 \cdot 10^{-3})^2 - 4,4788 \cdot 10^{-3}\right) = 1,0507$$

$$z^{(1)} = z^{(0)} - \frac{f(z^{(0)})}{f'(z^{(0)})} = 1 - \frac{0,0504}{1,0507} = 0,9520.$$

Grupe brojeva označene crvenom, odnosno zelenom bojom ponavljaju se iz iteracije u iteraciju. Prikladno ih je, stoga, zasebno izračunati.

U sljedećoj iteraciji dobiva se:

$$f(z^{(1)}) = 0,9520^3 - 0,9520^2 + (0,0507)0,9520 - 2,472 \cdot 10^{-4} = 4,516 \cdot 10^{-4}$$

$$f'(z^{(1)}) = 3 \cdot 0,9520^2 - 2 \cdot 0,9520 + (0,0507) = 0,7351$$

$$z^{(2)} = z^{(1)} - \frac{f(z^{(1)})}{f'(z^{(1)})} = 0,9520 - \frac{4,516 \cdot 10^{-4}}{0,7351} = 0,9514.$$

Iterativni se postupak prekida nakon postizanja željene točnosti. U ovom se zadatku kao rješenje prihvaća peta izračunata vrijednost z :

$$z^{(5)} = 0,9467.$$

(Potencijalni) molarni volumen tada je jednostavno, iz „korigirane“ opće plinske jednačbe:

$$v^V = \frac{z^V RT}{p} = \frac{0,9467 \cdot 8,314 \cdot 273,2}{101325} = 2,1222 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1},$$

a koeficijent fugacitivnosti iznosi:

$$\ln \varphi^V = \ln \frac{v^V}{v^V - b} + \frac{a\alpha(T)}{bRT} \ln \frac{v^V}{v^V + b} + (z^V - 1) - \ln z^V,$$

$$\begin{aligned} \ln \varphi^V = & \ln \frac{2,1222 \cdot 10^{-2}}{2,1222 \cdot 10^{-2} - 1,004 \cdot 10^{-4}} + \\ & + \frac{1,9344 \cdot 1,4526}{1,004 \cdot 10^{-4} \cdot 8,314 \cdot 273,2} \ln \frac{2,1222 \cdot 10^{-2}}{2,1222 \cdot 10^{-2} + 1,004 \cdot 10^{-4}} +, \\ & + (0,9467 - 1) - \ln 0,9467 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \varphi^V = & 0,00474217 + \\ & + 12,3216 \cdot (-0,00471978) +, \\ & + (0,9467 - 1) - \ln 0,9467 \end{aligned}$$

$$\ln \varphi^V = -0,05194,$$

$$\varphi^V = 0,949386.$$

Proračun **kapljevite faze** odvija se na sličan način, kao inicijacija Gosset-Newtonova postupka ovdje služi vrijednost parametra B , koja po fizičkom smislu približno odgovara reduciranom minimalnom mogućem molarnom volumenu plina (molarnom volumenu maksimalno „zbijenih“ čestica):

$$z^{(0)} = B = \frac{b}{v^{\text{id}}} = \frac{bp}{RT} = 4,4788 \cdot 10^{-3}.$$

Formule za proračun su:

$$f(z) = z^3 - z^2 + (A - B^2 - B)z - AB,$$

$$f'(z) = 3z^2 - 2z + (A - B^2 - B),$$

$$z^{(i+1)} = z^{(i)} - \frac{f(z^{(i)})}{f'(z^{(i)})}.$$

Prva iteracija je:

$$f(z^{(0)}) = (4,4788 \cdot 10^{-3})^3 - (4,4788 \cdot 10^{-3})^2 + (0,0507)4,4788 \cdot 10^{-3} - 2,472 \cdot 10^{-4} = -4,0095 \cdot 10^{-5}$$

$$f'(z^{(0)}) = (3 \cdot 4,4788 \cdot 10^{-3})^2 - 2 \cdot 4,4788 \cdot 10^{-3} + (0,0507) = 0,0418$$

$$z^{(1)} = z^{(0)} - \frac{f(z^{(0)})}{f'(z^{(0)})} = 4,4788 \cdot 10^{-3} - \frac{-4,0095 \cdot 10^{-5}}{0,0418} = 5,438 \cdot 10^{-3}.$$

Nakon pete iteracije dolazi se do:

$$z^{(5)} = 5,46066 \cdot 10^{-3}.$$

Molarni volumen kapljevine je:

$$v^{\text{L}} = \frac{z^{\text{L}} RT}{p} = \frac{5,46066 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 273,2}{101325} = 1,22411 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Koeficijent fugacitivnosti je:

$$\ln \varphi^{\text{L}} = \ln \frac{v^{\text{L}}}{v^{\text{L}} - b} + \frac{a\alpha(T)}{bRT} \ln \frac{v^{\text{L}}}{v^{\text{L}} + b} + (z^{\text{L}} - 1) - \ln z^{\text{L}},$$

$$\begin{aligned} \ln \varphi^{\text{L}} = & \ln \frac{1,22411 \cdot 10^{-4}}{1,22411 \cdot 10^{-4} - 1,004 \cdot 10^{-4}} + \\ & + \frac{1,9344 \cdot 1,4526}{1,004 \cdot 10^{-4} \cdot 8,314 \cdot 273,2} \ln \frac{1,22411 \cdot 10^{-4}}{1,22411 \cdot 10^{-4} + 1,004 \cdot 10^{-4}} +, \\ & + (5,46066 \cdot 10^{-3} - 1) - \ln 5,46066 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \varphi^{\text{L}} = & 1,71584 + \\ & + 12,3216 \cdot (-0,59894) +, \\ & + (5,46066 \cdot 10^{-3} - 1) - \ln 5,46066 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

$$\ln \varphi^L = -1,44841,$$

$$\varphi^L = 0,234943.$$

7.6. Komentar rješenja – fazna stabilnost

Prema raspravi iz odjeljka 3.5., stabilna faza bit će ona niže fugacitivnosti, odnosno nižeg koeficijenta fugacitivnosti, jer to odgovara nižoj vrijednosti Gibbsove energije:

$$\min g \rightarrow \min f \rightarrow \min \varphi.$$

Na osnovi dobivenih rezultata, pokazuje se da je:

$$\varphi^V \geq \varphi^L.$$

Stabilna faza je kapljevinna!

Uistinu, koeficijent fugacitivnosti proračunat je pri atmosferskom tlaku. Vrelište *n*-pentana pri atmosferskom tlaku iznosi 36,1 °C (POLING, 2000.). Budući da je proračun proveden pri približno 0 °C, *n*-pentan je pri tim uvjetima kapljevinna.

7.7. Literatura

Izvor:

Stanley M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth Publishers, Boston, 1985.

Posebna literatura:

(GOSSET, 1986.) Robert Gosset, Georges Heyen, Boris Kalitventzeff, *An Efficient Algorithm to Solve Cubic Equations of State*, *Fluid Phase Equilibria* **25** (1986) 51–64.

(POLING, 2000.) Bruce E. Poling, John. M. Prausnitz, John P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York, 2000.

(SOAVE, 1972.) Giorgio Soave, *Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State*, *Chemical Engineering Science* **27** (1972) 1197–1203.

Equation Section 88. Fugacitivnost realnog jednokomponentnog fluida

Izračunati koeficijent fugacitivnosti n -pentana pri temperaturi od 273,2 K i tlaku od 1 atm. Pretpostaviti da se pentan pri tim uvjetima vlada prema Redlich-Kwongovom modelu.

Koeficijent kompresibilnosti izračunati Newton-Gossetovim postupkom, u skladu s Redlich-Kwongovom jednadžbom, iskazanom u polinomnom obliku, $z = f(z)$.

Potrebni podaci su: $T_K = 469,7$ K; $p_K = 33,7$ bar.

8.1. Opća razmatranja o zadatku

Zadatak je identičan prethodnomu, jedino što je promijenjena jednadžba stanja. Temperatura n -pentana znatno je ispod kritične. Stoga Redlich-Kwongov polinom trećeg stupnja pri takvim uvjetima daje tri matematički realna rješenja za molarni volumen, odnosno koeficijent kompresibilnosti. Srednje rješenje nema fizičkog smisla, a najmanje i najveće se testira s obzirom na faznu stabilnost.

8.2. Redlich-Kwongova jednadžba stanja

Prikazat će se osnovni izrazi Redlich-Kwongove (RK) jednadžbe stanja (REDLICH, 1949.) potrebni za rješavanje zadatka. Jednadžba je trećeg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti:

$$z^3 - z^2 + (A - B^2 - B)z - AB = 0. \quad (8.1)$$

Kod računanja vrijednosti A i B iz skraćenog zapisa polinoma trećeg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti primjenjuju se izrazi:

$$A = \frac{ap}{R^2 T^{2,5}},$$

$$B = \frac{bp}{RT}.$$

Crvenom bojom označene su razlike u odnosu na jednadžbu SRK. Dakle, u brojniku izraza za A nema parametra α , a u nazivniku se na temperaturi pojavljuje eksponent 2,5 umjesto 2 kod SRK.

Mikroskopski parametri jednadžbe stanja su:

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_K^{2,5}}{p_K},$$

$$b = \frac{\Omega_b RT_K}{p_K}.$$

Razlika u odnosu na SRK je u eksponentu na kritičnoj temperaturi. Kod RK on iznosi 2,5 u odnosu na 2 kod SRK. Jednadžba RK ne ovisi o Pitzerovom koeficijentu acentričnosti.

8.3. Gossetov postupak rješavanja jednačbi stanja trećeg stupnja

Postupak Gosseta i suradnika (GOSSET, 1986.) za djelotvorno iterativno rješavanje polinoma trećeg stupnja – jednačbe stanja realnog plina detaljno je opisan u odjeljku 3.3.

Polinom trećeg stupnja Redlich-Kwongove jednačbe stanja glasi:

$$f(z) = z^3 - z^2 + (A - B^2 - B)z - AB = 0. \quad (8.2)$$

Njegova derivacija po koeficijentu kompresibilnosti jest:

$$f'(z) = 3z^2 - 2z + (A - B^2 - B). \quad (8.3)$$

Proračun traženja nul-točki polinoma $f(z)$ provodi se sljedećim algoritmom:

1. inicijacija:

za kapljevinu: $z = B$

za paru: $z = pv / RT = 1$

2. izračunavanje polinoma $f(z)$:

$$f(z) = ?$$

ako je $f(z) \approx 0$ proračun završava

3. izračunavanje derivacije polinoma $f'(z)$:

$$f'(z) = ?$$

ako je $f'(z) > 0$ primijeniti Newtonovu formulu: $z = z - \frac{f(z)}{f'(z)}$ i vratiti se na 2. točku

ako je $f'(z) < 0$ primijeniti $z = 2z$ za paru, odnosno $z = 0,3z$ za kapljevinu i vratiti se na 2. točku

8.4. Fugacitivnost

U odjeljcima 6.3. i 6.4. više je rečeno o definiciji fugacitivnosti i njejoj vezi s volumetrijskim svojstvima i jednačbama stanja. Fugacitivnosti se iz jednačbi stanja računaju na osnovi prethodno izračunatih vrijednosti molarnih volumena, odnosno koeficijenata kompresibilnosti, a služe, između ostalog, za testiranje fazne stabilnosti sustava.

Fugacitivnost se na osnovi Redlich-Kwongove jednačbe stanja računa sljedećom jednačbom:

$$\ln \varphi = z - 1 - \ln(z - B) - \frac{A}{B} \ln \left(1 + \frac{B}{z} \right). \quad (8.4)$$

φ je koeficijent fugacitivnosti, omjer fugacitivnosti f i tlaka p . Stoga je fugacitivnost:

$$f = \varphi p. \quad (8.5)$$

8.5. Rješenje zadatka

Zadatkom su definirani tlak i temperatura n -pentana:

$$p = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa},$$

$$T = 273,2 \text{ K}.$$

Jednadžba stanja trećeg stupnja po Redlich-Kwongu je:

$$z^3 - z^2 + (A - B^2 - B)z - AB = 0.$$

Parametri jednadžbe su:

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_K^{2,5}}{p_K} = \frac{0,427480 \cdot 8,314^2 \cdot 469,7^{2,5}}{33,7 \cdot 100000} = 41,9235,$$

$$b = \frac{\Omega_b R T_K}{p_K} = \frac{0,086640 \cdot 8,314 \cdot 469,7}{33,7 \cdot 100000} = 1,004 \cdot 10^{-4}.$$

Jedinice su radi jednostavnosti ispuštene.

Vrijednosti A i B iz skraćenog zapisa polinoma trećeg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti su:

$$A = \frac{ap}{R^2 T^{2,5}} = \frac{41,9235 \cdot 101325}{8,314^2 \cdot 273,2^{2,5}} = 0,0498141,$$

$$B = \frac{bp}{RT} = \frac{1,004 \cdot 10^{-4} \cdot 101325}{8,314 \cdot 273,2} = 4,47863 \cdot 10^{-3}.$$

Za proračun **parne faze**, kao inicijacija Gossetova postupka (zapravo Newtonove metode tangente) služi koeficijent kompresibilnosti idealnog plina:

$$z^{(0)} = \frac{pv}{RT} = 1.$$

Formule potrebne za iteraciju su:

$$f(z) = z^3 - z^2 + (A - B^2 - B)z - AB,$$

$$f'(z) = 3z^2 - 2z + (A - B^2 - B),$$

$$z^{(i+1)} = z^{(i)} - \frac{f(z^{(i)})}{f'(z^{(i)})}.$$

Nakon uvrštavanja vrijednosti dobije se:

$$f(z^{(0)}) = 1^3 - 1^2 + (0,0498141 - (4,47863 \cdot 10^{-3})^2 - 4,47863 \cdot 10^{-3})1 - 0,0498141 \cdot 4,4788 \cdot 10^{-3}$$

$$f'(z^{(0)}) = 3 \cdot 1^2 - 2 \cdot 1 + (0,0498141 - (4,47863 \cdot 10^{-3})^2 - 4,47863 \cdot 10^{-3})$$

Grupe brojeva označene crvenom, odnosno zelenom bojom ponavljaju se iz iteracije u iteraciju. Prikladno ih je, stoga, zasebno izračunati:

$$f(z^{(0)}) = 1^3 - 1^2 + (0,0453154)1 - 2,23099 \cdot 10^{-4}$$

$$f'(z^{(0)}) = 3 \cdot 1^2 - 2 \cdot 1 + (0,0453154)$$

Rezultati prvih nekoliko iteracija za parnu fazu su:

$$z^{(1)} = 0,956862,$$

$$z^{(2)} = 0,952717,$$

$$z^{(3)} = 0,952680.$$

(Potencijalni) molarni volumen tada je iz „korigirane“ opće plinske jednadžbe:

$$v^v = \frac{z^v RT}{p} = \frac{0,952680 \cdot 8,314 \cdot 273,2}{101325} = 2,13561 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1},$$

a koeficijent fugacitivnosti iznosi:

$$\ln \varphi^v = z^v - 1 - \ln(z^v - B) - \frac{A}{B} \ln\left(1 + \frac{B}{z^v}\right),$$

$$\ln \varphi^v = 0,952680 - 1 - \ln(0,952680 - 4,47863 \cdot 10^{-3}) - \frac{0,0498141}{4,47863 \cdot 10^{-3}} \ln\left(1 + \frac{4,47863 \cdot 10^{-3}}{0,952680}\right),$$

$$\ln \varphi^v = -0,0462975,$$

$$\varphi^v = 0,954758.$$

Kao inicijacija Gosset-Newtonova postupka za proračun **kapljevite faze** služi vrijednost parametra B , koja po fizičkom smislu približno odgovara reduciranom minimalnom mogućem molarnom volumenu plina (molarnom volumenu maksimalno „zbijenih“ čestica):

$$z^{(0)} = B = \frac{b}{v^{\text{id}}} = \frac{bp}{RT} = 4,47863 \cdot 10^{-3}.$$

Formule za proračun su:

$$f(z) = z^3 - z^2 + (A - B^2 - B)z - AB,$$

$$f'(z) = 3z^2 - 2z + (A - B^2 - B),$$

$$z^{(i+1)} = z^{(i)} - \frac{f(z^{(i)})}{f'(z^{(i)})}.$$

Međurezultati su:

$$z^{(1)} = 0,00447863,$$

$$z^{(2)} = 0,00558017,$$

$$z^{(3)} = 0,00561508,$$

$$z^{(4)} = 0,00561512.$$

Nakon četvrte iteracije šesta se značajna znamenka više ne mijenja.

Molarni volumen kapljevine je:

$$v^L = \frac{z^L RT}{p} = \frac{5,61512 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 273,2}{101325} = 1,25873 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Koeficijent fugacitivnosti je:

$$\ln \varphi^L = z^L - 1 - \ln(z^L - B) - \frac{A}{B} \ln\left(1 + \frac{B}{z^L}\right),$$

$$\ln \varphi^L = 5,61512 \cdot 10^{-3} - 1 - \ln(5,61512 \cdot 10^{-3} - 4,47863 \cdot 10^{-3}) - \frac{0,0498141}{4,47863 \cdot 10^{-3}} \ln\left(1 + \frac{4,47863 \cdot 10^{-3}}{5,61512 \cdot 10^{-3}}\right),$$

$$\ln \varphi^L = -0,737474,$$

$$\varphi^L = 0,478321.$$

8.6. Komentar rješenja – fazna stabilnost

Prema raspravi iz odjeljka 3.5., stabilna faza bit će nižeg koeficijenta fugacitivnosti koji odgovara nižoj vrijednosti Gibbsove energije. Na osnovi dobivenih rezultata, pokazuje se da je:

$$\varphi^V \geq \varphi^L,$$

pa je stabilna kapljevita faza!

8.7. Literatura

Izvor:

Stanley M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth Publishers, Boston, 1985.

(GOSSET, 1986.) Robert Gosset, Georges Heyen, Boris Kalitventzeff, *An Efficient Algorithm to Solve Cubic Equations of State*, *Fluid Phase Equilibria* **25** (1986) 51–64.

(REDLICH, 1949.) Otto Redlich, Joseph N.S. Kwong, *On The Thermodynamics of Solutions*, *Chemical Reviews* **44** (1949) 233–244.

Equation Section 99. Fugacitivnost realnog jednokomponentnog fluida

Izračunati fugacitivnost amonijaka pri temperaturi od 200 °C i tlakovima od a) 100 atm; b) 400 atm, na temelju izraza:

$$\ln f = \ln p - \frac{1}{RT} \int_0^p \alpha dp .$$

Integral riješiti grafički na temelju mjernih podataka navedenih u tablici. Površinu odrediti primjenom trapezne jednadžbe. Ordinatu $p \rightarrow 0$ odrediti linearnom ekstrapolacijom.

Tablični podaci su:

p/atm	20	60	100	150	200	250	300	400
$v/(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$	1866	570,8	310,9	176,7	107,4	74,2	59,6	47,7

9.1. Opća razmatranja o zadatku

Termodinamika je u prvom redu eksperimentalna znanost – oblikovana inicijalno tijekom 19. stoljeća. Osnovni zakoni termodinamike uspjeli su sistematizirati rezultate brojnih mjerenja – u prvom redu volumetrijskih i kalorimetrijskih podataka za različite fluide. Ovaj zadatak prikazuje jedan skup volumetrijskih podataka i način kako se iz tabličnih podataka za jedna svojstva mogu računati, putem termodinamičkih jednadžbi, neka druga, manje ili više „udaljena“ svojstva fluida.

O samom fluidu – amonijaku – ovdje je dovoljno reći da se nalazi iznad svoje kritične temperature od 405,40 K (POLING, 2000.).

9.2. Fugacitivnost kao volumetrijsko svojstvo

Diferencijal Gibbsove energije dg pri stalnoj temperaturi može se povezati s promjenom tlaka sustava:

$$(dg)_T = vdp , \quad (9.1)$$

odnosno s promjenom fugacitivnosti, preko osnovne definicijske jednadžbe:

$$(dg)_T = RTd \ln f . \quad (9.2)$$

Vrijedi dakle veza tlaka i fugacitivnosti:

$$vdp = RTd \ln f . \quad (9.3)$$

Djelomičnim integriranjem prethodne jednadžbe dobije se:

$$\ln \frac{f}{f^\circ} = \frac{1}{RT} \int_{p^\circ}^p v(p) dp . \quad (9.4)$$

Sličan se izraz može izvesti i za idealni plin:

$$\ln \frac{p}{p^\circ} = \frac{1}{RT} \int_{p^\circ}^p v(p) dp = \frac{1}{RT} \int_{p^\circ}^p \frac{RT}{p} dp. \quad (9.5)$$

Izračunavanje apsolutnih vrijednosti fugacitivnosti postaje moguće na osnovi konvencije o standardnom iznosu fugacitivnosti – fugacitivnost realnog plina pri nekoj temperaturi i standardnom tlaku (1 bar ili, ranije, 1 atm) iznosi 1 bar ili 1 atm. Dakle, vrijedi:

$$f^\circ = p^\circ. \quad (9.6)$$

Na osnovi toga, oduzimanjem jednačbi (9.4) i (9.5) dolazi se do izraza koji koeficijent fugacitivnosti, φ , povezuje s odstupanjem volumetrijskih svojstava realnog plina od idealnosti:

$$\ln \frac{f}{p} = \ln \varphi = \frac{1}{RT} \int_{p^\circ}^p \left[v(p) - \frac{RT}{p} \right] dp. \quad (9.7)$$

Koeficijent α definira se kao odstupanje molarnog volumena idealnog i realnog plina:

$$\alpha = v^{\text{id}} - v = \frac{RT}{p} - v = \frac{RT}{p} (1 - z). \quad (9.8)$$

Iz prethodnih dviju jednačbi slijedi dakle:

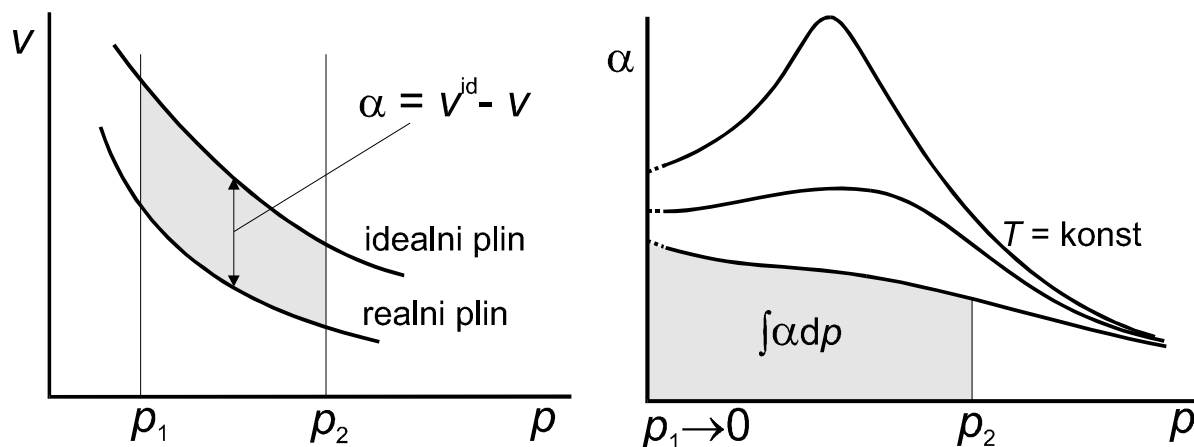
$$\ln \varphi = - \frac{1}{RT} \int_{p^\circ}^p \alpha dp, \quad (9.9)$$

$$\ln f - \ln p = - \frac{1}{RT} \int_{p^\circ}^p \alpha dp, \quad (9.10)$$

odnosno formula iz zadatka:

$$\ln f = \ln p - \frac{1}{RT} \int_0^p \alpha dp. \quad (9.11)$$

Na slici 9.1 shematski je prikazano odstupanje molarnog volumena idealnog i realnog plina.



Slika 9.1 Na lijevoj slici shematski je prikazano odstupanje molarnog volumena realnog i idealnog plina, veličina α , a na desnoj je α shematski prikazan kao funkcija tlaka. Koeficijent fugacitivnosti se izračunava iz prikazane osjenjene površine.

9.3. Trapezna formula

Trapezna je formula jedna od raspoloživih formula za numeričko integriranje funkcija. Prikladna je za primjenu kod tabličnih podataka. Ako je zadana funkcija:

$$y = f(x), \quad (9.12)$$

Tada se određeni integral funkcije (površina ispod krivulje):

$$A = \int_a^b f(x) dx, \quad (9.13)$$

može aproksimirati površinom trapeza:

$$A \approx (b-a) \frac{f(a) + f(b)}{2}. \quad (9.14)$$

Ukoliko su poznate vrijednosti funkcije u n ekvidistantnih točaka uzduž apscise, tada se formula za približno integriranje može pisati kao:

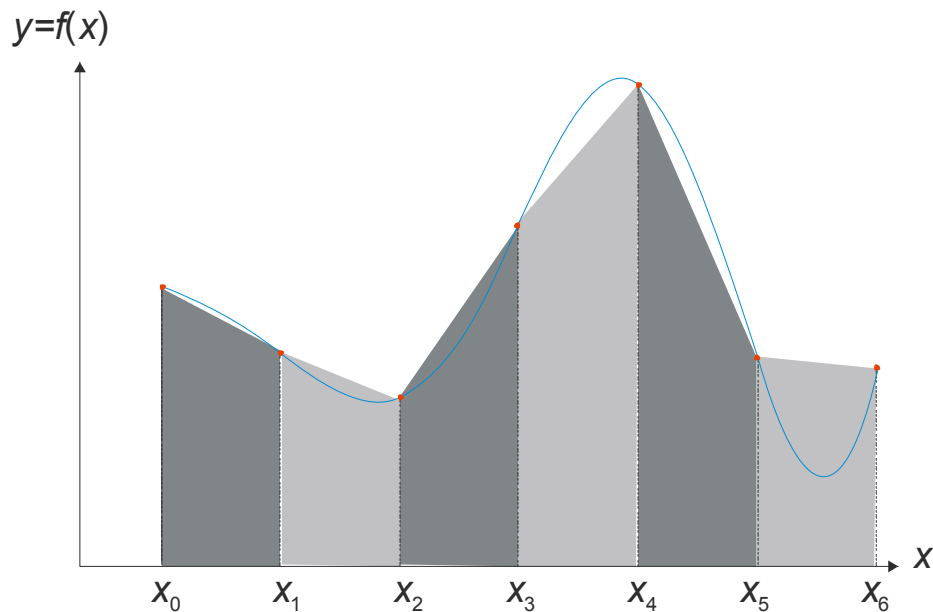
$$A = \int_a^b f(x) dx \approx \frac{h}{2} \sum_{i=1}^{n-1} [f(x_i) + f(x_{i+1})], \quad (9.15)$$

gdje je h udaljenost susjednih točaka uzduž apscise.

Kada točke u kojima je poznata vrijednost funkcije nisu ekvidistantne, primjenjuje se sljedeća formula:

$$A = \int_a^b f(x) dx \approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n-1} (x_{i+1} - x_i) [f(x_i) + f(x_{i+1})]. \quad (9.16)$$

Dakle, u oba slučaja integral se aproksimira zbrojem pojedinačnih trapeza. Metoda je ilustrirana slikom 9.2.



Slika 9.2 Ilustracija primjene trapezne formule za približnu integraciju. Ukupna površina ispod krivulje aproksimira se zbrojem površina trapeza. Vidljivi su izvori mogućih pogrešaka.

9.4. Rješenje zadatka

Zadana je temperatura:

$$T = 200 \text{ }^\circ\text{C},$$

odnosno tlakovi sustava:

$$p = 100 \text{ atm (400 atm)}.$$

Zadatkom je zadana i tablična ovisnost tlaka o volumenu za izotermu od 200 °C:

p/atm	20	60	100	150	200	250	300	400
$v/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	1866	570,8	310,9	176,7	107,4	74,2	59,6	47,7

Molarni volumen idealnog plina funkcija je tlaka za zadanu temperaturu. Daje se primjer izračunavanja za prvi tabelirani tlak:

$$v^{\text{id}} = \frac{RT}{p} = \frac{8,314 \cdot (200 + 273,15)}{20 \cdot 101325} = 1,94116 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Veličina α razlika je molarnog volumena idealnog plina i eksperimentalnog podatka o molarnom volumenu realnog plina. Za prvu točku:

$$\alpha = v^{\text{id}} - v = 1,94116 \cdot 10^{-3} - 1,866 \cdot 10^{-3} = 7,51641 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Rezultati za sve eksperimentalne točke redom su:

$v^{\text{id}}/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	1941,16	647,055	388,233	258,822	194,116	155,293	129,411	97,0582
$\alpha/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	75,1641	76,2547	77,3328	82,1219	86,7164	81,0931	69,8109	49,3582

Na slici 9.3 prikazane su izračunate točke ovisnosti α o tlaku. Prema jednadžbi 9.11, donja granica integracije je 0. Budući da za nulti tlak ne postoji eksperimentalni podatak, provodi se linearna ekstrapolacija podataka za dvije susjedne točke pri najnižim tlakovima.

$$\alpha(p=0) = 75,1641 \cdot 10^{-6} + \frac{(76,2547 - 75,1641) \cdot 10^{-6}}{(60 - 20) \cdot 101325} (0 - 20) \cdot 101325,$$

$$\alpha(p=0) = 7,46188 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Taj se podatak također uključuje u numeričku integraciju.

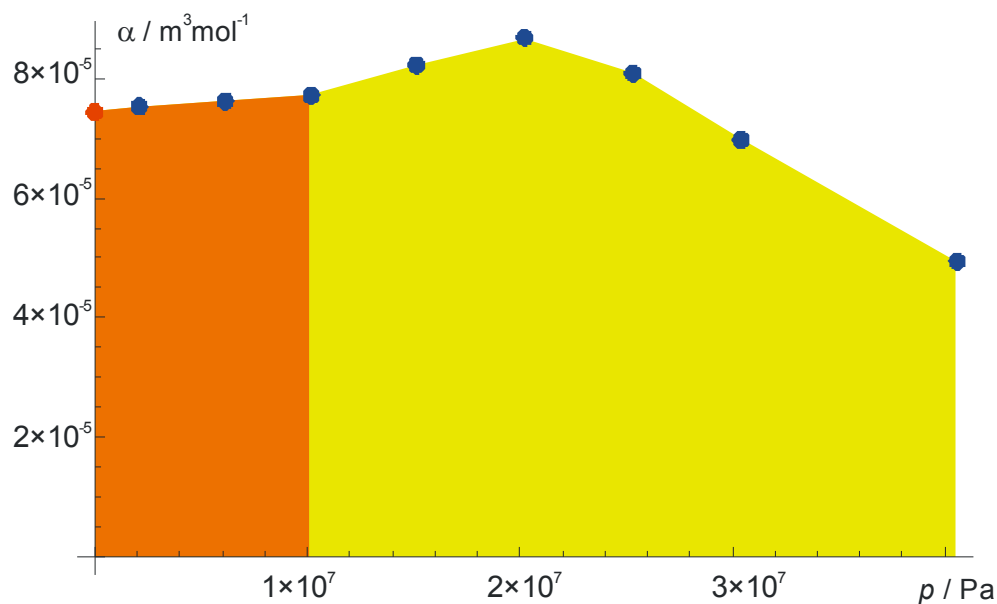
Trapezna formula u ovom slučaju glasi:

$$A_i = (p_{i+1} - p_i) \frac{\alpha_i + \alpha_{i+1}}{2}.$$

Za prvu površinu trapeza dobiva se:

$$A_1 = (20 - 0) \cdot 101325 \frac{7,46188 \cdot 10^{-5} + 75,1641 \cdot 10^{-6}}{2}.$$

Radi jednostavnosti ispuštaju se dimenzije. (Dimenzije su produkt dimenzija tlaka i molarnog volumena).



Slika 9.3 Primjena trapezne formule za približnu integraciju u predmetnom zadatku. Plavi simboli su preračunati tabelirani podaci. Crveni simbol dobiven je linearnom ekstrapolacijom na nulti tlak. Narančasta površina odnosi se na tlak od 100 atm, a ukupna površina (narančasta i žuta) na tlak od 400 atm.

Dobivene površine trapeza redom su:

$$A_1 = 151,768$$

$$A_2 = 306,85$$

$$A_3 = 311,245$$

$$A_4 = 403,919$$

$$A_5 = 427,689$$

$$A_6 = 425,083$$

$$A_7 = 382,259$$

$$A_8 = 603,741$$

Kod **zadatka a)** predmetni tlak je 100 atm. Radi se, dakle, o zbrajanju prvih triju površina trapeza:

$$p = 100 \text{ atm},$$

$$\int_0^{100 \text{ atm}} \alpha dp = 151,768 + 306,85 + 311,245 = 769,863.$$

Logaritam fugacitivnosti tada je:

$$\ln f = \ln p - \frac{1}{RT} \int_0^p \alpha dp.$$

Fugacitivnost je:

$$f = \exp\left(\ln p - \frac{1}{RT} \int_0^p \alpha dp\right) =$$

$$= \exp\left(\ln(100 \cdot 101325) - \frac{769,863}{8,314 \cdot (200 + 273,15)}\right),$$

$$f = 8,33149 \text{ MPa}.$$

Koeficijent fugacitivnosti je:

$$\varphi = \frac{f}{p} = 0,822254.$$

Rezultati za **zadatak b)** su:

$$p = 400 \text{ atm},$$

$$\int_0^{400 \text{ atm}} \alpha dp = 3012,55.$$

(Zbraja se površina svih osam trapeza.)

Iz:

$$\ln f = \ln p - \frac{1}{RT} \int_0^p \alpha dp,$$

Slijedi:

$$f = \exp\left(\ln p - \frac{1}{RT} \int_0^p \alpha dp\right) =$$

$$= \exp\left(\ln(400 \cdot 101325) - \frac{3012,55}{8,314 \cdot (200 + 273,15)}\right),$$

$$f = 18,8446 \text{ MPa},$$

te koeficijent fugacitivnosti:

$$\varphi = \frac{f}{p} = 0,464953.$$

9.5. Literatura

Izvor:

Mihail Kh. Karapetyants, *Chemical Thermodynamics*, Mir Publishers, Moskva, 1978., str. 94.

Posebna literatura:

(POLING, 2000.) Bruce E. Poling, John. M. Prausnitz, John P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York, 2000.

Equation Section 1010. Volumen realne plinske smjese

Izračunati gustoću smjese etena(1) i kisika(2) sastava $y_1 = 0,254$ pri temperaturi od $25\text{ }^\circ\text{C}$ i tlaku od 100 atm , uz pretpostavku da se plinska smjesa pri tim uvjetima vlada prema korigiranoj općoj plinskoj jednadžbi stanja. Koeficijent kompresibilnosti promatrati kao dvoparametarsku veličinu, $z_M = f(p_{rM}, T_{rM})$:

A) koeficijent kompresibilnosti računati kao aditivno svojstvo s obzirom na sastav plinske smjese,

B) koeficijent kompresibilnosti računati na temelju prethodno izračunatih pseudokritičnih parametara u skladu s Kayevim i Prausnitz-Gunnovim pravilom.

Potrebni podaci su:

	T_K/K	p_K/atm	$v_K/(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$	z_K	$M/(\text{g mol}^{-1})$
eten(1)	282,4	50,8	130,4	0,280	28,054
kisik(2)	154,8	49,7	73,4	0,288	31,999

10.1. Opća razmatranja o zadatku

Posebna prednost metoda kemijsko-inženjerske termodinamike je u tome što omogućuju procjenu ili predviđanje svojstava smjesa, odnosno višekomponentnih sustava. Broj mogućih smjesa praktički je neograničen. Eksperimentalno određivanje željenih svojstava nepraktično je i skupo; metode daju brzo i – manje ili više – pouzdano rješenje.

O smjesi fluida iz zadatka može se reći sljedeće. Obje se komponente nalaze iznad svoje kritične temperature i može se pretpostaviti da su njihove smjese također iznad kritične temperature smjese. Dakle, smjesa se ne da ukapljiti i izračunati/procijenjeni molarni volumen, odnosno gustoća, odgovarat će stanju nadkritičnog fluida.

10.2. Kayeva i Prausnitz-Gunnova pravila

Na osnovi razmatranja W. B. Kaya (KAY, 1936.) formulirana su tzv. Kayeva pravila za izračunavanje pseudokritičnog tlaka, p_{KM} , odnosno temperature, T_{KM} , na osnovi svojstava kritičnog tlaka, p_K , i temperature, T_K , za komponente plinskih smjesa. Prema tim pravilima, vrijedi:

$$T_{KM} = \sum y_i T_{Ki}, \quad (10.1)$$

$$p_{KM} = \sum y_i p_{Ki}. \quad (10.2)$$

Ovdje treba napomenuti, da Kayeva pravila ne procjenjuju stvarnu kritičnu temperaturu, odnosno tlak smjese, već pseudokritična svojstva za reduciranje temperature ili tlaka kod plinskih smjesa, s ciljem primjene različitih korelacija za procjenu volumetrijskih svojstava, posebice u nadkritičnom području. Sam Kay je naglasio da će pseudokritično svojstvo biti blisko stvarnom kritičnom svojstvu samo za smjese bliskih vrelišta. Rezultati dobiveni primjenom Kayevih pravila pokazuju da se mogu očekivati i do 10 %-tna odstupanja procijenjenih i stvarnih volumetrijskih svojstava nepolarnih plinskih smjesa.

Nešto točniji skup pravila za izračunavanje pseudokritičnog tlaka i temperature, s odstupanjima za nepolarne smjese do 5 %, dali su Prausnitz i Gunn (PRAUSNITZ, 1958.). Jednostavnija, manje točna varijanta tih pravila koristi sljedeće jednadžbe:

$$T_{KM} = \sum y_i T_{Ki}, \quad (10.3)$$

$$p_{KM} = \frac{\left(\sum y_i z_{Ki}\right) RT_{KM}}{\sum y_i v_{Ki}} \quad (10.4)$$

$$\omega_M = \sum y_i \omega_i. \quad (10.5)$$

ω_M i ω ovdje označavaju Pitzerov koeficijent acentričnosti za smjesu, odnosno komponentu.

10.3. Rješenje zadatka A)

Zadana je smjesa:

eten(1) – kisik(2).

Temperatura i tlak sustava su:

$$T = 25 \text{ °C} = 298,15 \text{ K},$$

$$p = 100 \text{ atm}.$$

Molarni udio etena je:

$$y_1 = 0,254.$$

Zadatak će se riješiti na osnovi pretpostavke o aditivnom koeficijentu kompresibilnosti (koja nije eksperimentalno potvrđena):

$$z_M = \sum y_i z_i.$$

Tako dobiveni koeficijent kompresibilnosti smjese, z_M , uvrstit će se u korigiranu opću plinsku jednadžbu stanja:

$$pv = zRT.$$

Prvo se izračunavaju reducirani tlak i temperatura za obje komponente. Radi preglednosti, brojevi koji se odnose na različite komponente označeni su drugom bojom:

$$p_{r1} = \frac{p}{p_{K1}} = \frac{100}{50,8} = 1,97,$$

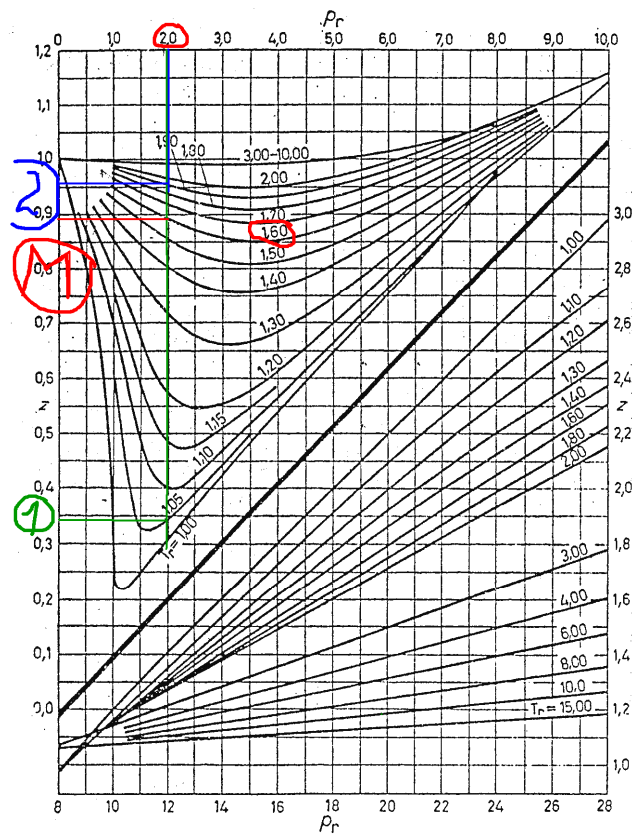
$$T_{r1} = \frac{T}{T_{K1}} = \frac{298,15}{282,4} = 1,05,$$

$$p_{r2} = \frac{p}{p_{K2}} = \frac{100}{49,7} = 2,01,$$

$$T_{r2} = \frac{T}{T_{K2}} = \frac{298,15}{154,8} = 1,93.$$

Dobiveni reducirani parametri za pojedine komponente mogu poslužiti za očitavanje vrijednosti z iz odgovarajućih grafičkih ili tabličnih korelacija.

Primijenit će se **grafička korelacija**, slična onoj Standingovoj (STANDING, 1942.). Graf je prikazan na slici 10.1.



Slika 4.1.1.

Slika 10.1 Koeficijent kompresibilnosti kao funkcija reduciranog tlaka i temperature. Zelenom bojom prikazano je očitavanje koeficijenta kompresibilnosti za eten, a plavom za kisik. Crvenom bojom prikazano je očitavanje za smjesu, zadatak B).

Očitani koeficijenti kompresibilnosti iz grafičkog prikaza $z = f(p_r, T_r)$ su:

$$z_1 = 0,34,$$

$$z_2 = 0,955.$$

Koeficijent kompresibilnosti smjese tada je:

$$z_M = \sum y_i z_i = 0,254 \cdot 0,34 + (1 - 0,254) \cdot 0,955 = 0,80.$$

Molarni volumen je:

$$v = \frac{z_M RT}{p} = \frac{0,80 \cdot 8,314 \cdot 298,15}{100 \cdot 101325} = 1,957 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Srednja molarna masa iznosi:

$$\bar{M} = \sum y_i M_i = 0,254 \cdot 28,054 + (1 - 0,254) \cdot 31,999 = 30,997 \text{ g mol}^{-1}.$$

Tražena gustoća je:

$$\rho = \frac{\bar{M}}{v} = \frac{30,997 \cdot 10^{-3}}{1,957 \cdot 10^{-4}} = 158,4 \text{ kg m}^{-3}.$$

Alternativno, kao dvoparametarska korelacija može poslužiti i **tablična korelacija** po Lee-Kesleru (LEE, 1975.), vidi odjeljak 1.7. Ta je korelacija po svom osnovnom obliku troparametarska: $z = f(p_r, T_r, \omega)$. U prvoj tablici nalaze se koeficijenti kompresibilnosti sferične čestice (argona) kao funkcija: $z^{(0)} = f(p_r, T_r)$, a u drugoj korekcije uslijed nesferičnosti: $z^{(1)} = f(p_r, T_r)$. Ukupni koeficijent kompresibilnosti tada se računa kao:

$$z = z^{(0)}(T_r, p_r) + \omega z^{(1)}(T_r, p_r). \quad (10.6)$$

Ovdje će se zanemariti korekcija uslijed nesferičnosti, i pretpostavit će se da vrijedi:

$$z = z^{(0)}(T_r, p_r). \quad (10.7)$$

Na slici 10.2 prikazana je odgovarajuća Lee-Keslerova tablica.

TABLE 5. VALUES OF $Z^{(0)}$

AIChE Journal (Vol. 21, No. 3)

TR	PR														
	0.010	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800	1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	5.000	7.000	10.000
0.30	0.0029	0.0145	0.0290	0.0579	0.1158	0.1737	0.2315	0.2892	0.3470	0.4335	0.5775	0.8648	1.4366	2.0048	2.8507
0.35	0.0026	0.0130	0.0261	0.0522	0.1043	0.1564	0.2084	0.2604	0.3123	0.3901	0.5195	0.7775	1.2902	1.7987	2.5539
0.40	0.0024	0.0119	0.0239	0.0477	0.0953	0.1429	0.1904	0.2379	0.2853	0.3563	0.4744	0.7095	1.1758	1.6373	2.3211
0.45	0.0022	0.0110	0.0221	0.0442	0.0882	0.1322	0.1762	0.2200	0.2638	0.3294	0.4384	0.6551	1.0841	1.5077	2.1338
0.50	0.0021	0.0103	0.0207	0.0413	0.0825	0.1236	0.1647	0.2056	0.2465	0.3077	0.4092	0.6110	1.0094	1.4017	1.9801
0.55	0.9804	0.0098	0.0195	0.0390	0.0778	0.1166	0.1553	0.1939	0.2323	0.2899	0.3853	0.5747	0.9475	1.3137	1.8520
0.60	0.9849	0.0093	0.0186	0.0371	0.0741	0.1109	0.1476	0.1842	0.2207	0.2753	0.3657	0.5466	0.8959	1.2398	1.7440
0.65	0.9881	0.9377	0.0178	0.0356	0.0710	0.1063	0.1415	0.1765	0.2113	0.2634	0.3499	0.5197	0.8526	1.1773	1.6519
0.70	0.9904	0.9504	0.0165	0.0344	0.0687	0.1027	0.1366	0.1703	0.2038	0.2538	0.3364	0.4991	0.8161	1.1241	1.5729
0.75	0.9922	0.9598	0.0165	0.0336	0.0670	0.1001	0.1330	0.1656	0.1981	0.2466	0.3260	0.4823	0.7854	1.0767	1.5047
0.80	0.9935	0.9669	0.0159	0.0329	0.0653	0.0985	0.1307	0.1626	0.1942	0.2411	0.3182	0.4690	0.7598	1.0400	1.4456
0.85	0.9946	0.9725	0.0156	0.0323	0.0646	0.0983	0.1301	0.1614	0.1924	0.2382	0.3132	0.4591	0.7388	1.0071	1.3943
0.90	0.9954	0.9768	0.0152	0.0315	0.0638	0.0978	0.1321	0.1630	0.1935	0.2383	0.3114	0.4527	0.7220	0.9793	1.3496
0.93	0.9959	0.9790	0.0151	0.0315	0.0635	0.0978	0.1321	0.1630	0.1935	0.2383	0.3114	0.4527	0.7220	0.9793	1.3496
0.95	0.9961	0.9803	0.0150	0.0314	0.0634	0.0977	0.1320	0.1629	0.1934	0.2382	0.3113	0.4526	0.7219	0.9792	1.3495
0.99	0.9963	0.9815	0.0149	0.0313	0.0633	0.0976	0.1319	0.1628	0.1933	0.2381	0.3112	0.4525	0.7218	0.9791	1.3494
1.00	0.9965	0.9821	0.0148	0.0312	0.0632	0.0975	0.1318	0.1627	0.1932	0.2380	0.3111	0.4524	0.7217	0.9790	1.3493
1.01	0.9966	0.9826	0.0147	0.0311	0.0631	0.0974	0.1317	0.1626	0.1931	0.2379	0.3110	0.4523	0.7216	0.9789	1.3492
1.02	0.9967	0.9832	0.0146	0.0310	0.0630	0.0973	0.1316	0.1625	0.1930	0.2378	0.3109	0.4522	0.7215	0.9788	1.3491
1.05	0.9968	0.9837	0.0145	0.0309	0.0629	0.0972	0.1315	0.1624	0.1929	0.2377	0.3108	0.4521	0.7214	0.9787	1.3490
1.10	0.9969	0.9842	0.0144	0.0308	0.0628	0.0971	0.1314	0.1623	0.1928	0.2376	0.3107	0.4520	0.7213	0.9786	1.3489
1.15	0.9970	0.9847	0.0143	0.0307	0.0627	0.0970	0.1313	0.1622	0.1927	0.2375	0.3106	0.4519	0.7212	0.9785	1.3488
1.20	0.9971	0.9851	0.0142	0.0306	0.0626	0.0969	0.1312	0.1621	0.1926	0.2374	0.3105	0.4518	0.7211	0.9784	1.3487
1.30	0.9975	0.9865	0.0140	0.0304	0.0624	0.0967	0.1310	0.1619	0.1924	0.2372	0.3103	0.4516	0.7209	0.9782	1.3485
1.40	0.9978	0.9874	0.0139	0.0303	0.0623	0.0966	0.1309	0.1618	0.1923	0.2371	0.3102	0.4515	0.7208	0.9781	1.3484
1.50	0.9980	0.9881	0.0138	0.0302	0.0622	0.0965	0.1308	0.1617	0.1922	0.2370	0.3101	0.4514	0.7207	0.9780	1.3483
1.60	0.9981	0.9886	0.0137	0.0301	0.0621	0.0964	0.1307	0.1616	0.1921	0.2369	0.3100	0.4513	0.7206	0.9779	1.3482
1.70	0.9982	0.9890	0.0136	0.0300	0.0620	0.0963	0.1306	0.1615	0.1920	0.2368	0.3099	0.4512	0.7205	0.9778	1.3481
1.80	0.9983	0.9893	0.0135	0.0299	0.0619	0.0962	0.1305	0.1614	0.1919	0.2367	0.3098	0.4511	0.7204	0.9777	1.3480
1.90	0.9984	0.9895	0.0134	0.0298	0.0618	0.0961	0.1304	0.1613	0.1918	0.2366	0.3097	0.4510	0.7203	0.9776	1.3479
2.00	0.9985	0.9896	0.0133	0.0297	0.0617	0.0960	0.1303	0.1612	0.1917	0.2365	0.3096	0.4509	0.7202	0.9775	1.3478
2.20	0.9986	0.9897	0.0132	0.0296	0.0616	0.0959	0.1302	0.1611	0.1916	0.2364	0.3095	0.4508	0.7201	0.9774	1.3477
2.40	0.9987	0.9898	0.0131	0.0295	0.0615	0.0958	0.1301	0.1610	0.1915	0.2363	0.3094	0.4507	0.7200	0.9773	1.3476
2.60	0.9988	0.9899	0.0130	0.0294	0.0614	0.0957	0.1300	0.1609	0.1914	0.2362	0.3093	0.4506	0.7199	0.9772	1.3475
2.80	0.9989	0.9900	0.0129	0.0293	0.0613	0.0956	0.1299	0.1608	0.1913	0.2361	0.3092	0.4505	0.7198	0.9771	1.3474
3.00	0.9990	0.9901	0.0128	0.0292	0.0612	0.0955	0.1298	0.1607	0.1912	0.2360	0.3091	0.4504	0.7197	0.9770	1.3473
3.50	0.9991	0.9902	0.0127	0.0291	0.0611	0.0954	0.1297	0.1606	0.1911	0.2359	0.3090	0.4503	0.7196	0.9769	1.3472
4.00	0.9992	0.9903	0.0126	0.0290	0.0610	0.0953	0.1296	0.1605	0.1910	0.2358	0.3089	0.4502	0.7195	0.9768	1.3471

Slika 10.2 Očitavanje $z^{(0)}$ za predmetne vrijednosti p_r i T_r iz Lee-Keslerovih tablica. Zelenom bojom prikazano je očitavanje koeficijenta kompresibilnosti za eten, a plavom za plavom za kisik. Crvenom bojom prikazano je očitavanje za smjesu, zadatak B).

Izračunate vrijednosti reduciranog tlaka i temperature za pojedine komponente nalaze se između tabelarnih:

$$p_{r1} = 1,97 \Big|_{1,500}^{2,000}$$

$$T_{r1} = 1,05,$$

$$p_{r2} = 2,01 \approx 2,00,$$

$$T_2 = 1,93_{1,9}^{2,0}$$

Stoga će se primijeniti linearna interpolacija, gdje je potrebno:

$$z(p_{r1} = 1,97) = 0,3131 + \frac{0,3452 - 0,3131}{2,000 - 1,500} (1,97 - 1,500)$$

$$z(p_{r1} = 1,97) = 0,3433$$

$$z(T_2 = 1,93) = 0,9456 + \frac{0,9599 - 0,9456}{2,00 - 1,90} (1,93 - 1,90)$$

$$z(T_2 = 1,93) = 0,9499$$

Slijedi izračunavanje koeficijenta kompresibilnosti smjese:

$$z_M = \sum y_i z_i = 0,254 \cdot 0,3433 + (1 - 0,254) \cdot 0,9499 = 0,7958,$$

molarnog volumena:

$$v = \frac{z_M RT}{p} = \frac{0,7958 \cdot 8,314 \cdot 298,15}{100 \cdot 101325} = 1,9468 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1},$$

srednje molarne mase:

$$\bar{M} = \sum y_i M_i = 0,254 \cdot 28,054 + (1 - 0,254) \cdot 31,999 = 30,997 \text{ g mol}^{-1},$$

i gustoće:

$$\rho = \frac{\bar{M}}{v} = \frac{30,997 \cdot 10^{-3}}{1,9468 \cdot 10^{-4}} = 159,2 \text{ kg m}^{-3}.$$

10.4. Rješenje zadatka B)

Smjesa se sastoji od dviju komponenata:

eten(1) – kisik(2).

Temperatura i tlak su zadani:

$$T = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K},$$

$$p = 100 \text{ atm},$$

a zadan je i sastav plinske smjese:

$$y_1 = 0,254.$$

Kayevo pravilo za izračunavanje pseudokritične temperature preuzeli su i Prausnitz i Gunn:

$$T_{KM} = \sum y_i T_{Ki}.$$

Prausnitz-Gunnovo pravilo za pseudokritični tlak, jednačba (10.4), napisat će se na jednostavniji način:

$$p_{KM} = \frac{z_{KM} RT_{KM}}{v_{KM}},$$

pri čemu se radi jednostavnosti i lakšeg razumijevanja uvode pojmovi pseudokritičnog molarnog volumena:

$$v_{KM} = \sum y_i v_{Ki} ,$$

te pseudokritičnog koeficijenta kompresibilnosti:

$$z_{KM} = \sum y_i z_{Ki} .$$

Nakon uvrštavanja brojčanih vrijednosti dobije se:

$$v_{KM} = 0,254 \cdot 130,4 + (1 - 0,254) \cdot 73,4 = 87,878 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} ,$$

$$T_{KM} = 0,254 \cdot 282,9 + (1 - 0,254) \cdot 154,8 = 187,33 \text{ K} ,$$

$$z_{KM} = 0,254 \cdot 0,280 + (1 - 0,254) \cdot 0,288 = 0,286 ,$$

$$p_{KM} = \frac{0,286 \cdot 8,314 \cdot 187,33}{87,878 \cdot 10^{-6}} = 5,068162 \text{ MPa} .$$

Izračunavaju se reducirani tlak i temperatura. Redukcija se provodi upravo izračunatim pseudokritičnim tlakom, odnosno temperaturom:

$$p_{rM} = \frac{p}{p_{KM}} = \frac{100 \cdot 101325}{5,068162 \cdot 10^6} \approx 2,00 ,$$

$$T_{rM} = \frac{T}{T_{KM}} = \frac{298,15}{187,33} = 1,5917 \approx 1,6 .$$

Na osnovi **grafičke korelacije** $z = f(p_r, T_r)$, slične Standingovoj očita se (vidi sliku 10.1) sljedeći koeficijent kompresibilnosti:

$$z_M = 0,89 ,$$

što daje još i:

$$v = \frac{z_M RT}{p} = \frac{0,89 \cdot 8,314 \cdot 298,15}{100 \cdot 101325} = 2,1773 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} ,$$

$$\bar{M} = \sum y_i M_i = 0,254 \cdot 28,054 + (1 - 0,254) \cdot 31,999 = 30,997 \text{ g mol}^{-1} ,$$

$$\rho = \frac{\bar{M}}{v} = \frac{30,997 \cdot 10^{-3}}{2,1773 \cdot 10^{-4}} = 142,4 \text{ kg m}^{-3} .$$

Na osnovi **tablične korelacije** $z = z^{(0)} = f(p_r, T_r)$ prema Lee-Kesleru očita se (vidi sliku 10.2):

$$z_M = 0,8738 ,$$

i dalje:

$$v = \frac{z_M RT}{p} = \frac{0,8738 \cdot 8,314 \cdot 298,15}{100 \cdot 101325} = 2,128 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} ,$$

$$\bar{M} = \sum y_i M_i = 0,254 \cdot 28,054 + (1 - 0,254) \cdot 31,999 = 30,997 \text{ g mol}^{-1} ,$$

$$\rho = \frac{\bar{M}}{v} = \frac{30,997 \cdot 10^{-3}}{2,128 \cdot 10^{-4}} = 145,0 \text{ kg m}^{-3}.$$

10.5. Komentar rješenja

Na četiri različita načina dobivene su četiri različite vrijednosti za gustoću plinske smjese. Samo usporedba s eksperimentalnim podacima može pokazati koja je od njih najbolja. Ipak, može se reći da je postupak opisan u zadatku A) neprimjeren te da će pristup preko pseudokritičnih parametara, zadatak B), dati u pravilu bolje rezultate.

10.6. Literatura

Izvor:

Robert C. Reid, John. M. Prausnitz, Thomas K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, 3. izd., Mc Graw-Hill, New York, 1977. str. 74.

Posebna literatura:

(KAY, 1936.) W. B. Kay, *Density of Hydrocarbon Gases and Vapors at High Pressure and Temperature*, Industrial and Engineering Chemistry Research, **28** (1936) 1014–1019.

(LEE, 1975.) Byung Ik Lee, Michael G. Kesler, *A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States*, American Institute of Chemical Engineers Journal **21** (1975) 510–527.

(PRAUSNITZ, 1958.) John M. Prausnitz, R. D. Gunn, *Volumetric Properties of Nonpolar Gaseous Mixtures*, American Institute of Chemical Engineers Journal **4** (1958) 430–435.

(STANDING, 1942.) Marshall B. Standing, Donald L. Katz, *Density of Natural Gases*, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers Transactions, **146** (1942) 140–149.

Equation Section 1111. Volumen realne plinske smjese

Procijeniti koeficijent kompresibilnosti i molarni volumen ekvimolarne smjese CO₂ i etana pri temperaturi od 250 K i tlaku od 10 atm. Pretpostaviti da se plinska smjesa pri tim uvjetima vlada prema Soave-Redlich-Kwongovom modelu.

Parametre smjese izračunati primjenom pravila miješanja, a polinomni oblik funkcije, $z = f(z)$, riješiti Newton-Gossetovim postupkom.

Uz ukrštene parametre $k_{12} = k_{21} = 0,1$, potrebni podaci još su:

	T_K/K	p_K/atm	ω
CO ₂ (1)	304,2	73,8	0,225
etan(2)	305,4	48,8	0,099

11.1. Opća razmatranja o zadatku

Ugljični dioksid i etan su komponente s kritičnim temperaturama nešto iznad sobne. Zadana temperatura od 250 K i povišeni tlak od 10 atm ukazuju na to da će Soave-Redlich-Kwongov polinom trećeg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti imati tri nul-točke. Gossetov postupak rješavanja polinoma omogućuje odbacivanje srednje nul-točke, koja ne može imati fizički smisao. Najveće i najmanje rješenje treba naknadno testirati s obzirom na faznu stabilnost.

11.2. Soave-Redlich-Kwongova jednadžba stanja

Odjeljak 7.2 donosi skup jednadžbi za Soave-Redlich-Kwongovu (SRK) jednadžbu stanja (SOAVE, 1972.). Za ovaj je zadatak potreban polinom trećeg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti z :

$$z^3 - z^2 + (A - B^2 - B)z - AB = 0, \quad (11.1)$$

uz:

$$A = \frac{a\alpha p}{R^2 T^2}, \quad (11.2)$$

$$B = \frac{bp}{RT}, \quad (11.3)$$

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_K^2}{p_K}, \quad (11.4)$$

$$b = \frac{\Omega_b RT_K}{p_K}. \quad (11.5)$$

$$\Omega_a = \frac{1}{9(2^{1/3} - 1)} = 0,427480, \quad (11.6)$$

$$\Omega_b = \frac{(2^{1/3} - 1)}{3} = 0,086640, \quad (11.7)$$

$$\alpha = \left[1 + \kappa \left(1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2, \quad (11.8)$$

$$\kappa = 0,48508 + 1,55171\omega - 0,15613\omega^2. \quad (11.9)$$

Jednadžba zahtijeva poznavanje kritične temperature i tlaka, T_K odnosno p_K , te Pitzerovog koeficijenta acentričnosti, ω , za komponente sustava. Budući da se radi o smjesi plinova, potrebno je uzeti u obzir tzv. pravila miješanja.

11.3. Pravila miješanja za jednadžbu SRK

Pravila miješanja omogućavaju izračunavanje parametara jednadžbe stanja za smjesu na osnovi poznatih parametara pojedinih komponenata i sastava smjese. Izrazi za dimenzijske (volumne) parametre jednadžbe stanja SRK su:

$$b_M = \sum y_i b_i, \quad (11.10)$$

$$B_M = \sum y_i B_i. \quad (11.11)$$

y_i je sastav smjese iskazan molarnim udjelom komponente i . Za dvokomponentnu smjesu izraz glasi:

$$b_M = y_1 b_1 + y_2 b_2. \quad (11.12)$$

Za interakcijske se parametre primjenjuju dvostruke sume:

$$(a\alpha)_M = \sum \sum y_i y_j (a\alpha)_{ij}, \quad (11.13)$$

$$A_M = \sum \sum y_i y_j A_{ij}. \quad (11.14)$$

a_{ij} i A_{ij} su tzv. ukršteni parametri.

Kod dvokomponentne smjese raspisi dvostrukih suma glase:

$$(a\alpha)_M = y_1^2 (a\alpha)_1 + 2y_1 y_2 (a\alpha)_{12} + y_2^2 (a\alpha)_2, \quad (11.15)$$

$$A_M = y_1^2 A_1 + 2y_1 y_2 A_{12} + y_2^2 A_2. \quad (11.16)$$

Kod jednadžbe SRK, izrazi za ukrštene parametre su:

$$(a\alpha)_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j}, \quad (11.17)$$

$$A_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{A_i A_j}. \quad (11.18)$$

k_{ij} je empirijski parametar prilagodbe modela eksperimentalnim volumetrijskim podacima za smjese.

11.4. Gossetov postupak rješavanja jednadžbi stanja trećeg stupnja

Postupak iterativnog rješavanja jednadžbi stanja trećeg stupnja u području zasićenja Gosseta i suradnika (GOSSET, 1986.) detaljno je opisan u odjeljku 3.3.

Za njegovu primjenu definira se polinom trećeg stupnja Soave-Redlich-Kwongove jednadžbe stanja:

$$f(z) = z^3 - z^2 + (A - B^2 - B)z - AB = 0, \quad (11.19)$$

i njegova derivaciju po koeficijentu kompresibilnosti:

$$f'(z) = 3z^2 - 2z + (A - B^2 - B). \quad (11.20)$$

Algoritam traženja nul-točki polinoma $f(z)$ je:

1. inicijacija:

za kapljevinu: $z = B$

za paru: $z = pv / RT = 1$

2. izračunavanje polinoma $f(z)$:

$$f(z) = ?$$

ako je $f(z) \approx 0$ proračun završava

3. izračunavanje derivacije polinoma $f'(z)$:

$$f'(z) = ?$$

ako je $f'(z) > 0$ primijeniti Newtonovu formulu: $z = z - \frac{f(z)}{f'(z)}$ i vratiti se na 2. točku

ako je $f'(z) < 0$ primijeniti $z = 2z$ za paru, odnosno $z = 0,3z$ za kapljevinu i vratiti se na 2. točku

11.5. Rješenje zadatka

Za smjesu:

CO₂(1) – etan(2),

zadani su tlak i temperatura:

$$T = 250 \text{ K},$$

$$p = 10 \text{ atm} = 1,013250 \text{ MPa},$$

te sastav smjese preko molarnih udjela (ekvimolarna smjesa znači jednake količine tvari komponenata):

$$y_1 = y_2 = 0,5.$$

Parametri a i b pojedinačnih fluida (označeni različitim bojama) su:

$$a_1 = \frac{\Omega_a R^2 T_{K1}^2}{p_{K1}} = \frac{0,42748 \cdot 8,314^2 \cdot 304,2^2}{73,8 \cdot 101325} = 0,3657,$$

$$b_1 = \frac{\Omega_b R T_{K1}}{p_{K1}} = \frac{0,08664 \cdot 8,314 \cdot 304,2}{73,8 \cdot 101325} = 2,93 \cdot 10^{-5},$$

$$a_2 = \frac{\Omega_a R^2 T_{K2}^2}{p_{K2}} = \frac{0,42748 \cdot 8,314^2 \cdot 305,4^2}{48,8 \cdot 101325} = 0,5574,$$

$$b_2 = \frac{\Omega_b RT_{K2}}{p_{K2}} = \frac{0,08664 \cdot 8,314 \cdot 305,4}{48,8 \cdot 101325} = 4,449 \cdot 10^{-5}.$$

Jedinice su radi jednostavnosti ispuštene.

Reducirane temperature pojedinih fluida su:

$$T_{r1} = \frac{T}{T_{K1}} = \frac{250}{304,2} = 0,8218,$$

$$T_{r2} = \frac{T}{T_{K2}} = \frac{250}{305,4} = 0,8186.$$

Parametri κ su:

$$\begin{aligned} \kappa_1 &= (0,48508 + 1,55171\omega_1 - 0,15613\omega_1^2) = \\ &= (0,48508 + 1,55171 \cdot 0,225 - 0,15613 \cdot 0,225^2) = , \\ &= 0,826311 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \kappa_2 &= (0,48508 + 1,55171\omega_2 - 0,15613\omega_2^2) = \\ &= (0,48508 + 1,55171 \cdot 0,099 - 0,15613 \cdot 0,099^2) = . \\ &= 0,637169 \end{aligned}$$

Slijedi izračunavanje parametara α pojedinačnih fluida:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= [1 + \kappa_1 (1 - \sqrt{T_{r1}})]^2 = \\ &= [1 + 0,826311(1 - \sqrt{0,8218})]^2 = 1,1604 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_2 &= [1 + \kappa_2 (1 - \sqrt{T_{r2}})]^2 = \\ &= [1 + 0,637169(1 - \sqrt{0,8186})]^2 = 1,1247 \end{aligned}$$

Izrazi za pravila miješanja su:

$$(\alpha\alpha)_1 = (\alpha\alpha)_{11} = 0,3657 \cdot 1,1604 = 0,4244,$$

$$(\alpha\alpha)_2 = (\alpha\alpha)_{22} = 0,5574 \cdot 1,1247 = 0,6269,$$

$$\begin{aligned} (\alpha\alpha)_{12} &= (1 - k_{12}) \sqrt{(\alpha\alpha)_1 (\alpha\alpha)_2} = \\ &= (1 - 0,1) \sqrt{0,4244 \cdot 0,6269} = 0,4642 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\alpha\alpha)_M &= \sum_i \sum_j y_i y_j (\alpha\alpha)_{ij} = \\ &= y_1^2 (\alpha\alpha)_{11} + 2y_1 y_2 (\alpha\alpha)_{12} + y_2^2 (\alpha\alpha)_{22} = \\ &= 0,5^2 \cdot 0,4244 + 2 \cdot 0,5 \cdot 0,5 \cdot 0,4642 + 0,5^2 \cdot 0,6269 = \\ &= 0,4949 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 b_M &= \sum_i y_i b_i = \\
 &= y_1 b_1 + y_2 b_2 = 0,5 \cdot 2,93 \cdot 10^{-5} + 0,5 \cdot 4,449 \cdot 10^{-5} = \\
 &= 3,6895 \cdot 10^{-5}
 \end{aligned}$$

Parametri A i B smjese su:

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{(a\alpha)_M p}{R^2 T^2} = \frac{0,4949 \cdot 1013250}{8,314^2 \cdot 250^2} = 0,1160, \\
 B &= \frac{b_M p}{R^2 T^2} = \frac{3,6895 \cdot 10^{-5} \cdot 1013250}{8,314 \cdot 250} = 0,0180.
 \end{aligned}$$

Za postupak po Gossetu, definira se polinom trećeg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti za jednadžbu SRK te njegova derivacija po z :

$$\begin{aligned}
 f(z) &= z^3 - z^2 + (A - B^2 - B)z - AB \\
 f'(z) &= 3z^2 - 2z + (A - B^2 - B).
 \end{aligned}$$

Početne pretpostavke za parnu, odnosno kapljevitu fazu su:

$$z^V = 1 \quad z^L = B.$$

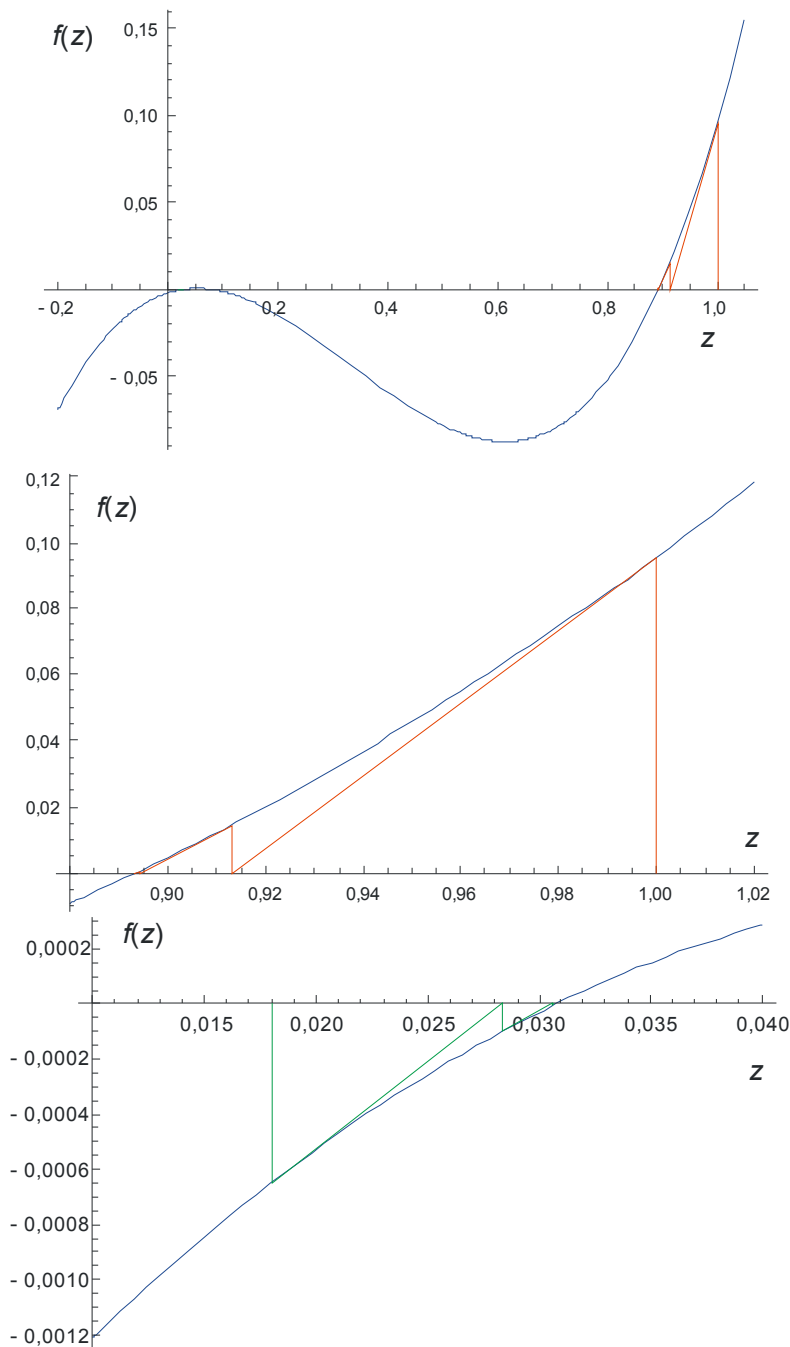
Detalji postupka iteracije su u 7. zadatku. Ovdje se prikazuju samo međurješenja:

$$\begin{aligned}
 z^{V(0)} &= 1 & z^{L(0)} &= 0,018 \\
 z^{V(1)} &= 0,912918 & z^{L(1)} &= 0,0283435 \\
 z^{V(2)} &= 0,89413 & z^{L(2)} &= 0,0306501 \\
 z^{V(3)} &= 0,893272 & z^{L(3)} &= 0,030774 \\
 z^{V(4)} &= 0,89327 & z^{L(4)} &= 0,0307744 \\
 z^{V(5)} &= 0,89327 & z^{L(5)} &= 0,0307744
 \end{aligned}$$

Molarni volumeni pare (V) i kapljevine (L) su:

$$\begin{aligned}
 v^V &= \frac{z^V RT}{p} = \frac{0,89327 \cdot 8,314 \cdot 250}{1013250} = 1,83238 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}, \\
 v^L &= \frac{z^L RT}{p} = \frac{0,0307744 \cdot 8,314 \cdot 250}{1013250} = 6,31281 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Na slici 11.1 prikazana je iteracija Newtonovom metodom tangente prema konačnim rješenjima.



Slika 11.1 Ilustracija iterativnog postupka rješavanja Soave-Redlich-Kwongove jednačbe stanja u obliku polinoma trećeg stupnja, metodom po Gossetu (Newtonova metoda tangente). Na gornjoj slici jasno se vidi cijeli polinom trećeg stupnja $z = f(z)$ s tri nul-točke. Srednja slika uvećano pokazuje iteraciju do rješenja za koeficijent kompresibilnosti pare, a donja slika do rješenja za koeficijent kompresibilnosti kapljevine.

11.6. Komentar rješenja

Dvije dobivene vrijednosti za ravnotežne molarne volumene pare i kapljevine još uvijek ne znače da su u sustavu prisutne dvije faze u ravnoteži. Za konačne zaključke potrebno je na osnovi dobivenih rješenja izračunati još i parcijalne koeficijente fugacitivnosti komponenata. Stabilna faza biti će ona u kojoj su izračunati parcijalni koeficijenti fugacitivnosti niži. Ukoliko je parcijalni koeficijent fugacitivnosti viši u jednoj fazi za jednu komponentu, a u drugoj fazi za drugu, sustav je u stanju ravnoteže para-kapljevina i potrebno je provesti dodatne proračuna da bi se odredili ravnotežni sastavi faza, što nije predmet ovoga zadatka.

11.7. Literatura

Izvori:

Stanley M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth Publishers, Boston, 1985.

Posebna literatura:

(GOSSET, 1986.) Robert Gosset, Georges Heyen, Boris Kalitventzeff, *An Efficient Algorithm to Solve Cubic Equations of State*, *Fluid Phase Equilibria* **25** (1986) 51–64.

(SOAVE, 1972.) Giorgio Soave, *Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State*, *Chemical Engineering Science* **27** (1972) 1197–1203.

Equation Section 1212. Temperatura realne plinske smjese

Izračunati temperaturu smjese kisika(1) i etena(2) sastava $y_1 = 0,75$ pri tlaku od 100 atm, uz pretpostavku da se plinska smjesa vlada prema Redlich-Kwongovom modelu. Molarni volumen smjese pri tim uvjetima iznosi $v = 2,54 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Pseudokritične parametre smjese izračunati prema Kayevom i Prausnitz-Gunnovom pravilu. Temperaturu računati postupkom direktne iteracije.

Termodinamički parametri čistih tvari su:

	T_K/K	$v_k/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	z_k
kisik(1)	154,8	73,4	0,288
eten(2)	282,4	130,4	0,280

12.1. Opća razmatranja o zadatku

Prikazani zadatak vrlo je sličan 5. B) zadatku. Razlika je jedino u tome što se ovdje radi o plinskoj smjesi.

12.2. Redlich-Kwongova jednadžba stanja

Iz Redlich-Kwongove jednadžbe stanja (REDLICH, 1949.) prikazuju se samo izrazi koji su bitni za rješavanje ovoga zadatka. To je opći izraz jednadžbe stanja koji povezuje tlak (p , eksplicitno), temperaturu, T , i molarni volumen, v .

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)}. \quad (12.1)$$

Parametri jednadžbe stanja izračunavaju se iz kritičnih parametara, tlaka, p_K , odnosno temperature, T_K , prema:

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_K^{5/2}}{p_K}, \quad (12.2)$$

$$b = \frac{\Omega_b R T_K}{p_K}. \quad (12.3)$$

Koeficijenti Ω_a i Ω_b su:

$$\Omega_a = \frac{1}{9(2^{1/3} - 1)} = 0,427480, \quad (12.4)$$

$$\Omega_b = \frac{(2^{1/3} - 1)}{3} = 0,086640. \quad (12.5)$$

12.3. Pseudokritični parametri

Pseudokritični parametri služe za reduciranje temperatura i tlakova plinskih smjesa. Najčešće se primjenjuje skup pravila prema Prausnitzu i Gunnu (PRAUSNITZ, 1958.). Jednostavnija, manje točna varijanta tih pravila koristi sljedeće jednadžbe:

$$T_{KM} = \sum y_i T_{Ki}, \quad (12.6)$$

$$p_{KM} = \frac{\left(\sum y_i z_{Ki}\right) RT_{KM}}{\sum y_i v_{Ki}}. \quad (12.7)$$

$$\omega_M = \sum y_i \omega_i. \quad (12.8)$$

ω_M i ω ovdje označavaju Pitzerov koeficijent acentričnosti za smjesu, odnosno komponentu.

12.4. Metoda direktne iteracije za izračunavanje temperature

Metoda direktne iteracije opisana je sasvim općenito u odjeljku 1.3. Prema toj metodi, Redlich-Kwongovu jednadžbu (5.2) pri računanju temperature treba prikazati u obliku:

$$T = f(T), \quad (12.9)$$

odnosno:

$$T = \frac{v-b}{R} \left[p + \frac{a}{\sqrt{T} v(v+b)} \right], \quad (12.10)$$

čime se konstruira osnovna jednadžba iteracije:

$$T^{(i+1)} = \frac{v-b}{R} \left[p + \frac{a}{\sqrt{T^{(i)}} v(v+b)} \right], \quad (12.11)$$

12.5. Rješenje zadatka

Zadatkom je zadana smjesa kisika(1) i etena(2).

Molarni volumen smjese je:

$$v = 2,54 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1},$$

tlak iznosi:

$$p = 100 \text{ atm} = 10,013250 \text{ MPa}.$$

Sastav smjese definiran je molarnim udjelom kisika:

$$y_1 = 0,75.$$

Prvo je potrebno izračunati pseudokritične parametre. Pomoćne varijable su:

$$v_{KM} = 0,75 \cdot 73,4 + (1-0,75) \cdot 130,4 = 87,65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1},$$

$$z_{KM} = 0,75 \cdot 0,288 + (1-0,75) \cdot 0,280 = 0,286.$$

Pseudokritična temperatura je:

$$T_{KM} = 0,75 \cdot 154,8 + (1 - 0,75) \cdot 282,4 = 186,7 \text{ K},$$

a pseudokritični tlak:

$$p_{KM} = \frac{0,286 \cdot 8,314 \cdot 186,7}{87,65 \cdot 10^{-6}} = 5,064917 \text{ MPa}.$$

Izračunati T_{KM} i p_{KM} tada služe za računanje parametara jednadžbe stanja Redlicha i Kwonga za smjesu:

$$a_M = \frac{\Omega_a R^2 T_{KM}^{2,5}}{p_{KM}} = \frac{0,42748 \cdot 8,314^2 \cdot 186,7^{2,5}}{5,064917 \cdot 10^6} = 2,7786,$$

$$b_M = \frac{\Omega_b R T_{KM}}{p_{KM}} = \frac{0,08664 \cdot 8,314 \cdot 186,7}{5,064917 \cdot 10^6} = 2,655 \cdot 10^{-5}.$$

Za inicijaciju temperaturne iteracije poslužit će jednadžba stanja idealnog plina. Kad bi se plin vladao idealno, njegova temperatura bila bi:

$$T_0 = \frac{pv}{R} = \frac{100 \cdot 101325 \cdot 2,54 \cdot 10^{-4}}{8,314} = 309,56 \text{ K}.$$

Iteracija po temperaturi odvija se po formuli:

$$T^{(i+1)} = \frac{v - b_M}{R} \left[p + \frac{a_M}{\sqrt{T^{(i)}} v (v + b_M)} \right].$$

U prvom se koraku dobije, nakon uvrštavanja:

$$T_1 = \frac{2,54 \cdot 10^{-4} - 2,655 \cdot 10^{-5}}{8,314} \left[100 \cdot 101325 + \frac{2,7786}{\sqrt{309,56} \cdot 2,54 \cdot 10^{-4} (2,54 \cdot 10^{-4} + 2,655 \cdot 10^{-5})} \right].$$

Brojevi označeni crvenom, odnosno zelenom bojom, ponavljaju se iz iteracije u iteraciju, pa ih je prikladno zasebno izračunati:

$$T_1 = 2,73575 \cdot 10^{-5} \left[100 \cdot 101325 + \frac{3,89926 \cdot 10^7}{\sqrt{309,56}} \right].$$

Rezultat je:

$$T_1 = 337,82 \text{ K}.$$

Slijedi drugi korak:

$$T_2 = 2,73575 \cdot 10^{-5} \left[100 \cdot 101325 + \frac{3,89926 \cdot 10^7}{\sqrt{337,82}} \right],$$

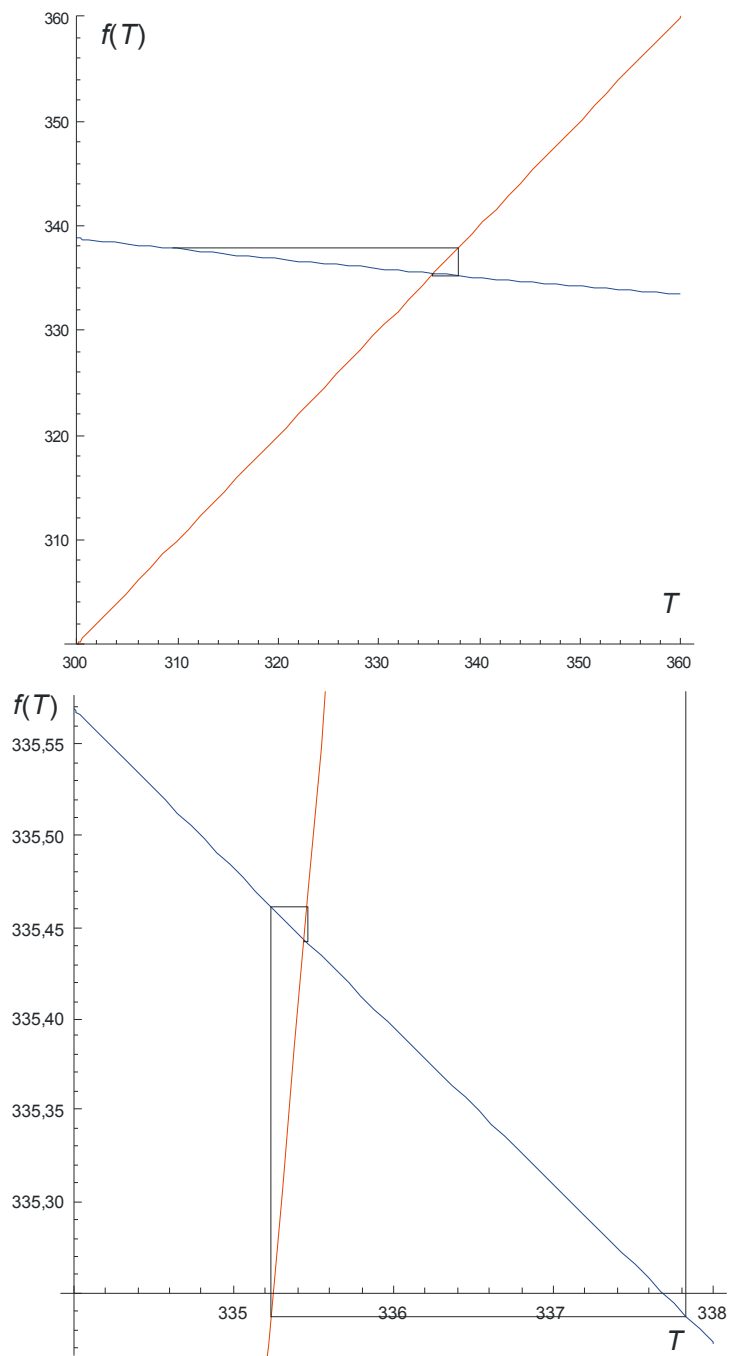
$$T_2 = 335,23 \text{ K},$$

i dalje:

$$T_3 = 335,45 \text{ K},$$

$$T_4 = 335,44 \text{ K},$$

što je konačan rezultat. Na slici 12.1 grafički je prikazana iteracija do konačnog rješenja:



Slika 12.1 Ilustracija izračunavanja temperature prema Redlich-Kwongovoj jednadžbi stanja metodom direktne iteracije. Na gornjoj slici vidi se početak karakterističnog „spiralnog“ približavanja rješenju koje se dobije kada je $f(T)$ negativnoga nagiba. Na donjoj slici prikazano je uvećano temperaturno područje u neposrednoj blizini točke rješenja.

12.6. Iteracijske formule za druge jednadžbe stanja

Za jednadžbu stanja po Soave-Redlich-Kwongu, iteracijska formula je:

$$T^{(i+1)} = \frac{v-b}{R} \left[p + \frac{a\alpha}{v(v+b)} \right], \quad (12.12)$$

uz:

$$\alpha = \left[1 + \kappa \left(1 - \sqrt{\frac{T^{(i)}}{T_k}} \right) \right]^2, \quad (12.13)$$

i:

$$\kappa = 0,48508 + 1,55171\omega - 0,15613\omega^2. \quad (12.14)$$

Bojama su označeni simboli koji se ponavljaju u iteracijama.

Slično za jednadžbu stanja po Pengu i Robinsonu vrijedi:

$$T^{(i+1)} = \frac{v-b}{R} \left[p + \frac{a\alpha}{v^2 + 2bv - b^2} \right], \quad (12.15)$$

$$\alpha = \left[1 + \kappa \left(1 - \sqrt{\frac{T^{(i)}}{T_k}} \right) \right]^2, \quad (12.16)$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2. \quad (12.17)$$

12.7. Literatura

Izvori:

Stanley M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth Publishers, Boston, 1985.

Leonard C. Labowitz, John S. Arents, *Physical Chemistry Problems and Solutions*, Academic Press, New York, 1969., str. 74.

Posebna literatura:

(PRAUSNITZ, 1958.) John M. Prausnitz, R. D. Gunn, *Volumetric Properties of Nonpolar Gaseous Mixtures*, American Institute of Chemical Engineers Journal **4** (1958) 430–435.

(REDLICH, 1949.) Otto Redlich, Joseph N.S. Kwong, *On The Thermodynamics of Solutions*, Chemical Reviews **44** (1949) 233–244.

Equation Section 1313. Tlak realne plinske smjese

Izračunati tlak pod kojim se nalazi jedan mol zraka približnog sastava $y(\text{N}_2) = 0,79$ i $y(\text{O}_2) = 0,21$ pri temperaturi od 298 K, uz pretpostavku da se zrak vlada prema Redlich-Kwongovom modelu. Molarni volumen zraka pri tim uvjetima iznosi $v = 2,48 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Parametre plinske smjese računati primjenom pravila miješanja.

Termodinamički parametri čistih tvari su:

	T_K/K	p_K/bar
dušik(1)	126,2	33,9
kisik(2)	154,6	50,4

13.1. Opća razmatranja o zadatku

Zadatak je vrlo jednostavan. Budući da je Redlich-Kwongova jednadžba stanja eksplicitna po tlaku, potrebno je samo uvrstiti zadani volumen i temperaturu i izračunati tlak. Jedinu komplikaciju može predstavljati izračunavanje svojstava plinske smjese.

13.2. Redlich-Kwongova jednadžba stanja

Iz Redlich-Kwongove jednadžbe stanja (REDLICH, 1949.) prikazuju se izrazi potrebni za rješavanje ovoga zadatka. To je jednadžba stanja eksplicitna po tlaku, p , kao funkcija temperature, T , i molarnog volumena, v .

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)}. \quad (13.1)$$

Parametri jednadžbe stanja izračunavaju se iz kritičnog tlaka, p_K , i kritične temperature, T_K :

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_K^{5/2}}{p_K}, \quad (13.2)$$

$$b = \frac{\Omega_b R T_K}{p_K}. \quad (13.3)$$

Koeficijenti Ω_a i Ω_b su:

$$\Omega_a = \frac{1}{9(2^{1/3} - 1)} = 0,427480, \quad (13.4)$$

$$\Omega_b = \frac{(2^{1/3} - 1)}{3} = 0,086640. \quad (13.5)$$

13.3. Pravila miješanja

Pravila miješanja za jednadžbu stanja po Redlichu i Kwongu prikazuju se sljedećim izrazima:

$$a_M = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij}, \quad (13.6)$$

$$b_M = \sum_i y_i b_i, \quad (13.7)$$

ili:

$$A_M = \sum_i \sum_j y_i y_j A_{ij}, \quad (13.8)$$

$$B_M = \sum_i y_i B_i. \quad (13.9)$$

Za dvokomponentnu smjesu vrijedi posebno:

$$a_M = a_{11}y_1^2 + a_{12}y_1y_2 + a_{21}y_2y_1 + a_{22}y_2^2, \quad (13.10)$$

$$a_M = a_1y_1^2 + 2a_{12}y_1y_2 + a_2y_2^2, \quad (13.11)$$

uz:

$$a_{11} = a_1, \quad (13.12)$$

$$a_{22} = a_2, \quad (13.13)$$

$$a_{12} = a_{21}. \quad (13.14)$$

Za volumni parametar vrijedi:

$$b = b_1y_1 + b_2y_2. \quad (13.15)$$

13.4. Rješenje zadatka

Zadatkom je zadana smjesa dušika(1) i kisika(2).

Molarni volumen smjese je:

$$v = 2,48 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1},$$

temperatura iznosi:

$$T = 298 \text{ K}.$$

Sastav smjese definiran je molarnim udjelom dušika (u zraku):

$$y_1 = 0,79.$$

Prvo je potrebno izračunati parametre a i b za pojedinačne komponente. Primjenjuju se različite boje za svaku komponentu:

$$a_1 = \frac{\Omega_a R^2 T_{K1}^{2,5}}{p_{K1}} = \frac{0,42748 \cdot 8,314^2 \cdot 126,2^{2,5}}{33,9 \cdot 10^5} = 1,5595,$$

$$b_1 = \frac{\Omega_b R T_{K1}}{p_{K1}} = \frac{0,08664 \cdot 8,314 \cdot 126,2}{33,9 \cdot 10^5} = 2,6816 \cdot 10^{-5},$$

$$a_2 = \frac{\Omega_a R^2 T_{K2}^{2,5}}{p_{K2}} = \frac{0,42748 \cdot 8,314^2 \cdot 154,6^{2,5}}{50,4 \cdot 10^5} = 1,7423,$$

$$b_2 = \frac{\Omega_b RT_{K2}}{p_{K2}} = \frac{0,08664 \cdot 8,314 \cdot 154,6}{50,4 \cdot 10^5} = 2,2096 \cdot 10^{-5} .$$

Slijede jednačbe pravila miješanja:

$$a_{12} = \sqrt{a_1 a_2} = \sqrt{1,5595 \cdot 1,7423} = 1,6484 ,$$

$$\begin{aligned} a_M &= \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} = \\ &= y_1^2 a_{11} + 2y_1 y_2 a_{12} + y_2^2 a_{22} = \\ &= 0,79^2 \cdot 1,5595 + 2 \cdot 0,79 \cdot 0,21 \cdot 1,6484 + 0,21^2 \cdot 1,7423 = \\ &= 1,5971 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b_M &= \sum_i y_i b_i = \\ &= y_1 b_1 + y_2 b_2 = 0,79 \cdot 2,6816 \cdot 10^{-5} + 0,21 \cdot 2,2096 \cdot 10^{-5} = . \\ &= 2,5825 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

Tlak se izračunava jednostavno prema:

$$\begin{aligned} p &= \frac{RT}{v - b_M} - \frac{a_M}{\sqrt{T} v (v + b_M)} , \\ p &= \frac{8,314 \cdot 298}{2,48 \cdot 10^{-2} - 2,5825 \cdot 10^{-5}} - \frac{1,5971}{\sqrt{298} \cdot 2,48 \cdot 10^{-2} (2,48 \cdot 10^{-2} + 2,5825 \cdot 10^{-5})} , \\ p &= 100006,24 - 150,58 , \\ p &= 99855,66 \text{ Pa} . \end{aligned}$$

13.5. Literatura

Izvor:

Stanley M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth Publishers, Boston, 1985.

Posebna literatura:

(REDLICH, 1949.) Otto Redlich, Joseph N.S. Kwong, *On The Thermodynamics of Solutions*, Chemical Reviews **44** (1949) 233–244.

Equation Section 14.14. Fugacitivnost realne plinske smjese

Procijeniti koeficijente kompresibilnosti i fugacitivnosti ekvimolarne smjese etena(1) i etana(2) pri temperaturi od 273 K i tlaku od 30 bar. Pretpostaviti da se plinska smjesa pri tim uvjetima vlada prema Soave-Redlich-Kwongovom modelu.

Parametre smjese računati prema pravilima miješanja, a polinomni oblik funkcije $z = f(z)$ riješiti Newton-Gossetovim postupkom.

Provjeriti fazno područje, odnosno potvrditi stabilnost faza.

Ukršteni parametar $k_{12} = 0$ za smjese ugljikovodika, a termodinamički parametri čistih tvari su:

	T_K/K	p_K/atm	ω
eten(1)	282,4	50,4	0,089
etan(2)	305,4	48,8	0,099

14.1. Opća razmatranja o zadatku

Zadana temperatura nešto je ispod kritičnih temperatura komponenata i može se pretpostaviti da navedena smjesa može pri toj temperaturi postojati i kao kapljevina i kao para, ali i kao smjesa pare i kapljevine, ovisno o sastavu i tlaku. Dakle, očekuje se da će Soave-Redlich-Kwongov polinom trećeg stupnja pri takvim uvjetima dati tri matematički realna rješenja za molarni volumen, odnosno koeficijent kompresibilnosti. Srednje rješenje nema fizičkog smisla, a najmanje i najveće treba testirati s obzirom na faznu stabilnost. Budući da se radi o smjesi, rješavanje zadatka treba započeti procjenom parametara smjese.

14.2. Soave-Redlich-Kwongova jednadžba stanja

Soave-Redlich-Kwongova jednadžba (SRK) (SOAVE, 1972.) je jedna od najčešće primjenjivanih jednadžbi stanja u naftnoj i petrokemijskoj industriji. Prikazat će se karakteristični izrazi za tu jednadžbu potrebni za rješavanje zadatka.

Polinom trećeg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti z za jednadžbu stanja SRK glasi:

$$z^3 - z^2 - \left(\frac{b^2 p^2}{R^2 T^2} + \frac{bp}{RT} - \frac{a\alpha p}{R^2 T^2} \right) z - \frac{a\alpha b p^2}{R^3 T^3} = 0. \quad (14.1)$$

Kraći zapis toga izraza je:

$$z^3 - z^2 + (A - B^2 - B)z - AB = 0. \quad (14.2)$$

Izrazi potrebni za izračunavanje zadatka povezuju parametre jednadžbe stanja s makroskopskim parametrima čistih tvari:

$$A = \frac{a\alpha p}{R^2 T^2}, \quad (14.3)$$

$$B = \frac{bp}{RT}, \quad (14.4)$$

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_K^2}{P_K}, \quad (14.5)$$

$$b = \frac{\Omega_b R T_K}{P_K}. \quad (14.6)$$

$$\Omega_a = \frac{1}{9(2^{1/3} - 1)} = 0,427480, \quad (14.7)$$

$$\Omega_b = \frac{(2^{1/3} - 1)}{3} = 0,086640, \quad (14.8)$$

$$\alpha = \left[1 + \kappa (1 - \sqrt{T_r}) \right]^2, \quad (14.9)$$

$$\kappa = 0,48508 + 1,55171\omega - 0,15613\omega^2. \quad (14.10)$$

14.3. Pravila miješanja za jednadžbu SRK

Pravila miješanja za dimenzijske (volumne) parametre jednadžbe stanja SRK su:

$$b_M = \sum y_i b_i, \quad (14.11)$$

$$B_M = \sum y_i B_i. \quad (14.12)$$

y_i je sastav smjese iskazan molarnim udjelom komponente i . Za dvokomponentnu smjesu izraz glasi:

$$b_M = y_1 b_1 + y_2 b_2. \quad (14.13)$$

Interakcijski su parametri:

$$(a\alpha)_M = \sum \sum y_i y_j (a\alpha)_{ij}, \quad (14.14)$$

$$A_M = \sum \sum y_i y_j A_{ij}. \quad (14.15)$$

a_{ij} i A_{ij} su tzv. ukršteni parametri.

Kod dvokomponentne smjese raspisi dvostrukih suma glase:

$$(a\alpha)_M = y_1^2 (a\alpha)_1 + 2y_1 y_2 (a\alpha)_{12} + y_2^2 (a\alpha)_2, \quad (14.16)$$

$$A_M = y_1^2 A_1 + 2y_1 y_2 A_{12} + y_2^2 A_2. \quad (14.17)$$

Kod jednadžbe SRK, izrazi za ukrštene parametre su:

$$(a\alpha)_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j}, \quad (14.18)$$

$$A_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{A_i A_j}. \quad (14.19)$$

k_{ij} je empirijski parametar prilagodbe modela eksperimentalnim volumetrijskim podacima za smjese. U ovom slučaju zadatkom je zadano $k_{12} = 0$.

14.4. Gossetov postupak rješavanja jednadžbi stanja trećeg stupnja

Postupak Roberta Gosseta i suradnika (GOSSET, 1986.) za iterativno rješavanje jednadžbi stanja trećeg stupnja u području zasićenja prikazan je detaljno u odjeljku 3.3.

Polinom trećeg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti za Soave-Redlich-Kwongovu jednadžbu stanja glasi:

$$f(z) = z^3 - z^2 + (A - B^2 - B)z - AB = 0, \quad (14.20)$$

a njegova derivacija po z je:

$$f'(z) = 3z^2 - 2z + (A - B^2 - B). \quad (14.21)$$

Proračun traženja nul-točki polinoma $f(z)$ provodi se sljedećim algoritmom:

1. inicijacija:

za kapljevinu: $z = B$

za paru: $z = pv / RT = 1$

2. izračunavanje polinoma $f(z)$:

$$f(z) \approx 0$$

ako je $f(z) = ?$ proračun završava

3. izračunavanje derivacije polinoma $f'(z)$:

$$f'(z) = ?$$

ako je $f'(z) > 0$ primijeniti Newtonovu formulu: $z = z - \frac{f(z)}{f'(z)}$ i vratiti se na 2. točku

ako je $f'(z) < 0$ primijeniti $z = 2z$ za paru, odnosno $z = 0,3z$ za kapljevinu i vratiti se na 2. točku

14.5. Fugacitivnost

O definiciji fugacitivnosti i njenoj vezi s volumetrijskim svojstvima i jednadžbama stanja više je rečeno u odjeljcima 6.3. i 6.4. Fugacitivnosti se iz jednadžbi stanja računaju na osnovi prethodno izračunatih vrijednosti molarnih volumena, odnosno koeficijenata kompresibilnosti. Za čiste tvari, usporedbom izračunatih fugacitivnosti ili koeficijenata fugacitivnosti pare i kapljevine pri zadanom tlaku i temperaturi moguće je doznati koja je faza stabilna – ona niže fugacitivnosti, odnosno nižeg koeficijenta fugacitivnosti. Izraz za računanje koeficijenta fugacitivnosti na osnovi jednadžbe SRK glasi:

$$\ln \varphi = \ln \frac{v}{v-b} + \frac{a\alpha(T)}{bRT} \ln \frac{v}{v+b} + (z-1) - \ln z. \quad (14.22)$$

Fugacitivnost se računa prema:

$$f = \varphi p. \quad (14.23)$$

Za smjese plinova treba računati parcijalne koeficijente fugacitivnosti. Za SRK jednadžbu izraz je:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b_M} (z-1) - \ln \left[z \left(1 - \frac{b_M}{v} \right) \right] + \frac{1}{b_M RT} \left(\frac{(a\alpha)_M b_i}{b_M} - 2 \sum_j y_j (a\alpha)_{ij} \right) \ln \left(1 + \frac{b_M}{v} \right). \quad (14.24)$$

Ukoliko su izračunati parcijalni koeficijenti fugacitivnosti svih komponenata niži u jednoj od faza, sustav se u cijelosti nalazi u toj fazi. Međutim, ako su izračunati parcijalni koeficijenti fugacitivnosti dijela komponenata niži u parnoj, a dijela u kapljevitaj fazi, dolazi do razdjeljivanja sustava na dvije faze, pri čemu se komponente koncentriraju u fazi gdje imaju niži parcijalni koeficijent fugacitivnosti. U tom se slučaju zapravo radi o proračunu ravnoteže para–kapljevinna, što nije predmet izračunavanja u ovom zadatku.

14.6. Rješenje zadatka

Zadatkom je zadana smjesa etena(1) i etana(2).

Tlak smjese je:

$$p = 30 \text{ bar},$$

temperatura iznosi:

$$T = 273 \text{ K}.$$

Sastav smjese je ekvimolaran:

$$y_1 = y_2 = 0,5.$$

Prvo se računaju parametri a i b komponenata:

$$a_1 = \frac{\Omega_a R^2 T_{K1}^2}{p_{K1}} = \frac{0,42748 \cdot 8,314^2 \cdot 282,4^2}{50,4 \cdot 101325} = 0,461443,$$

$$b_1 = \frac{\Omega_b RT_{K1}}{p_{K1}} = \frac{0,08664 \cdot 8,314 \cdot 282,4}{50,4 \cdot 101325} = 3,98333 \cdot 10^{-5},$$

$$\begin{aligned} \kappa_1 &= 0,48508 + 1,55171\omega_1 - 0,15613\omega_1^2 = \\ &= 0,48508 + 1,55171 \cdot 0,089 - 0,15613 \cdot 0,089^2 = 0,621945 \end{aligned}$$

$$\alpha_1 = \left[1 + \kappa_1 \left(1 - \sqrt{T_{r1}} \right) \right]^2 = \left[1 + 0,621945 \left(1 - \sqrt{\frac{273}{282,4}} \right) \right]^2 = 1,02099,$$

$$a_2 = \frac{\Omega_a R^2 T_{K2}^2}{p_{K2}} = \frac{0,42748 \cdot 8,314^2 \cdot 305,4^2}{48,8 \cdot 10^5} = 0,557362,$$

$$b_2 = \frac{\Omega_b RT_{K2}}{p_{K2}} = \frac{0,08664 \cdot 8,314 \cdot 305,4}{48,8 \cdot 10^5} = 4,44899 \cdot 10^{-5}.$$

$$\begin{aligned} \kappa_2 &= 0,48508 + 1,55171\omega_2 - 0,15613\omega_2^2 = \\ &= 0,48508 + 1,55171 \cdot 0,099 - 0,15613 \cdot 0,099^2 = 0,637169 \end{aligned}$$

$$\alpha_2 = \left[1 + \kappa_2 \left(1 - \sqrt{T_{r2}} \right) \right]^2 = \left[1 + 0,637169 \left(1 - \sqrt{\frac{273}{305,4}} \right) \right]^2 = 1,07070.$$

Jedinice su ispuštene radi jednostavnosti, a različite komponente prikazane su različitim bojama.

Slijede jednačbe pravila miješanja:

$$\begin{aligned}(a\alpha)_{12} &= (1 - k_{12}) \sqrt{(a\alpha)_1 (a\alpha)_2} = \\ &= (1 - 0) \sqrt{(0,461443 \cdot 1,02099)(0,557362 \cdot 1,07070)} = 0,530239\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(a\alpha)_M &= \sum_i \sum_j y_i y_j (a\alpha)_{ij} = \\ &= y_1^2 (a\alpha)_{11} + 2y_1 y_2 (a\alpha)_{12} + y_2^2 (a\alpha)_{22} = \\ &= 0,5^2 \cdot (0,461443 \cdot 1,02099) + 2 \cdot 0,5 \cdot 0,5 \cdot 0,530239 + 0,5^2 \cdot (0,557362 \cdot 1,07070) = \\ &= 0,532093\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}b_M &= \sum_i y_i b_i = \\ &= y_1 b_1 + y_2 b_2 = 0,5 \cdot 3,98333 \cdot 10^{-5} + 0,5 \cdot 4,44899 \cdot 10^{-5} = . \\ &= 4,21616 \cdot 10^{-5}\end{aligned}$$

Jednačba stanja trećeg stupnja po Soave-Redlich-Kwongu je:

$$z^3 - z^2 + (A - B^2 - B)z - AB = 0.$$

Slijedi, dakle, izračunavanje vrijednosti A i B iz skraćenog zapisa polinoma trećeg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti, ovaj put za smjesu:

$$A_M = \frac{(a\alpha)_M p}{R^2 T^2} = \frac{0,532093 \cdot 30 \cdot 10^5}{8,314^2 \cdot 273^2} = 0,309859,$$

$$B_M = \frac{b_M p}{RT} = \frac{4,21616 \cdot 10^{-5} \cdot 30 \cdot 10^5}{8,314 \cdot 273} = 0,0557270.$$

Za proračun **parne faze**, kao inicijacija Gossetova postupka, odnosno Newtonove metode tangente, služi koeficijent kompresibilnosti idealnog plina:

$$z^{(0)} = \frac{pv}{RT} = 1.$$

Formule za iteraciju su:

$$f(z) = z^3 - z^2 + (A - B^2 - B)z - AB,$$

$$f'(z) = 3z^2 - 2z + (A - B^2 - B),$$

$$z^{(i+1)} = z^{(i)} - \frac{f(z^{(i)})}{f'(z^{(i)})}.$$

Rješenja dobivena pojedinim iteracijama su:

$$z^{(1)} = 0,813146,$$

$$z^{(2)} = 0,709088,$$

$$z^{(3)} = 0,666717,$$

$$z^{(4)} = 0,658961,$$

$$z^{(5)} = 0,658708,$$

$$z^{(6)} = 0,658708.$$

Za proračun **kapljevite faze**, kao inicijacija Gossetova postupka, odnosno Newtonove metode tangente, služi vrijednost B_M :

$$z^{(0)} = B_M = 0,0557270.$$

Formule za iteraciju su iste kao i za parnu fazu, a rezultati pojedinih iteracija su

$$z^{(1)} = 0,0974426,$$

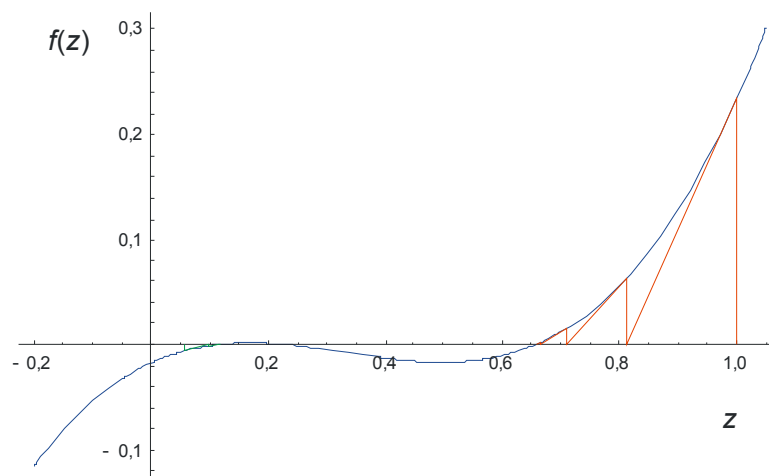
$$z^{(2)} = 0,113710,$$

$$z^{(3)} = 0,116643,$$

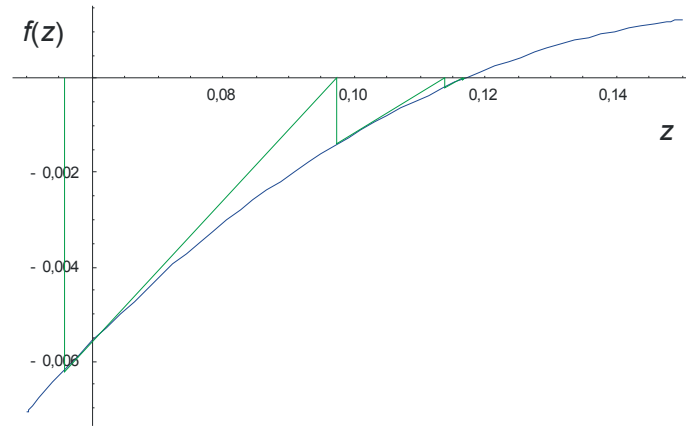
$$z^{(4)} = 0,116739,$$

$$z^{(5)} = 0,116739.$$

Na slici 14.1 prikazana je konvergencija Newtonove metode do rješenja:



Slika 14.1 a) Ilustracija iterativnog postupka rješavanja Soave-Redlich-Kwongove jednadžbe stanja u obliku polinoma trećeg stupnja, metodom po Gossetu (Newtonova metoda tangente).



Slika 14.1 b) Ilustracija iterativnog postupka rješavanja Soave-Redlich-Kwongove jednačbe stanja u obliku polinoma trećeg stupnja, metodom po Gossetu (Newtonova metoda tangente). Radi boljeg prikaza kapljevite faze umanjeno je područje na apscisi.

(Potencijalni) molarni volumen parne faze tada je jednostavno, iz „korigirane“ opće plinske jednačbe:

$$v^V = \frac{z^V RT}{p} = \frac{0,658708 \cdot 8,314 \cdot 273}{30 \cdot 10^5} = 4,98361 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1},$$

a koeficijent fugacitivnosti iznosi:

$$\ln \varphi^V = \ln \frac{v^V}{v^V - b_M} + \frac{(a\alpha)_M}{b_M RT} \ln \frac{v^V}{v^V + b_M} + (z^V - 1) - \ln z^V,$$

$$\begin{aligned} \ln \varphi^V = & \ln \frac{4,98361 \cdot 10^{-4}}{4,98361 \cdot 10^{-4} - 4,21616 \cdot 10^{-5}} + \\ & + \frac{0,532093}{4,21616 \cdot 10^{-5} \cdot 8,314 \cdot 273,2} \ln \frac{4,98361 \cdot 10^{-4}}{4,98361 \cdot 10^{-4} + 4,21616 \cdot 10^{-5}} + \\ & + (0,658708 - 1) - \ln 0,658708 \end{aligned}$$

$$\ln \varphi^V = -0,286983,$$

$$\varphi^V = 0,750524.$$

Molarni volumen kapljevine je:

$$v^L = \frac{z^L RT}{p} = \frac{0,116739 \cdot 8,314 \cdot 273}{30 \cdot 10^5} = 8,83219 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Koeficijent fugacitivnosti je:

$$\ln \varphi^L = \ln \frac{v^L}{v^L - b_M} + \frac{(a\alpha)_M}{b_M RT} \ln \frac{v^L}{v^L + b_M} + (z^L - 1) - \ln z^L,$$

$$\ln \varphi^L = \ln \frac{8,83219 \cdot 10^{-5}}{8,83219 \cdot 10^{-5} - 4,21616 \cdot 10^{-5}} +$$

$$+ \frac{0,532093}{4,21616 \cdot 10^{-5} \cdot 8,314 \cdot 273,2} \ln \frac{8,83219 \cdot 10^{-5}}{8,83219 \cdot 10^{-5} + 4,21616 \cdot 10^{-5}} +$$

$$+ (0,116739 - 1) - \ln 0,116739$$

$$\ln \varphi^L = -0,256535,$$

$$\varphi^L = 0,773728.$$

14.7. Komentar rješenja – fazna stabilnost

Na temelju nižega koeficijenta fugacitivnosti čini se da se sustav nalazi u stanju pare. Treba, međutim, još provjeriti i parcijalne koeficijente fugacitivnosti komponentata u objema fazama:

$$\ln \hat{\varphi}_1^V = \frac{b_1}{b_M} (z^V - 1) - \ln \left[z^V \left(1 - \frac{b_M}{v^V} \right) \right] + \frac{1}{b_M RT} \left(\frac{(a\alpha)_M b_1}{b_M} - 2 [y_1 (a\alpha)_{11} + y_2 (a\alpha)_{12}] \right) \ln \left(1 + \frac{b_M}{v^V} \right),$$

$$\ln \hat{\varphi}_2^V = \frac{b_1}{b_M} (z^V - 1) - \ln \left[z^V \left(1 - \frac{b_M}{v^V} \right) \right] + \frac{1}{b_M RT} \left(\frac{(a\alpha)_M b_2}{b_M} - 2 [y_1 (a\alpha)_{12} + y_2 (a\alpha)_{22}] \right) \ln \left(1 + \frac{b_M}{v^V} \right),$$

$$\ln \hat{\varphi}_1^L = \frac{b_1}{b_M} (z^L - 1) - \ln \left[z^L \left(1 - \frac{b_M}{v^L} \right) \right] + \frac{1}{b_M RT} \left(\frac{(a\alpha)_M b_1}{b_M} - 2 [y_1 (a\alpha)_{11} + y_2 (a\alpha)_{12}] \right) \ln \left(1 + \frac{b_M}{v^L} \right),$$

$$\ln \hat{\varphi}_2^L = \frac{b_1}{b_M} (z^L - 1) - \ln \left[z^L \left(1 - \frac{b_M}{v^L} \right) \right] + \frac{1}{b_M RT} \left(\frac{(a\alpha)_M b_2}{b_M} - 2 [y_1 (a\alpha)_{12} + y_2 (a\alpha)_{22}] \right) \ln \left(1 + \frac{b_M}{v^L} \right).$$

Rezultati su:

$$\ln \hat{\varphi}_1^V = -0,23976 \quad \hat{\varphi}_1^V = 0,786816,$$

$$\ln \hat{\varphi}_2^V = -0,334206 \quad \hat{\varphi}_2^V = 0,715906,$$

$$\ln \hat{\varphi}_1^L = -0,0714 \quad \hat{\varphi}_1^L = 0,931089,$$

$$\ln \hat{\varphi}_2^L = -0,44167 \quad \hat{\varphi}_2^L = 0,642962.$$

Komponenta 1 (eten) ima niži koeficijent fugacitivnosti u parnoj fazi i tamo se koncentrira, dok komponenta 2 (etan) ima niži koeficijent kompresibilnosti u kapljevitoj fazi gdje se koncentrira. Dakle, u sustavu su prisutne obje faze; sastavi faza razlikuju se, jer etena ima više u parnoj, a etana u kapljevitoj fazi. Točni sastavi faza izračunavaju se prikladnim algoritmom tzv. izotermno–izobarnog *flasha* (jednokratnog isparavanja).

14.8. Literatura

Izvor:

Stanley M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth Publishers, Boston, 1985.

Posebna literatura:

(GOSSET, 1986.) Robert Gosset, Georges Heyen, Boris Kalitventzeff, *An Efficient Algorithm to Solve Cubic Equations of State*, *Fluid Phase Equilibria* **25** (1986) 51–64.

(SOAVE, 1972.) Giorgio Soave, *Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State*, *Chemical Engineering Science* **27** (1972) 1197–1203.

Equation Section 1515. Fugacitivnost realne plinske smjese

Procijeniti koeficijente kompresibilnosti i fugacitivnosti ekvimolarne smjese metanola(1), etanola(2) i acetona(3) pri temperaturi od 300 K i tlaku od 8 bar. Pretpostaviti da se plinska smjesa pri tim uvjetima vlada prema Soave-Redlich-Kwongovom modelu.

Pseudokritične parametre smjese izračunati prema Kayevom i Prausnitz-Gunnovom pravilu. Polinomni oblik funkcije, $z = f(z)$, riješiti Newton-Gossetovim postupkom.

Provjeriti fazno područje, odnosno potvrditi stabilnost faza.

Ukršteni parametar $k_{12} = 0$ za smjese ugljikovodika, a termodinamički parametri čistih tvari su:

	T_K/K	$v_K/cm^3 mol^{-1}$	z_K	ω
metanol(1)	512,6	118,0	0,224	0,556
etanol(2)	513,9	167,1	0,240	0,644
aceton(3)	508,1	209,0	0,232	0,304

15.1. Opća razmatranja o zadatku

Zadatak je vrlo sličan prethodnomu. Zadana temperatura (300 K) ovdje je znatno ispod kritičnih temperatura svih komponenata. K tome, zadana temperatura je nešto iznad sobne (oko 27 C), a metanol, etanol i aceton su kapljevine pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku. Budući da je zadani tlak 8 bar, što je znatno više od atmosferskog, valja pretpostaviti da će smjesa biti samo u kapljevitom stanju. Međutim, Soave-Redlich-Kwongov polinom i tada može imati tri matematički realna rješenja za molarni volumen, odnosno koeficijent kompresibilnosti. U slučaju pojave triju matematički realnih rješenja, treba odrediti njihovu faznu stabilnost.

15.2. Soave-Redlich-Kwongova jednadžba stanja

Jedna od najčešće primjenjivanih jednadžbi stanja u naftnoj i petrokemijskoj industriji je jednadžba Soave-Redlich-Kwonga (SRK) (SOAVE, 1972.) je. Karakteristični izrazi za tu jednadžbu potrebni za rješavanje zadatka su sljedeći.

Polinom trećeg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti z za jednadžbu stanja SRK jest:

$$z^3 - z^2 - \left(\frac{b^2 p^2}{R^2 T^2} + \frac{bp}{RT} - \frac{a\alpha p}{R^2 T^2} \right) z - \frac{a\alpha b p^2}{R^3 T^3} = 0,$$

Odnosno, u kraćem zapisu: (15.1)

$$z^3 - z^2 + (A - B^2 - B)z - AB = 0. \quad (15.2)$$

Parametri su:

$$A = \frac{a\alpha p}{R^2 T^2}, \quad (15.3)$$

$$B = \frac{bp}{RT}, \quad (15.4)$$

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_K^2}{P_K}, \quad (15.5)$$

$$b = \frac{\Omega_b R T_K}{P_K}. \quad (15.6)$$

$$\Omega_a = \frac{1}{9(2^{1/3} - 1)} = 0,427480, \quad (15.7)$$

$$\Omega_b = \frac{(2^{1/3} - 1)}{3} = 0,086640, \quad (15.8)$$

$$\alpha = \left[1 + \kappa (1 - \sqrt{T_r}) \right]^2, \quad (15.9)$$

$$\kappa = 0,48508 + 1,55171\omega - 0,15613\omega^2. \quad (15.10)$$

15.3. Pseudokritični parametri

Pseudokritična svojstva su pseudokritični tlak, p_{KM} , i pseudokritična temperatura, T_{KM} . Oni služe za reduciranje temperature ili tlaka kod plinskih smjesa, s ciljem primjene različitih korelacija za procjenu volumetrijskih svojstava, s naglaskom na nadkritično područje. Dakle, ne radi se striktno o procjeni kritičnih parametara smjese. Ipak, za smjese bliskih vrelišta, izračunati p_{KM} i T_{KM} neće se bitno razlikovati od kritičnih parametara za smjesu. Skup jednadžbi za izračunavanje pseudokritičnog tlaka i temperature, s odstupanjima za nepolarne smjese do 5 %, dali su Prausnitz i Gunn (PRAUSNITZ, 1958.). Jednostavnija, manje točna varijanta tih pravila koristi sljedeće jednadžbe:

$$T_{KM} = \sum y_i T_{Ki}, \quad (15.11)$$

$$P_{KM} = \frac{\left(\sum y_i z_{Ki} \right) R T_{KM}}{\sum y_i v_{Ki}} \quad (15.12)$$

$$\omega_M = \sum y_i \omega_i. \quad (15.13)$$

ω_M i ω su Pitzerov koeficijent acentričnosti za smjesu, odnosno komponentu.

15.4. Gossetov postupak rješavanja jednadžbi stanja trećeg stupnja

Gossetov postupak za iterativno rješavanje jednadžbi stanja trećeg stupnja i suradnika (GOSSET, 1986.) detaljno je prikazan u odjeljku 3.3.

Polinom trećeg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti za Soave-Redlich-Kwongovu jednadžbu stanja jest:

$$f(z) = z^3 - z^2 + (A - B^2 - B)z - AB = 0, \quad (15.14)$$

a njegova derivacija po z je:

$$f'(z) = 3z^2 - 2z + (A - B^2 - B). \quad (15.15)$$

Proračun traženja nul-točki polinoma $f(z)$ provodi se sljedećim algoritmom:

1. inicijacija:

za kapljevinu: $z = B$

za paru: $z = pv / RT = 1$

2. izračunavanje polinoma $f(z)$:

$$f(z) = ?$$

ako je $f(z) \approx 0$ proračun završava

3. izračunavanje derivacije polinoma $f'(z)$:

$$f'(z) = ?$$

ako je $f'(z) > 0$ primijeniti Newtonovu formulu: $z = z - \frac{f(z)}{f'(z)}$ i vratiti se na 2. točku

ako je $f'(z) < 0$ primijeniti $z = 2z$ za paru, odnosno $z = 0,3z$ za kapljevinu i vratiti se na 2. točku

15.5. Fugacitivnost

Fugacitivnosti i njena veza s volumetrijskim svojstvima i jednadžbama stanja opisani su u odjeljcima 6.3. i 6.4. Fugacitivnosti se iz jednadžbi stanja računaju na osnovi prethodno izračunatih vrijednosti molarnih volumena, odnosno koeficijenata kompresibilnosti. Za čiste tvari i jednadžbu SRK vrijede izrazi:

$$\ln \varphi = \ln \frac{v}{v-b} + \frac{a\alpha(T)}{bRT} \ln \frac{v}{v+b} + (z-1) - \ln z, \quad (15.16)$$

$$f = \varphi p. \quad (15.17)$$

Za smjese plinova treba računati parcijalne koeficijente fugacitivnosti. Za SRK jednadžbu izraz je:

$$\ln \hat{\varphi}_i = \frac{b_i}{b_M} (z-1) - \ln \left[z \left(1 - \frac{b_M}{v} \right) \right] + \frac{1}{b_M RT} \left(\frac{(a\alpha)_M b_i}{b_M} - 2 \sum_j y_j (a\alpha)_{ij} \right) \ln \left(1 + \frac{b_M}{v} \right). \quad (15.18)$$

Ukoliko su izračunati parcijalni koeficijenti fugacitivnosti svih komponenata niži u jednoj od faza, sustav se u cijelosti nalazi u toj fazi. Međutim, ako su izračunati parcijalni koeficijenti fugacitivnosti dijela komponenata niži u parnoj, a dijela u kapljevitost fazi, dolazi do razdjeljivanja sustava na dvije faze, pri čemu se komponente koncentriraju u fazi gdje imaju niži parcijalni koeficijent fugacitivnosti. U tom se slučaju zapravo radi o proračunu ravnoteže para-kapljevinu, što nije predmet izračunavanja u ovom zadatku.

15.6. Rješenje zadatka

Zadatkom je zadana smjesa metanola(1), etanola(2) i acetona(3).

Tlak smjese je:

$$p = 8 \text{ bar},$$

temperatura iznosi:

$$T = 300 \text{ K} .$$

Sastav smjese je ekvimolaran:

$$y_1 = y_2 = y_3 = 0,333333 .$$

Kayevo pravilo za izračunavanje pseudokritične temperature preuzeli su i Prausnitz i Gunn:

$$T_{\text{KM}} = \sum y_i T_{\text{Ki}} .$$

Prausnitz-Gunnovo pravilo za pseudokritični tlak napisat će se na jednostavniji način:

$$p_{\text{KM}} = \frac{z_{\text{KM}} R T_{\text{KM}}}{v_{\text{KM}}} ,$$

pri čemu se radi jednostavnosti i lakšeg razumijevanja uvode pojmovi pseudokritičnog molarnog volumena:

$$v_{\text{KM}} = \sum y_i v_{\text{Ki}} ,$$

te pseudokritičnog koeficijenta kompresibilnosti:

$$z_{\text{KM}} = \sum y_i z_{\text{Ki}} .$$

Nakon uvrštavanja brojčanih vrijednosti dobije se:

$$v_{\text{KM}} = 0,333333 \cdot 118,0 + 0,333333 \cdot 167,1 + 0,333333 \cdot 209,0 = 164,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} ,$$

$$T_{\text{KM}} = 0,333333 \cdot 512,6 + 0,333333 \cdot 513,9 + 0,333333 \cdot 508,1 = 511,533 \text{ K} ,$$

$$z_{\text{KM}} = 0,333333 \cdot 0,224 + 0,333333 \cdot 0,240 + 0,333333 \cdot 0,232 = 0,232 ,$$

$$p_{\text{KM}} = \frac{0,232 \cdot 8,314 \cdot 511,533}{164,7 \cdot 10^{-6}} = 5,99071 \text{ MPa} .$$

Parametri jednadžbe stanja za smjesu mogu se izračunati prema:

$$a_{\text{M}} = \frac{\Omega_a R^2 T_{\text{KM}}^2}{p_{\text{KM}}} = \frac{0,427480 \cdot 8,314^2 \cdot 511,533^2}{5,990715,99071 \cdot 10^6} = 1,29064 ,$$

$$b_{\text{M}} = \frac{\Omega_b R T_{\text{KM}}}{p_{\text{KM}}} = \frac{0,086640 \cdot 8,314 \cdot 511,533}{5,99071 \cdot 10^6} = 6,15069 \cdot 10^{-5} .$$

Radi jednostavnosti ispuštene su jedinice.

Za ovaj zadatak pravilom miješanja potrebno je izračunati još i Pitzerov koeficijent acentričnosti smjese:

$$\omega_{\text{M}} = \sum y_i \omega_i ,$$

$$\omega_{\text{M}} = 0,333333 \cdot 0,556 + 0,333333 \cdot 0,644 + 0,333333 \cdot 0,304 = 0,501333 .$$

Izračunava se κ za smjesu:

$$\begin{aligned} \kappa_{\text{M}} &= 0,48508 + 1,55171 \omega_{\text{M}} - 0,15613 \omega_{\text{M}}^2 = \\ &= 0,48508 + 1,55171 \cdot 0,501333 - 0,15613 \cdot 0,501333^2 = 1,22376 \end{aligned}$$

I zatim još i α za smjesu:

$$\begin{aligned}\alpha_M &= \left[1 + \kappa_M \left(1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2 = \\ &= \left[1 + \kappa_M \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{KM}}} \right) \right]^2 = \\ &= \left[1 + 1,22376 \left(1 - \sqrt{\frac{300}{511,533}} \right) \right]^2 = 1,65531\end{aligned}$$

Jednadžba stanja trećeg stupnja po Soave-Redlich-Kwongu je:

$$z^3 - z^2 + (A - B^2 - B)z - AB = 0.$$

Slijedi, dakle, izračunavanje vrijednosti A i B iz skraćenog zapisa polinoma trećeg stupnja po koeficijentu kompresibilnosti:

$$A_M = \frac{a_M \alpha_M p}{R^2 T^2} = \frac{1,29064 \cdot 1,65531 \cdot 8 \cdot 10^5}{8,314^2 \cdot 300^2} = 0,274733,$$

$$B_M = \frac{b_M p}{RT} = \frac{6,15069 \cdot 10^{-5} \cdot 8 \cdot 10^5}{8,314 \cdot 300} = 0,0197280.$$

Za proračun **parne faze**, kao inicijacija Gossetova postupka, odnosno Newtonove metode tangente, služi koeficijent kompresibilnosti idealnog plina:

$$z^{(0)} = \frac{pv}{RT} = 1.$$

Formule za iteraciju su:

$$f(z) = z^3 - z^2 + (A - B^2 - B)z - AB,$$

$$f'(z) = 3z^2 - 2z + (A - B^2 - B),$$

$$z^{(i+1)} = z^{(i)} - \frac{f(z^{(i)})}{f'(z^{(i)})}.$$

Rješenja dobivena pojedinim iteracijama su:

$$z^{(1)} = 0,801377,$$

$$z^{(2)} = 0,678525,$$

$$z^{(3)} = 0,609153,$$

$$z^{(4)} = 0,578054,$$

$$z^{(5)} = 0,570424,$$

$$z^{(6)} = 0,569954,$$

$$z^{(7)} = 0,569952.$$

Za proračun **kapljevite faze**, kao inicijacija Gossetova postupka, odnosno Newtonove metode tangente, služi vrijednost B_M :

$$z^{(0)} = B_M = 0,0197280.$$

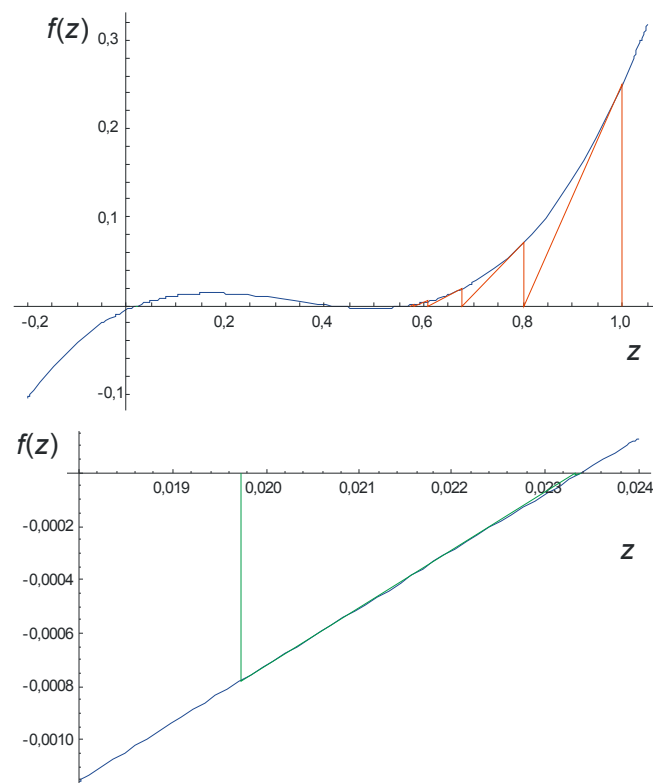
Formule za iteraciju su iste kao i za parnu fazu, a rezultati pojedinih iteracija su

$$z^{(1)} = 0,019728,$$

$$z^{(2)} = 0,0233262,$$

$$z^{(3)} = 0,0233841.$$

Na slici 15.1 prikazana je konvergencija Newtonove metode do rješenja:



Slika 15.1 Ilustracija iterativnog postupka rješavanja Soave-Redlich-Kwongove jednadžbe stanja u obliku polinoma trećeg stupnja, metodom po Gossetu (Newtonova metoda tangente). Na slici gore prikazano je cijelo područje z , a na slici dolje radi boljeg prikaza kapljevite faze umanjeno je područje na apscisi.

Molarni volumen parne faze tada je jednostavno, iz „korigirane“ opće plinske jednadžbe:

$$v^V = \frac{z^V RT}{p} = \frac{0,569952 \cdot 8,314 \cdot 300}{8 \cdot 10^5} = 1,77697 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1},$$

a koeficijent fugacitivnosti iznosi:

$$\ln \varphi^V = \ln \frac{v^V}{v^V - b_M} + \frac{a_M \alpha_M}{b_M RT} \ln \frac{v^V}{v^V + b_M} + (z^V - 1) - \ln z^V,$$

$$\ln \varphi^V = \ln \frac{1,77697 \cdot 10^{-3}}{1,77697 \cdot 10^{-3} - 6,15069 \cdot 10^{-5}} +$$

$$+ \frac{1,29064 \cdot 1,65531}{6,15069 \cdot 10^{-5} \cdot 8,314 \cdot 300} \ln \frac{1,77697 \cdot 10^{-3}}{1,77697 \cdot 10^{-3} + 6,15069 \cdot 10^{-5}} +$$

$$+ (0,569952 - 1) - \ln 0,569952$$

$$\ln \varphi^V = -0,306492,$$

$$\varphi^V = 0,736024.$$

Molarni volumen kapljevine je:

$$v^L = \frac{z^L RT}{p} = \frac{0,0233841 \cdot 8,314 \cdot 300}{8 \cdot 10^5} = 7,29057 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Koeficijent fugacitivnosti je:

$$\ln \varphi^L = \ln \frac{v^L}{v^L - b_M} + \frac{a_M \alpha_M}{b_M RT} \ln \frac{v^L}{v^L + b_M} + (z^L - 1) - \ln z^L,$$

$$\ln \varphi^L = \ln \frac{7,29057 \cdot 10^{-5}}{7,29057 \cdot 10^{-5} - 6,15069 \cdot 10^{-5}} +$$

$$+ \frac{1,29064 \cdot 1,65531}{6,15069 \cdot 10^{-5} \cdot 8,314 \cdot 300} \ln \frac{7,29057 \cdot 10^{-5}}{7,29057 \cdot 10^{-5} + 6,15069 \cdot 10^{-5}} +$$

$$+ (0,0233841 - 1) - \ln 0,0233841$$

$$\ln \varphi^L = -3,88450,$$

$$\varphi^L = 0,0205582.$$

15.7. Komentar rješenja – fazna stabilnost

Na temelju znatno nižega koeficijenta fugacitivnosti i iskustva u radu s navedenim komponentama s pouzdanjem se može reći da se sustav nalazi u stanju kapljevine. Provjera parcijalnih koeficijenata kompresibilnosti komponenata u objema fazama ovdje nije korektna, jer su odgovarajući izrazi za njihovo izračunavanje, vidi odjeljak 14.7., izvedeni na osnovi pravila miješanja, koja ovdje nisu korištena za procjenu svojstava smjese. Literatura ne donosi izraze za izračunavanje parcijalnih koeficijenata fugacitivnosti komponenata na osnovi pseudokritičnih parametara.

15.8. Literatura

Izvori:

Stanley M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth Publishers, Boston, 1985.

Leonard C. Labowitz, John S. Arents, *Physical Chemistry Problems and Solutions*, Academic Press, New York, 1969., str. 74.

Posebna literatura:

(GOSSET, 1986.) Robert Gosset, Georges Heyen, Boris Kalitventzeff, *An Efficient Algorithm to Solve Cubic Equations of State*, *Fluid Phase Equilibria* **25** (1986) 51–64.

(PRAUSNITZ, 1958.) John M. Prausnitz, R. D. Gunn, *Volumetric Properties of Nonpolar Gaseous Mixtures*, *American Institute of Chemical Engineers Journal* **4** (1958) 430–435.

(SOAVE, 1972.) Giorgio Soave, *Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State*, *Chemical Engineering Science* **27** (1972) 1197–1203.

16. Kritični molarni volumen – Veteré

Procijeniti kritični molarni volumen izobutanola Veteréovim postupkom, na osnovi raspoloživih strukturno-grupnih parametara:

GRUPA	Δv_i	M_i	$\Delta v_i \cdot M_i$
-CH ₃	3,360	15,03	50,50
-CH ₂	3,360	14,03	47,14
-CH	3,360	13,02	43,75
-OH	0,704	17,01	11,98

16.1. Opća razmatranja o zadatku

Eksperimentalna termodinamika zbog svoje zahtjevnosti često nije mogla pratiti potrebe kemijsko-inženjerskih proračuna za termodinamičkim podacima. Problem se često rješavao metodama strukturno-grupnih doprinosa za procjenu termodinamičkih svojstava. Radi se, naime o metodama gdje se određena termodinamička svojstva (posebice organskih) tvari procjenjuju na osnovi svojstava strukturnih grupa koje sačinjavaju molekule promatrane tvari. Npr., termodinamičko svojstvo etanola može se procijeniti na osnovi tabeliranih parametara (doprinosa) za strukturne grupe CH₃–, CH₂– i OH– i prikladne formule. Naravno, izračunavanje i tabeliranje doprinosa provodi se prema dostupnim eksperimentalnim podacima. Ovim je pristupom načelno moguće, s većom ili manjom točnošću, procijeniti termodinamička svojstva još nepostojećih ili čak hipotetskih tvari.

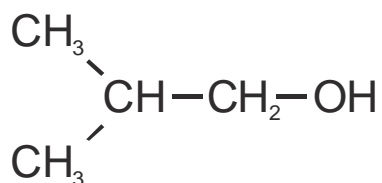
Primjer jedne takve metode je historijska metoda za procjenu kritičnog molarnog volumena po Veteréu (VETERÉ, 1976.). Eksperimentalni podaci za kritični molarni volumen izobutanola dostupni su u kemijsko-inženjerskim priručnicima, npr. (POLING, 1976.).

16.2. Rješenje zadatka

Empirijska Veteréova relacija za kritični molarni volumen glasi:

$$v_K = 33,04 + \left[\sum_{i=1}^n (\Delta v_i M_i) \right]^{1,029} \quad (16.1)$$

Strukturna formula izobutanola je:



Sastoji se, dakle, od dvije CH₃–, jedne CH₂–, jedne CH– i jedne OH– skupine.

Uvrštavanjem brojčanih vrijednosti dobiva se:

$$\sum_{i=1}^n (\Delta v_i M_i) = 2 \cdot 50,50 + 47,14 + 43,75 + 11,98 = 203,87,$$

te zatim:

$$v_K = 33,04 + (203,87)^{1,029} = 270,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

16.3. Komentar rješenja

Pri primjeni ove i sličnih korelacija treba voditi računa o barem dvije stvari. Prvo, treba poznavati načelo podjele molekula u strukturne grupe, koje se može razlikovati od korelacije do korelacije. Najbolje je pritom konzultirati originalnu literaturu. Drugo, empirijske korelacije prikazanog tipa s nedeklariranim jedinicama koeficijenata, odnosno eksponenata, zahtijevaju uvrštavanje brojčane vrijednosti u točno određenim jedinicama. I one se razlikuju od korelacije do korelacije, posebice u starijoj literaturi, pa je ponovo najbolje konzultirati izvorne radove.

Eksperimentalni podatak o kritičnom molarnom volumenu izobutanola je:

$$v_K = 273 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Odstupanje procjene iznosi $-0,77\%$.

16.4. Literatura

Izvor:

Robert C. Reid, John. M. Prausnitz, Thomas K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, 3. izd., McGraw-Hill, New York, 1977. str. 19.

Posebna literatura:

(POLING, 2000.) Bruce E. Poling, John. M. Prausnitz, John P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York, 2000.

(VETERÉ, 1967.) Alessandro Veteré, *An Empirical Method for Evaluating Critical Molar Volumes*, American Institute of Chemical Engineers Journal **22** (1976) 950–952.

Equation Section 1717. Koeficijent acentričnosti – Edmister; Lee–Kessler

Procijeniti koeficijent acentričnosti n -oktana:

a) Edmisterovim postupkom i

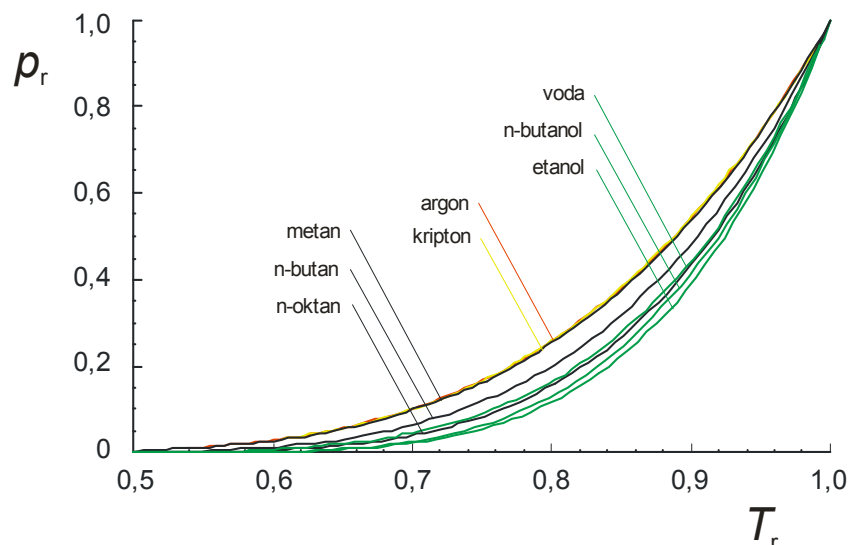
b) Lee-Kesslerovom relacijom,

na osnovi sljedećih termodinamičkih podataka: Potrebni podaci su: $T_K = 568,8$ K;
 $T_V = 398,8$ K; $p_K = 24,5$ atm.

17.1. Pitzerov koeficijent acentričnosti

Pitzerov koeficijent acentričnosti važan je parametar koji se primjenjuje u troparametarskim korelacijama za procjenu termodinamičkih svojstava fluida.

Pitzer je (PITZER, 1955.) primijetio da se nagib krivulja isparavanja realnih fluida u reduciranom p_r - T_r -dijagramu za plinove sferno-simetričnih čestica podudara, te da postoje odstupanja nagiba koja se mogu povezati s odstupanjima oblika čestica od sferne simetrije, slika 17.1.

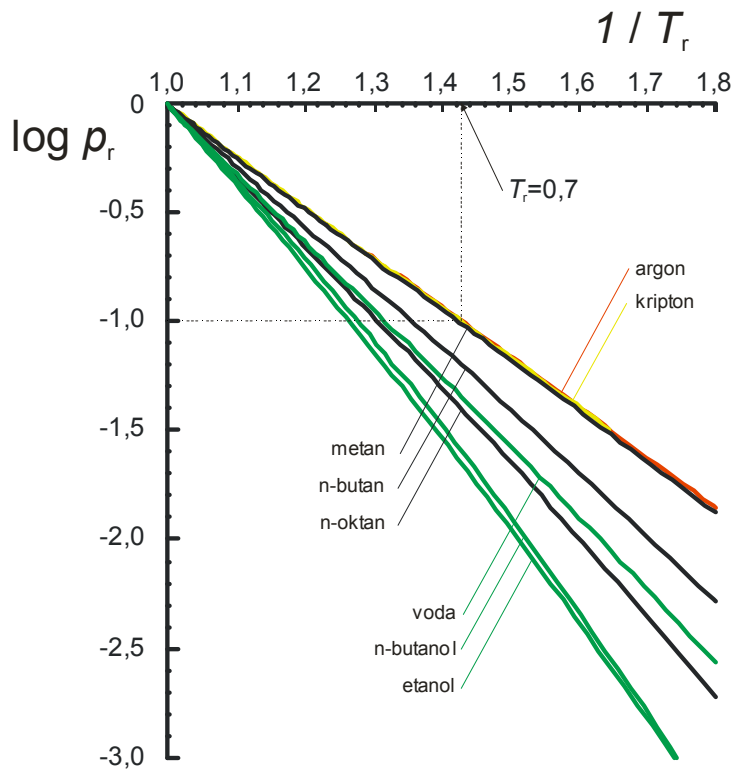


Slika 17.1 Krivulje isparavanja realnih fluida u reduciranom p - T -dijagramu. Krivulje isparavanja plemenitih plinova se preklapaju. U nizu ugljikovodika odstupanje od referentne krivulje za plemenite plinove to je veće što je molekula izduženija. U skupini polarnih tvari, osim geometrije čestice važnu ulogu ima i polarnost čestice, odnosno asimetrija u raspodjeli gustoće naboja elektronskog oblaka.

Prikaz iste ovisnosti u $\log p_r$ - $(1/T_r)$ -dijagramu, slika 17.2, omogućuje da se jednim parametrom opiše nagib krivulje isparavanja. Na osnovi eksperimentalnog podatka o reduciranom ravnotežnom tlaku isparavanja, p_r^\bullet , pri reduciranoj ravnotežnoj temperaturi od $T_r = 0,7$ izračunava se tzv. Pitzerov koeficijent acentričnosti:

$$\omega = -\log(p_r^\bullet)_{T_r=0,7} - 1. \quad (17.1)$$

Ako se ne raspolože podacima za Pitzerov koeficijent acentričnosti željenog fluida, potrebno ga je procijeniti iz dostupnih podataka.



Slika 17.2 Krivulje isparavanja realnih fluida u $\log p_r$ - $1/T_r$ -dijagramu. Pri reduciranoj temperaturi od $T_r = 0,7$, $\log p_r^*$ iznosi -1 za plemenite plinove.

17.2. Rješenje zadatka Edmisterovim postupkom

Edmisterov se postupak zasniva na činjenica da je eksperimentalno puno lakše odrediti normalno vrelište fluida, T_v , pri atmosferskom tlaku nego reducirani ravnotežni tlak isparavanja pri zadanoj reduciranoj temperaturi: $p_r^*(T_r = 0,7)$.

Edmister je predložio (EDMISTER, 1986.) sljedeću empirijsku korelaciju:

$$\omega = \frac{3}{7} \cdot \frac{g}{1-g} \log(p_k/\text{atm}) - 1, \quad (17.2)$$

$$g = \frac{T_v / K}{T_k / K}. \quad (17.3)$$

Budući da se radi o empirijskoj korelaciji, jasno su označene jedinice u kojima je potrebno uvrštavati kritični tlak, kritičnu temperaturu te temperaturu normalnog vrelišta.

Prvo se izračunava reducirana temperatura normalnog vrelišta:

$$g = \frac{T_v / K}{T_k / K} = \frac{398,8}{568,8} = 0,701,$$

a zatim i Pitzerov koeficijent acentričnosti:

$$\omega = \frac{3}{7} \cdot \frac{0,701}{1-0,701} \log 24,5 - 1 = 0,396.$$

17.3. Rješenje zadatka Lee-Keslerovim postupkom

Lee i Kesler (LEE, 1975.) su razradili postupak procjene termodinamičkih svojstava čistih i smjesa fluida na osnovi poznavanja kritične temperature, kritičnog tlaka i Pitzerovog koeficijenta acentričnosti komponenata. Za slučaj kada Pitzerov koeficijent acentričnosti nije poznat, a raspolaže se s vrelištem komponente pri atmosferskom tlaku, Kesler, Lee i Sandler predlažu (KESLER, 1979.) sljedeću relaciju za procjenu ω :

$$\omega = \frac{-\ln(p_K/\text{atm}) - 5,92714 + 6,09648g^{-1} + 1,28862\ln g - 0,169347g^6}{15,2518 - 15,6875g^{-1} - 13,4721\ln g + 0,43577g^6} \quad (17.4)$$

θ je ponovo reducirana temperatura normalnog vrelišta, prema jednadžbi (17.3).

Nakon uvrštavanja θ dobiva se:

$$\omega = \frac{-\ln 24,5 - 5,92714 + 6,09648 \cdot 0,701^{-1} + 1,28862\ln 0,701 - 0,169347 \cdot 0,701^6}{15,2518 - 15,6875 \cdot 0,701^{-1} - 13,4721\ln 0,701 + 0,43577 \cdot 0,701^6},$$

$$\omega = 0,396$$

17.4. Komentar rješenja

Kao i kod prethodnog zadatka, kod primjene empirijskih korelacija treba voditi računa o uvrštavanju brožane vrijednosti u točno određenim jedinicama. Današnja literatura uglavnom prikazuje korelacije matematički korektno, navodeći jedinice tamo gdje je potrebno (npr. p_K/atm), no u starijoj literaturi to nije uvijek bio slučaj.

Eksperimentalni podatak o Pitzerovom koeficijentu acentričnosti n -oktana (POLING, 2000.) je:

$$\omega = 0,394.$$

Odstupanje procjena iznosi 0,51 %.

17.5. Literatura

Izvor:

Robert C. Reid, John. M. Prausnitz, Thomas K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, 3. izd., McGraw-Hill, New York, 1977. str. 20.

Posebna literatura:

(EDMISTER, 1986.) Wayne C. Edmister, BiingJye Lee, *Applied Hydrocarbon Thermodynamics*, Gulf Publishing Co., Houston, 1986., str. 173.

(LEE, 1975.) Byung Ik Lee, Michael G. Kesler, *A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States*, American Institute of Chemical Engineers Journal **21** (1975) 510–527.

(KESLER, 1979.) Michael G. Kesler, Byung Ik Lee, Stanley I. Sandler, *Third Parameter for Use in Generalized Thermodynamic Correlations*, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals **18** (1979) 49–54.

(PITZER, 1955.) Kenneth S. Pitzer, David Z. Lippman, R. F. Curl, Jr., Charles M. Huggins, Donald E. Petersen, *The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization*, Journal of the American Chemical Society **77** (1955) 3433–3440.

(POLING, 2000.) Bruce E. Poling, John. M. Prausnitz, John P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York, 2000.

Equation Section 1818. Kritična svojstva – Lydersen

Procijeniti kritična svojstva pentafluorotoluena Lydersenovim postupkom. Zadani su temperatura normalnog vrelišta, $T_v = 398,8$ K, molarna masa, $M = 182,1$ g mol⁻¹, te parametri pojedinih strukturnih grupa:

GRUPA	$\Delta T/K$	$\Delta p/atm$	$\Delta v/(cm^3 mol^{-1})$
(=C-)AR	0,011	0,154	36
-CH ₃	0,020	0,227	55
-F	0,018	0,224	18

18.1. Opća razmatranja o zadatku

Slično kao i kod 16. zadatka, za procjenu eksperimentalno teže dostupnih svojstava organskih tvari često se primjenjuje načelo strukturno-grupnih doprinosa. Makroskopsko svojstvo tvari procjenjuje se na osnovi doprinosa tabeliranih za pojedine strukturne grupe koje tvore molekulu te tvari.

Lydersenov postupak primjer je jedne takve metode za procjenu kritičnih parametara (LYDERSEN, 1955.). Eksperimentalni podaci za kritične parametre dostupni su u kemijsko-inženjerskim priručnicima poput (POLING, 1976.).

18.2. Opća razmatranja o zadatku

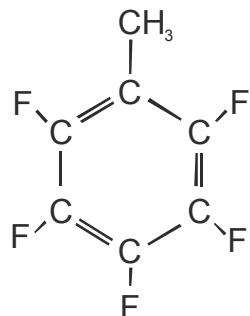
Empirijske formule Lydersenova postupka su:

$$T_k = \frac{T_v}{0,567 + \sum \Delta T - (\sum \Delta T)^2}, \quad (18.1)$$

$$p_k = \frac{M}{(0,34 + \sum \Delta p)^2}, \quad (18.2)$$

$$v_k = 40 + \sum \Delta v. \quad (18.3)$$

Strukturna formula molekule pentafluorotoluena je:



Molekula se sastoji od šest aromatskih C-grupa u prstenu, pet fluoridnih grupa te jedne alifatske CH₃-grupe. Sve doprinose, dakle, treba zbrajati prema:

$$6 \times (=C-)_{AR} + 5 \times (-F) + 1 \times (-CH_3).$$

Za temperaturni doprinos dobije se:

$$\sum \Delta T = 6 \times 0,011 + 5 \times 0,018 + 1 \times 0,020,$$

$$\sum \Delta T = 0,176.$$

Za tlak je:

$$\sum \Delta p = 6 \times 0,154 + 5 \times 0,224 + 1 \times 0,227,$$

$$\sum \Delta p = 2,271.$$

Za volumen se dobije:

$$\sum \Delta v = 6 \times 36 + 5 \times 18 + 1 \times 55,$$

$$\sum \Delta v = 361.$$

Kritični parametri su:

$$T_K = \frac{390,65}{0,567 + 0,176 - 0,176^2} = 549 \text{ K},$$

$$p_K = \frac{182,1}{(0,34 + 2,271)^2} = 26,7 \text{ atm},$$

$$v_K = 40 + 361 = 401 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

18.3. Komentar rješenja

Da bi se korelacija na osnovi strukturno-grupnih doprinosa mogla primijeniti, treba poznavati načelo podjele molekula u strukturne grupe, koje se najčešće prikazuje u obliku tablice. Za Lydersenovu metodu to je tablica 1.

Također, treba obratiti pozornost na jedinice; empirijske korelacije vrijede samo ako se uvrsti brojčana vrijednost u točno određenim jedinicama.

Literaturni podaci (POLING, 1976.) o kritičnim parametrima pentafluorotoluena također su procijenjene, a ne eksperimentalne vrijednosti, i iznose su:

$$T_K = 566,52 \text{ K},$$

$$p_K = 31,24 \text{ bar} = 30,83 \text{ atm},$$

$$v_K = 384,00 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Razlike u literaturnim i ovdje izračunatim vrijednostima su $-3,1 \%$ za kritičnu temperaturu, $-13,4 \%$ za kritični tlak te $4,4 \%$ za kritični volumen.

Tablica 18.3 Tablica Lydersenovih strukturno-grupnih parametara

Strukturna grupa	$\Delta T/K$	$\Delta p/atm$	$\Delta v/(cm^3 mol^{-1})$	Strukturna grupa	$\Delta T/K$	$\Delta p/atm$	$\Delta v/(cm^3 mol^{-1})$
-CH ₃ , -CH ₂ -	0,020	0,227	55,0	>CH	0,012	0,210	51,0
-C<	-	0,210	41,0	=CH ₂ , ≡CH	0,018	0,198	45,0
=C<, =C=	-	0,198	36,0	=C-H, ≡C-	0,005	0,153	36,0
-CH ₂ - (prsten)	0,013	0,184	44,5	>CH- (prsten)	0,012	0,192	46,0
>C< (prsten)	-0,007	0,154	31,0	=CH-, =C<, =C= (prsten)	0,011	0,154	37,0
-F	0,018	0,224	18,0	-Cl	0,017	0,320	49,0
-Br	0,010	0,500	70,0	-I	0,012	0,830	95,0
-OH	0,082	0,060	18,0	-OH(aromatski)	0,031	-0,020	3,0
-O-	0,021	0,160	20,0	-O-(prsten)	0,014	0,120	8,0
>C=O	0,040	0,290	60,0	>C=O(prsten)	0,033	0,200	50,0
HC=O-	0,048	0,330	73,0	-COOH	0,085	0,400	80,0
-COO-	0,047	0,470	80,0	-NH ₂	0,031	0,095	28,0
>NH	0,031	0,135	37,0	>NH(prsten)	0,024	0,090	27,0
>N	0,014	0,170	42,0	>N-(prsten)	0,007	0,130	32,0
-CN	0,060	0,360	80,0	-NO ₂	0,055	0,420	78,0
-SH, -S-	0,015	0,270	55,0	-S-(prsten)	0,008	0,240	45,0
=S	0,003	0,240	47,0	>Si<	0,030	0,540	-
-B<	0,030	-	-				

18.4. Literatura

Izvor:

Robert C. Reid, John. M. Prausnitz, Thomas K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, 3. izd., Mc Graw-Hill, New York, 1977. str. 18.

Posebna literatura:

(LYDERSEN, 1955.) Aksel L.. Lydersen, *Estimation of Critical Properties of Organic Compounds*, University of Wisconsin College Engineering, Eng. Exp. Stn. Rep. 3, Madison, Wisconsin, travanj 1955.

(POLING, 2000.) Bruce E. Poling, John. M. Prausnitz, John P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York, 2000.

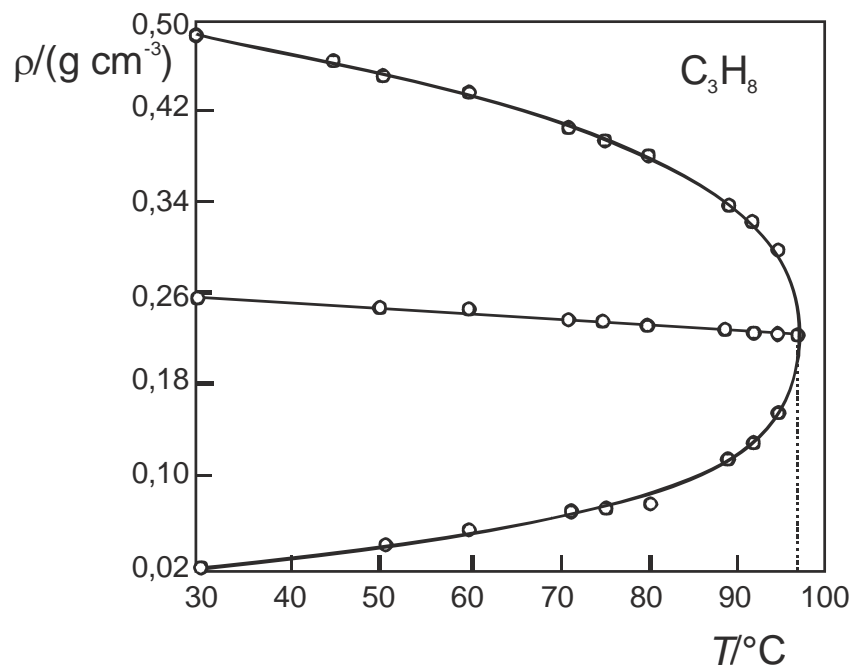
19. Kritična gustoća – Cailletet–Mathias

Procijeniti kritičnu gustoću propana prema Cailletet-Mathiasovom pravilu. Termodinamički podaci su kritična temperatura propana, $T_K = 96,8 \text{ °C}$, te gustoće ravnotežne pare, ρ^L , odnosno kapljevine, ρ^V , prema tablici:

$T/\text{°C}$	$\rho^L/(\text{g cm}^{-3})$	$\rho^V/(\text{g cm}^{-3})$
30	0,4858	0,0200
80	0,3760	0,0832

19.1. Opća razmatranja o zadatku

Cailletet-Mathiasovo pravilo naziva se još i **pravilo linearnog dijametra**. Radi se o empirijskom pravilu zasnovanom na eksperimentalnim mjerenjima Louisa Paula Cailleteta (iz 1870-ih) te Émilea Ovidea Josepha Mathiasa (iz prvog desetljeća 20. stoljeća). Prema tom pravilu, polovica zbroja gustoća bilo koje tvari u kapljevitoj stanju i stanju zasićene pare na istoj temperaturi je linearna funkcija temperature. Pravilo je ilustrirano slikom 19.1.



Slika 19.1 ovisnost gustoće zasićene pare, odnosno kapljevine propana o temperaturi.

O povijesnom razvoju pravila linearnog dijametra pisao je Simón Reif-Acherman (REIF-ACHERMAN, 2010.). Jednadžba Cailletet-Mathiasovog pravila glasi:

$$\frac{\rho^L + \rho^V}{2} = \rho(T) = \rho_0 + cT. \quad (19.1)$$

19.2. Rješenje zadatka

Izraz (19.1) je jednadžba pravca, s odsječkom ρ_0 i nagibom c . Jednadžbu pravca definiraju dvije točke iz teksta zadatka. Za temperaturu od 30 °C vrijedi:

$$\rho_{30} = \frac{\rho^L + \rho^V}{2} = \frac{0,4858 + 0,0200}{2} = 0,2529 \text{ g cm}^{-3}.$$

Slično je za temperaturu od 80 °C:

$$\rho_{80} = \frac{\rho^L + \rho^V}{2} = \frac{0,3760 + 0,0832}{2} = 0,2296 \text{ g cm}^{-3}.$$

Dvije jednačbe s dvije nepoznanice:

$$\rho(T) = \rho_0 + cT,$$

$$0,2529 = \rho_0 + c \cdot 30,$$

$$0,2296 = \rho_0 + c \cdot 80,$$

omogućuju određivanje odsječka i nagiba pravca.

Izražavanjem odsječka iz obje jednačbe dobiva se:

$$0,2529 - 30c = \rho_0,$$

$$0,2296 - 80c = \rho_0,$$

odnosno:

$$0,2529 - 30c = 0,2296 - 80c,$$

$$50c = -0,0233.$$

Nagib je odatle:

$$c = -4,66 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}.$$

Odsječak je zatim:

$$\rho_0 = 0,2529 - 30(-4,66 \cdot 10^{-4}),$$

$$\rho_0 = 0,2669 \text{ g cm}^{-3}.$$

Budući da Cailletet-Mathiasov pravac prolazi i kroz kritičnu točku, dobiva se:

$$\rho(T_K) = \rho_0 + cT_K,$$

$$\rho(T_K) = 0,2669 - 4,66 \cdot 10^{-4} \cdot 96,8,$$

$$\rho(T_K) = 0,2218 \text{ g cm}^{-3}.$$

19.3. Komentar rješenja

Specifični kritični volumen je:

$$v_{\text{sp,K}} = 1/\rho(T_K) = 4,51 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1},$$

a kritični molarni volumen je:

$$v_K = M/\rho(T_K) = 44,096/0,2218 = 198,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1},$$

što u usporedbi s tabeliranom vrijednošću kritičnog specifičnog volumena (KYUSHU, 2013.):

$$v_{\text{sp,K}} = 4,5455 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1},$$

odnosno eksperimentalnog molarnog volumena (AMBROSE, 1995.):

$$v_{\text{K}} = 200 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1},$$

daje ocjenu točnosti metode.

19.4. Literatura

Izvor:

Mihail Kh. Karapetyants, *Chemical Thermodynamics*, Mir Publishers, Moskva, 1978., str. 227.

Posebna literatura:

(AMBROSE, 1995.) Douglas Ambrose, Constantine Tsonopoulos, *Vapor-Liquid Critical Properties of Elements and Compounds. 2. Normal Alkenes*, *Journal of Chemical and Engineering Data* **40** (1995) 531–546.

(KYUSHU, 2013.) <http://www2.cc.kyushu-u.ac.jp/scp/system/library/PROPATH/manuals/p-propath/c3h8.pdf>, pristup 18. ožujka 2013.

(REIF-ACHERMAN, 2010.) Simón Reif-Acherman, *The History of the Rectilinear Diameter Law*, *Quimica Nova* **33** (2010) 2003–2010.

20. Kritični tlak – Kreglewski–Kay

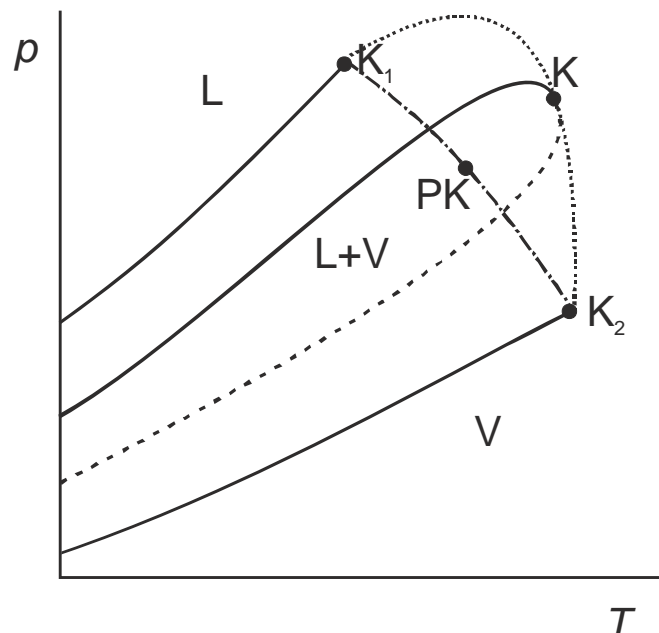
Procijeniti kritični tlak smjese etana(1) i benzena(2) sastava $y_1 = 0,392$ postupkom po Kreglewskom i Kayu. Eksperimentalno određeni kritični parametri smjese iznose: $p_{KM} = 83,8$ atm; $T_{KM} = 499,1$ K.

Potrebni termodinamički podaci su:

	T_K/K	p_K/atm	$v_K/cm^3 mol^{-1}$	$v^*/cm^3 mol^{-1}$	ω
etan(1)	305,4	48,1	148	54,87	0,098
benzen(2)	562,1	48,3	259	93,97	0,212

20.1. Opća razmatranja o zadatku

Kreglewski i Kay (KREGLEWSKI, 1969.) su predložili postupak kojim se na osnovi razmjerno malog broja dostupnih podataka o čistim tvarima mogu procijeniti kritični parametri (kritični tlak, p_{KM} , i kritična temperatura, T_{KM}) dvokomponentnih smjesa. Ovdje treba napomenuti da se ne radi o jednostavnom postupku. Naime, to nisu pseudokritični parametri, iako se često koriste isti simboli. Pseudokritični parametri (T_{KM} i p_{KM}) služe za redukciju temperature, odnosno tlaka kod plinskih smjesa, računaju se najčešće jednostavnim pravilima poput onih Prausnitza i Gunna (PRAUSNITZ, 1958.) i nalaze se uobičajeno između vrijednosti parametara komponenata. S druge strane, kritični parametri smjesa su prave eksperimentalne vrijednosti; pri tim vrijednostima tlaka i temperature kapljevita i parna faza dvokomponentnog sustava imaju identična svojstva (sastav i gustoću). Kritični parametri smjesa definiraju realno ostvarivu eksperimentalnu točku, a pseudokritični parametri definiraju točku koja se u većini slučajeva nalazi u dvofaznom, nestabilnom području i ne može se eksperimentalno postići, vidi sliku 20.1.



Slika 20.1 p - T dijagram dvokomponentnog sustava u kritičnom području. Za čiste tvari radi se o krivuljama isparavanja koje završavaju u kritičnim točkama komponenata, K_1 , odnosno K_2 . Za smjese radi se o zatvorenoj petlji; krivulja ravnotežne kapljevine (puna crta) i ravnotežne pare (isprekidana crta) sastaju se u kritičnoj točki K ; unutar petlje je nestabilno područje. Kritična linija (točkasta crta) povezuje kritične točke smjesa različitih sastava. Pseudokritična linija (crta-točka) povezuje pseudokritične točke smjesa različitih sastava i najčešće ne odstupa znatno od pravca. Shematski je naznačena razlika pseudokritične (PK) i kritične točke (K) smjese.

Podaci koje Kreglewski i Kay koriste za procjenu kritičnih svojstava smjese su: kritične temperature komponenata, T_K , kritični tlakovi komponenata, p_K , kritični molarni volumeni komponenata, v_K , molarni volumeni kapljevitih komponenata, v^* , mjereni pri reduciranoj temperaturi od $T_r = 0,6$ (pretpostavlja se da pri toj temperaturi molarni volumen kapljevine ne ovisi znatno o tlaku) te Pitzerovi koeficijenti acentričnosti, ω . Postupak razvijaju na osnovi teorije tzv. konformalnih otopina.

20.2. Rješenje zadatka

Osnovni izraz za procjenu kritičnog tlaka smjese glasi:

$$p_{KM} = p^* \left[1 + (5,808 + 4,93\omega_M) \left(\frac{T_{KM}}{T^*} - 1 \right) \right]. \quad (20.1)$$

ω_M je Pitzerov koeficijent acentričnosti smjese, a p^* i T^* su parametri redukcije tlaka, odnosno temperature.

Postupak započinje izračunavanjem **srednjeg molarnog volumena** kapljevite smjese, prema pravilu miješanja:

$$v_M^* = y_1 v_1^* + y_2 v_2^* + (2v_{12}^* - v_1^* - v_2^*) y_1 y_2. \quad (20.2)$$

U izrazu se pojavljuje i **ukršteni volumni parametar**, kojega treba prvo izračunati osrednjivanjem linearne dimenzije, prema:

$$v_{12}^* = \frac{\left[(v_1^*)^{1/3} + (v_2^*)^{1/3} \right]^3}{8}. \quad (20.3)$$

Uvrštavanjem se dobije:

$$v_{12}^* = \frac{\left[(54,87)^{1/3} + (93,97)^{1/3} \right]^3}{8} = 72,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1},$$

a zatim i:

$$v_M^* = 0,392 \cdot 54,87 + (1 - 0,392) \cdot 93,97 + (2 \cdot 72,7 - 54,87 - 93,97) \cdot 0,392 \cdot (1 - 0,392),$$

$$v_M^* = 77,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

U izrazima za izračunavanje kritične temperature, kao koncentracijska varijabla pojavljuje se **površinski udio**. Računa se prema:

$$\theta_1 = \frac{y_1 (v_1^*)^{2/3}}{y_1 (v_1^*)^{2/3} + y_2 (v_2^*)^{2/3}}. \quad (20.4)$$

Nakon uvrštavanja slijedi:

$$\theta_1 = \frac{0,392 (54,87)^{2/3}}{0,392 (54,87)^{2/3} + (1 - 0,392) (93,97)^{2/3}} = 0,311;$$

$$\theta_2 = 1 - \theta_1 = 0,689.$$

Pravilo miješanja za **parametar redukcije temperature** glasi:

$$T^* = (v_M^*)^{1/3} \left\{ \frac{T_{K1}\theta_1}{(v_1^*)^{1/3}} + \frac{T_{K2}\theta_2}{(v_2^*)^{1/3}} + \left[\frac{2T_{12}^*}{(v_{12}^*)^{1/3}} - \frac{T_{K1}}{(v_1^*)^{1/3}} - \frac{T_{K2}}{(v_2^*)^{1/3}} \right] \theta_1\theta_2 \right\}. \quad (20.5)$$

Ukršteni temperaturni parametar računa se prema:

$$T_{12}^* = \frac{2(v_{12}^*)^{1/3}}{(v_1^*)^{1/3}/T_{K1} + (v_2^*)^{1/3}/T_{K2}}. \quad (20.6)$$

Nakon uvrštavanja dobiva se:

$$T_{12}^* = \frac{2(72,7)^{1/3}}{(54,87)^{1/3}/305,4 + (93,97)^{1/3}/562,1} = 406,528 \text{ K},$$

$$T^* = (77,8)^{1/3} \left\{ \frac{305,4 \cdot 0,311}{(54,87)^{1/3}} + \frac{562,1 \cdot 0,689}{(93,97)^{1/3}} + \left[\frac{2 \cdot 406,528}{(72,7)^{1/3}} - \frac{305,4}{(54,87)^{1/3}} - \frac{562,1}{(93,97)^{1/3}} \right] 0,311 \cdot 0,689 \right\},$$

$$T^* = 462,084 \text{ K}.$$

Kritična temperatura računa se prema:

$$T_{KM} = \varphi_1 T_{K1} + \varphi_2 T_{K2}, \quad (20.7)$$

gdje je φ_i koncentracijska varijabla, „**kritični**“ **volumni udio**:

$$\varphi_1 = \frac{y_1 v_{K1}}{y_1 v_{K1} + y_2 v_{K2}}. \quad (20.8)$$

Nakon uvrštavanja dobiva se:

$$\varphi_1 = \frac{0,392 \cdot 148}{0,392 \cdot 148 + (1 - 0,392) 259} = 0,269,$$

$$\varphi_2 = 1 - \varphi_1 = 0,731,$$

$$T_{KM} = 0,269 \cdot 305,4 + 0,731 \cdot 562,1 = 492,988 \text{ K}.$$

Parametar redukcije tlaka izračunava se prema:

$$p^* = \frac{T^*}{(v_M^*)^{1/3}} \frac{p_{K1}\theta_1 + p_{K2}\theta_2}{(T_{K1}\theta_1)/(v_1^*)^{1/3} + (T_{K2}\theta_2)/(v_2^*)^{1/3}}. \quad (20.9)$$

Uvrštavanjem se dobiva:

$$p^* = \frac{462,084}{(77,8)^{1/3}} \frac{48,1 \cdot 0,311 + 48,3 \cdot 0,689}{305,4 \cdot 0,311/(54,87)^{1/3} + 562,1 \cdot 0,689/(93,97)^{1/3}} = 47,38.$$

Pitzerov koeficijent acentričnosti za smjesu izračunava se prema sljedećem pravilu miješanja:

$$\omega_M = \omega_1\theta_1 + \omega_2\theta_2 + (2\omega_{12} - \omega_1 - \omega_2)\theta_1\theta_2, \quad (20.10)$$

Gdje je **ukršteni parametar koeficijenta acentričnosti**:

$$\omega_{12} = \frac{2}{1/\omega_1 + 1/\omega_2}. \quad (20.11)$$

Nakon uvrštavanja dobiva se:

$$\omega_{12} = \frac{2}{1/0,098 + 1/0,212} = 0,134039,$$

$$\omega_M = 0,098 \cdot 0,311 + 0,212 \cdot 0,689 + (2 \cdot 0,134039 - 0,098 - 0,212)0,311 \cdot 0,689 = 0,167622$$

Kritični se tlak smjese sada izračunava na osnovi izraza (20.1):

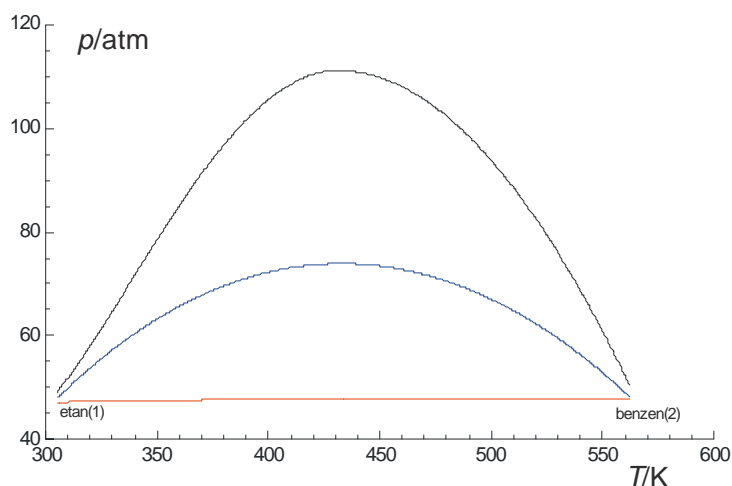
$$p_{KM} = p^* \left[1 + (5,808 + 4,93\omega_M) \left(\frac{T_{KM}}{T^*} - 1 \right) \right],$$

$$p_{KM} = 47,38 \left[1 + (5,808 + 4,93 \cdot 0,167622) \left(\frac{492,988}{462,084} - 1 \right) \right],$$

$$p_{KM} = 68,40 \text{ atm}.$$

20.3. Komentar rješenja

Na slici 20.2 prikazane su pseudokritična i kritična krivulja smjese (kritični koeficijenti kompresibilnosti su $z_{K1} = 0,279$, $z_{K2} = 0,268$) u usporedbi s eksperimentalnim podacima (WAUQUIE, 2000.). Unatoč složenom postupku procjene, odstupanja su još uvijek znatna – eksperimentalna vrijednost kritičnog tlaka iznosi 83,8 atm.



Slika 20.2 Izvadak p - T dijagrama dvokomponentnog sustava. Plavom je bojom prikazana kritična, a crvenom pseudokritična krivulja. Crnom su bojom označeni eksperimentalni podaci (WAUQUIE, 2000.).

20.4. Literatura

Izvor:

Robert C. Reid, John. M. Prausnitz, Thomas K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, 3. izd., Mc Graw–Hill, New York, 1977. str. 146.

Posebna literatura:

(KREGLEWSKI, 1969.) Aleksander Kreglewski, Webster B. Kay, *The Critical Constants of Conformal Mixtures*, *The Journal of Physical Chemistry* **73** (1969) 3359–3366.

(PRAUSNITZ, 1958.) John M. Prausnitz, R. D. Gunn, *Volumetric Properties of Nonpolar Gaseous Mixtures*, *American Institute of Chemical Engineers Journal* **4** (1958) 430–435.

(WAUQUIER, 2000.) Jean-Pierre Wauquier, *Petroleum Refining, Vol.2. Separation Processes*, Editions Technip, Pariz, 2000. str. 25, prijevod prema originalu: *Le raffinage du pétrole. Tome 2. Procédés de séparation*, Editions Technip, Pariz, 1998.

Equation Section 2121. Pseudokritični parametri

Izračunati pseudokritične parametre ekvimolarne smjese etana(1), propana(2) i butana(3) prema

A) Prausnitz-Gunnovim pravilima,

B) Redlich-Kwongovim pravilima.

Potrebni termodinamički podaci su:

	T_K/K	p_K/bar	$v_K/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	z_K	ω
etan(1)	305,4	48,8	148,3	0,285	0,099
propan(2)	369,8	42,5	203	0,281	0,153
butan(3)	426,2	38	255	0,274	0,199

21.1. Opća razmatranja o zadatku

Pseudokritični parametri su veličine koje služe za reduciranje tlaka, odnosno temperature kod smjese fluida. Ne radi se o kritičnom tlaku, odnosno temperaturi smjese, iako se često koristi isti simbol za obje veličine, p_{KM} , odnosno T_{KM} . Razliku tih veličina najbolje je objasniti slikom, npr. 20.1.

21.2. Kayeva i Prausnitz-Gunnova pravila

Kayeva pravila (KAY, 1936.) za izračunavanje pseudokritičnog tlaka, p_{KM} , odnosno temperature, T_{KM} , na osnovi svojstava kritičnog tlaka, p_K , i temperature, T_K , za komponente plinskih smjese glase:

$$T_{KM} = \sum y_i T_{Ki}, \quad (21.1)$$

$$p_{KM} = \sum y_i p_{Ki}. \quad (21.2)$$

Ovdje se može pridodati i pravilo za pseudokritični molarni volumen:

$$v_{KM} = \sum y_i v_{Ki}. \quad (21.3)$$

Točniji je Prausnitz-Gunnov skup pravila (PRAUSNITZ, 1958.). Jednostavna formulacija pravila jest:

$$T_{KM} = \sum y_i T_{Ki}, \quad (21.4)$$

$$p_{KM} = \frac{\left(\sum y_i z_{Ki}\right) RT_{KM}}{\sum y_i v_{Ki}} \quad (21.5)$$

$$\omega_M = \sum y_i \omega_i. \quad (21.6)$$

ω_M i ω ovdje označavaju Pitzerov koeficijent acentričnosti za smjesu, odnosno komponentu.

21.3. Rješenje zadatka A)

Zadana je smjesa:

etan(1) – propan(2) – butan(3).

Radi se o ekvimolarnoj smjesi, dakle molarni udjeli triju komponenata jednaki su:

$$y_i = 1/3.$$

Kayevo pravilo za izračunavanje pseudokritične temperature preuzeli su i Prausnitz i Gunn:

$$T_{KM} = \sum y_i T_{Ki}.$$

Prausnitz-Gunnovo pravilo za pseudokritični tlak, jednadžba (21.4) napisat će se na sljedeći način:

$$p_{KM} = \frac{z_{KM} RT_{KM}}{v_{KM}}. \quad (21.7)$$

Pseudokritični molarni volumen jest:

$$v_{KM} = \sum y_i v_{Ki},$$

$$v_{KM} = 1/3 \cdot 148,3 + 1/3 \cdot 203 + 1/3 \cdot 255 = 201,89 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Pseudokritični koeficijent kompresibilnosti je:

$$z_{KM} = \sum y_i z_{Ki},$$

$$z_{KM} = 1/3 \cdot 0,285 + 1/3 \cdot 0,281 + 1/3 \cdot 0,274 = 0,2797.$$

Pseudokritična temperatura je, prema (21.3):

$$T_{KM} = 1/3 \cdot 305,4 + 1/3 \cdot 369,8 + 1/3 \cdot 426,2 = 366,4 \text{ K}.$$

Pseudokritični tlak je:

$$p_{KM} = \frac{0,2797 \cdot 8,314 \cdot 366,4}{201,89 \cdot 10^{-6}} = 4220,82 \text{ kPa}.$$

Pitzerov koeficijent acentričnosti smjese procjenjuje se prema:

$$\omega_M = 1/3 \cdot 0,099 + 1/3 \cdot 0,153 + 1/3 \cdot 0,199 = 0,1502$$

21.4. Redlich-Kwongova pravila

Godine 1949. Redlich i Kwong (REDLICH, 1949.) objavili su jednadžbu stanja trećeg stupnja prikladnu za istodobnu procjenu ravnotežnih molarnih volumena pare i kapljevine iz ograničenog skupa termodinamičkih podataka, naime iz kritične temperature i tlaka fluida. Jednadžba povezuje tlak, p , temperaturu, T , i molarni volumen, v :

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)}. \quad (21.8)$$

Radi se o polinomnoj jednadžbi trećega stupnja po volumenu:

$$v^3 - \frac{RT}{p}v^2 - \left(b^2 + \frac{RTb}{p} - \frac{a}{p\sqrt{T}} \right)v - \frac{ab}{p\sqrt{T}} = 0, \quad (21.9)$$

odnosno koeficijentu kompresibilnosti z :

$$z^3 - z^2 - \left(\frac{b^2 p^2}{R^2 T^2} + \frac{pb}{RT} - \frac{ap}{R^2 T^2 \sqrt{T}} \right) z - \frac{abp^2}{R^3 T^3 \sqrt{T}} = 0. \quad (21.10)$$

Parametri jednačbe stanja a i b izračunavaju se iz kritičnih parametara, tlaka, p_K , odnosno temperature, T_K , prema:

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_K^{5/2}}{p_K}, \quad (21.11)$$

$$b = \frac{\Omega_b R T_K}{p_K}. \quad (21.12)$$

Jednačba stanja Redlicha i Kwonga može se prikazati u obliku koji odgovara primjeni načela korespondentnih stanja. Reducirani molarni volumen te koeficijent kompresibilnosti funkcija su samo reducirane temperature i reduciranog tlaka, prema:

$$\left[p_r + \frac{1}{\sqrt{T_r} v_r \Omega (v_r + \Omega)} \right] (v_r - \Omega) = 3T_r, \quad (21.13)$$

odnosno:

$$z^3 - z^2 - \left(\frac{\Omega^2 p_r^2}{9T_r^2} + \frac{\Omega p_r}{3T_r} - \frac{1}{9\Omega} \frac{p_r}{T_r^{5/2}} \right) z - \frac{p_r^2}{27T_r^{7/2}} = 0, \quad (21.14)$$

gdje je:

$$\Omega = 2^{1/3} - 1. \quad (21.15)$$

Da bi se izrazi (21.11–15) primijenili na plinsku smjesu, potrebno je definirati parametre redukcije za tlak, temperaturu, odnosno molarni volumen. To su tzv. pseudokritični parametri. Izračunavaju se prema izrazima (npr. AUNGIER, 1995.):

$$T_{KM} = \left\{ \frac{\left[\sum y_i \cdot \sqrt{\frac{T_{Ki}^{5/2}}{p_{Ki}}} \right]^2}{\sum y_i \cdot \frac{T_{Ki}}{p_{Ki}}} \right\}^{2/3}, \quad (21.16)$$

$$p_{KM} = \frac{T_{KM}}{\sum y_i \cdot \frac{T_{Ki}}{p_{Ki}}}, \quad (21.17)$$

$$v_{KM} = \frac{T_{KM}}{p_{KM}} \sum \frac{y_i p_{Ki} v_{Ki}}{T_{Ki}}. \quad (21.18)$$

21.5. Rješenje zadatka B)

Zadana je smjesa:

etan(1) – propan(2) – butan(3).

Kod ekvimolarne smjese molarni udjeli triju komponenata jednaki su:

$$y_i = 1/3.$$

Prvo se izračunava pseudokritična temperatura. Uvrštavanjem u (21.16) dobiva se:

$$T_{KM} = \left\{ \frac{\left[0,33 \cdot \sqrt{\frac{305,4^{5/2}}{48,8 \cdot 10^5}} + 0,33 \cdot \sqrt{\frac{369,8^{5/2}}{42,5 \cdot 10^5}} + 0,33 \cdot \sqrt{\frac{426,2^{5/2}}{38,0 \cdot 10^5}} \right]^2}{0,33 \cdot \frac{305,4}{48,8 \cdot 10^5} + 0,33 \cdot \frac{369,8}{42,5 \cdot 10^5} + 0,33 \cdot \frac{426,2}{38,0 \cdot 10^5}} \right\}^{2/3},$$

$$T_{KM} = \left[\frac{(0,1926 + 0,2622 + 0,3311)^2}{2,086 \cdot 10^{-5} + 2,900 \cdot 10^{-5} + 3,739 \cdot 10^{-5}} \right]^{2/3} = 366 \text{ K}.$$

Pseudokritični tlak je, iz (21.17):

$$p_{KM} = \frac{366}{2,086 \cdot 10^{-5} + 2,900 \cdot 10^{-5} + 3,739 \cdot 10^{-5}},$$

$$p_{KM} = 4240,3 \text{ kPa}.$$

Pseudokritični molarni volumen iznosi, prema (21.17):

$$v_{KM} = \frac{366}{42,40 \cdot 10^5} \left(\frac{0,33 \cdot 48,8 \cdot 10^5 \cdot 148,3 \cdot 10^{-6}}{305,4} + \frac{0,33 \cdot 42,5 \cdot 10^5 \cdot 203 \cdot 10^{-6}}{369,8} + \frac{0,33 \cdot 38,0 \cdot 10^5 \cdot 255 \cdot 10^{-6}}{426,2} \right),$$

$$v_{KM} = 200,733 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

21.6. Literatura

Izvor:

Robert C. Reid, John. M. Prausnitz, Thomas K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, 3. izd., Mc Graw-Hill, New York, 1977. str. 74.

Posebna literatura:

(AUNGIER, 1995.) Ronald H. Aungier, *A Fast, Accurate Real Gas Equation of State for Fluid Dynamic Analysis Applications*, Journal of Fluids Engineering **117** (1995) 277–281.

(KAY, 1936.) W. B. Kay, *Density of Hydrocarbon Gases and Vapors at High Pressure and Temperature*, Industrial and Engineering Chemistry Research, **28** (1936) 1014–1019.

(PRAUSNITZ, 1958.) John M. Prausnitz, R. D. Gunn, *Volumetric Properties of Nonpolar Gaseous Mixtures*, American Institute of Chemical Engineers Journal **4** (1958) 430–435.

(REDLICH, 1949.) Otto Redlich, Joseph N.S. Kwong, *On The Thermodynamics of Solutions*, Chemical Reviews **44** (1949) 233–244.

Equation Section 2222. Funkcije odstupanja – Lee–Kessler

Izračunati specifične funkcije odstupanja entalpije i entropije prema Lee-Keslerovom postupku za propen pri 125 °C i 10 MPa, uz referentni tlak od 1 bar.

Potrebni termodinamički podaci su: $T_K = 365$ K; $p_K = 45,6$ atm; $\omega = 0,148$,
 $M = 42,081$ g mol⁻¹

22.1. Funkcije odstupanja

Funkcije odstupanja (engl. *departure function* ili *deviation function*) su izvedene termodinamičke veličine; funkcija odstupanja za neku termodinamičku veličinu jest razlika veličine realnoga fluida pri zadanom tlaku i temperaturi i veličine idealnog fluida pri istoj toj temperaturi i referentnom tlaku. Funkcije odstupanja omogućavaju jednostavno izračunavanje iznosa entalpije, entropije, unutrašnje energije... realnog fluida u ovisnosti o tlaku, i uzimaju u obzir neidealnost fluida iskazanu jednadžbom stanja. Načelno, mogu se izračunati na osnovi bilo koje jednadžbe stanja.

22.2. Izračunavanje funkcija odstupanja

Iznos veličine stanja realnoga fluida u načelu se teško (entropija) ili nikako (entalpija, unutrašnja energija...) ne može odrediti u apsolutnom iznosu. Određuje se, međutim, iznos u odnosu na odabrano referentno stanje.

Neka je y_{ref} iznos molarne veličine stanja idealnog plina pri referentnom tlaku p° i referentnoj temperaturi T° . Iznos iste veličine stanja realnog fluida pri zadanom tlaku i temperaturi tada se može izračunati kao:

$$y = y_{\text{ref}} + \int_{T^\circ}^T \left(\frac{\partial y^{\text{id}}}{\partial T} \right) dT + \int_{p^\circ}^p \left(\frac{\partial y^{\text{id}}}{\partial p} \right) dp + \int_0^p \left(\frac{\partial y^{\text{real}}}{\partial p} \right) dp. \quad (22.1)$$

Drugi član na desnoj strani opisuje ovisnost molarne veličine stanja idealnog plina o temperaturi i izračunava se iz temperature ovisnosti toplinskog kapaciteta idealnog plina, $c_p^{\text{id}}(T)$. **Treći i četvrti član zajedno** tvore funkciju odstupanja. Za entalpiju i entropiju, izraz (22.1) može se pisati kao:

$$h = h_{\text{ref}} + \int_{T^\circ}^T c_p^{\text{id}}(T) dT + 0 + \int_0^p \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp, \quad (22.2)$$

odnosno,

$$s = s_{\text{ref}} + \int_{T^\circ}^T \frac{c_p^{\text{id}}}{T} dT - R \ln \frac{p}{p^\circ} + \int_0^p \left[\frac{R}{p} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp. \quad (22.3)$$

Odgovarajuće funkcije odstupanja su, prema tome:

$$h - h^\circ = \int_0^p \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp, \quad (22.4)$$

$$s - s^\circ = R \ln \frac{p^\circ}{p} + \int_0^p \left[\frac{R}{p} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp. \quad (22.5)$$

Prikazani izrazi za funkcije odstupanja odražavaju činjenicu da entalpija idealnog plina, za razliku od entropije, ne ovisi o tlaku. Također, iz izraza je jasno da se funkcije odstupanja mogu izračunati iz jednadžbi stanja, tj. uz poznavanje ovisnosti, $v = f(p, T)$.

U kemijskom su inženjerstvu znatno češće jednadžbe stanja eksplicitne po tlaku. Pokazuje se da su kod takvih jednadžbi prikladniji sljedeći izrazi za funkcije odstupanja:

$$h - h^\circ = RT(z - 1) + \int_\infty^v \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv, \quad (22.6)$$

$$s - s^\circ = R \ln \frac{v}{v^\circ} + \int_\infty^v \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{v} \right] dv. \quad (22.7)$$

22.3. Lee-Keslerov postupak

Prema načelu termodinamičke sličnosti, u jednoj njegovoj inačici, dva fluida istog Pitzerova koeficijenta acentričnosti, ω , pri istim uvjetima reduciranog tlaka i reducirane temperature, p_r , odnosno T_r , imat će isti iznos reduciranog molarnog volumena, v_r , odnosno isti koeficijent kompresibilnosti, z . To se najlakše formulira na sljedeći način:

$$v_r = f(p_r, T_r, \omega), \quad (22.8)$$

$$z = f(p_r, T_r, \omega). \quad (22.9)$$

Može se pokazati i da se funkcije odstupanja vladaju prema načelu termodinamičke sličnosti. Vrijedi naime:

$$\frac{h - h^\circ}{T_K} = -RT_r^2 \int_0^{p_r} \left[\frac{1}{p_r} \left(\frac{\partial z}{\partial T_r} \right)_{p_r} \right] dp_r; \quad (22.10)$$

$$s - s^\circ = R \int_0^{p_r} \left[\frac{1 - z}{p_r} - \frac{T_r}{p_r} \left(\frac{\partial z}{\partial T_r} \right)_{p_r} \right] dp_r. \quad (22.11)$$

Stoga vrijedi:

$$\frac{h - h^\circ}{T_K} = f(p_r, T_r, \omega), \quad (22.12)$$

$$s - s^\circ = f(p_r, T_r, \omega). \quad (22.13)$$

Praktičnu primjenu prethodnih dviju jednadžbi u kemijskom inženjerstvu ostvarili su Lee i Kesler (LEE, 1975.). Primjena načela termodinamičke sličnosti (na koeficijent kompresibilnosti z) u obliku Lee-Keslerove korelacije ilustrirana je slikom 1.7 i jednadžbama u odjeljku 1.7. Ovdje se daju samo krajnji izrazi za funkcije odstupanja entalpije, odnosno entropije:

$$\frac{h^\circ - h}{RT_K} = \left(\frac{h^\circ - h}{RT_K} \right)^{(0)}(T_r, p_r) + \omega \left(\frac{h^\circ - h}{RT_K} \right)^{(1)}(T_r, p_r), \quad (22.14)$$

$$\frac{s^\circ - s}{R} = \left(\frac{s^\circ - s}{R} \right)^{(0)}(T_r, p_r) + \omega \left(\frac{s^\circ - s}{R} \right)^{(1)}(T_r, p_r) - \ln \frac{p^\circ}{p}. \quad (22.15)$$

Članovi označeni s (0) odnose se na fluid sferičnih čestica – argon, $\omega = -0,002$, $\omega \approx 0$, a članovi označeni s (1) odnose se na odstupanje uslijed nesferičnosti i izračunati su na osnovi razlike iznosa funkcija odstupanja n -oktana kao referentnog plina izduljenih čestica i znatno većeg koeficijenta acentričnosti, $\omega = 0,399$, oznaka (R), i argona:

$$\left(\frac{h^\circ - h}{RT_K} \right)^{(1)} = \frac{1}{\omega^{(R)}} \left[\left(\frac{h^\circ - h}{RT_K} \right)^{(R)} - \left(\frac{h^\circ - h}{RT_K} \right)^{(0)} \right], \quad (22.16)$$

$$\left(\frac{s - s^\circ}{R} \right)^{(1)} = \frac{1}{\omega^{(R)}} \left[\left(\frac{s - s^\circ}{R} \right)^{(R)} - \left(\frac{s - s^\circ}{R} \right)^{(0)} \right]. \quad (22.17)$$

Vrijednosti $(h^\circ - h)/(RT_K)$ i $(s^\circ - s)/R$ označene s (0) i (1) Lee i Kesler su izračunali kao funkcije reduciranog tlaka i temperature i objavili ih u tabličnom obliku. Izračunavanje je provedeno na osnovi Starlingove modifikacije Benedict-Webb-Rubinove (BWR) jednadžbe stanja (STARLING, 1973.), na osnovi literaturnih vrijednosti parametara za argon i n -oktan.

22.4. Rješenje zadatka

Zadana je temperatura:

$$T = 125 \text{ }^\circ\text{C},$$

i tlak:

$$p = 10 \text{ MPa},$$

propena.

Zadatkom treba izračunati funkcije odstupanja entalpije, odnosno entropije, u odnosu na referentni tlak od:

$$p^\circ = 1 \text{ bar}.$$

Prvo se izračunavaju vrijednosti reducirane temperature i tlaka:

$$T_r = \frac{T}{T_K} = \frac{398,15}{365} = 1,091 \Big|_{1,05}^{1,10},$$

$$p_r = \frac{p}{p_K} = \frac{10 \cdot 10^6}{45,6 \cdot 101325} = 2,164 \Big|_{2,00}^{3,00}.$$

Vrijednosti se nalaze između tabeliranih, pa je potrebno provesti dvostruku linearnu interpolaciju, prema formuli:

$$y = y_1 + \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} (x - x_1).$$

Rezultati su, za funkciju $[(h^\circ - h)/(RT_K)]^{(0)}$, slika 22.1:

$$\left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right)^{(0)} (T_R = 1,05) = 3,398 + \frac{3,583 - 3,398}{3,00 - 2,00} (2,164 - 2,00)$$

$$\left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right)^{(0)} (T_R = 1,05) = 3,428$$

$$\left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right)^{(0)} (T_R = 1,10) = 2,965 + \frac{3,353 - 2,965}{3,00 - 2,00} (2,164 - 2,00)$$

$$\left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right)^{(0)} (T_R = 1,10) = 3,029$$

$$\left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right)^{(0)} (T_R = 1,091) = 3,428 + \frac{3,029 - 3,428}{1,10 - 1,05} (1,091 - 1,05)$$

$$\left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right)^{(0)} (T_R = 1,091) = 3,101$$

TABLE 7. VALUES OF $\left[\frac{H^\circ - H}{RT_c}\right]^{(0)}$

PR

TR	0.010	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800	1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	5.000	7.000	10.000
0.30	6.045	6.043	6.040	6.034	6.022	6.011	5.999	5.987	5.975	5.957	5.927	5.868	5.748	5.628	5.446
0.35	5.906	5.904	5.901	5.895	5.882	5.870	5.858	5.845	5.833	5.814	5.783	5.721	5.595	5.469	5.278
0.40	5.763	5.761	5.757	5.751	5.738	5.726	5.713	5.700	5.687	5.668	5.636	5.572	5.442	5.311	5.113
0.45	5.615	5.612	5.609	5.603	5.590	5.577	5.564	5.551	5.538	5.519	5.486	5.421	5.288	5.154	4.950
0.50	5.465	5.463	5.459	5.453	5.440	5.427	5.414	5.401	5.388	5.369	5.336	5.270	5.135	4.999	4.791
0.55	0.032	5.312	5.309	5.303	5.290	5.278	5.265	5.252	5.239	5.220	5.187	5.121	4.986	4.849	4.638
0.60	0.027	5.162	5.159	5.153	5.141	5.129	5.116	5.104	5.091	5.073	5.041	4.976	4.842	4.704	4.492
0.65	0.023	0.118	5.008	5.002	4.991	4.980	4.968	4.956	4.945	4.927	4.896	4.833	4.702	4.565	4.353
0.70	0.020	0.101	0.213	4.888	4.878	4.868	4.858	4.848	4.838	4.819	4.781	4.752	4.693	4.566	4.432
0.75	0.017	0.088	0.183	4.687	4.679	4.672	4.664	4.655	4.646	4.632	4.607	4.554	4.434	4.303	4.095
0.80	0.015	0.078	0.160	0.345	4.507	4.504	4.499	4.494	4.488	4.478	4.459	4.413	4.303	4.178	3.974
0.85	0.014	0.069	0.141	0.300	4.309	4.313	4.316	4.316	4.316	4.316	4.302	4.269	4.173	4.056	3.857
0.90	0.012	0.062	0.126	0.264	0.596	4.074	4.094	4.108	4.118	4.127	4.132	4.119	4.043	3.935	3.744
0.93	0.011	0.058	0.118	0.246	0.545	0.960	3.920	3.953	3.976	4.000	4.020	4.024	3.963	3.863	3.678
0.95	0.011	0.056	0.113	0.235	0.516	0.885	3.763	3.825	3.865	3.904	3.940	3.958	3.910	3.815	3.634
0.97	0.011	0.054	0.109	0.225	0.490	0.824	1.356	3.658	3.732	3.796	3.853	3.890	3.856	3.767	3.591
0.98	0.010	0.053	0.107	0.221	0.478	0.797	1.273	3.544	3.652	3.730	3.806	3.854	3.829	3.743	3.569
0.99	0.010	0.052	0.105	0.216	0.466	0.773	1.206	3.376	3.558	3.670	3.758	3.818	3.801	3.719	3.548
1.00	0.010	0.051	0.103	0.212	0.455	0.750	1.151	2.584	3.441	3.598	3.704	3.782	3.774	3.695	3.526
1.01	0.010	0.050	0.101	0.208	0.445	0.728	1.102	1.796	3.283	3.516	3.652	3.744	3.746	3.671	3.505
1.02	0.010	0.049	0.099	0.203	0.434	0.708	1.060	1.627	3.039	3.422	3.595	3.705	3.718	3.647	3.484
1.05	0.009	0.046	0.094	0.192	0.407	0.654	0.955	1.359	2.034	3.030	3.398	3.583	3.632	3.575	3.420
1.10	0.008	0.042	0.084	0.175	0.367	0.581	0.827	1.120	1.487	2.203	2.965	3.353	3.484	3.453	3.315
1.15	0.008	0.039	0.079	0.160	0.334	0.523	0.732	0.968	1.239	1.719	2.479	3.091	3.329	3.329	3.211
1.20	0.007	0.036	0.073	0.148	0.305	0.474	0.657	0.857	1.076	1.443	2.079	2.807	3.166	3.202	3.107
1.30	0.006	0.031	0.063	0.127	0.259	0.399	0.545	0.698	0.860	1.116	1.560	2.274	2.825	2.942	2.899
1.40	0.005	0.027	0.055	0.110	0.224	0.341	0.463	0.588	0.716	0.915	1.253	1.857	2.486	2.679	2.692
1.50	0.005	0.024	0.048	0.097	0.196	0.297	0.400	0.505	0.611	0.774	1.046	1.549	2.175	2.421	2.486
1.60	0.004	0.021	0.043	0.086	0.173	0.261	0.350	0.440	0.531	0.667	0.894	1.318	1.904	2.177	2.285
1.70	0.004	0.019	0.038	0.076	0.153	0.231	0.309	0.387	0.466	0.583	0.777	1.139	1.672	1.953	2.091
1.80	0.003	0.017	0.034	0.068	0.137	0.206	0.275	0.344	0.413	0.515	0.683	0.996	1.476	1.751	1.908
1.90	0.003	0.015	0.031	0.062	0.123	0.185	0.246	0.307	0.368	0.458	0.606	0.880	1.309	1.571	1.736
2.00	0.003	0.014	0.028	0.056	0.111	0.167	0.222	0.276	0.330	0.411	0.541	0.782	1.167	1.411	1.577
2.20	0.002	0.012	0.023	0.046	0.092	0.137	0.182	0.226	0.270	0.334	0.437	0.629	0.937	1.143	1.295
2.40	0.002	0.010	0.019	0.038	0.076	0.114	0.150	0.187	0.222	0.275	0.359	0.513	0.761	0.929	1.058
2.60	0.002	0.008	0.016	0.032	0.064	0.095	0.125	0.155	0.185	0.228	0.297	0.422	0.621	0.756	0.858
2.80	0.001	0.007	0.014	0.027	0.054	0.080	0.105	0.130	0.154	0.190	0.246	0.348	0.508	0.614	0.689
3.00	0.001	0.006	0.011	0.023	0.045	0.067	0.088	0.109	0.129	0.159	0.205	0.288	0.415	0.495	0.545
3.50	0.001	0.004	0.007	0.015	0.029	0.043	0.056	0.069	0.081	0.099	0.127	0.174	0.239	0.270	0.264
4.00	0.000	0.002	0.005	0.009	0.017	0.026	0.033	0.041	0.048	0.058	0.072	0.095	0.116	0.110	0.061

Slika 22.1 Očitavanje $[(h^\circ - h)/(RT_K)]^{(0)}$ za predmetne vrijednosti p_r i T_r iz Lee-Keslerovih tablica.

Za funkciju $[(h^\circ - h)/(RT_K)]^{(1)}$, slika 22.2:

$$\left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right)^{(1)} (T_R = 1,05) = 2,381 + \frac{2,800 - 2,381}{3,00 - 2,00} (2,164 - 2,00)$$

$$\left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right)^{(1)} (T_R = 1,05) = 2,450$$

$$\left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right)^{(1)} (T_R = 1,10) = 1,261 + \frac{2,167 - 1,261}{3,00 - 2,00} (2,164 - 2,00)$$

$$\left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right)^{(1)} (T_R = 1,10) = 1,410$$

$$\left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right)^{(1)} (T_R = 1,091) = 2,450 + \frac{1,410 - 2,450}{1,10 - 1,05} (1,091 - 1,05)$$

$$\left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right)^{(1)} (T_R = 1,091) = 1,597$$

Page 518
May, 1975
AIChE Journal (Vol. 21, No. 3)

TABLE 8. VALUES OF $\left[\frac{H^\circ - H}{RT_c}\right]^{(1)}$

PR

TR	0.010	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800	1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	5.000	7.000	10.000
0.30	11.098	11.096	11.095	11.091	11.083	11.076	11.069	11.062	11.055	11.044	11.027	10.992	10.935	10.872	10.781
0.35	10.656	10.655	10.654	10.653	10.650	10.646	10.643	10.640	10.637	10.632	10.624	10.609	10.581	10.554	10.529
0.40	10.121	10.121	10.121	10.120	10.121	10.121	10.121	10.121	10.121	10.121	10.122	10.123	10.128	10.135	10.150
0.45	9.515	9.515	9.516	9.517	9.519	9.521	9.523	9.525	9.527	9.531	9.537	9.549	9.576	9.611	9.663
0.50	8.868	8.869	8.870	8.872	8.876	8.880	8.884	8.888	8.892	8.899	8.909	8.932	8.978	9.030	9.111
0.55	0.080	8.211	8.212	8.215	8.221	8.226	8.232	8.238	8.243	8.252	8.267	8.298	8.360	8.425	8.531
0.60	0.059	7.568	7.570	7.573	7.579	7.585	7.591	7.596	7.603	7.614	7.632	7.669	7.745	7.824	7.950
0.65	0.045	6.949	6.949	6.952	6.959	6.966	6.973	6.980	6.987	6.997	7.017	7.059	7.147	7.239	7.381
0.70	0.034	6.365	6.365	6.368	6.367	6.373	6.381	6.388	6.395	6.407	6.429	6.475	6.574	6.677	6.837
0.75	0.027	5.824	5.824	5.826	5.822	5.829	5.836	5.842	5.849	5.861	5.884	5.932	6.042	6.142	6.318
0.80	0.021	5.330	5.330	5.332	5.328	5.334	5.341	5.347	5.354	5.366	5.390	5.438	5.606	5.632	5.824
0.85	0.017	4.884	4.884	4.886	4.882	4.888	4.895	4.901	4.908	4.920	4.944	4.992	5.200	5.149	5.358
0.90	0.014	4.484	4.484	4.486	4.482	4.488	4.495	4.501	4.508	4.520	4.544	4.592	4.850	4.748	4.966
0.93	0.012	4.134	4.134	4.136	4.132	4.138	4.145	4.151	4.158	4.170	4.194	4.242	4.550	4.408	4.616
0.95	0.011	3.834	3.834	3.836	3.832	3.838	3.845	3.851	3.858	3.870	3.894	3.942	4.300	4.251	4.466
0.97	0.010	3.584	3.584	3.586	3.582	3.588	3.595	3.601	3.608	3.620	3.644	3.692	4.100	4.068	4.282
0.98	0.010	3.334	3.334	3.336	3.332	3.338	3.345	3.351	3.358	3.370	3.394	3.442	3.900	3.878	4.092
0.99	0.009	3.084	3.084	3.086	3.082	3.088	3.095	3.101	3.108	3.120	3.144	3.192	3.650	3.628	3.842
1.00	0.009	2.834	2.834	2.836	2.832	2.838	2.845	2.851	2.858	2.870	2.894	2.942	3.400	3.378	3.592
1.01	0.009	2.584	2.584	2.586	2.582	2.588	2.595	2.601	2.608	2.620	2.644	2.692	3.150	3.128	3.342
1.02	0.008	2.334	2.334	2.336	2.332	2.338	2.345	2.351	2.358	2.370	2.394	2.442	2.900	2.878	3.092
1.05	0.007	2.084	2.084	2.086	2.082	2.088	2.095	2.101	2.108	2.120	2.144	2.192	2.650	2.628	2.842
1.10	0.006	1.834	1.834	1.836	1.832	1.838	1.845	1.851	1.858	1.870	1.894	1.942	2.400	2.378	2.592
1.15	0.005	1.584	1.584	1.586	1.582	1.588	1.595	1.601	1.608	1.620	1.644	1.692	2.150	2.128	2.342
1.20	0.004	1.334	1.334	1.336	1.332	1.338	1.345	1.351	1.358	1.370	1.394	1.442	1.900	1.878	2.092
1.30	0.003	1.084	1.084	1.086	1.082	1.088	1.095	1.101	1.108	1.120	1.144	1.192	1.650	1.628	1.842
1.40	0.002	0.834	0.834	0.836	0.832	0.838	0.845	0.851	0.858	0.870	0.894	0.942	1.400	1.378	1.592
1.50	0.001	0.584	0.584	0.586	0.582	0.588	0.595	0.601	0.608	0.620	0.644	0.692	1.150	1.128	1.342
1.60	0.000	0.334	0.334	0.336	0.332	0.338	0.345	0.351	0.358	0.370	0.394	0.442	0.900	0.878	1.092
1.70	0.000	0.084	0.084	0.086	0.082	0.088	0.095	0.101	0.108	0.120	0.144	0.192	0.650	0.628	0.842
1.80	-0.000	-0.166	-0.166	-0.164	-0.168	-0.172	-0.176	-0.179	-0.182	-0.185	-0.188	-0.191	-0.194	-0.197	-0.200
1.90	-0.001	-0.316	-0.316	-0.314	-0.318	-0.322	-0.326	-0.329	-0.332	-0.335	-0.338	-0.341	-0.344	-0.347	-0.350
2.00	-0.001	-0.466	-0.466	-0.464	-0.468	-0.472	-0.476	-0.479	-0.482	-0.485	-0.488	-0.491	-0.494	-0.497	-0.500
2.20	-0.001	-0.616	-0.616	-0.614	-0.618	-0.622	-0.626	-0.629	-0.632	-0.635	-0.638	-0.641	-0.644	-0.647	-0.650
2.40	-0.001	-0.766	-0.766	-0.764	-0.768	-0.772	-0.776	-0.779	-0.782	-0.785	-0.788	-0.791	-0.794	-0.797	-0.800
2.60	-0.001	-0.916	-0.916	-0.914	-0.918	-0.922	-0.926	-0.929	-0.932	-0.935	-0.938	-0.941	-0.944	-0.947	-0.950
2.80	-0.001	-1.066	-1.066	-1.064	-1.068	-1.072	-1.076	-1.079	-1.082	-1.085	-1.088	-1.091	-1.094	-1.097	-1.100
3.00	-0.001	-1.216	-1.216	-1.214	-1.218	-1.222	-1.226	-1.229	-1.232	-1.235	-1.238	-1.241	-1.244	-1.247	-1.250
3.50	-0.002	-1.516	-1.516	-1.514	-1.518	-1.522	-1.526	-1.529	-1.532	-1.535	-1.538	-1.541	-1.544	-1.547	-1.550
4.00	-0.002	-1.816	-1.816	-1.814	-1.818	-1.822	-1.826	-1.829	-1.832	-1.835	-1.838	-1.841	-1.844	-1.847	-1.850

Slika 22.2 Očitavanje $[(h^\circ - h)/(RT_K)]^{(1)}$ za predmetne vrijednosti p_r i T_r iz Lee-Keslerovih tablica.

Za funkciju $[(s^\circ - s)/R^{(0)}]$, slika 22.3:

$$\left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(0)} (T_R = 1,05) = 2,483 + \frac{2,415 - 2,483}{3,00 - 2,00} (2,164 - 2,00)$$

$$\left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(0)} (T_R = 1,05) = 2,472$$

$$\left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(0)} (T_R = 1,10) = 2,081 + \frac{2,202 - 2,081}{3,00 - 2,00} (2,164 - 2,00)$$

$$\left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(0)} (T_R = 1,10) = 2,100$$

$$\left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(0)} (T_R = 1,091) = 2,472 + \frac{2,100 - 2,472}{1,10 - 1,05} (1,091 - 1,05)$$

$$\left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(0)} (T_R = 1,091) = 2,167$$

AIChE Journal (Vol. 21, No. 3)

TABLE 9. VALUES OF $\left[\frac{s^\circ - s}{R}\right]^{(0)}$

PR

T_R	0.010	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800	1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	5.000	7.000	10.000
0.30	11.614	10.008	9.319	8.635	7.961	7.574	7.304	7.099	6.935	6.740	6.497	6.182	5.847	5.683	5.578
0.35	11.185	9.579	8.890	8.205	7.529	7.140	6.869	6.663	6.497	6.299	6.052	5.728	5.376	5.194	5.060
0.40	10.802	9.196	8.506	7.821	7.144	6.755	6.483	6.275	6.109	5.909	5.660	5.330	4.967	4.772	4.619
0.45	10.453	8.847	8.157	7.472	6.794	6.404	6.132	5.924	5.757	5.557	5.306	4.974	4.603	4.401	4.234
0.50	10.137	8.531	7.841	7.156	6.479	6.089	5.816	5.608	5.441	5.240	4.989	4.656	4.282	4.074	3.899
0.55	0.038	8.245	7.555	6.870	6.193	5.803	5.531	5.324	5.157	4.956	4.706	4.373	3.998	3.788	3.607
0.60	0.029	7.983	7.293	6.608	5.931	5.541	5.273	5.066	4.900	4.700	4.451	4.120	3.747	3.537	3.353
0.65	0.023	0.122	7.052	6.366	5.689	5.306	5.036	4.830	4.665	4.467	4.220	3.892	3.523	3.315	3.131
0.70	0.018	0.096	0.206	6.140	5.467	5.082	4.814	4.610	4.446	4.250	4.007	3.684	3.322	3.117	2.935
0.75	0.015	0.078	0.164	5.917	5.248	4.866	4.600	4.399	4.238	4.045	3.807	3.491	3.138	2.939	2.761
0.80	0.013	0.064	0.134	0.294	5.026	4.649	4.388	4.191	4.034	3.846	3.615	3.310	2.970	2.777	2.605
0.85	0.011	0.054	0.111	0.239	4.785	4.418	4.166	3.976	3.825	3.646	3.425	3.135	2.812	2.629	2.463
0.90	0.009	0.046	0.094	0.199	0.463	4.145	3.912	3.738	3.599	3.434	3.231	2.964	2.663	2.491	2.334
0.93	0.008	0.042	0.085	0.179	0.408	0.750	3.723	3.569	3.444	3.295	3.108	2.860	2.577	2.412	2.262
0.95	0.008	0.039	0.080	0.168	0.377	0.671	3.556	3.433	3.326	3.193	3.023	2.790	2.520	2.362	2.215
0.97	0.007	0.037	0.075	0.157	0.350	0.607	1.056	3.259	3.188	3.081	2.932	2.719	2.463	2.312	2.170
0.98	0.007	0.036	0.073	0.153	0.337	0.580	0.971	3.142	3.106	3.019	2.884	2.682	2.436	2.287	2.148
0.99	0.007	0.035	0.071	0.148	0.326	0.555	0.903	2.972	3.010	2.953	2.835	2.646	2.408	2.263	2.126
1.00	0.007	0.034	0.069	0.144	0.315	0.532	0.847	2.178	2.893	2.879	2.784	2.609	2.380	2.239	2.105
1.01	0.007	0.033	0.067	0.139	0.304	0.510	0.799	1.391	2.736	2.798	2.730	2.571	2.352	2.215	2.083
1.02	0.006	0.032	0.065	0.135	0.294	0.491	0.757	1.225	2.495	2.706	2.673	2.533	2.325	2.191	2.062
1.05	0.006	0.030	0.060	0.124	0.267	0.439	0.656	0.965	1.523	2.328	2.483	2.415	2.242	2.121	2.001
1.10	0.005	0.025	0.053	0.108	0.230	0.371	0.537	0.742	1.012	1.557	2.081	2.202	2.104	2.007	1.903
1.15	0.005	0.023	0.047	0.096	0.201	0.319	0.452	0.607	0.790	1.126	1.649	1.968	1.966	1.897	1.810
1.20	0.004	0.021	0.042	0.085	0.177	0.277	0.389	0.512	0.651	0.890	1.308	1.727	1.827	1.789	1.722
1.30	0.003	0.017	0.033	0.068	0.140	0.217	0.298	0.385	0.478	0.628	0.891	1.299	1.554	1.581	1.556
1.40	0.003	0.014	0.027	0.056	0.114	0.174	0.237	0.303	0.372	0.478	0.663	0.990	1.303	1.386	1.402
1.50	0.002	0.011	0.023	0.046	0.094	0.143	0.194	0.246	0.299	0.381	0.520	0.777	1.088	1.208	1.260
1.60	0.002	0.010	0.019	0.039	0.079	0.120	0.162	0.204	0.247	0.312	0.421	0.628	0.913	1.050	1.130
1.70	0.002	0.008	0.017	0.033	0.067	0.102	0.137	0.172	0.208	0.261	0.350	0.519	0.773	0.915	1.013
1.80	0.001	0.007	0.014	0.029	0.058	0.088	0.117	0.147	0.177	0.222	0.296	0.438	0.661	0.799	0.908
1.90	0.001	0.006	0.013	0.025	0.051	0.076	0.102	0.127	0.153	0.191	0.255	0.375	0.570	0.702	0.815
2.00	0.001	0.006	0.011	0.022	0.044	0.067	0.089	0.111	0.134	0.167	0.221	0.325	0.497	0.620	0.733
2.20	0.001	0.004	0.009	0.018	0.035	0.053	0.070	0.087	0.105	0.130	0.172	0.251	0.388	0.492	0.599
2.40	0.001	0.004	0.007	0.014	0.028	0.042	0.056	0.070	0.084	0.104	0.138	0.201	0.311	0.399	0.496
2.60	0.001	0.003	0.006	0.012	0.023	0.035	0.046	0.058	0.069	0.086	0.113	0.164	0.255	0.329	0.416
2.80	0.000	0.002	0.005	0.010	0.020	0.029	0.039	0.048	0.058	0.072	0.094	0.137	0.213	0.277	0.353
3.00	0.000	0.002	0.004	0.008	0.017	0.025	0.033	0.041	0.049	0.061	0.080	0.116	0.181	0.236	0.303
3.50	0.000	0.001	0.003	0.006	0.012	0.017	0.023	0.029	0.034	0.042	0.056	0.081	0.126	0.166	0.216
4.00	0.000	0.001	0.002	0.004	0.009	0.013	0.017	0.021	0.025	0.031	0.041	0.059	0.093	0.123	0.162

Moje, 1975 Page 519

Slika 22.3 Očitavanje $[(s^\circ - s)/R]^{(0)}$ za predmetne vrijednosti p_r i T_r iz Lee-Keslerovih tablica.

Za funkciju $[(s^\circ - s)/R]^{(1)}$, slika 22.4:

$$\left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(1)} (T_R = 1,05) = 2,283 + \frac{2,655 - 2,283}{3,00 - 2,00} (2,164 - 2,00)$$

$$\left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(1)} (T_R = 1,05) = 2,344$$

$$\left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(1)} (T_R = 1,10) = 1,241 + \frac{2,067 - 1,241}{3,00 - 2,00} (2,164 - 2,00)$$

$$\left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(1)} (T_R = 1,10) = 1,376$$

$$\left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(1)} (T_R = 1,091) = 2,344 + \frac{1,376 - 2,344}{1,10 - 1,05} (1,091 - 1,05)$$

$$\left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(1)} (T_R = 1,091) = 1,550$$

TABLE 10. VALUES OF $\left[\frac{s^\circ - s}{R}\right]^{(1)}$

TR	0.010	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800	1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	5.000	7.000	10.000
0.30	16.782	16.774	16.764	16.744	16.705	16.665	16.626	16.586	16.547	16.488	16.390	16.195	15.837	15.468	14.925
0.35	15.413	15.408	15.401	15.387	15.359	15.333	15.305	15.278	15.251	15.211	15.144	15.011	14.751	14.496	14.153
0.40	13.990	13.986	13.981	13.972	13.953	13.934	13.915	13.896	13.877	13.849	13.803	13.714	13.541	13.376	13.144
0.45	12.564	12.561	12.558	12.551	12.537	12.523	12.509	12.496	12.482	12.462	12.430	12.367	12.268	12.145	11.999
0.50	11.202	11.200	11.197	11.192	11.182	11.172	11.162	11.153	11.143	11.129	11.107	11.063	10.985	10.920	10.836
0.55	0.115	0.116	0.116	0.116	0.116	0.116	0.116	0.116	0.116	0.116	0.116	0.116	0.116	0.116	0.116
0.60	0.078	0.078	0.078	0.078	0.078	0.078	0.078	0.078	0.078	0.078	0.078	0.078	0.078	0.078	0.078
0.65	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055	0.055
0.70	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040	0.040
0.75	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029
0.80	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022
0.85	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017
0.90	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013
0.93	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011
0.95	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
0.97	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
0.98	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009
0.99	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009
1.00	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008
1.01	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008
1.02	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008
1.05	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008
1.10	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007
1.15	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
1.20	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
1.30	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
1.40	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
1.50	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
1.60	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
1.70	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
1.80	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
1.90	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
2.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2.20	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2.40	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2.60	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
2.80	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
3.50	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
4.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Slika 22.4 Očitavanje $[(s^\circ - s)/R]^{(1)}$ za predmetne vrijednosti p_r i T_r iz Lee-Keslerovih tablica.

Iznos molarne funkcije odstupanja entalpije tada se izračunava prema:

$$h^\circ - h = RT_K \left[\left(\frac{h^\circ - h}{RT_K} \right)^{(0)} + \omega \left(\frac{h^\circ - h}{RT_K} \right)^{(1)} \right],$$

a specifična funkcija odstupanja entalpije je:

$$(h^\circ - h)_{sp} = \frac{RT_K}{M} \left[\left(\frac{h^\circ - h}{RT_K} \right)^{(0)} + \omega \left(\frac{h^\circ - h}{RT_K} \right)^{(1)} \right].$$

Nakon uvrštavanja dobiva se:

$$(h^\circ - h)_{sp} = \frac{8,314 \cdot 365}{42,081} [3,101 + 0,148 \cdot 1,597] = 240,669 \text{ J g}^{-1}.$$

Molarna funkcija odstupanja entropije je:

$$s^\circ - s = R \left[\left(\frac{s^\circ - s}{R} \right)^{(0)} (T_r, p_r) + \omega \left(\frac{s^\circ - s}{R} \right)^{(1)} (T_r, p_r) - \ln \frac{p^\circ}{p} \right],$$

a specifična:

$$(s^\circ - s)_{sp} = \frac{R}{M} \left[\left(\frac{s^\circ - s}{R} \right)^{(0)} (T_r, p_r) + \omega \left(\frac{s^\circ - s}{R} \right)^{(1)} (T_r, p_r) - \ln \frac{p^\circ}{p} \right].$$

Nakon uvrštavanja dobiva se:

$$(s^\circ - s)_{\text{sp}} = \frac{8,314}{42,081} \left[2,167 + 0,148 \cdot 1,550 - \ln \frac{10^5}{10^7} \right] = 1,38331 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Ovdje treba obratiti pozornost na predznak rješenja. Naime, u klasičnoj formulaciji, funkcije odstupanja definiraju se kao $h-h^\circ$, odnosno $s-s^\circ$. Stoga treba pisati:

$$(h - h^\circ)_{\text{sp}} = -240,669 \text{ J g}^{-1},$$

$$(s - s^\circ)_{\text{sp}} = -1,38331 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

22.5. Komentar rješenja

Dobiveni iznos funkcije odstupanja najčešće se primjenjuje za izračunavanje entalpijskih, odnosno entropijskih promjena pri različitim procesima. Kod izotermnih procesa, vrijedi jednostavan izraz, na primjeru entalpije:

$$[h(p_2) - h(p_1)]_T = (h - h^\circ)_{p_2, T} - (h - h^\circ)_{p_1, T}.$$

Kod procesa koji uključuju i promjenu temperature, treba uzeti u obzir i ovisnost termodinamičke veličine o temperaturi. Na primjeru entalpije, dobiva se:

$$h(p_2, T_2) - h(p_1, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} c_p^{\text{id}}(T) dT + (h - h^\circ)_{p_2, T_2} - (h - h^\circ)_{p_1, T_1}.$$

22.6. Literatura

Izvor:

Robert C. Reid, John. M. Prausnitz, Thomas K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, 3. izd., Mc Graw-Hill, New York, 1977. str. 124.

Posebna literatura:

(LEE, 1975.) Byung Ik Lee, Michael G. Kesler, *A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States*, American Institute of Chemical Engineers Journal **21** (1975) 510–527.

(STARLING, 1973.) Kenneth E. Starling, *Fluid Thermodynamic Properties for Light Petroleum Systems*, Gulf Publishing Co., Houston, 1973.

Equation Section 23.23. Parcijalni molarni volumen – grafičko diferenciranje

Piknometrijskom su metodom određene gustoće otopina etanola(1) i vode(2) u cijelom području sastava. Treba odrediti parcijalni molarni volumen etanola za otopinu sastava $w_1 = 0,40$ metodom grafičkog diferenciranja i deriviranja. Molarne mase komponenata su $M_1 = 46,07 \text{ g mol}^{-1}$; $M_2 = 18,02 \text{ g mol}^{-1}$. Eksperimentalni podaci su:

$w_1/\%$	10,05	20,03	30,01	39,99	50,01	59,99	70,02	80,03
$\rho/(\text{g cm}^{-3})$	0,9818	0,9686	0,9538	0,9352	0,9138	0,8911	0,8676	0,8434

23.1. Rješenje zadatka

Postupak grafičkog deriviranja i diferenciranja, vidi npr. (KLOTZ, 2008.), u eri suvremenih računala je donekle zastario. Ipak, ovdje se prikazuje kao zanimljivost, na primjeru određivanja parcijalnih molarnih volumena. Postupak se zasniva na primjeni definicijske jednadžbe parcijalnog molarnog volumena:

$$\bar{v}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2}, \quad (23.1)$$

a najlakše ga je ilustrirati upravo primjenom. Sastoji se od deset koraka.

1. Postavljanje baze proračuna

U ovom se slučaju kao baza proračuna odabire fiksna masa, npr. 100 g otopine.

2. Izračunavanje količina komponenata

Količine (množine) komponenata izračunavaju se na osnovi eksperimentalnih podataka. Za prvu eksperimentalnu točku tako vrijedi:

$$n_1 = \frac{mw_1}{M_1} = \frac{100 \cdot 0,1005}{46,07} = 0,218 \text{ mol},$$

$$n_2 = \frac{m(1-w_1)}{M_2} = \frac{100 \cdot (1-0,1005)}{18,02} = 4,992 \text{ mol}.$$

Podaci za sve točke prikazani su u tablici:

n_1/mol	0,218	0,435	0,651	0,868	1,086	1,302	1,520	1,737
n_2/mol	4,992	4,438	3,884	3,330	2,774	2,220	1,664	1,108

3. Normaliziranje količina komponenata

Kao osnova za normaliziranje uzima se 1 mol komponente 2. Iz razmjera:

$$\frac{n'_1}{1 \text{ mol}} = \frac{n_1}{n_2},$$

slijedi, za prvu eksperimentalnu točku:

$$n'_1 = \frac{n_1}{n_2} \cdot 1 \text{ mol} = \frac{0,218}{4,992} = 0,044 \text{ mol}.$$

Podaci za sve točke prikazani su u tablici:

n'_1/mol	0,044	0,098	0,168	0,261	0,392	0,585	0,913	1,567
-------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

4. Normaliziranje mase otopine

Izračunava se ukupna masa otopine koja sadržava 1 mol vode. Za prvu eksperimentalnu točku dobiva se:

$$m' = n'_1 M_1 + 1 \text{ mol} \cdot M_2 = 0,044 \cdot 46,07 + 1 \cdot 18,02 = 20,05 \text{ g}.$$

Podaci za sve točke su:

m'/g	20,05	22,53	25,76	30,04	36,08	44,97	60,08	90,21
---------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

5. Normaliziranje volumena otopine

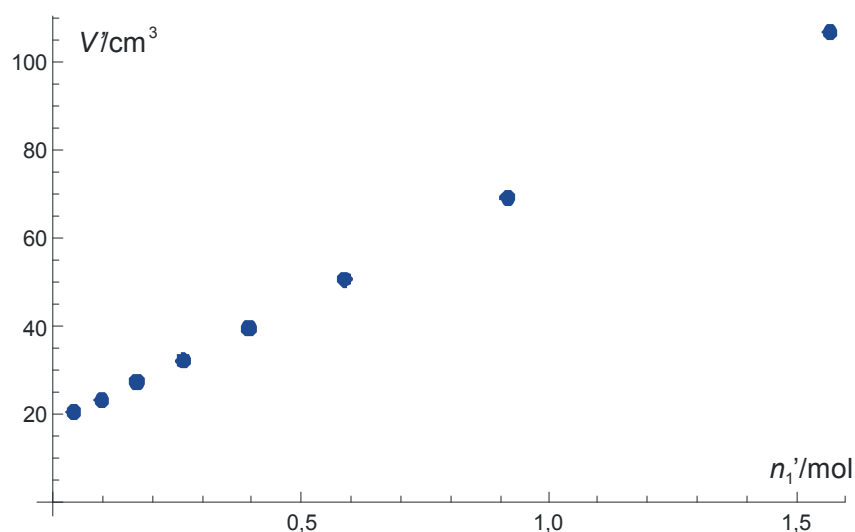
Izračunava se ukupni volumen otopine koja sadržava 1 mol vode. Za prvu eksperimentalnu točku dobiva se:

$$V' = \frac{m'}{\rho} = \frac{20,05}{0,9819} = 20,42 \text{ cm}^3.$$

Podaci za sve točke su:

V'/cm^3	20,42	23,26	27,01	32,12	39,48	50,46	69,25	106,96
------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	--------

Podaci $V' = f(n'_1)$ omogućuju primjenu metode tangente za određivanje parcijalnog molarnog volumena komponente 1. Na slici 23.1 prikazana je ovisnost normaliziranog volumena o normaliziranoj količini komponente 1.



Slika 23.1 Normalizirani volumen otopine (volumen otopine koja sadržava 1 mol komponente 2, V') kao funkcija normalizirane količine komponente 1 (količina komponente 1 u otopini koja sadržava 1 mol komponente 2, n'_1).

Primjena metode tangente izravno daje parcijalni molarni volumen komponente 1 prema definicijskoj jednadžbi (23.1) kao nagib krivulje za definirani sastav otopine, iskazan količinom komponente 1 po molu komponente 2! Slika 23.1, međutim, pokazuje da je primjena metode tangente u prikazanom slučaju posve nepraktična, jer kod malih promjena volumena pri miješanju, ovisnost $V' = f(n'_1)$ ne odstupa znatno od pravca, pa je nemoguće precizno očitati male promjene nagiba.

6. Izračunavanje prirasta količine

Grafičko diferenciranje i deriviranje zahtijeva izračunavanje prirasta količine komponente 1 između dviju susjednih eksperimentalnih točki. Na primjeru prve dvije točke dobiva se:

$$\Delta n'_1 = (n'_1)_{i+1} - (n'_1)_i = 0,098 - 0,044 = 0,054 \text{ mol},$$

a za sve točke dobiva se:

	$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$	$i=5$	$i=6$	$i=7$	$i=8$
$\Delta n'_1/\text{mol}$	0,054	0,070	0,093	0,131	0,193	0,328	0,654	

7. Izračunavanje prirasta volumena

Grafičko diferenciranje i deriviranje zahtijeva izračunavanje prirasta ukupnog volumena između dviju susjednih eksperimentalnih točki. Za prve dvije točke dobiva se:

$$\Delta V' = (V')_{i+1} - (V')_i = 23,26 - 20,42 = 2,84 \text{ cm}^3.$$

Za sve točke podaci su prikazani tablično:

	$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$	$i=5$	$i=6$	$i=7$	$i=8$
$\Delta V'/\text{cm}^3$	2,840	3,750	5,110	7,360	10,98	18,79	37,71	

8. Izračunavanje omjera prirasta

Priredi se omjer dvaju prirasta; za prve dvije točke:

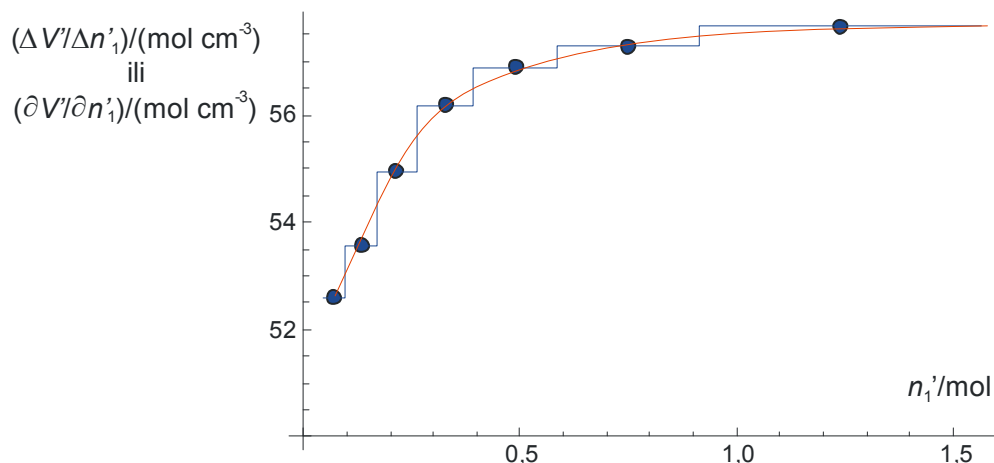
$$\frac{\Delta V'}{\Delta n'_1} = \frac{2,84}{0,054} = 52,59 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1},$$

te za sve točke tablično:

	$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$	$i=5$	$i=6$	$i=7$	$i=8$
$\frac{\Delta V'}{\Delta n'_1}/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$	52,59	53,57	54,95	56,18	56,89	57,29	57,66	

9. Grafički prikaz

Priredi se graf $(\Delta V'/\Delta n'_1) = f(n'_1)$ tako da se crta stalan prirast od jedne do druge eksperimentalne točke (stepenasti dijagram). Graf je prikazan na slici 23.2.



Slika 23.2 Grafički prikaz prirasta, odnosno diferencijala volumena po količini dodane komponente 1 uz stalnu količinu (1 mol) komponente 2. Iz grafičkog prikaza izravno se očitavaju vrijednosti parcijalnih molarnih volumena prema definicijskom izrazu (23.1).

10. Očitavanje

Za zadani maseni udio:

$$w_1 = 0,40,$$

izračuna se odgovarajuća vrijednost apscise:

$$n_1' = \frac{w_1/M_1}{w_2/M_2} \cdot 1 \text{ mol} = \frac{0,40/46,07}{(1-0,40)/18,02} = 0,260618 \text{ mol}.$$

S dijagrama se izravno očita iznos parcijalnog molarnog volumena komponente 1.

$$\frac{\partial V'}{\partial n_1'} = \bar{v}_1 = 55,65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

23.2. Komentar rješenja

Ovakav postupak omogućuje određivanje parcijalnog molarnog volumena komponente 1. Za određivanje parcijalnog molarnog volumena komponente 2, potrebno je zamijeniti indekse komponenata, ili pak primijeniti Gibbs-Duhemovu jednadžbu.

23.3. Literatura

Izvor:

Ivica Štern, *Fizikalna kemija, Primjeri iz termodinamike*, Tehnička knjiga, Zagreb, 1968., str. 53.

Posebna literatura:

(KLOTZ, 2008.) Irving M. Klotz, Robert M. Rosenberg, *Chemical Thermodynamics: Basic Concepts and Methods*, 7. izd., Wiley, New York, 2008.

Equation Section 2424. Parcijalni molarni volumeni – metoda odsječka

Piknometrijskom su metodom određene gustoće otopina metanola(1) i vode(2) u cijelom području sastava. Treba odrediti parcijalni molarni volumen objiju komponenata za otopinu sastava $x_1 = 0,40$ metodom odsječka. Molarne mase komponenata su $M_1 = 32 \text{ g mol}^{-1}$; $M_2 = 18 \text{ g mol}^{-1}$. Eksperimentalni podaci su:

$w_1/\%$	0	20	40	60	80	90	100
$\rho/(\text{g cm}^{-3})$	0,9982	0,9666	0,9345	0,8946	0,8469	0,8202	0,7917

24.1. Metoda odsječka

Metoda odsječka je grafička (i numerička) metoda pomoću koje se u dvokomponentnim sustavima mogu odrediti parcijalne molarne veličine. Zasniva se na općem izrazu koji povezuje molarnu veličinu smjese y s odgovarajućim parcijalnim molarnim veličinama:

$$y = x_1 \bar{y}_1 + x_2 \bar{y}_2. \quad (24.1)$$

Izraz koji povezuje molarne udjele komponenata je:

$$x_1 = 1 - x_2, \quad (24.2)$$

pa se može pisati:

$$y = \bar{y}_1 + x_2 (\bar{y}_2 - \bar{y}_1). \quad (24.3)$$

Radi se o jednadžbi pravca u y - x_2 -dijagramu.

Međutim, općenit izraz za određivanje parcijalne molarne veličine komponente 1 na osnovi poznate ovisnosti molarne veličine o sastavu glasi:

$$y = \bar{y}_1 + x_2 \left(\frac{\partial y}{\partial x_2} \right)_{p,T}. \quad (24.4)$$

Usporede li se prethodna dva izraza dobiva se:

$$\bar{y}_2 - \bar{y}_1 = \left(\frac{\partial y}{\partial x_2} \right)_{p,T}. \quad (24.5)$$

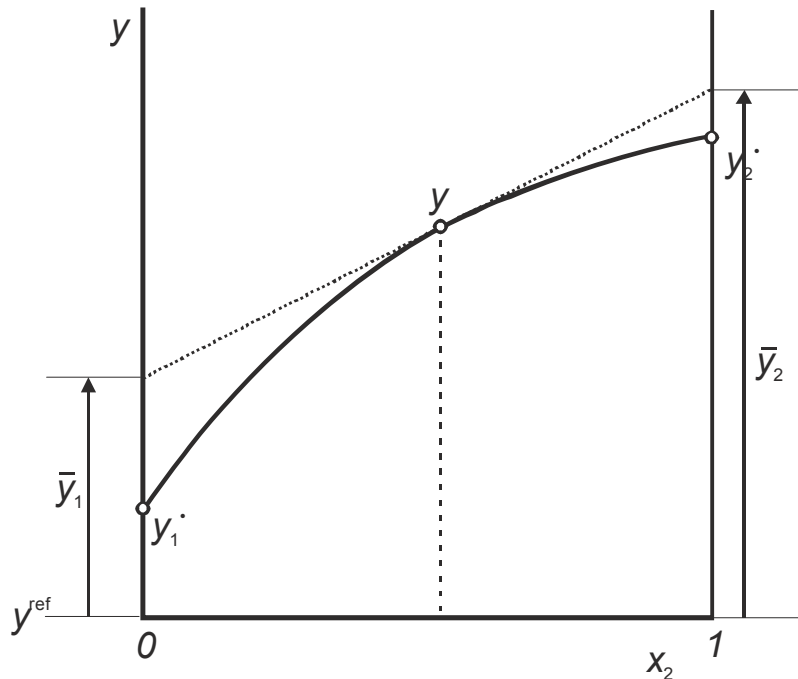
Nagib pravca $(\bar{y}_2 - \bar{y}_1)$ određen je dakle tangentom na krivulju ovisnosti molarne veličine o sastavu. Tangenta na osima čistih komponenata odsijeca odgovarajuće iznose parcijalnih molarnih veličina. Metoda je ilustrirana slikom 24.1

Metoda odsječka opisana je za dvokomponentne otopine, ali je sasvim općenita i može se proširiti na višekomponentne otopine. U tom se slučaju tangenti pravac zamjenjuje tangentskom ravninom u 3D-dijagramu ili pak tangentnim hiperravninama u višedimenzijanskim prostorima. Odsječak na osima čistih komponenata uvijek tvori parcijalnu molarnu veličinu (ROGOŠIĆ, 2013.).

Za dvokomponentne sustave, kad je promatrana veličina volumen, može se pisati:

$$\bar{v}_1 = v - x_2 \left(\frac{\partial v}{\partial x_2} \right)_{p,T}, \quad (24.6)$$

$$\bar{v}_2 = v - x_1 \left(\frac{\partial v}{\partial x_1} \right)_{p,T}. \quad (24.7)$$



Slika 24.1. Metoda odsječka – određivanje parcijalnih molarnih veličina iz eksperimentalne ovisnosti molarne veličine o sastavu za dvokomponentnu otopinu. Veličine se iskazuju relativno, prema odabranoj referentnoj vrijednosti y^{oref} .

24.2. Rješenje zadatka

Zadatak će se riješiti u sedam, odnosno devet koraka.

1. Postavljanje baze proračuna

U ovom se slučaju kao baza proračuna odabire fiksna masa, npr. 100 g otopine.

2. Izračunavanje količina komponenata

Količine (množine) komponenata izračunavaju se na osnovi eksperimentalnih podataka. Za drugu eksperimentalnu točku vrijedi:

$$n_1 = \frac{mw_1}{M_1} = \frac{100 \cdot 0,20}{32} = 0,625 \text{ mol},$$

$$n_2 = \frac{m(1-w_1)}{M_2} = \frac{100 \cdot (1-0,20)}{18} = 4,44 \text{ mol}.$$

Podaci za sve točke prikazani su u tablici:

n_1/mol	0	0,625	1,250	1,875	2,50	2,8125	3,125
n_2/mol	5,555	4,444	3,333	2,222	1,111	0,555	0

3. Izračunavanje molarnih udjela

Molarni udjeli za komponente u drugoj eksperimentalnoj točki su:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{0,625}{0,625 + 4,444} = 0,123 \text{ mol},$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{4,444}{0,625 + 4,444} = 0,877 \text{ mol}.$$

Podaci za sve točke prikazani su u tablici:

x_1	0	0,1233	0,2727	0,4577	0,6923	0,8352	1
x_2	1	0,8767	0,7273	0,5423	0,3077	0,1648	0

4. Izračunavanje srednje molarne mase

Srednja molarna masa za drugu eksperimentalnu točku je:

$$\bar{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2 = 0,877 \cdot 18 + 0,123 \cdot 32 = 19,74 \text{ g mol}^{-1}.$$

Podaci za sve točke su:

$\bar{M}/(\text{g mol}^{-1})$	18	19,72	21,82	24,41	27,69	29,69	32
-------------------------------	----	-------	-------	-------	-------	-------	----

5. Izračunavanje molarnog volumena

Molarni volumen za drugu eksperimentalnu točku je:

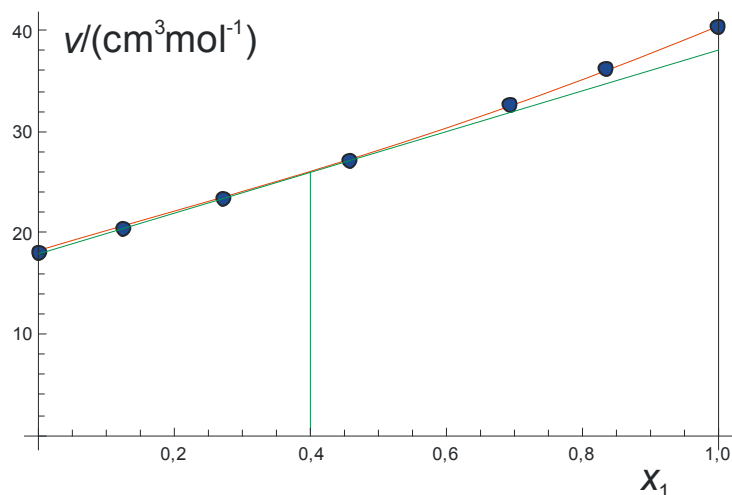
$$v = \frac{\bar{M}}{\rho} = \frac{19,72}{0,9666} = 20,40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Podaci za sve eksperimentalne točke su:

$v/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$	18,03	20,40	23,35	27,26	32,70	36,20	40,42
------------------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

6. Grafički prikaz molarnog volumena

Podaci $v = f(x_1)$ [ili $v = f(x_2)$] omogućavaju primjenu metode odsječka. Podaci su prikazani na slici 24.2.



Slika 24.2 Molarni volumen kao funkcija sastava otopine iskazanog molarnim udjelom x_1 . Tangenta na krivulju ovisnosti u točki željenog sastava na osima čistih komponenti tvori odsječke – parcijalne molarne volumene.

7. Očitavanje parcijalnih molarnih volumena

Odsječci su, prema slici:

$$\bar{v}_1 \approx 38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1},$$

$$\bar{v}_2 \approx 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Očitavanje je, prema slici, razmjerno neprecizno. Stoga je bolje proračun provesti na drugi način.

6a. Izračunavanje volumena idealne otopine i eksces volumena

Volumen idealne otopine izračunava se, na primjeru druge eksperimentalne točke, prema:

$$v^{\text{id}} = x_1 v_1^* + x_2 v_2^* = 0,1233 \cdot 40,42 + 0,8767 \cdot 18,03 = 20,7907 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1},$$

a eksces volumen prema:

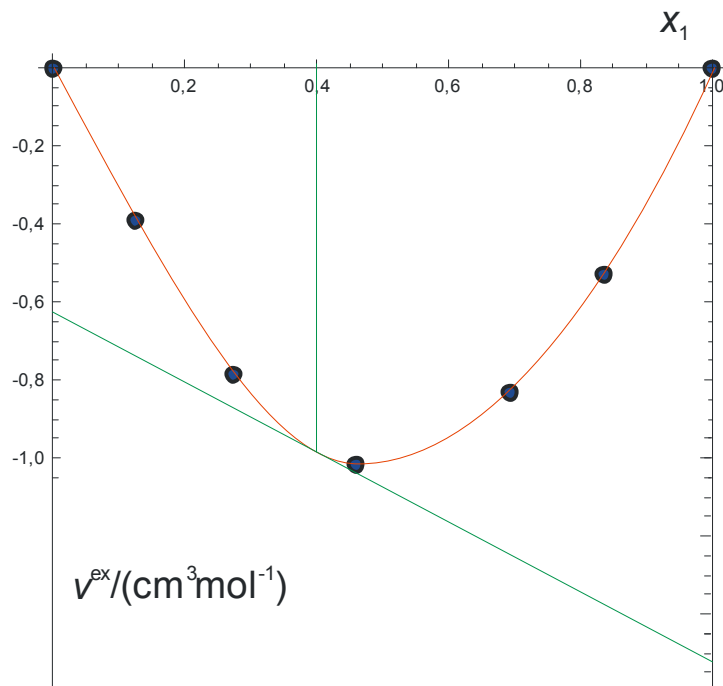
$$v^{\text{ex}} = v - v^{\text{id}} = 20,40 - 20,7907 = -0,390687 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Podaci za sve točke su:

$v^{\text{id}}/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$	18,03	20,79	24,14	28,28	33,53	36,73	40,42
$v^{\text{ex}}/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$	0	-0,3907	-0,7858	-1,0179	-0,8306	-0,5301	0

7a. Grafički prikaz eksces volumena

Eksces volumen prikazan je kao funkcija sastava otopine, $v^{\text{ex}} = f(x_1)$ na slici 24.3.



Slika 24.3 Eksces volumen kao funkcija sastava otopine iskazanog molarnim udjelom x_1 . Tangenta na krivulju ovisnosti u točki željenog sastava na osima čistih komponenti tvori odsječke – parcijalne eksces molarne volumene.

8. Očitavanje parcijalnih eksces molarnih volumena

Odsječci su, prema slici:

$$\bar{v}_1^{\text{ex}} \approx -1,46 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1},$$

$$\bar{v}_2^{\text{ex}} \approx -0,612 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

9. Izračunavanje parcijalnih molarnih volumena

Parcijalni molarni volumeni za zadani sastav otopine su:

$$\bar{v}_1 = v_1^* + \bar{v}_1^{\text{ex}} = 40,42 - 1,46 = 38,96 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1},$$

$$\bar{v}_2 = v_2^* + \bar{v}_2^{\text{ex}} = 18,03 - 0,612 = 17,418 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

24.3. Literatura

Izvor:

Mihail Kh. Karapetyants, *Chemical Thermodynamics*, Mir Publishers, Moskva, 1978., str. 263.

Posebna literatura:

(ROGOŠIĆ, 2013.) Marko Rogošić, *Kemijsko-inženjerska termodinamika (Nastavni tekstovi)*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu (interni tekst), Zagreb, 2013.

Equation Section 2525. Parcijalni molarni volumeni – empirijska funkcija

U jedan kg H₂O postupno se, pri stalnom tlaku i temperaturi, dodaje sol S i mjeri se promjena volumena otopine. Rezultati mjerenja prikazani su empirijskom ovisnošću o molalitetu, odnosno količini dodane soli, izrazima:

$$V/\text{cm}^3 = 1001,38 + 16,6253 \left[m / (\text{mol kg}^{-1}) \right] + 1,7738 \left[m / (\text{mol kg}^{-1}) \right]^{3/2} + 0,1194 \left[m / (\text{mol kg}^{-1}) \right]^2,$$

$$V/\text{cm}^3 = 1001,38 + 16,6253 [n_2 / \text{mol}] + 1,7738 [n_2 / \text{mol}]^{3/2} + 0,1194 [n_2 / \text{mol}]^2.$$

Treba odrediti parcijalni molarni volumen obiju komponenata za otopinu molaliteta $m = 0,5 \text{ mol kg}^{-1}$. Potrebni podaci još su: $v_1^\circ = 18,08 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; $M_1 = 18 \text{ g mol}^{-1}$.

25.1. Opća razmatranja o zadatku

Prikazani su podaci tipičan odziv dobro dizajniranoga eksperimenta. U veliku masu vode dodaje se sol u obrocima i mjeri se promjena volumena otopine. Mjerna posuda je velikog volumena, prima veliku količinu otapala, i vjerojatno je opremljena graduiranom cjevčicom kojom se mogu s dovoljnom precizno mjeriti razmjerno male promjene volumena prilikom dodavanja soli. Cijeli je sustav još i termostatiran, jer gustoća kapljevine znatno ovisi o temperaturi, posebice stoga što otapanje soli uobičajeno prate i određeni toplinski efekti. Podaci se mogu prikazati u obliku tablične ovisnosti volumena, V , o molalitetu, m , odnosno količini dodane soli, n_2 . Svi su podaci preračunati na jediničnu masu vode, 1 kg, pa je molalitet brojčano jednak količini dodane soli.

25.2. Gibbs-Duhemova jednadžba

Gibbs-Duhemova jednadžba opisuje međusobnu ovisnost parcijalnih molarnih veličina u sustavu. Jednostavno ju je ilustrirati pomoću metode odsječka, slika 25.1.

Općenit iskaz Gibbs-Duhemove jednadžbe u višekomponentnim sustavima glasi:

$$\sum n_i d\bar{y}_i = 0, \quad (25.1)$$

ili:

$$\sum x_i d\bar{y}_i = 0. \quad (25.2)$$

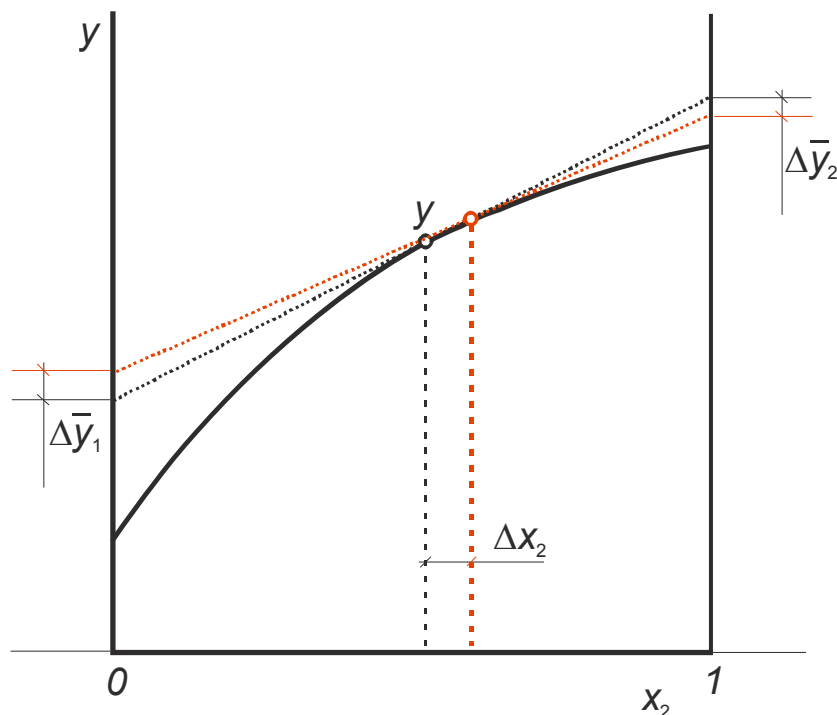
Za dvokomponentne sustave, kad je promatrana veličina volumen, može se pisati:

$$n_1 d\bar{v}_1 + n_2 d\bar{v}_2 = 0. \quad (25.3)$$

Prikazana jednadžba, uz osnovni definicijski izraz za parcijalni molarni volumen komponente 2:

$$\bar{v}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{n_1, p, T}, \quad (25.4)$$

osnova je rješavanja zadatka.



Slika 25.1. Za definiranu, eksperimentom potvrđenu krivulju ovisnosti ekstenzivne veličine y o sastavu dvokomponentnog sustava iskazanog molarnim udjelom jedne komponente, x_2 , tangenta na krivulju na osima čistih komponente daje parcijalne molarne veličine. S promjenom sastava Δx_2 , tangenta se „valja“ po krivulji, mijenjaju se i odsječci, a iznosi prirasta parcijalnih molarnih veličina $\Delta \bar{y}_1$ i $\Delta \bar{y}_2$ su međuovisni. Dok jedna parcijalna molarna veličina raste, druga mora padati!

25.3. Rješenje zadatka

1. Određivanje parcijalnog molarnog volumena otopljene soli

Polazi se od definicijske jednadžbe za parcijalni molarni volumen (25.4):

$$\bar{v}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{n_1, p, T}.$$

Uvrštavanjem izraza iz teksta zadatka dobiva se:

$$\bar{v}_2 = \frac{1}{\partial n_2} \partial (1001,38 + 16,6253n_2 + 1,7738n_2^{3/2} + 0,1194n_2^2),$$

te nakon diferenciranja:

$$\bar{v}_2 = 16,6253 + \frac{3}{2} \cdot 1,7738n_2^{1/2} + 2 \cdot 0,1194n_2,$$

$$\bar{v}_2 = 16,6253 + 2,6607n_2^{1/2} + 0,2388n_2. \quad (25.5)$$

Za bazu proračuna od 1 kg vode, otopina zadanog molaliteta $m = 0,5 \text{ mol kg}^{-1}$ sadrži $n_2 = 0,5 \text{ mol}$ otopljene soli. Parcijalni molarni volumen stoga je:

$$\bar{v}_2 = 16,6253 + 2,6607 \cdot 0,5^{1/2} + 0,2388 \cdot 0,5;$$

$$\bar{v}_2 = 18,6261 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

2. Određivanje parcijalnog molarnog volumena otapala

Iz Gibbs-Duhemove jednačbe (25.3):

$$n_1 d\bar{v}_1 + n_2 d\bar{v}_2 = 0,$$

slijedi:

$$n_1 d\bar{v}_1 = -n_2 d\bar{v}_2,$$

i dalje:

$$d\bar{v}_1 = -\frac{n_2}{n_1} d\bar{v}_2.$$

Parcijalni molarni volumen otapala (vode) može se odrediti integriranjem, prema:

$$\int_{\bar{v}_1(n_2=0)}^{\bar{v}_1(n_2)} d\bar{v}_1 = - \int_{\bar{v}_2(n_2=0)}^{\bar{v}_2(n_2)} \frac{n_2}{n_1} d\bar{v}_2.$$

Granice integracije na lijevoj strani jednačbe su: gornja – (traženi) parcijalni molarni volumen otapala pri željenom sastavu otopine iskazanom preko m , odnosno n_2 , i donja – parcijalni molarni volumen otapala pri $n_2 = 0$. No, tu se zapravo radi o molarnom volumenu čistog otapala: v_1^\bullet , koji je zadan zadatkom: $v_1^\bullet = 18,08 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Stoga se dobiva:

$$\bar{v}_1 - v_1^\bullet = - \int_{\bar{v}_2(n_2=0)}^{\bar{v}_2(n_2)} \frac{n_2}{n_1} d\bar{v}_2,$$

odnosno:

$$\bar{v}_1 = v_1^\bullet - \int_{\bar{v}_2(n_2=0)}^{\bar{v}_2(n_2)} \frac{n_2}{n_1} d\bar{v}_2$$

U prethodnom izrazu, na desnoj strani jednačbe pojavljuje se konstanta; količina vode u prikazanom eksperimentu je stalna:

$$\bar{v}_1 = v_1^\bullet - \frac{1}{n_1} \int_{\bar{v}_2(n_2=0)}^{\bar{v}_2(n_2)} n_2 d\bar{v}_2. \quad (25.6)$$

Količina vode izračuna se iz mase i molarne mase:

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{1}{0,018} = 55,56 \text{ mol}.$$

Preostaje definiranje integrala na desnoj strani. Izrazom (25.4) prikazana je ovisnost parcijalnog molarnog volumena otopljene soli o njenoj količini:

$$\bar{v}_2 = 16,6253 + 2,6607n_2^{1/2} + 0,2388n_2.$$

Diferenciranjem jednačbe po n_2 dobiva se:

$$\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial n_2} = \frac{1}{\partial n_2} \partial (16,6253 + 2,6607n_2^{1/2} + 0,2388n_2),$$

$$\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial n_2} = \frac{1}{2} 2,6607n_2^{-1/2} + 0,2388,$$

$$\frac{\partial \bar{v}_2}{\partial n_2} = 1,33035n_2^{-1/2} + 0,2338,$$

te zatim:

$$d\bar{v}_2 = (1,33035n_2^{-1/2} + 0,2338) dn_2.$$

Dobiveni se izraz može uvrstiti u jednadžbu (25.5). Dobiva se:

$$\bar{v}_1 = v_1^* - \frac{1}{n_1} \int_0^{n_2} n_2 (1,33035n_2^{-1/2} + 0,2338) dn_2.$$

Slijedi:

$$\bar{v}_1 = v_1^* - \frac{1}{n_1} \int_0^{n_2} (1,33035n_2^{1/2} + 0,2338n_2) dn_2,$$

te integriranje:

$$\bar{v}_1 = v_1^* - \frac{1}{n_1} \left(1,33035 \cdot \frac{2}{3} n_2^{3/2} + 0,2338 \cdot \frac{1}{2} n_2^2 \right).$$

Jednadžba daje ovisnost parcijalnog molarnog volumena otapala o molalitetu otopine m , odnosno količini dodane soli n_2 . Nakon uvrštavanja:

$$\bar{v}_1 = 18,08 - \frac{1}{55,56} \left(1,33035 \cdot \frac{2}{3} \cdot 0,5^{3/2} + 0,2338 \cdot \frac{1}{2} \cdot 0,5^2 \right),$$

dobiva se:

$$\bar{v}_1 = 18,078 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

25.4. Literatura

Izvor:

Irving M. Klotz, Thomas F. Young, *Chemical Thermodynamics: Basic Theory and Methods*, W. A. Benjamin Inc., New York, 1964., str. 255.

Posebna literatura:

(ROGOŠIĆ, 2013.) Marko Rogošić, *Kemijsko-inženjerska termodinamika (Nastavni tekstovi)*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu (interni tekst), Zagreb, 2013.

26. Parcijalne molarne entalpije – grafičko diferenciranje

Na temelju eksperimentalnih podataka (tablica) izračunati relativne parcijalne molarne entalpije komponenata u vodenoj otopini HCl molaliteta $m = 3 \text{ mol kg}^{-1}$ postupkom grafičkog diferenciranja i deriviranja.

Podaci su prikazani kao entalpije otapanja n_2 mola plinovitog HCl u 1 kg vode.

n_2/mol	1	3	5	7	10	13	16	20
H^M/kJ	-104,6	-251,0	-390,5	-519,4	-692,5	-807,9	-933,4	-1078,2

26.1. Entalpija i parcijalna molarna entalpija

Entalpija višekomponentnih sustava ovisi, pri stalnom tlaku i temperaturi, o sastavu sustava, pri čemu ta ovisnost uključuje doprinose čistih komponenata, ali i toplinske efekte do kojih dolazi pri njihovom miješanju. U slučaju višekomponentnih sustava idealnog ponašanja toplinski efekt miješanja je nula, a entalpija, H , je aditivna veličina, što se prikazuje jednadžbama:

$$H^{\text{id}} = \sum_{i=1}^{nk} n_i h_i^{\bullet}, \quad (26.1)$$

$$h^{\text{id}} = \sum_{i=1}^{nk} x_i h_i^{\bullet}, \quad (26.2)$$

h_i^{\bullet} je molarna entalpija, n_i količina (množina) tvari, a x_i molarni udio komponente i .

U realnim sustavima vrijede, pak, matematički analogne jednadžbe:

$$H = \sum_{i=1}^{nk} n_i \bar{h}_i, \quad (26.3)$$

$$h = \sum_{i=1}^{nk} x_i \bar{h}_i. \quad (26.4)$$

Definicijska jednadžba parcijalne molarne entalpije jest:

$$\bar{h}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j}. \quad (26.5)$$

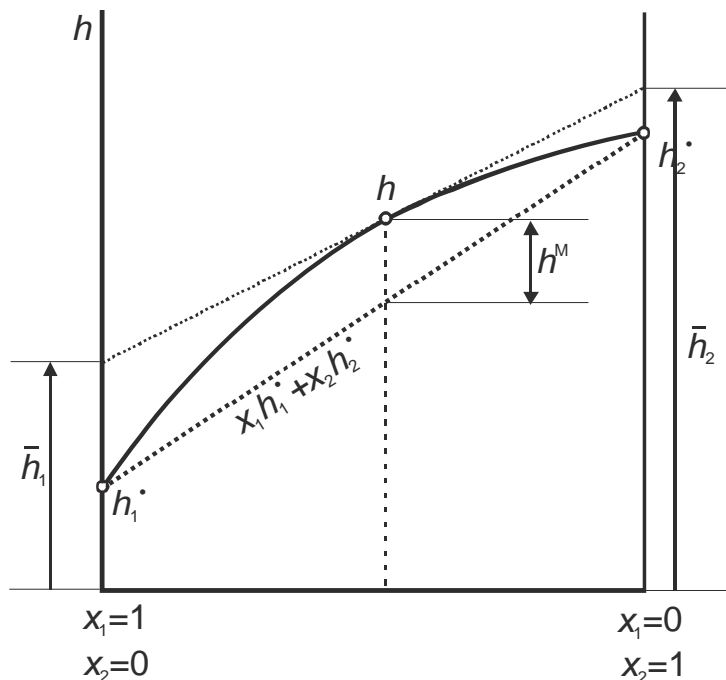
26.2. Entalpija miješanja i eksces entalpija

Apsolutni je iznos entalpije nemoguće odrediti, pa je prikladno raditi s relativnim veličinama. Osim toga, sa stajališta prakse ključna je promjena entalpije do koje dolazi pri nekom procesu. Tako se, npr. promjena entalpije pri miješanju, ili entalpija miješanja definira kao razlika entalpija sustava nakon i prije miješanja komponenata (otapanja):

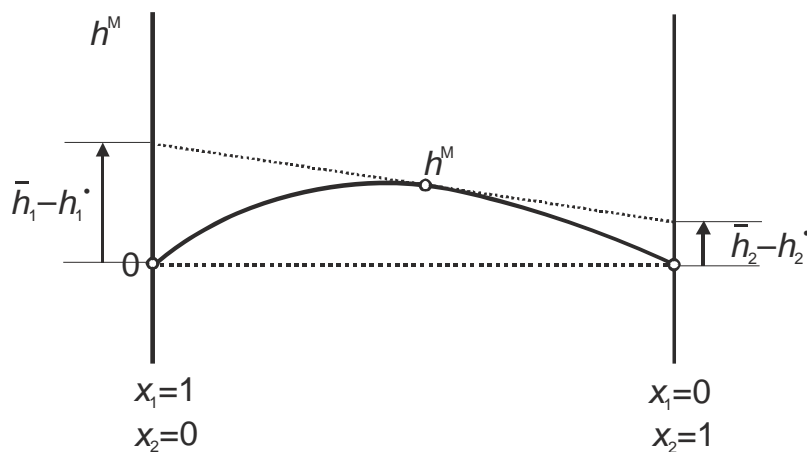
$$H^M = H - \sum_{i=1}^{nk} n_i h_i^{\bullet}, \quad (26.6)$$

$$h^M = h - \sum_{i=1}^{nk} x_i h_i^\circ \quad (26.7)$$

Na slikama 26.1 i 26.2 prikazani su osnovni odnosi između molarne entalpije smjese, molarnih entalpija čistih tvari, molarne entalpije miješanja te parcijalnih molarnih entalpija u realnom dvokomponentnom sustavu.



Slika 26.1. Odnosi molarne entalpije sustava, molarnih entalpija čistih komponenti, molarne entalpije miješanja, molarne eksces entalpije i parcijalnih molarnih entalpija u realnom dvokomponentnom sustavu. h - x dijagram.



Slika 26.2. Odnosi molarnih entalpija čistih komponenti, molarne entalpije miješanja, molarne eksces entalpije i parcijalnih molarnih entalpija u realnom dvokomponentnom sustavu. h^M - x dijagram.

26.3. Relativna entalpija i relativna parcijalna molarna entalpija

Entalpije se načelno određuju na temelju kalorimetrijskih mjerenja (mjeri se toplina otapanja i/ili toplina razrjeđenja). Eksperimentom se ne može odrediti apsolutni iznos entalpije, već relativni iznosi entalpija, u odnosu na neko, prikladno odabrano standardno stanje. U praksi se tako najčešće koriste dva standardna stanja, stanje čiste komponente i stanje beskonačno razrijeđene otopine.

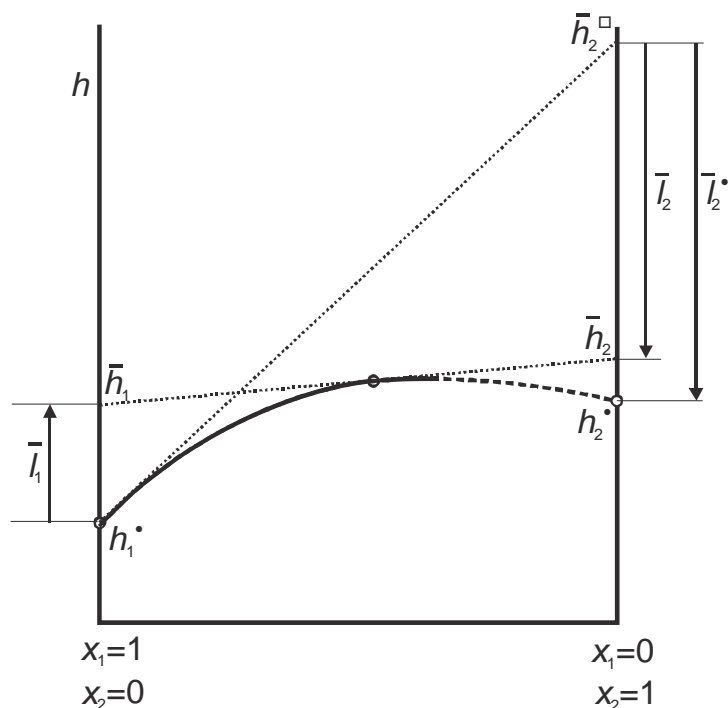
I parcijalna molarna entalpija se izražava kao relativna veličina u odnosu na odabrano standardno stanje. U prvom slučaju, kada je standardno stanje čista tvar, standardna vrijednost parcijalne molarne entalpije je granična vrijednost diferencijalnog kvocijenta (26.4) za x_i koji teži jedinici. Ta granična vrijednost je zapravo molarna entalpija čiste komponente, h_i^\bullet . U asimetričnim sustavima, gdje je moguće razlikovati otapalo (komponenta 1) od otopljene tvari (komponenta 2), upravo je za otapalo prikladan ovaj izbor standardnog stanja. Na taj način određena relativna parcijalna molarna entalpija otapala definira se izrazom:

$$\bar{l}_1 = \bar{h}_1 - (\bar{h}_1)_{x_1 \rightarrow 1} = \bar{h}_1 - h_1^\bullet. \quad (26.8)$$

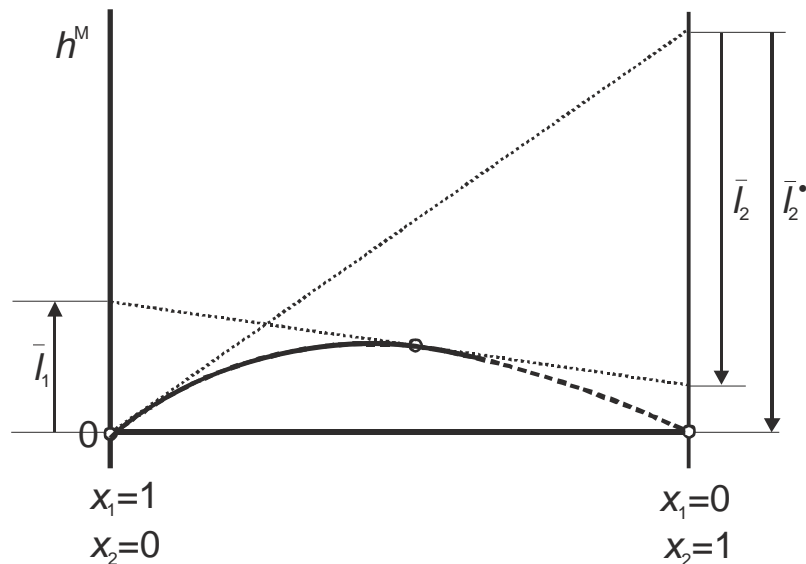
Za otopljenu tvar je prikladnije odabrati beskonačno razrijeđenu otopinu kao standardno stanje, jer se mjerenja u području malih koncentracija otopljene tvari vrlo brzo i djelotvorno provode, pa je rezultate lako ekstrapolirati na beskonačno razrijeđenje (n_i i x_i teže u nulu). Relativna parcijalna molarna entalpija otopljene tvari definira se izrazom:

$$\bar{l}_2 = \bar{h}_2 - (\bar{h}_2)_{x_2 \rightarrow 0} = \bar{h}_2 - \bar{h}_2^\square. \quad (26.9)$$

Na slikama 26.3 i 26.4. ilustrirana je razlika između dviju definicija relativne parcijalne molarne entalpije.



Slika 26.3. Odnosi molarne entalpije sustava, molarnih entalpija čistih komponenti, parcijalnih molarnih entalpija i relativnih parcijalnih molarnih entalpija u realnom dvokomponentnom sustavu. h - x dijagram.



Slika 26.4. Odnosi molarne entalpije miješanja, parcijalnih molarnih entalpija i relativnih parcijalnih molarnih entalpija u realnom dvokomponentnom sustavu. h^M - x dijagram.

26.4. Integralna entalpija otapanja

Integralna entalpija otapanja je toplinski efekt do kojeg dolazi otapanjem određene količine plina (ili čvrste tvari) u određenoj količini otapala.

Prema slici 26.1, molarna entalpija asimetričnog sustava može se iskazati kao zbroj standardne linije i entalpije miješanja:

$$h = x_1 h_1^\bullet + x_2 h_2^\bullet + h^M, \quad (26.10)$$

iz čega, nakon množenja s ukupnom količinom tvari slijedi:

$$H = n_1 h_1^\bullet + n_2 h_2^\bullet + H^M. \quad (26.11)$$

Diferenciranjem prema (26.5) uz stalan tlak, temperaturu i količinu otapala n_1 dobiva se:

$$\bar{h}_2 = \left(\frac{\partial H}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1}, \quad (26.12)$$

$$\bar{h}_2 = h_2^\bullet + \left(\frac{\partial H^M}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1}. \quad (26.13)$$

Objema stranama prethodne jednadžbe može se, međutim, oduzeti član \bar{h}_2^\square :

$$\bar{h}_2 - \bar{h}_2^\square = h_2^\bullet - \bar{h}_2^\square + \left(\frac{\partial H^M}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1}. \quad (26.14)$$

Treba prepoznati da se na lijevoj strani pojavila relativna parcijalna molarna entalpija otopljenе tvari, a na desnoj strani njezin granični iznos, relativna parcijalna molarna entalpija koju bi otopljenа tvar imala kada bi mogla postojati kao čista kapljevinа pri eksperimentalnim uvjetima:

$$\bar{l}_2 = l_2^\bullet + \left(\frac{\partial H^M}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} . \quad (26.15)$$

Kada se otopina približava beskonačnom razrjeđenju, tada se parcijalna molarna entalpija otopljenе tvari približava svome graničnom iznosu, \bar{h}_2^\square , što znači da se relativna parcijalna molarna entalpija otopljenе tvari, prema (26.9), približava nuli:

$$\lim_{n_2 \rightarrow 0} \bar{l}_2 = 0 . \quad (26.16)$$

Primjenom istog graničnog uvjeta na desnu stranu jednadžbu (26.14) dobiva se:

$$\lim_{n_2 \rightarrow 0} \left[l_2^\bullet + \left(\frac{\partial H^M}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} \right] = l_2^\bullet + \lim_{n_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial H^M}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} = 0 , \quad (26.17)$$

odnosno:

$$l_2^\bullet = - \lim_{n_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial H^M}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} . \quad (26.18)$$

Nacrta li se ovisnost omjera diferencijala ($\Delta H^M/\Delta n_2$) o količini otopljenе tvari, uz stalnu količinu otapala (što je uobičajeno u kalorimetrijskim mjerenjima), tada se relativna parcijalna molarna entalpija čiste otopljenе tvari, l_2^\bullet može dobiti ekstrapolacijom na beskonačno razrijeđenu otopinu. Iz istog dijagrama interpolacijom se dobije i ($\partial H^M/\partial n_2$), pa primjenom jednadžbe (26.15) nije teško izračunati \bar{l}_2 .

Za određivanje relativne parcijalne molarne entalpije otapala, \bar{l}_1 , prikladno je primijeniti odgovarajuću Gibbs-Duhemovu jednadžbu, koja glasi:

$$n_1 d\bar{l}_1 + n_2 d\bar{l}_2 = 0 . \quad (26.19)$$

Preuređivanjem se dolazi do relacije:

$$\bar{l}_1 = - \frac{1}{n_1} \int_{l_2^\bullet}^{\bar{l}_2} n_2 d\bar{l}_2 . \quad (26.20)$$

Prema jednadžbi (26.15), ovisnost \bar{l}_2 o količini otopljenе tvari sadrži konstantni član, l_2^\bullet i član s parcijalnim diferencijalnim kvocijentom. Diferenciranjem po n_2 stoga se načelno dobiva:

$$\left(\frac{\partial \bar{l}_2}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} = \frac{\partial}{\partial n_2} \left[l_2^\bullet + \left(\frac{\partial H^M}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} \right] = \frac{\partial}{\partial n_2} \left(\frac{\partial H^M}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} . \quad (26.21)$$

Diferencijalni kvocijent je, međutim, najčešće jednostavna linearna funkcija količine otopljenе tvari n_2 , s odsječkom $-l_2^\bullet$ i nagibom A . Stoga vrijedi:

$$\frac{\partial}{\partial n_2} \left(\frac{\partial H^M}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} = \frac{\partial}{\partial n_2} (-l_2^\bullet + An_2) = A . \quad (26.22)$$

Vrijedi stoga:

$$\left(\frac{\partial \bar{l}_2}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} = A , \quad (26.23)$$

Odnosno:

$$\partial \bar{l}_2 = A \partial n_2 . \quad (26.24)$$

Zamjenom varijable u integralu (26.20) dolazi se do:

$$\bar{l}_1 = -\frac{1}{n_1} \int_0^{n_2} n_2 A \partial n_2 , \quad (26.25)$$

odnosno:

$$\bar{l}_1 = -\frac{A}{n_1} \cdot \frac{n_2^2}{2} . \quad (26.26)$$

26.5. Rješenje zadatka

Primjenu postupka grafičkog deriviranja i diferenciranja za relativne molarne entalpije definira npr. (KLOTZ, 2008.). Rješenje se sastoji se od nekoliko koraka.

1. Postavljanje baze proračuna

U ovom se slučaju kao baza proračuna odabire fiksna masa otapala, 1 kg vode. U tom slučaju, količina vode je stalna, i iznosi:

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{1}{0,018} = 55,56 \text{ mol} .$$

Miješanjem jednog kilograma (55,56 mol) vode i n_2 mola HCl postiže se toplinski efekt iz tablice prikazane u zadatku, dakle, zadatak prikazuje ovisnost entalpije miješanja o količini dodanog plina.

2. Izračunavanje prirasta količine

Grafičko diferenciranje i deriviranje zahtijeva izračunavanje prirasta količine komponente 2 između dviju susjednih eksperimentalnih točki. Na primjeru prve dvije točke dobiva se:

$$\Delta n_2 = (n_2)_{i+1} - (n_2)_i = 3 - 1 = 2 \text{ mol} ,$$

a za sve točke dobiva se:

	$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$	$i=5$	$i=6$	$i=7$	$i=8$
$\Delta n_2/\text{mol}$	2	2	2	3	3	3	4	

3. Izračunavanje prirasta relativne entalpije

Grafičko diferenciranje i deriviranje zahtijeva izračunavanje prirasta relativne entalpije između dviju susjednih eksperimentalnih točki. Za prve dvije točke dobiva se:

$$\Delta H^M = (H^M)_{i+1} - (H^M)_i = -251,0 - (-104,6) = -146,4 \text{ kJ} .$$

Za sve točke podaci su prikazani tablično:

	$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$	$i=5$	$i=6$	$i=7$	$i=8$
$\Delta H^M/\text{kJ}$	-146,4	-139,5	-128,9	-173,1	-115,4	-125,5	-144,8	

4. Izračunavanje omjera prirasta

Privedi se omjer dvaju prirasta; za prve dvije točke:

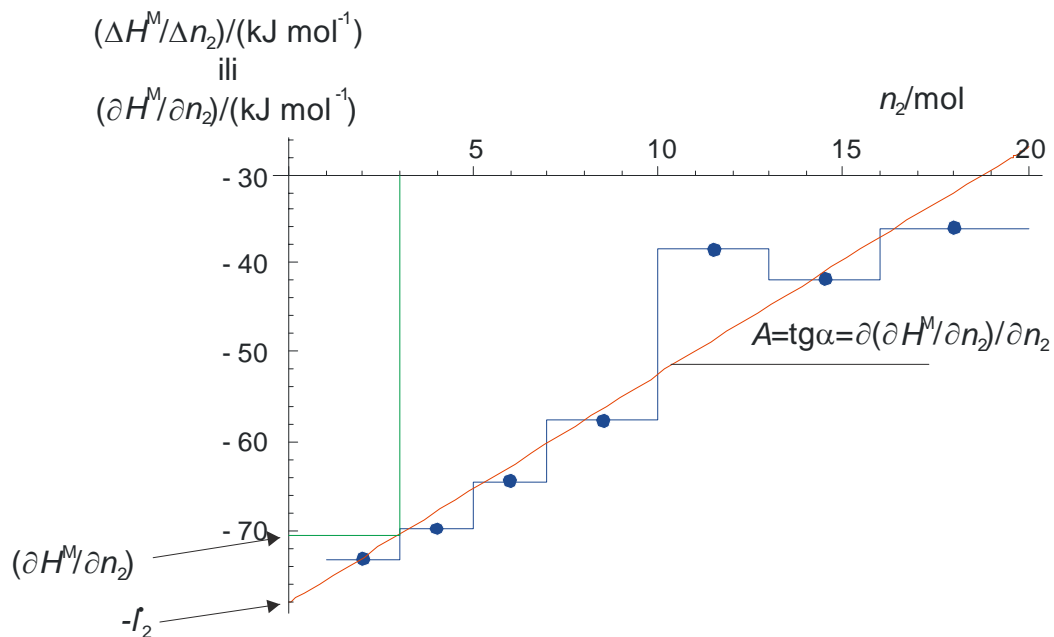
$$\frac{\Delta L}{\Delta n_2} = \frac{-146,4}{2} = -73,2 \text{ kJ mol}^{-1},$$

te za sve točke tablično:

	$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$	$i=5$	$i=6$	$i=7$	$i=8$
$\frac{\Delta H^M}{\Delta n_2}/(\text{kJ mol}^{-1})$	-73,2	-69,8	-64,5	-57,7	-38,5	-41,8	-36,2	

5. Grafički prikaz

Privedi se graf $(\Delta H^M/\Delta n_2) = f(n_2)$ tako da se crta stalan prirast od jedne do druge eksperimentalne točke (stepenasti dijagram). Graf je prikazan na slici 26.5.



Slika 26.5 Grafički prikaz prirasta, odnosno prirasta entalpije miješanja po količini otopljene tvari 2 uz stalnu količinu (1 kg = 55,56 mol) otapala 1. Iz grafičkog prikaza očitavaju se nagib, odsječak, te iznos diferencijalnog kvocijenta za željeni sastav otopine.

6. Očitavanje podataka s grafa

Prema jednadžbi (26.18), granična vrijednost diferencijala očitava se s dijagrama:

$$l_2^* = -\lim_{n_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial H^M}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} = -(-78,1017) = 78,1017 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Zadatak zahtijeva izračunavanje relativne parcijalne molarne entalpije komponenata u vodenoj otopini HCl molalitetu $m = 3 \text{ mol kg}^{-1}$. Budući da se podaci odnose na 1 kg otapala, količina otopljene tvari po iznosu je jednaka molalitetu: $n_2 = 3 \text{ mol}$.

Za zadani sastav očitava se iznos diferencijala s dijagrama:

$$\left(\frac{\partial H^M}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} = -70,4221 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Nagib optimalnog pravca kroz eksperimentalne podatke je, također s dijagrama, prema (26.23):

$$A = \frac{\partial}{\partial n_2} \left(\frac{\partial H^M}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} = 2,5599 \text{ kJ mol}^{-2}.$$

6. Izračunavanje relativnih parcijalnih molarne entalpije

Prema jednadžbi (26.15), relativna parcijalna molarne entalpije otopljene tvari za otopinu zadana sastava je:

$$\bar{l}_2 = l_2^* + \left(\frac{\partial H^M}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} = 78,1017 + (-70,4221) = 7,67962 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Prema jednadžbi (26.26), relativna parcijalna molarne entalpije otopljene tvari za otopinu zadana sastava je:

$$\bar{l}_1 = -\frac{A}{n_1} \cdot \frac{n_2^2}{2} = -\frac{2,5599}{55,56} \cdot \frac{3^2}{2} = -0,207350 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

26.6. Literatura

Izvor:

Irving M. Klotz, Thomas F. Young, *Chemical Thermodynamics: Basic Theory and Methods*, W. A. Benjamin Inc., New York, 1964., str. 283.

Posebna literatura:

(KLOTZ, 2008.) Irving M. Klotz, Robert M. Rosenberg, *Chemical Thermodynamics: Basic Concepts and Methods*, 7. izd., Wiley, New York, 2008.

27. Parcijalne molarne entalpije – empirijska funkcija

Entalpijski efekt pri otapanju n_2 mola tvari A u 1000 g vode može se prikazati empirijskom ovisnošću:

$$\left(\frac{H^M}{\text{kJ}}\right) = 40\left(\frac{m}{\text{mol kg}^{-1}}\right) + 30\left(\frac{m}{\text{mol kg}^{-1}}\right)^2.$$

Treba izračunati relativne parcijalne molarne entalpije objiju komponenata u vodenoj otopini molaliteta $m = 0,5 \text{ mol kg}^{-1}$, primjenom Gibbs-Duhemove jednačbe.

27.1. Opće napomene o zadatku

Ovaj je zadatak konceptualni. Rješenje zadatka tijesno je povezano s izlaganjem iz odjeljka 26. Razlika je u tome što je ovdje funkcijska ovisnost entalpije miješanja o molalitetu zadana jednačbom mjesto tablično.

27.2. Rješenje zadatka

Izračunavanje relativne parcijalne molarne entalpije otopljene tvari zasniva se na izrazu:

$$\bar{l}_2 = l_2^\bullet + \left(\frac{\partial H^M}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_1}. \quad (27.1)$$

S obzirom da je masa otapala 1 kg, količina otopljene tvari po brojčanom je iznosu jednaka molalitetu. Stoga vrijedi empirijski izraz:

$$\left(\frac{H^M}{\text{kJ}}\right) = 40\left(\frac{n_2}{\text{mol}}\right) + 30\left(\frac{n_2}{\text{mol}}\right)^2.$$

Diferencijal po količini otopljene tvari jest:

$$\frac{\partial H^M}{\partial n_2} = \frac{\partial}{\partial n_2}(40n_2 + 30n_2^2) = 40 + 2 \cdot 30n_2 = ,$$

$$\frac{\partial H^M}{\partial n_2} = 40 + 60n_2.$$

Iznos diferencijalnog kvocijenta za sastav otopine iz zadatka: $m = 0,5 \text{ mol kg}^{-1}$, odnosno $n_2 = 0,5 \text{ mol}$ je:

$$\frac{\partial H^M}{\partial n_2} = 40 + 60 \cdot 0,5 = 70 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Granična vrijednost relativne molarne entalpije otopljene tvari, l_2^\bullet , izračunava se prema:

$$l_2^\bullet = -\lim_{n_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial H^M}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_1}. \quad (27.2)$$

Nakon uvrštavanja dobiva se:

$$l_2^* = -\lim_{n_2 \rightarrow 0} (40 + 60n_2) = -40 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Iz jednađbe (27.1) slijedi iznos relativne parcijalne molarne entalpije otopljene tvari za otopinu zadana sastava:

$$\bar{l}_2 = l_2^* + \left(\frac{\partial H^M}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} = -40 + 70 = 30 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Za određivanje relativne parcijalne molarne entalpije otapala, \bar{l}_1 , koristi se Gibbs-Duhemova jednađba:

$$n_1 d\bar{l}_1 + n_2 d\bar{l}_2 = 0. \quad (27.3)$$

Preuređivanjem jednađbe dolazi se do relacije:

$$\bar{l}_1 = -\frac{1}{n_1} \int_{l_2^*}^{\bar{l}_2} n_2 d\bar{l}_2. \quad (27.4)$$

Namjera je prijeći s varijable integriranja \bar{l}_2 na varijablu n_2 . Za to će poslužiti diferencijal izraza (27.1):

$$\frac{\partial \bar{l}_2}{\partial n_2} = \frac{\partial}{\partial n_2} \left(l_2^* + \frac{\partial H^M}{\partial n_2} \right).$$

Prvi član u zagradi na desnoj strani je konstantan, stoga se može pisati:

$$\frac{\partial \bar{l}_2}{\partial n_2} = \frac{\partial}{\partial n_2} \left(\frac{\partial H^M}{\partial n_2} \right).$$

Međutim, diferencijalni kvocijent (prva derivacija entalpije miješanja po količini otopljene tvari) već je određen. Slijedi stoga:

$$\frac{\partial \bar{l}_2}{\partial n_2} = \frac{\partial}{\partial n_2} (40 + 60n_2),$$

$$\frac{\partial \bar{l}_2}{\partial n_2} = 60 \text{ kJ mol}^{-2},$$

$$\partial \bar{l}_2 = 60 \partial n_2.$$

Dobiveni se izraz sada može uvrstiti u (27.4):

$$\bar{l}_1 = -\frac{1}{n_1} \int_0^{n_2} n_2 (60 \partial n_2).$$

Nakon integriranja dobiva se:

$$\bar{l}_1 = -\frac{60}{n_1} \cdot \frac{n_2^2}{2}.$$

Količina otapala je:

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{1}{0,018} = 55,56 \text{ mol}.$$

Uvrštavanjem u izraz za relativnu parcijalnu molarnu entalpiju otapala dobiva se:

$$\bar{l}_1 = -\frac{60}{55,56} \cdot \frac{0,5^2}{2} = -0,134989 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

27.3. Literatura

Izvor:

Irving M. Klotz, Thomas F. Young, *Chemical Thermodynamics: Basic Theory and Methods*, W. A. Benjamin Inc., New York, 1964., str. 284.

Posebna literatura:

(KLOTZ, 2008.) Irving M. Klotz, Robert M. Rosenberg, *Chemical Thermodynamics: Basic Concepts and Methods*, 7. izd., Wiley, New York, 2008.

28. Parcijalne molarne entalpije – prividne molarne veličine

Na osnovi izmjerenih entalpija razrjeđenja niza vodenih otopina HCl različitih koncentracija treba izračunati relativne parcijalne molarne entalpije obiju komponenata, postupkom prividnih molarnih veličina.

Podaci su prikazani tablicom:

Redni Broj	Sastav početne otopine	Dodana količina vode	Sastav konačne otopine	Entalpijski efekt razrjeđenja
I	1 mol HCl + 3 mol H ₂ O	2 mol H ₂ O	1 mol HCl + 5 mol H ₂ O	-7196,5 J
II	1 mol HCl + 3 mol H ₂ O	9 mol H ₂ O	1 mol HCl + 12 mol H ₂ O	-13514,3 J
III	1 mol HCl + 3 mol H ₂ O	22 mol H ₂ O	1 mol HCl + 25 mol H ₂ O	-15690,0 J
IV	1 mol HCl + 25 mol H ₂ O	25 mol H ₂ O	1 mol HCl + 50 mol H ₂ O	-1022,4 J
V	1 mol HCl + 25 mol H ₂ O	75 mol H ₂ O	1 mol HCl + 100 mol H ₂ O	-1619,2 J
VI	1 mol HCl + 25 mol H ₂ O	375 mol H ₂ O	1 mol HCl + 400 mol H ₂ O	-2297,0 J
VII	1 mol HCl + 400 mol H ₂ O	1200 mol H ₂ O	1 mol HCl + 1600 mol H ₂ O	-380,7 J

28.1. Opće napomene o zadatku

Tabelirani podaci o entalpijama razrjeđenja HCl potječu iz literature (ROSSINI, 1932.). Zadatak je razradio Klotz i Rosenberg u svome udžbeniku. (KLOTZ, 2008.)

28.2. Prividna molarna entalpija i relativna entalpija

Pri kalorimetrijskim mjerenjima koja se provode razrjeđivanjem, a ne otapanjem, prikladno je rabiti tzv. prividne molarne veličine. Prividna molarna entalpija otopljene tvari \hat{h}_2 u asimetričnom dvokomponentnom sustavu definira se izrazom:

$$H = n_1 h_1^* + n_2 \hat{h}_2, \quad (28.1)$$

ili u intenzivnom obliku jednadžbom:

$$h = x_1 h_1^* + x_2 \hat{h}_2. \quad (28.2)$$

Dakle, na neki se način pretpostavlja da se otapalo (komponenta 1) ne mijenja pri procesu otapanja, a da svu neidealnost sustava „nosi“ otopljena tvar.

Ekstenzivna entalpija sustava povezuje se s parcijalnim molarnim entalpijama komponenata izrazom:

$$H = n_1 \bar{h}_1 + n_2 \bar{h}_2. \quad (28.3)$$

Entalpija iz jednadžbi (28.1) i (28.3) jednaka je:

$$n_1 \bar{h}_1 + n_2 \bar{h}_2 = n_1 h_1^\bullet + n_2 \hat{h}_2. \quad (28.4)$$

Na ovaj je način povezana prividna molarna entalpija otopljene tvari i parcijalne molarne entalpija komponenata:

$$\hat{h}_2 = \frac{n_1 \bar{h}_1 + n_2 \bar{h}_2 - n_1 h_1^\bullet}{n_2}. \quad (28.5)$$

S približavanjem beskonačnom razrjeđenju, parcijalna molarna entalpija otapala približava se molarnoj entalpiji čistog otapala:

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \bar{h} = h_1^\bullet. \quad (28.6)$$

Stoga se može pisati:

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \hat{h}_2 = \bar{h}_2^\square. \quad (28.7)$$

(Za definiciju \bar{h}_2^\square vidjeti sliku 26.3).

Granična vrijednost \bar{h}_2^\square eksperimentalno je određiva i ponovljiva. Stoga je i prividnu molarnu entalpiju, \hat{h}_2 , i parcijalnu molarnu entalpiju, \bar{h}_2 , prikladno relativizirati s obzirom na \bar{h}_2^\square . Dobivaju se relativna prividna molarna entalpija:

$$\hat{l}_2 = \hat{h}_2 - \bar{h}_2^\square, \quad (28.8)$$

odnosno relativna parcijalna molarna entalpija otopljene tvari:

$$\bar{l}_2 = \bar{h}_2 - \bar{h}_2^\square. \quad (28.9)$$

S druge strane, parcijalna molarna entalpija otapala uobičajeno se relativizira s obzirom na molarnu entalpiju čistog otapala, h_1^\bullet . Relativna parcijalna molarna entalpija otapala je:

$$\bar{l}_1 = \bar{h}_1 - h_1^\bullet. \quad (28.10)$$

Zato se izraz (28.4) može prevesti u međuovisnost relativnih veličina. Uvrštavanjem (28.8–10) dobiva se:

$$n_1 (\bar{l}_1 + h_1^\bullet) + n_2 (\bar{l}_2 + \bar{h}_2^\square) = n_1 h_1^\bullet + n_2 (\hat{l}_2 + \bar{h}_2^\square), \quad (28.11)$$

i nakon sređivanja:

$$n_2 \hat{l}_2 = n_1 \bar{l}_1 + n_2 \bar{l}_2. \quad (28.12)$$

Iz oblika dobivene jednadžbe očito je da je produkt na lijevoj strani izraza „matična“, osnovna ekstenzivna veličina za relativne parcijalne molarne entalpije. Ta se veličina naziva (ekstenzivnom) relativnom entalpijom otopine, L :

$$L = n_2 \hat{l}_2. \quad (28.13)$$

28.3. Integralna entalpija razrjeđenja

Prema jednadžbama (28.12) i (28.13), relativna parcijalna molarna entalpija otopljene tvari može se prikazati izrazom:

$$\bar{l}_2 = \left(\frac{\partial L}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \left[\frac{\partial (n_2 \hat{l}_2)}{\partial n_2} \right]_{n_1} = \hat{l}_2 + n_2 \left(\frac{\partial \hat{l}_2}{\partial n_2} \right)_{n_1}. \quad (28.14)$$

Uvrštavanjem te jednadžbe natrag u (28.12) dolazi se do izraza za relativnu parcijalnu molarnu entalpiju otapala:

$$\bar{l}_1 = - \frac{n_2^2}{n_1} \left(\frac{\partial \hat{l}_2}{\partial n_2} \right)_{n_1}. \quad (28.15)$$

Dva navedena izraza osnova su određivanju parcijalnih molarnih entalpija otopljene tvari i otapala preko prividnih molarnih veličina. Dakle, da bi izračunali \bar{l}_2 , odnosno \bar{l}_1 , treba poznavati \hat{l}_2 i njenu ovisnost o sastavu.

Prividna molarna entalpija otopljene tvari može se odrediti iz integralnih entalpija razrjeđenja, tj. toplinskih efekata do kojih dolazi razrjeđenjem otopine čistim otapalom. Proces razrjeđenja se može opisati izrazom:

$$H^r = H^{\text{II}} - H^{\text{I}}. \quad (28.16)$$

Entalpija početne otopine je:

$$H = n_1 \bar{h}_1 + n_2 \bar{h}_2.$$

Entalpija n_1' mola vode za razrjeđenje je:

$$H_1 = n_1' h_1^{\bullet}.$$

Entalpija početnog stanja stoga je:

$$H^{\text{I}} = n_1 \bar{h}_1 + n_2 \bar{h}_2 + n_1' h_1^{\bullet}.$$

Entalpija konačnog stanja (nakon razrjeđenja) je:

$$H^{\text{II}} = (n_1 + n_1') \bar{h}_1'' + n_2 \bar{h}_2''.$$

Entalpijska promjena pri razrjeđenju je:

$$H^r = \left[(n_1 + n_1') \bar{h}_1'' + n_2 \bar{h}_2'' \right] - \left[n_1' h_1^{\bullet} + n_1 \bar{h}_1 + n_2 \bar{h}_2 \right]. \quad (28.17)$$

Parcijalne molarne entalpije mogu se zamijeniti odgovarajućim relativnim vrijednostima, iz (28.9) i (28.10). Nakon skraćivanja i sređivanja dobiva se:

$$H^r = \left[(n_1 + n_1') \bar{l}_1'' + n_2 \bar{l}_2'' \right] - \left[n_1 \bar{l}_1 + n_2 \bar{l}_2 \right]. \quad (28.18)$$

U prethodnim jednadžbama n_1' je količina čistog otapala kojim se razrjeđuje otopina, \bar{l}_1 i \bar{l}_2 su relativne parcijalne molarne entalpije otapala i otopljene tvari prije, a \bar{l}_1'' i \bar{l}_2'' nakon razrjeđenja.

Jednadžba (28.18) zapravo je razlika (ekstenzivnih) relativnih entalpija poslije i prije razrjeđenja, prema (28.12), odnosno (28.13):

$$H^r = L' - L. \quad (28.19)$$

U skladu s (28.13), relativna entalpija se izražava kao produkt količine i relativne prividne molarne entalpije otopljene tvari, pa se prethodni izraz može pisati kao:

$$H^r = n_2 \hat{l}_2'' - n_2 \hat{l}_2. \quad (28.20)$$

U procesu razrjeđenja ne mijenja se količina otopljene tvari, n_2 . Stoga je prikladno rezultate eksperimenta prikazati u odnosu na količinu otopljene tvari, tj. po molu otopljene tvari:

$$\hat{h}_{n_2=\text{konst.}}^r = \frac{H^r}{n_2} = \hat{l}_2'' - \hat{l}_2. \quad (28.21)$$

Eksperiment se uobičajeno sastoji od uzastopnog razrjeđivanja otopine početne količine otopljene tvari, n_2 , sve većim količinama otapala i mjerenjem odgovarajućih toplinskih efekata. Toplinski se efekti mogu sumirati, jer je entalpija veličina stanja, pa se eksperimentalni rezultati mogu – prema potrebi – prikazati kao ovisnost \hat{h}^r o molarnom udjelu otopljene tvari, x_2 , ili molalitetu otopine, m .

S povećanjem količine ukupno dodana otapala, tj. s približavanjem beskonačnom razrjeđenju ($x_2 \rightarrow 0$, $m \rightarrow 0$), integralna toplina otapanja, izražena po molu otopljene tvari, približava se konstantnoj, konačnoj vrijednosti. Vrijedi izraz:

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \hat{h}_{n_2=\text{konst.}}^r = \lim_{x_2 \rightarrow 0} (\hat{l}_2'' - \hat{l}_2) = \lim_{x_2 \rightarrow 0} (\hat{l}_2'') - \hat{l}_2. \quad (28.22)$$

No, s približavanjem beskonačnom razrjeđenju, relativna prividna molarna entalpija otopljene tvari, \hat{l}_2' približava se nuli, što slijedi iz jednadžbi (28.7) i (28.8):

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \hat{l}_2'' = 0. \quad (28.23)$$

Stoga vrijedi, iz (28.22):

$$\hat{l}_2 = - \lim_{x_2 \rightarrow 0} \hat{h}_{n_2=\text{konst.}}^r. \quad (28.24)$$

Dakle, relativna prividna molarna entalpija otopljene tvari u otopini određenog sastava jednaka je negativnoj graničnoj vrijednosti integralne entalpije razrjeđenja te otopine (izražene po 1 molu otopljene tvari).

28.4. Rješenje zadatka

1. Postavljanje baze proračuna

Formulacija zadatka pokazuje da je otopina s maksimalnom koncentracijom otopljenog HCl u skupu eksperimentalnih podataka početna otopina s 1 mol HCl i 3 mol H₂O. Sve se ostale otopine mogu pripremiti razrjeđivanjem, u jednom ili više koraka, te osnovne otopine.

2. Izračunavanje integralne entalpije razrjeđenja

Otopine I, II i III dobiju se direktnim razrjeđivanjem početne otopine. Otopina IV dobije se razrjeđivanjem otopine III s 25 mol H₂O. To znači da je ukupni entalpijski efekt razrjeđivanja jednak zbroju entalpijskih efekta za eksperiment III i IV:

$$H^r(\text{IV, kumulativno}) = H^r(\text{III}) + H^r(\text{IV}) = -15690,0 - 1022,4 = -16712,4 \text{ J}.$$

Na sličan način prepoznaje se sljedeće:

$$H^r(\text{V, kumulativno}) = H^r(\text{III}) + H^r(\text{V}) = -15690,0 - 1619,2 = -17309,2 \text{ J},$$

$$H^r(\text{VI, kumulativno}) = H^r(\text{III}) + H^r(\text{VI}) = -15690,0 - 2297,0 = -17987,0 \text{ J},$$

$$H^r(\text{VII, kumulativno}) = H^r(\text{III}) + H^r(\text{VI}) + H^r(\text{VII}) = -15690,0 - 2297,0 - 380,7 = -18367,7 \text{ J},$$

Na ovaj je način pripremljena tablica kumulativnih entalpijskih efekata razrjeđenja:

Broj	I	II	III	IV	V	VI	VII
H^r/J	-7196,5	-13514,3	-15690,0	-16712,4	-17309,2	-17987,0	-18367,7

3. Izračunavanje molarne integralne entalpije razrjeđenja

Molarna integralna entalpija razrjeđenja izračunava se dijeljenjem integralne entalpije razrjeđenja s (konstantnom) količinom otopljene tvari, jednadžba (28.21). U prikazanom je eksperimentu količina otopljene tvari stalna i iznosi $n_2 = 1$ mol. Stoga je molarna integralna entalpija razrjeđenja za otopinu I:

$$\hat{h}_{n_2=\text{konst.}}^r = \frac{H^r}{n_2} = \frac{-7196,5}{1} = -7196,5 \text{ J mol}^{-1},$$

te za sve otopine:

Broj	I	II	III	IV	V	VI	VII
$\hat{h}_{n_2=\text{konst.}}^r / (\text{J mol}^{-1})$	-7196,5	-13514,3	-15690,0	-16712,4	-17309,2	-17987,0	-18367,7

4. Određivanje relativne prividne molarne entalpije otopljene tvari u početnoj otopini

Prema jednadžbi (28.24), relativna prividna molarna entalpija otopljene tvari u početnoj otopini određuje se kao granična vrijednost na prikazu ovisnosti molarne integralne entalpije razrjeđenja o sastavu otopine. Prikadna mjera sastava za elektrolitske otopine jest kvadratni korijen molalитета. Molalitet je omjer količine otopljene tvari po masi otapala. Za otopinu I iznosi:

$$m = \frac{n_2}{m_1} = \frac{n_2}{n_1 M_1} = \frac{1}{5 \cdot 0,018} = 11,11 \text{ mol kg}^{-1}.$$

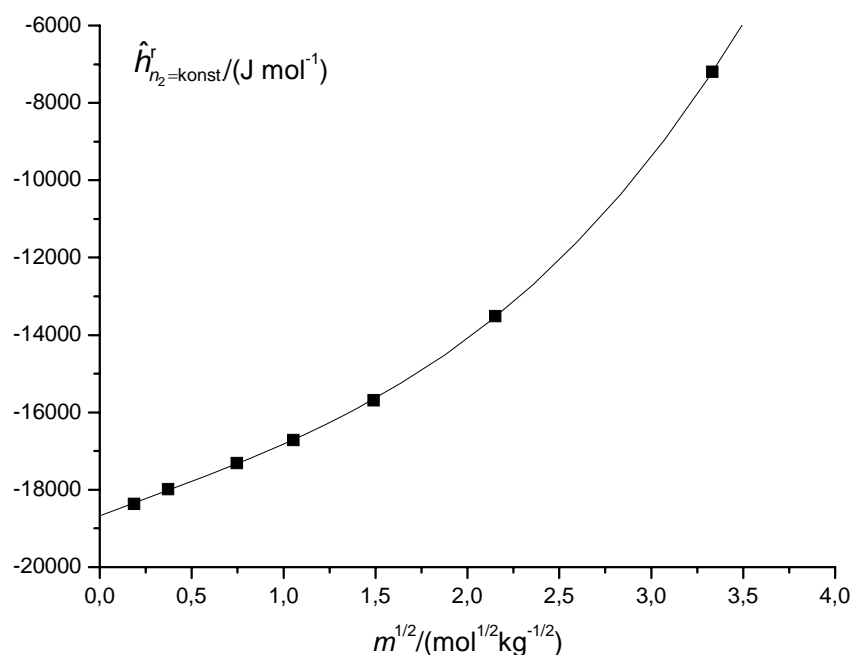
Kvadratni korijen je:

$$\sqrt{m} = 3,333 \text{ mol}^{1/2} \text{ kg}^{-1/2}.$$

Za sve otopine iznosi su:

Broj	I	II	III	IV	V	VI	VII
$m / (\text{mol kg}^{-1})$	11,11	4,63	2,22	1,11	0,56	0,14	0,03
$\sqrt{m} / (\text{mol}^{1/2} \text{ kg}^{-1/2})$	3,33	2,15	1,49	1,05	0,75	0,37	0,19

Na slici 28.1 je grafički prikaz ekstrapolacije molarne integralne entalpije razrjeđenja na beskonačno razrjeđenje otopine.



Slika 28.1 Molarna integralna entalpija razrjeđenja kao funkcija sastava otopine. Varijabla sastava je kvadratni korijen molaliteteta. Granična vrijednost kad koncentracija otopine tvari teži nuli je relativna prividna molarna entalpija otopljene tvari u početnoj otopini.

Iz granične vrijednosti prema slici slijedi:

$$\hat{l}_2 = -\lim_{x_2 \rightarrow 0} \hat{h}_{n_2=\text{konst.}}^r = -(-18672,4) = 18672,4 \text{ J mol}^{-1}.$$

5. Određivanje relativne prividne molarne entalpije otopljene tvari

Relativna prividna molarna entalpija otopljene tvari pri svim koncentracijama može se odrediti na osnovi jednadžbe (28.21), izrazom:

$$\hat{l}_2'' = \hat{h}_{n_2=\text{konst.}}^r + \hat{l}_2.$$

Za otopinu I dobiva se:

$$\hat{l}_2'' = -7196,5 + 18672,4 = 11475,9 \text{ J mol}^{-1}$$

Za sve otopine rezultati su:

Broj	I	II	III	IV	V	VI	VII
$\hat{l}_2'' / (\text{J mol}^{-1})$	11475,9	5158,1	2982,4	1960	1363,2	685,4	304,7

6. Određivanje relativne parcijalne molarne entalpije otopljene tvari

Relativna parcijalna molarna entalpija otopljene tvari određuje se na osnovi izraza (28.14):

$$\bar{l}_2 = \hat{l}_2'' + n_2 \left(\frac{\partial \hat{l}_2''}{\partial n_2} \right)_{n_1}$$

Izraz zahtijeva poznavanje ovisnosti relativne prividne molarne entalpije otopljene tvari o sastavu, što je određeno u prethodnom koraku. Sastav, međutim, treba preračunati na stalnu količinu otapala, $n_1 = \text{konst.}$, primjenom izraza:

$$n_2'' = \frac{n_2}{n_1} \cdot \text{mol.}$$

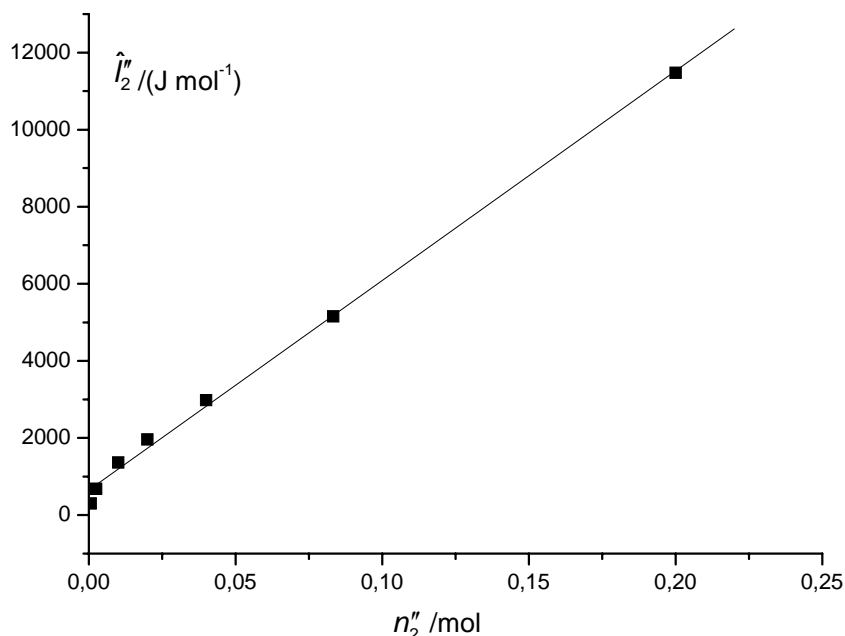
Za otopinu I dobiva se:

$$n_2'' = \frac{1}{5} = 0,2 \text{ mol.}$$

Za sve otopine rezultati su:

Broj	I	II	III	IV	V	VI	VII
n_2''/mol	0,2	0,08333	0,04	0,02	0,01	0,0025	0,000625

Na slici 28.2 prikazana je ovisnost relativne prividne molarne entalpije otopljene tvari o sastavu, iskazanom količinom otopljene tvari po molu otapala. Podaci se mogu aproksimirati linearnom funkcijom, s nagibom $54386,1 \text{ J mol}^{-2}$.



Slika 28.2 Relativna prividna molarna entalpija otopljene tvari kao funkcija sastava otopine. Varijabla sastava je količinom otopljene tvari po molu otapala. Ovisnost je aproksimirana linearnom funkcijom.

Slijedi izračunavanje prema (28.14). Za otopinu I dobiva se:

$$\bar{l}_2 = \hat{l}_2'' + n_2'' \left(\frac{\partial \hat{l}_2''}{\partial n_2''} \right)_{n_1} = 11475,9 + 0,2 \cdot 54386,1 = 22353,1 \text{ J mol}^{-1}.$$

Za sve otopine podaci su:

Broj	I	II	III	IV	V	VI	VII
$\bar{l}_2 / (\text{J mol}^{-1})$	22353,1	9690,3	5157,8	3047,7	1907,1	821,4	338,7

6. Određivanje relativne parcijalne molarne entalpije otapala

Relativna parcijalna molarna entalpija otapala izračunava se prema (28.15). Za otopinu I dobiva se:

$$\bar{l}_1 = -\frac{n_2''^2}{n_1} \left(\frac{\partial \hat{l}_2''}{\partial n_2''} \right)_{n_1} = -\frac{0,2^2}{1} \cdot 54386,1 = -2175,33 \text{ J mol}^{-1}.$$

Za sve otopine podaci su:

Broj	I	II	III	IV	V	VI	VII
$\bar{l}_1 / (\text{J mol}^{-1})$	-2175	-377,7	-87,02	-21,75	-5,439	-0,3399	-0,02124

28.5. Literatura

Izvor:

Irving M. Klotz, Thomas F. Young, *Chemical Thermodynamics: Basic Theory and Methods*, W. A. Benjamin Inc., New York, 1964., str. 287.

Posebna literatura:

(KLOTZ, 2008.) Irving M. Klotz, Robert M. Rosenberg, *Chemical Thermodynamics: Basic Concepts and Methods*, 7. izd., Wiley, New York, 2008.

(ROSSINI, 1932.) Frederick D. Rossini, *The Heat of Formation of Hydrogen Chloride and some Related Thermodynamic Data*, Journal of Research of the National Bureau of Standards **9** (1932) 679–702.

Equation Section 2929. Test konzistentnosti

U sustavu metilcikloheksan(1) – toluen(2) izmjereni su pri 100,02 °C parametri ravnoteže para-kapljevina, sastav kapljevite, odnosno parne faze i ravnotežni tlak. Priloženi su i ravnotežni tlakovi čistih komponenata pri naznačenoj temperaturi: $p_1^\bullet = 740,6$ mmHg i $p_2^\bullet = 556,7$ mmHg. Treba izračunati koeficijente aktivnosti obiju komponenata za sve prikazane eksperimentalne točke te grafički, integralnim testom, testirati konzistentnost izmjerenih podataka, uz pretpostavku da se para vlada kao idealni plin.

Eksperimentom određeni parametri ravnoteže su:

x_1	0,100	0,200	0,400	0,600	0,800	0,900
y_1	0,152	0,277	0,478	0,650	0,821	0,908
p/mmHg	593,8	624,5	670,6	705,6	727,6	735,6

29.1. Opća razmatranja o zadatku

Eksperimentalno određivanje ravnoteže para–kapljevina provodi se na dva osnovna načina. U prvom načinu, pri stalnom tlaku određuje se ravnotežno vrelište te, uobičajeno, sastav parne i kapljevite faze. U drugom načinu – kakvi su i podaci iz ovog zadatka, pri stalnom se tlaku određuje ravnotežni tlak te sastavi parne i kapljevite faze. Za primjer dvokomponentnog, dvofaznog sustava, Gibbsovo pravilo faza daje dva stupnja slobode. To znači da je eksperimentom, za svaku točku, potrebno odrediti samo dva ravnotežna parametra (npr. ravnotežni tlak i sastav kapljevite faze); treći parametar (npr. sastav parne faze) je višak. Ukoliko se ipak eksperimentom neovisno određuje, tada može služiti kao usporedbena varijabla pri npr. određivanju parametara modela koeficijenta aktivnosti, i slično. Eksperimentalni podaci o ravnoteži para–kapljevina dalje omogućuju određivanje koeficijenta aktivnosti komponenata, eksces Gibbsovih energija te zajedno s neovisnim mjerenjima pri drugim temperaturama ili pak neovisnim kalorimetrijskim mjerenjima, još i eksces entalpija i eksces entropija u sustavu.

29.2. Integralni test konzistentnosti

Test konzistentnosti provodi se da bi se utvrdilo jesu li eksperimentalni podaci u skladu s osnovnim termodinamičkim zakonitostima. Ukoliko pri eksperimentalnom određivanju nije uistinu postignuta fazna ravnoteža, ili pak mjerenje sadrži sistematsku pogrešku, test konzistentnosti neće biti zadovoljen, i mjerenje se mora odbaciti kao mogući izvor za određivanje relevantnih termodinamičkih parametara istraživanog sustava.

U literaturi se navode različiti oblici testa konzistentnosti. Međutim, svi se izvode iz tzv. poopćene Gibbs-Duhemove jednadžbe za eksces Gibbsovu energiju koja glasi:

$$\frac{h^{\text{ex}}}{RT^2} dT - \frac{v^{\text{ex}}}{RT} dp + \sum_{i=1}^{nk} x_i d \ln \gamma_i = 0, \quad (29.1)$$

ili za dvokomponentni sustav:

$$\frac{h^{\text{ex}}}{RT^2} dT - \frac{v^{\text{ex}}}{RT} dp + x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0. \quad (29.2)$$

Eksces Gibbsova energija dvokomponentnog sustava je:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2. \quad (29.3)$$

Totalni diferencijal izraza je:

$$d\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT}\right) = x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 + \ln \gamma_1 dx_1 + \ln \gamma_2 dx_2. \quad (29.4)$$

Oduzimanjem jednadžbe (29.2) od (29.4), uz $dx_1 = -dx_2$, dobiva se:

$$d\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT}\right) = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 - \frac{h^{\text{ex}}}{RT^2} dT + \frac{v^{\text{ex}}}{RT} dp. \quad (29.5)$$

Za izotermne podatke, poput onih iz predmetnog zadatka, vrijedi:

$$d\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT}\right) = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 - \frac{v^{\text{ex}}}{RT} dp. \quad (29.6)$$

K tome je v^{ex} po apsolutnoj vrijednosti praktički zanemariv u usporedbi s produktom RT , pa se bez velike pogreške može pisati:

$$d\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT}\right) = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1. \quad (29.7)$$

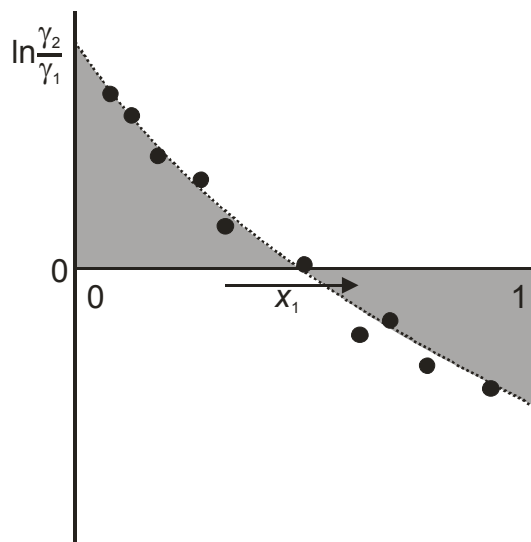
Integralni test konzistentnosti (HERRINGTON, 1951.) u slučaju izoternog eksperimenta izvodi se iz prethodne jednadžbe. Jednadžba se integrira u granicama od $x_1 = 0$ do $x_1 = 1$:

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} d\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT}\right) = \int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1. \quad (29.8)$$

Integral lijeve strane jednak je nuli, jer je i eksces Gibbsova energija za čiste komponente kao granice integracije po definiciji jednaka nuli. Stoga i integral desne strane treba biti jednak nuli:

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0. \quad (29.9)$$

Prethodni je izraz osnovna jednadžba integralnog testa konzistentnosti, koji se može ilustrirati slikom 29.1.



Slika 29.1 Integralni test konzistentnosti. Ovaj se test provodi tako da se prirede dijagrami ovisnosti $\ln(\gamma_2/\gamma_1)$ o x_1 . Eksperimentalne točke mogu se aproksimirati prikladnom funkcijom, koja se može numerički integrirati. Integral funkcije trebao bi biti što bliži nuli, tj. pozitivni dio površine koju funkcija zatvara s apscisom trebao bi biti približno jednak njenom negativnom dijelu.

29.3. Rješenje zadatka

U prvom koraku treba izračunati molarne udjele komponente 2 u parnoj i kapljevitoj fazi, jednostavno prema:

$$x_2 = 1 - x_1,$$

odnosno:

$$y_2 = 1 - y_1.$$

Zatim se računaju koeficijenti aktivnosti. Jednadžba fazne ravnoteže para–kapljevina, iskazana preko K -vrijednosti (koeficijenta raspodjele), za slučaj kada se para vlada idealno, glasi:

$$K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L p_i^\bullet}{p} \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right]. \quad (29.10)$$

Za komponente maloga raspona ravnotežnih tlakova, odnosno bliskih vrelišta, eksponencijalni član (Poyntingov faktor) može se zanemariti jer je:

$$v_i^L (p - p_i^\bullet) \ll RT.$$

Vrijedi stoga:

$$\frac{y_i}{x_i} \approx \frac{\gamma_i^L p_i^\bullet}{p}, \quad (29.11)$$

iz čega slijedi:

$$p y_i = x_i \gamma_i^L p_i^\bullet, \quad (29.12)$$

odnosno:

$$\gamma_i^L = \frac{y_i p}{x_i p_i^\bullet} \quad (29.13)$$

To je izraz za izračunavanje koeficijenta aktivnosti komponenata iz raspoloživih podataka o ravnoteži para–kapljevina. p_i^\bullet je ravnotežni tlak čiste komponente i pri temperaturi eksperimenta. Zadan je zadatkom.

Za prvu eksperimentalnu točku dobiva se:

$$\gamma_1^L = \frac{y_1 p}{x_1 p_1^\bullet} = \frac{0,152 \cdot 593,8}{0,100 \cdot 740,6} = 1,21871,$$

$$\gamma_2^L = \frac{y_2 p}{x_2 p_2^\bullet} = \frac{0,848 \cdot 593,8}{0,900 \cdot 556,7} = 1,00501.$$

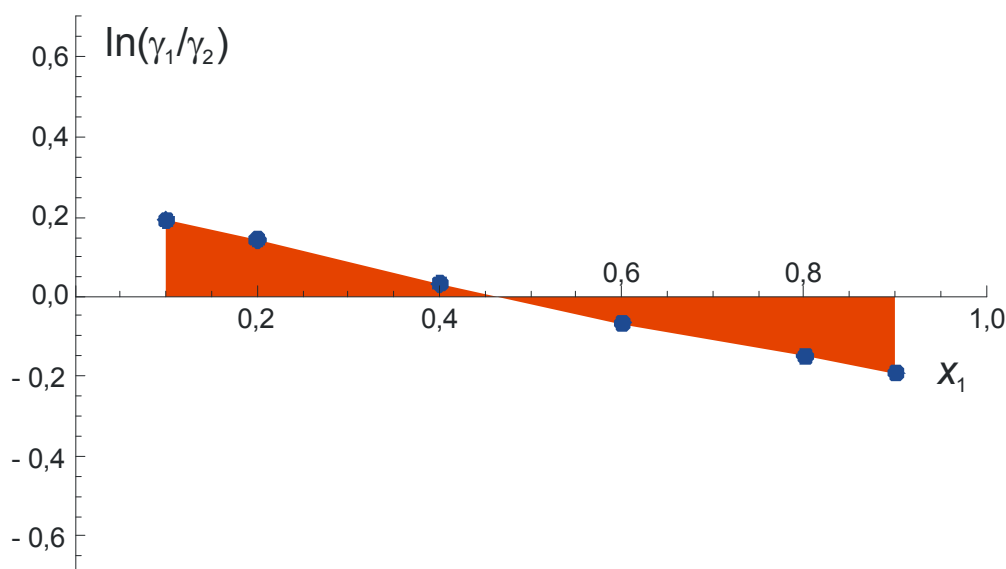
Podaci za sve eksperimentalne točke su:

x_2	0,9	0,8	0,6	0,4	0,2	0,1
y_2	0,848	0,723	0,522	0,35	0,179	0,092
γ_1	1,21871	1,16788	1,08205	1,03214	1,00824	1,00208
γ_2	1,00501	1,01382	1,048	1,10904	1,16975	1,21565

Integralni test konzistentnosti podrazumijeva pripremu dijagrama ovisnosti $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ o x_1 , na osnovi jednadžbe (29.9). Tablica s podacima je:

x_1	0,100	0,200	0,400	0,600	0,800	0,900
$\ln(\gamma_1/\gamma_2)$	0,19279	0,141468	0,0319741	-0,0718601	-0,148591	-0,193203

Dijagram je prikazan na slici 29.2.



Slika 29.2 Integralni test konzistentnosti za predmetni zadatak. Integralni test konzistentnosti podrazumijeva integriranje, tj. izračunavanje površine označene crvenom bojom. Za integriranje se može primijeniti trapezna formula. Naravno, poželjno je uključiti i točke ekstrapolirane na osi čistih komponenti, ali ekstrapolacija je rijetko pouzdana, jer je ovisnost $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ o x_1 često zakrivljena pri $x_1 \rightarrow 0$, odnosno $x_2 \rightarrow 0$.

Integral se za potrebe rješenja ovoga zadatka može izračunati trapeznom formulom, detaljno opisanom u odjeljku (9.3). Osnovna formula integriranja trapeznom formulom je (9.16):

$$A = \int_a^b f(x)dx \approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n-1} (x_{i+1} - x_i) [f(x_i) + f(x_{i+1})].$$

Formula u ovom slučaju glasi:

$$A_i = [(x_1)_{i+1} - (x_1)_i] \frac{\ln(\gamma_1/\gamma_2)_i + \ln(\gamma_1/\gamma_2)_{i+1}}{2}$$

Za prvu površinu trapeza dobiva se:

$$A_1 = (0,200 - 0,100) \frac{0,19279 + 0,141468}{2},$$

$$A_1 = 0,0167129.$$

Površine ostalih segmenata su:

$$A_2 = 0,0173443,$$

$$A_3 = -0,0039886,$$

$$A_4 = -0,0220451,$$

$$A_5 = -0,0170897.$$

Ukupna površina je:

$$A = 0,0173443 + 0,0173443 - 0,0039886 - 0,0220451 - 0,0220451,$$

$$A = -0,00906625.$$

29.4. Komentar rješenja

Ukupna površina približava se nuli, dakle moglo bi se zaključiti da su podaci termodinamički konzistentni. Međutim, za bolju prosudbu trebalo bi uključiti rubne podatke, kad $x_1 \rightarrow 0$, odnosno $x_2 \rightarrow 0$.

29.5. Literatura

Posebna literatura:

(HERRINGTON, 1951.) E. F. G. Herrington, *Test for the consistency of experimental isobaric vapour-liquid equilibrium data*, Journal of the Institute of Petroleum **37** (1951) 457-470.

Equation Section 3030. Standardna stanja kod ravnoteže para–kapljevina

Izračunati koeficijente aktivnosti obiju komponenata u sustavu kloroform(1) – aceton(2) za otopinu sastava $x_1 = 0,5143$ pri temperaturi od $35,17\text{ }^\circ\text{C}$, na temelju mjernih podataka (tablica), ako je standardno stanje:

- čista tvar,
- beskonačno razrijeđena otopina.

Grafički prikazati ovisnosti ukupnog tlaka i parcijalnih tlakova o sastavu sustava.

Eksperimentom određeni parametri ravnoteže su:

x_1	0	0,0588	0,1232	0,1853	0,2970	0,5143	0,7997	0,9175	1,0
p_1/mmHg	0	9,2	20,4	31,9	55,4	117,8	224,4	267,1	293,1
p_2/mmHg	344,5	323,2	299,3	275,4	230,3	135,0	37,5	13,0	0

30.1. Opća razmatranja o zadatku

Eksperimentom su određeni parametri ravnoteže para–kapljevina pri stalnoj temperaturi. Podacima je pokriveno cijelo područje sastava, uključujući čiste komponente, tako da su rubni tlakovi zapravo ravnotežni tlakovi čistih komponenata. U slučaju da podaci ne uključuju čiste komponente, ravnotežni se tlakovi mogu izračunati iz empirijskih jednadžbi krivulja isparavanja dostupnih u literaturi, poput Antoineove ili Wagnerove. Sustav kloroform(1) – aceton(2) sadrži dvije komponente razmjerno bliskih vrelišta (sličnih tlakova para). Vrelište kloroforma pri atmosferskom tlaku je $61,2\text{ }^\circ\text{C}$, a acetona $56,0\text{ }^\circ\text{C}$. Komponente su kemijski dovoljno različite da ne tvore idealnu otopinu. K tome, u dvokomponentnoj smjesi dolazi do nastanka vodikovih veza razmjerno kiselog vodika u kloroformu i slobodnih elektronskih parova kisikova atoma iz acetona. Vodikove veze ne postoje u čistim komponentama. Nastale vodikove veze snižavaju ukupnu energiju sustava, višak energije se pri miješanju oslobađa u obliku topline, a smjesa pokazuje pozitivna odstupanja od Raoultova zakona i razmjerno rijedak azeotrop s maksimumom vrelišta, odnosno s minimumom tlaka para.

30.2. Jednadžba fazne ravnoteže para–kapljevina

Jednadžba fazne ravnoteže para–kapljevina može se izvesti iz jednakosti parcijalnih fugacitivnosti komponenata u dvjema prisutnim fazama:

$$\hat{f}_i^{\text{V}} = \hat{f}_i^{\text{L}}. \quad (30.1)$$

Za parnu fazu, može se pisati:

$$\hat{f}_i^{\text{V}} = \hat{\phi}_i^{\text{V}} y_i p, \quad (30.2)$$

jer je parcijalna fugacitivnost komponente produkt parcijalnog koeficijenta fugacitivnosti, $\hat{\phi}_i^{\text{V}}$, i parcijalnog tlaka:

$$p_i = y_i p, \quad (30.3)$$

Ravnotežni tlak u predmetnom sustavu je ispod polovice atmosferskog u cijelom području sastava. Radi se, dakle, o razmjerno niskom tlaku. U takvim se sustavima može pretpostaviti idealno vladanje parne faze. Vrijedi stoga:

$$\hat{\phi}_i^V = 1, \quad (30.4)$$

$$\hat{f}_i^V = y_i p. \quad (30.5)$$

Za kapljevitost se fazu može pisati:

$$\hat{f}_i^L = a_i f_i^{L^\circ}, \quad (30.6)$$

jer je aktivnost komponente, a_i , jednaka omjeru parcijalne fugacitivnosti i fugacitivnosti u standardnom stanju.

Jednadžba fazne ravnoteže stoga je, u predmetnom sustavu:

$$y_i p = a_i f_i^{L^\circ}, \quad (30.7)$$

Aktivnost komponente se, međutim, povezuje s molarnim udjelom komponente u kapljevitini, x_i , preko koeficijenta aktivnosti:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}. \quad (30.8)$$

Vrijedi stoga:

$$y_i p = x_i \gamma_i f_i^{L^\circ}. \quad (30.9)$$

Iznos koeficijenta aktivnosti ovisi o izboru standardnog stanja.

30.3. Čista kapljevitina kao standardno stanje

Jednadžba (30.9) zahtijeva izračunavanje fugacitivnosti kapljevitine u standardnom stanju. Ako je standardno stanje čista kapljevitina, njena se fugacitivnost izračunava iz poznatih fugacitivnosti čiste kapljevitine, odnosno pare pri temperaturi sustava i odgovarajućem ravnotežnom tlaku (naime tamo gdje su te fugacitivnosti jednake. Izračunavanje je shematski prikazano na slici 30.1. Standardna se fugacitivnost izračunava kao produkt ravnotežne fugacitivnosti čiste komponente, f_i^\bullet , i Poyntingova faktora, PF_i :

$$f_i^{L^\circ} = f_i^\bullet PF_i. \quad (30.10)$$

Poyntingov faktor izračunava se prema:

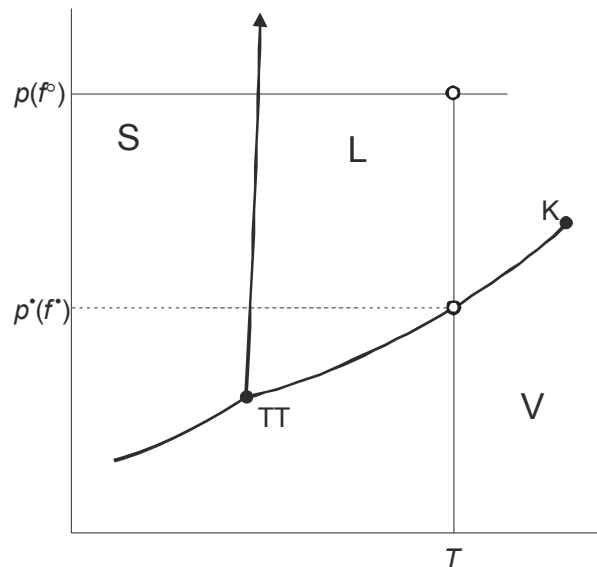
$$PF_i = \exp \left[\frac{1}{RT} \int_{p_i^\bullet}^p v_i^L dp \right], \quad (30.11)$$

što daje:

$$f_i^{L^\circ} = f_i^\bullet \exp \left[\frac{1}{RT} \int_{p_i^\bullet}^p v_i^L dp \right], \quad (30.12)$$

odnosno, uz molarni volumen čiste kapljevitine, v_i^L , koji ne ovisi o tlaku:

$$f_i^{L_0} = f_i^{\bullet} \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^{\bullet})}{RT} \right]. \quad (30.13)$$



Slika 30.1 Shematski prikaz izračunavanja standardne fugacitivnosti čiste kapljevine. Standardno stanje za kapljevinu je stanje pri tlaku i temperaturi sustava, p i T . Ravnotežni tlak p^{\bullet} nalazi se na krivulji isparavanja. Fugacitivnost u standardnom stanju f° jednaka je produktu ravnotežne fugacitivnosti f^{\bullet} i Poyntingova faktora za kapljevinu.

Poyntingov se faktor može zanemariti u sustavima s malim rasponom ravnotežnih tlakova (sustavima bliskih vrelišta). Podaci za predmetni sustav pokazuju da raspon eksperimentalnih tlakova nije prevelik, $p \approx p_i^{\bullet}$, stoga je $(p - p_i^{\bullet})v_i^L \ll RT$ pa je Poyntingov faktor približan jedinici. Tada se piše:

$$f_i^{L_0} = f_i^{\bullet}. \quad (30.14)$$

Ravnotežna fugacitivnost čiste kapljevine, odnosno pare jednaka je produktu koeficijenta fugacitivnosti i ravnotežnog tlaka:

$$f_i^{\bullet} = \varphi_i^{\bullet} p_i^{\bullet}. \quad (30.15)$$

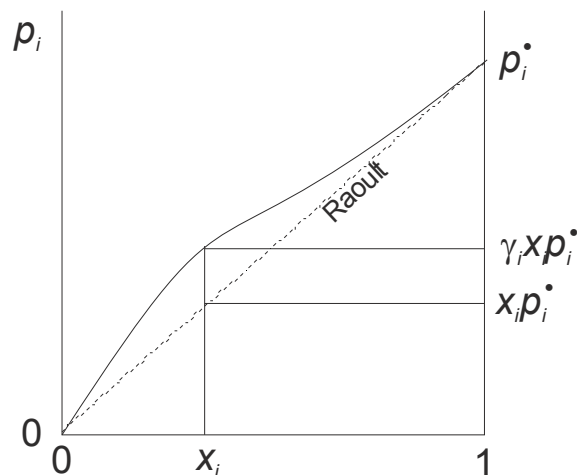
Za kapljevine razmjerno niskih ravnotežnih tlakova, koeficijent fugacitivnosti jednak je jedinici, a ravnotežna fugacitivnost jednaka je ravnotežnom tlaku. Stoga jednadžba fazne ravnoteže u tom slučaju glasi:

$$y_i p = x_i \gamma_i p_i^{\bullet}. \quad (30.16)$$

U idealnim otopinama koeficijent aktivnosti jednak je jedan, jednadžba ravnoteže je Raoultov zakon:

$$y_i p = x_i p_i^{\bullet}. \quad (30.17)$$

Koeficijent aktivnosti iskazuje odstupanje parcijalnog tlaka komponente u realnom sustavu od njegova doprinosa očekivana prema Raoultovu zakonu, kao je prikazano na slici 30.2.



Slika 30.2. Koeffcijent aktivnosti kao odstupanje parcijalnog tlaka komponente u realnoj otopini i parcijalnog tlaka izračunatog prema Raoultovu zakonu.

30.3. Beskonačno razrijeđena otopina kao standardno stanje

Prema jednadžbi (30.9), parcijalna fugacitivnost komponente u realnoj otopini može se izračunati prema:

$$\hat{f}_i = \gamma_i x_i f_i^{L^\circ} . \quad (30.18)$$

Kako se udio komponente i , smanjuje, $x_i \rightarrow 0$, koeffcijent aktivnosti približava se svojoj graničnoj vrijednosti pri beskonačnom razrjeđenju: $\gamma_i \rightarrow \gamma_i^\infty$. U uvjetima beskonačnog razrjeđenja može se pisati:

$$\hat{f}_i = \gamma_i^\infty x_i f_i^{L^\circ} . \quad (30.19)$$

Izraz je formalno analogan Henryjevu zakonu:

$$p_i = x_i k_{Hi} , \quad (30.20)$$

ukoliko se pri dovoljno niskim tlakovima može pretpostaviti da je parcijalna fugacitivnost jednaka parcijalnom tlaku komponente.

Radi se o jednadžbi pravca koja polazi iz ishodišta i na osi $x_i = 1$ tvori odsječak k_{Hi} , Henryjevu konstantu:

$$k_{Hi} = \gamma_i^\infty f_i^{L^\circ} . \quad (30.21)$$

Taj odsječak definira standardno ponašanje. Striktno formalno, dakle, **standardno stanje je određeno ekstrapolacijom ponašanja pri beskonačnom razrjeđenju na otopinu jedinične koncentracije, ovdje jediničnog molarnog udjela**. Za otopinu koja slijedi takvo ponašanje u cijelom području sastava kaže se da je idealna prema Henryjevu zakonu.

Ovakav izbor standardnog stanja uobičajen je pri asimetričnim otopinama, primjerice plinova u kapljevinama, gdje izbor čiste tvari (čistog kapljevitoz plina) kao standardnog stanja nije ni moguć zbog toga što je otopljeni plin u pravilu znatno iznad kritične temperature. Međutim, nema formalne zapreke da se takvo standardno stanje ne primijeni i u simetričnim otopinama, poput one iz predmetnog zadatka.

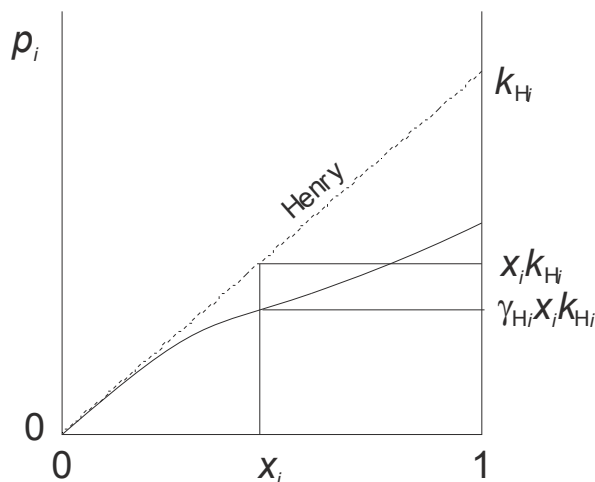
Odstupanja od idealnosti prema Henryjevu zakonu opisuju se odgovarajućim koeffcijentom aktivnosti. Parcijalna fugacitivnost, približno jednaka parcijalnom tlaku komponente je:

$$p_i \approx \hat{f}_i = x_i \gamma_{Hi} k_{Hi}, \quad (30.22)$$

Jednadžba fazne ravnoteže para–kapljevina tada je:

$$y_i p = x_i \gamma_{Hi} k_{Hi}. \quad (30.23)$$

Koeficijent aktivnosti kao mjera odstupanja od Henryjeva zakona prikazan je na slici 30.3.



Slika 30.3. Koeficijent aktivnosti kao odstupanje parcijalnog tlaka komponente u realnoj otopini i parcijalnog tlaka izračunatog prema Henryjevom zakonu.

30.3. Rješenje zadatka

Čista kapljevina kao standardno stanje

Rješenje zahtjeva poznavanje ravnotežnih tlakova čistih komponenata, p_i° . Oni se mogu izračunati iz, primjerice, Antoineove jednadžbe, ili se pak mogu uzeti eksperimentalni podaci, kao u predmetnom zadatku, iz tablice:

x_1	0	0,0588	0,1232	0,1853	0,2970	0,5143	0,7997	0,9175	1,0
p_1/mmHg	0	9,2	20,4	31,9	55,4	117,8	224,4	267,1	293,1
p_2/mmHg	344,5	323,2	299,3	275,4	230,3	135,0	37,5	13,0	0

$$p_1^\circ = p_1(x_1 = 1) = 293,1 \text{ mmHg},$$

$$p_2^\circ = p_2(x_1 = 0) = 344,5 \text{ mmHg}.$$

Crvenom je bojom označen podatak za komponentu 1, a zelenom za komponentu 2.

Koeficijenti aktivnosti izračunavaju se na osnovi jednadžbe (30.16):

$$\gamma_i^L = \frac{y_i p}{x_i p_i^\circ} = \frac{p_i}{x_i p_i^\circ}.$$

Za otopinu zadana sastava, $x_i = 0,5143$, rezultati su:

$$\gamma_1^L = \frac{p_1(x_1 = 0,5143)}{x_1 p_1^*} = \frac{117,8}{0,5143 \cdot 293,1} = 0,781471,$$

$$\gamma_2^L = \frac{p_2(x_1 = 0,5143)}{x_2 p_2^*} = \frac{135,0}{(1-0,5143) \cdot 344,5} = 0,80682.$$

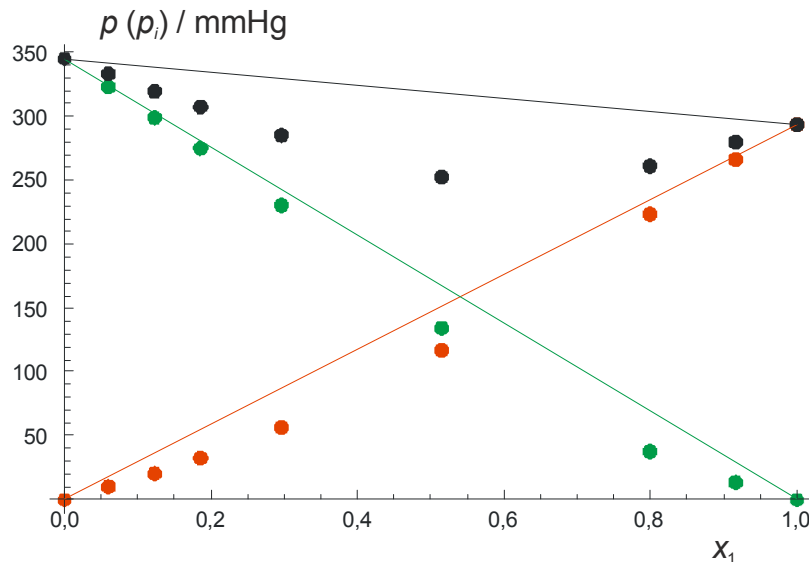
Zadatak zahtijeva i grafički prikaz ovisnosti ukupnog tlaka i parcijalnih tlakova o sastavu sustava. Ukupni tlak sustava zbroj je parcijalnih tlakova komponenata:

$$p = p_1 + p_2.$$

Rezultati su prikazani u tablici:

x_1	0	0,0588	0,1232	0,1853	0,2970	0,5143	0,7997	0,9175	1,0
p/mmHg	344,5	332,4	319,7	307,3	285,7	252,8	261,9	280,1	293,1

Na slici 30.4 je zahtijevani grafički prikaz.



Slika 30.4. Ovisnost ravnotežnog tlaka sustava (crnom bojom) te parcijalnih tlakova komponente 1 (crvenom bojom) i komponente 2 (zelenom bojom) o sastavu otopine. Linije označavaju idealno ponašanje prema Raoultovu zakonu.

Beskonačno razrijeđena otopina kao standardno stanje

Jednadžba fazne ravnoteže para–kapljevina (30.23) daje:

$$\gamma_{Hi} = \frac{y_i p}{x_i k_{Hi}} = \frac{p_i}{x_i k_{Hi}}.$$

Zadatak dakle prvo zahtijeva izračunavanje (procjenu) Henryjevih konstanti za obje komponente. Henryjeva konstanta izračunava se kao granična vrijednost omjera parcijalnog tlaka komponente i njenog molarnog udjela:

$$k_{Hi} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{y_i P}{x_i} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{P_i}{x_i}. \quad (30.24)$$

Ovdje se kao dobra aproksimacija beskonačno razrijeđene otopine može uzeti eksperimentalna točka s najmanjom koncentracijom promatrane komponente. U eksperimentalnoj tablici potrebni podaci za komponentu 1 označeni su crvenom, a za komponentu 2 zelenom bojom:

x_1	0	0,0588	0,1232	0,1853	0,2970	0,5143	0,7997	0,9175	1,0
p_1/mmHg	0	9,2	20,4	31,9	55,4	117,8	224,4	267,1	293,1
p_2/mmHg	344,5	323,2	299,3	275,4	230,3	135,0	37,5	13,0	0

Uvrštavanjem podataka dobije se:

$$k_{H1} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{P_1}{x_1} \approx \frac{9,2}{0,0588} = 156,463 \text{ mmHg},$$

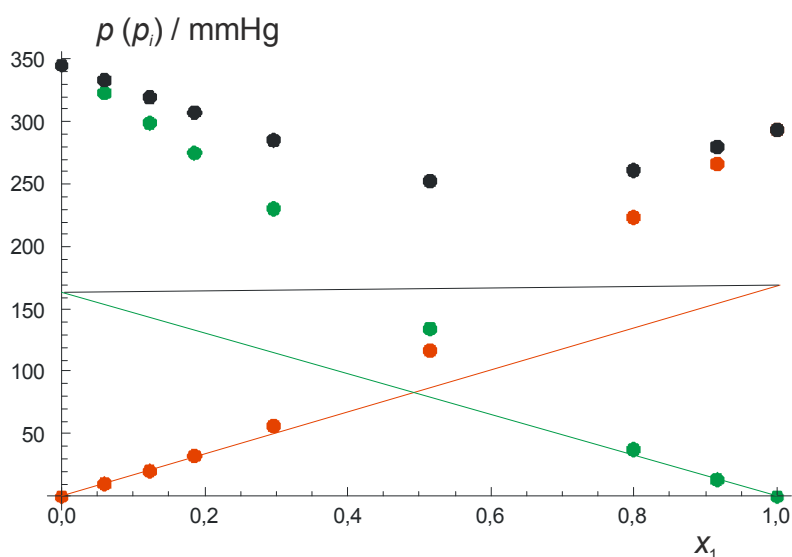
$$k_{H2} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{P_2}{x_2} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{P_2}{1-x_1} \approx \frac{13,0}{1-0,9175} = 157,576 \text{ mmHg}.$$

Koeficijenti aktivnosti prema Henryjevu zakonu (odnosno prema beskonačno razrijeđenoj otopini kao standardnom stanju) tada su, za željeni sastav otopine:

$$\gamma_{H1} = \frac{p_1(x_1 = 0,5143)}{x_1 k_{H1}} = \frac{117,8}{0,5143 \cdot 156,463} = 1,46392,$$

$$\gamma_{H2} = \frac{p_2(x_1 = 0,5143)}{x_2 k_{H2}} = \frac{135,0}{(1-0,5143) \cdot 157,576} = 1,76391.$$

Grafički prikaz ukupnog tlaka i parcijalnih tlakova sustava isti je kao i kod prethodne definicije standardnog stanja, jedino su linije koje odgovaraju idealnom ponašanju drugačije, slika 30.5.



Slika 30.5. Ovisnost ravnotežnog tlaka sustava (crnom bojom) te parcijalnih tlakova komponente 1 (crvenom bojom) i komponente 2 (zelenom bojom) o sastavu otopine. Linije označavaju idealno ponašanje prema Henryjevu zakonu.

30.4. Komentar rješenja

Kako je već rečeno, dijagrami otkrivaju da se radi o razmjerno rijetkom azeotropu s minimumom tlaka para.

Primjena beskonačno razrijeđene otopine kao standardnog stanja nije uobičajena u simetričnim sustavima, kada obje (sve) komponente postoje kao čiste kapljevine pri temperaturi (tlaku) sustava. Stoga se taj dio zadataka treba smatrati tek ilustracijom. Primjena beskonačno razrijeđene otopine kao standardnog stanja praktična je kod asimetričnih otopina, primjerice kod otopina plinova ili pak krutina, uključujući elektrolite, u kapljevinama.

Podaci otkrivaju da su koeficijenti aktivnosti prema dvjema definicijama idealnog ponašanja u pravilu suprotnog karaktera. Ako sustav iskazuje negativna odstupanja prema Raoultovu zakonu, $\gamma_i^L < 1$, tada su odstupanja prema Henryjevu zakonu pozitivna, $\gamma_{Hi} > 1$.

Izračunati koeficijenti aktivnosti prema Raoultovu zakonu omogućuju izračunavanje eksces Gibbsove energije sustava, prema:

$$g^{\text{ex}} = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2), \quad (30.25)$$

te Gibbsove energije miješanja, prema:

$$g^{\text{M}} = RT(x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2) = RT[x_1 \ln(x_1 \gamma_1) + x_2 \ln(x_2 \gamma_2)]. \quad (30.26)$$

Posebno se, uz ograničenja opisana u ovom sustavu (mali raspon vrelišta, općenito niski tlakovi), može pisati:

$$g^{\text{M}} = RT \left(x_1 \ln \frac{p_1}{p_1^\bullet} + x_2 \ln \frac{p_2}{p_2^\bullet} \right). \quad (30.27)$$

30.5. Literatura

Izvor:

Leonard C. Labowitz, John S. Arents, *Physical Chemistry Problems and Solutions*, Academic Press, New York, 1969., str. 73.

Posebna literatura:

(ROGOŠIĆ, 2013.) Marko Rogošić, *Kemijsko-inženjerska termodinamika (Nastavni tekstovi)*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu (interni tekst), Zagreb, 2013.

(ZAWIDZKI, 1900.) Jean Wiktor Thomasz von Zawidzki, *Über die Dampfdrucke binärer Flüssigkeitsgemische*, Zeitschrift für physikalische Chemie **35** (1900) 130–203.

Equation Section 3131. Koeficijent aktivnosti – empirijska funkcija

Koeficijent aktivnosti komponente(1) u dvokomponentnoj otopini ovisi, pri stalnom tlaku i temperaturi, o sastavu prema sljedećem empirijskom izrazu:

$$\ln \gamma_1 = ax_2^2 + bx_2^3 + cx_2^4.$$

Parametri a , b i c pritom ne ovise o sastavu.

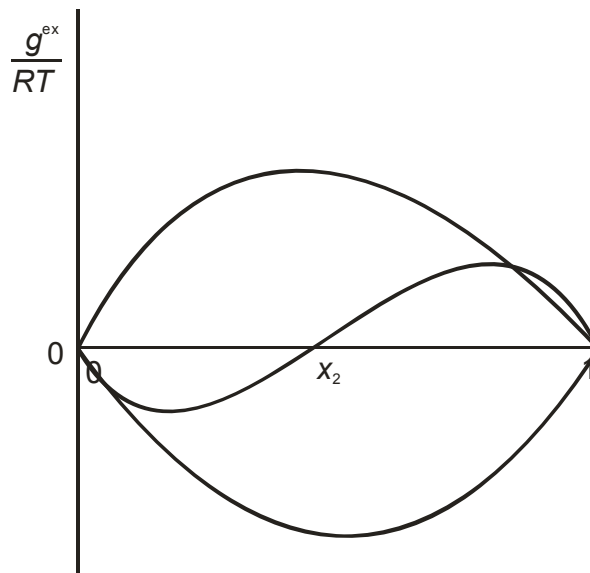
Treba prirediti izraze koji opisuju ovisnost koeficijenta aktivnosti komponente(2), odnosno eksces Gibbsove energije o sastavu u istoj dvokomponentnoj otopini.

31.1. Opća razmatranja o zadatku

Radi se o konceptualnom zadatku, bez uporišta u konkretnim eksperimentalnim podacima. Koeficijenti aktivnosti u dvokomponentnim sustavima mogu se odrediti na osnovi ravnoteže para–kapljevina. Dobivena ovisnost koeficijenta aktivnosti o sastavu može se pokušati opisati na osnovi teorijskih modela koeficijenta aktivnosti, ali modeli mogu biti i sasvim empirijske prirode, poput jednadžbe prikazane u zadatku. Vezu koeficijenta aktivnosti komponenta daje Gibbs-Duhemova jednadžba, a zatim se jednostavno izračunava i eksces Gibbsova energija.

31.2. Redlich-Kisterov empirijski polinomni model

Na slici 31.1. prikazani su mogući oblici ovisnosti eksces Gibbsove energije o sastavu dvokomponentnog sustava, iskazanom molarnim udjelima.



Slika 31.1 Shematski prikaz eksces Gibbsove energije u dvokomponentnim kapljevitim sustavima uz simetričnu definiciju standardnog stanja.

Prema slici, eksces Gibbsova energija po definiciji je jednaka nuli za čiste komponente (uz simetričnu definiciju standardnog stanja), a između može biti pozitivna, negativna, ili čak mijenjati predznak. Polinomni model koeficijenta aktivnosti empirijska je polinomna funkcija koja poprima vrijednost $g^{\text{ex}}/RT = 0$ za $x_1 = 0$ i $x_2 = 0$. Koeficijenti polinoma određuju se iz

eksperimentalnih podataka. Opći oblik takvog polinoma dali su Redlich i Kister (REDLICH, 1948.). Polinom za eksces Gibbsovu energiju glasi:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = x_1 x_2 \left[A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + \dots \right]. \quad (31.1)$$

Produkt $x_1 x_2$ ispred uglate zagrade osigurava uvjet $g^{\text{ex}}/RT = 0$ za $x_1 = 0$ i $x_2 = 0$. Izrazi za koeficijent aktivnosti određuju se iz opće jednadžbe:

$$\ln \gamma_i = \frac{g^{\text{ex}}}{RT} - \sum_{k \neq i} x_k \left[\frac{\partial (g^{\text{ex}}/RT)}{\partial x_k} \right]_{p,T, x_{j \neq i,k}}, \quad (31.2)$$

koja se za dvokomponentni sustav svodi na:

$$\ln \gamma_1 = \frac{g^{\text{ex}}}{RT} + x_2 \frac{\partial (g^{\text{ex}}/RT)_{p,T}}{\partial x_1}, \quad (31.3)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{g^{\text{ex}}}{RT} + x_1 \frac{\partial (g^{\text{ex}}/RT)_{p,T}}{\partial x_2}. \quad (31.4)$$

Za troparametarski Redlich-Kisterov model, nakon diferenciranja dobiva se:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[A + B(3x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)(5x_1 - x_2) \right], \quad (31.5)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[A + B(x_1 - 3x_2) + C(x_1 - x_2)(x_1 - 5x_2) \right]. \quad (31.6)$$

Izraz (31.5) se, nakon uvođenja zamjene:

$$x_1 = 1 - x_2,$$

svodi na:

$$\ln \gamma_1 = (A + 3B + 5C)x_2^2 - (4B + 16C)x_2^3 + 12Cx_2^4,$$

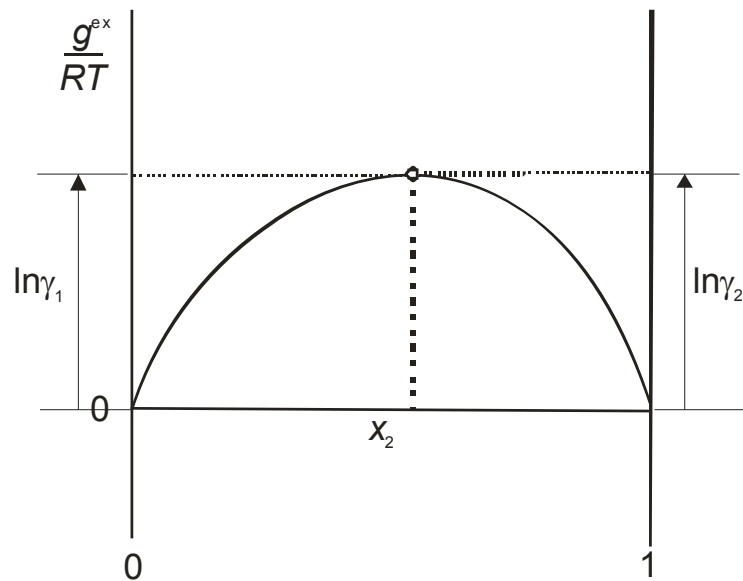
što je oblik sasvim usporediv s onim iz teksta zadatka:

$$\ln \gamma_1 = ax_2^2 + bx_2^3 + cx_2^4.$$

Rekonstrukcija izraza za eksces Gibbsovu energiju iz poznatih izraza za koeficijent aktivnosti jest:

$$\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right) = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2. \quad (31.7)$$

Na slici 31.2 prikazana je općenita ovisnost reducirane eksces Gibbsove energije, g^{ex}/RT , o sastavu dvokomponentnog sustava iskazanom molarnim udjelima. Slika te jednadžba (31.7) pokazuju da je logaritam koeficijenta aktivnosti zapravo parcijalna molarna veličina koja odgovara reduciranoj eksces Gibbsovoj energiji, te se na logaritam koeficijenta aktivnosti može primijeniti Gibbs-Duhemova jednadžba.



Slika 31.2 Primjena metode odsječka na grafičko određivanje logaritma koeficijenta aktivnosti, $\ln\gamma_i$ iz ovisnosti reducirane eksces Gibbsove energije, g^{ex}/RT , o sastavu dvokomponentnog sustava iskazanom molarnim udjelom x_2 . Slika pokazuje da je $\ln\gamma$ parcijalna molarna veličina za g^{ex}/RT .

31.3. Gibbs-Duhemova jednadžba za koeficijent aktivnosti

Više o Gibbs-Duhemovoj jednadžbi nalazi se u odjeljku 25.2. Gibbs-Duhemova jednadžba za koeficijent aktivnosti izvodi se iz Gibbs-Duhemove jednadžbe za aktivnost:

$$\sum x_i d \ln a_i = 0, \quad (31.8)$$

Nakon zamjene:

$$a_i = x_i \gamma_i. \quad (31.9)$$

Slijedi:

$$\sum x_i d \ln(x_i \gamma_i) = 0, \quad (31.10)$$

te:

$$\sum x_i d \ln x_i + \sum x_i d \ln \gamma_i = 0. \quad (31.11)$$

Prva se suma na lijevoj strani pojednostavljuje. Budući je $d \ln x_i = dx_i/x_i$, vrijedi:

$$\sum x_i d \ln x_i = \sum dx_i = d(\sum x_i) = d(1) = 0. \quad (31.12)$$

Konačni izraz Gibbs-Duhemove jednadžbe za koeficijent aktivnosti stoga je:

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = 0. \quad (31.13)$$

Za dvokomponentnu otopinu može se pisati:

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0, \quad (31.14)$$

$$d \ln \gamma_2 = -\frac{x_1}{x_2} d \ln \gamma_1, \quad (31.15)$$

$$\int_{\ln \gamma_2(x_2=1)}^{\ln \gamma_2} d \ln \gamma_2 = - \int_{\ln \gamma_1(x_2=1)}^{\ln \gamma_1} \frac{x_1}{x_2} d \ln \gamma_1, \quad (31.16)$$

Budući da je koeficijent aktivnosti komponente 2 jednak 1 kad je $x_2 = 1$ (kada je komponenta 2 čista), logaritam koeficijenta aktivnosti jednak je nuli pa donja granica integracije na lijevoj strani jednadžbe iščezava. Stoga se piše:

$$\ln \gamma_2 = - \int_{\ln \gamma_1(x_2=1)}^{\ln \gamma_1} \frac{x_1}{x_2} d \ln \gamma_1, \quad (31.17)$$

odnosno:

$$\ln \gamma_2 = - \int_{\ln \gamma_1(x_2=1)}^{\ln \gamma_1} \frac{1-x_2}{x_2} d \ln \gamma_1. \quad (31.18)$$

Ovaj posljednji izraz omogućuje izračunavanje koeficijenta aktivnosti komponente 2 iz poznate ovisnosti koeficijenta aktivnosti komponente 1 o sastavu.

31.4. Rješenje zadatka

Izraz iz teksta zadatka:

$$\ln \gamma_1 = ax_2^2 + bx_2^3 + cx_2^4,$$

daje ovisnost logaritma koeficijenta aktivnosti komponente 1 o sastavu iskazanom molarnim udjelom komponente 2. Za uvrštavanje u jednadžbu (31.18) izraz treba diferencirati po x_2 :

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_2} = \frac{1}{\partial x_2} \partial (ax_2^2 + bx_2^3 + cx_2^4),$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_2} = 2ax_2 + 3bx_2^2 + 4cx_2^3.$$

Dobiva se:

$$d \ln \gamma_1 = (2ax_2 + 3bx_2^2 + 4cx_2^3) dx_2.$$

Slijedi uvrštavanje u (31.18), uz odgovarajuću promjenu varijable u granicama integriranja:

$$\ln \gamma_2 = - \int_{x_2=1}^{x_2} \frac{1-x_2}{x_2} (2ax_2 + 3bx_2^2 + 4cx_2^3) dx_2.$$

Izraz se prije integriranja pojednostavljuje:

$$\ln \gamma_2 = - \int_{x_2=1}^{x_2} (1-x_2)(2a + 3bx_2 + 4cx_2^2) dx_2,$$

$$\ln \gamma_2 = - \int_{x_2=1}^{x_2} [2a + (3b-2a)x_2 + (4c-3b)x_2^2 - 4cx_2^3] dx_2.$$

Integriranje se provodi u navedenim granicama:

$$\ln \gamma_2 = - \left(2ax_2 + \frac{3b-2a}{2}x_2^2 + \frac{4c-3b}{3}x_2^3 - \frac{4c}{4}x_2^4 \right) \Big|_1^{x_2}.$$

Nakon uvrštavanja granica dobiva se:

$$\ln \gamma_2 = - \left(2a(x_2 - 1) + \frac{3b-2a}{2}(x_2^2 - 1) + \frac{4c-3b}{3}(x_2^3 - 1) - \frac{4c}{4}(x_2^4 - 1) \right).$$

Prikladno je uvesti zamjenu:

$$x_2 = 1 - x_1,$$

Da bi se dobio izraz simetričan početnomu:

$$\ln \gamma_2 = \left(a + \frac{3b}{2} + 2c \right) x_1^2 - \left(b + \frac{8c}{3} \right) x_1^3 + cx_1^4.$$

Eksces Gibbsova energija izračunava se z:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2.$$

Nakon uvrštavanja:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = x_1 (ax_2^2 + bx_2^3 + cx_2^4) + x_2 \left[\left(a + \frac{3b}{2} + 2c \right) x_1^2 - \left(b + \frac{8c}{3} \right) x_1^3 + cx_1^4 \right],$$

i sređivanja:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = x_1 x_2 \left[ax_2 + bx_2^2 + cx_2^3 + \left(a + \frac{3b}{2} + 2c \right) x_1 - \left(b + \frac{8c}{3} \right) x_1^2 + cx_1^3 \right],$$

te prikupljanja koeficijenta dolazi se do konačnoga izraza za eksces Gibbsovu energiju:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = x_1 x_2 \left[a + b + c - \left(\frac{b}{2} + c \right) x_1 + \frac{c}{3} x_1^2 \right].$$

Kako se vidi iz rješenja, izraz je jednak nuli za obje čiste komponente.

31.5. Literatura

Izvor:

Stanley I. Sandler, *Chemical and Engineering Thermodynamics*, Wiley, New York, 1990., str. 335.

Posebna literatura:

(REDLICH, 1948.) Otto Redlich, A. T. Kister, *Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions*, *Industrial and Engineering Chemistry* **40** (1948) 345–348.

Equation Section 3232. Aktivnost – grafičko određivanje; Gibbs–Duhem

Izračunati aktivnost titana u sustavu titan(1) – krom(2) sastava $x_1 = 0,60$ u skladu s Gibbs-Duhemovom jednačbom na temelju mjernih podataka određenih pri temperaturi od 1250 °C:

- izravno,
- putem koeficijenta aktivnosti.

Mjerni podaci su:

x_2	0,09	0,19	0,27	0,37	0,47	0,67	0,78	0,89
a_2	0,302	0,532	0,660	0,778	0,820	0,863	0,863	0,906

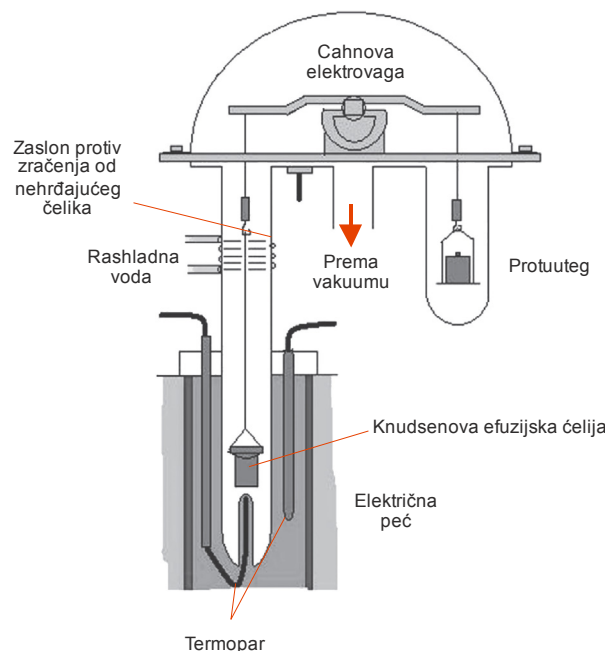
32.1. Opća razmatranja o zadatku

U mnogim slučajevima eksperimentalna ograničenja dopuštaju određivanje aktivnosti ili koeficijenta aktivnosti samo jedne od komponenata u višekomponentnom sustavu. Gibbs-Duhemova jednačba tada omogućuje izračunavanje aktivnosti ili koeficijenta aktivnosti druge komponente. Predmetni zadatak opisuje takav pristup.

32.2. Knudsenova metoda određivanja aktivnosti

Aktivnost komponente u metalnoj leguri može se odrediti na osnovi brzine efuzije. Efuzija je proces u kojem se pojedinačne molekule gibaju kroz procjep bez međusobnih sudara molekula. Do efuzije dolazi kada je promjer procjepa znatno manji od srednje slobodne putanje molekule.

Knudsenova metoda određivanja brzine efuzije zasniva se na aparaturi prikazanoj na slici 32.1



Slika 32.1 Knudsenova aparatura za određivanje brzine efuzije, prema (ITO, 2011.).

Prema Knudsenovoj metodi, tlak para komponente može se odrediti na osnovi brzine efuzije pare koja je u ravnoteži s legurom u Knudsenovoj efuzijskoj ćeliji. Para efundira kroz procjep prikladnih dimenzija prema vakuumu. Brzina efuzije određuje se na osnovi brzine kojom uzorak legure gubi masu. Osnovna jednačba za tlak para je:

$$p_i = \frac{G_i}{kA} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M_i}}, \quad (32.1)$$

Gdje je G_i brzina efuzije [kg s^{-1}], M_i je molarna masa, k je Clausingov faktor, a A površina presjeka efuzijskog procjeka. Produkt kA je konstanta instrumenta. Aktivnost se mjeri kao omjer tlaka para komponente i ravnotežnog tlaka para čiste komponente, p_i^\bullet , odnosno kao omjer brzine efuzije komponente u leguri prema brzini efuzije čiste komponente, G_i^\bullet :

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^\bullet} = \frac{G_i}{G_i^\bullet}. \quad (32.2)$$

32.3. Određivanje aktivnosti i koeficijenta aktivnosti na osnovi Gibbs-Duhemove jednačbe

Više o Gibbs-Duhemovoj jednačbi nalazi se u odjeljku 25.2. U odjeljcima 30.2 i 30.3 navedeno je da su logaritmi aktivnosti, $\ln a_i$, i logaritmi koeficijenta aktivnosti, $\ln \gamma_i$, parcijalne molarne veličine, i to reducirane Gibbsove energije miješanja, (g^M/RT) , odnosno reducirane eksces Gibbsove energije, (g^{ex}/RT) . Stoga se i na logaritmi aktivnosti i na logaritmi koeficijenta aktivnosti može primijeniti Gibbs-Duhemova jednačba:

$$\sum x_i d \ln a_i = 0, \quad (32.3)$$

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = 0. \quad (32.4)$$

Za dvokomponentne sustave izrazi glase:

$$x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0, \quad (32.5)$$

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0. \quad (32.6)$$

Ako je poznata ovisnost aktivnosti komponente 2 o sastavu, $a_2 = f(x_2)$, onda se aktivnost komponente a_1 može izračunati na sljedeći način. Iz Gibbs-Duhemove jednačbe za aktivnost slijedi:

$$d \ln a_1 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln a_2. \quad (32.7)$$

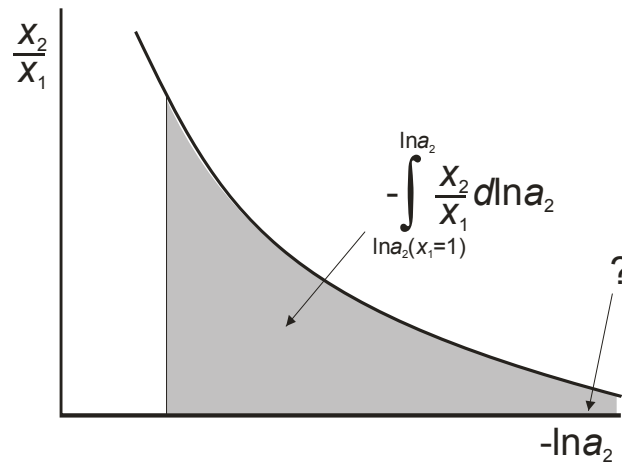
Parcijalno se integriraju obje strane jednačbe:

$$\int_{\ln a_1(x_1=1)}^{\ln a_1} d \ln a_1 = - \int_{\ln a_2(x_1=1)}^{\ln a_2} \frac{x_2}{x_1} d \ln a_2. \quad (32.8)$$

Na lijevoj strani, logaritmi aktivnosti u donjoj granici integracije jednak je nuli, jer se radi o standardnom stanju – čistoj komponenti 1; za $x_1 = 1$ vrijedi $a_1 = 1$ i $\ln a_1 = 0$. Stoga se nakon parcijalnog integriranja lijeve strane dobije:

$$\ln a_1 = - \int_{\ln a_2(x_1=1)}^{\ln a_2} \frac{x_2}{x_1} d \ln a_2 . \quad (32.9)$$

Jednadžba može služiti za grafičko ili numeričko određivanje aktivnosti jedne od komponenata na osnovi poznate koncentracijske ovisnosti aktivnosti druge komponente. Grafička je metoda prikazana na slici 32.2.

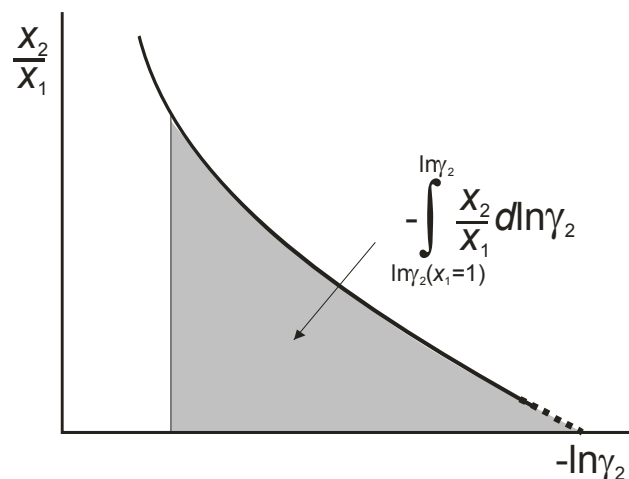


Slika 32.2. Primjena Gibbs-Duhemove jednadžbe pri grafičkom ili numeričkom određivanju aktivnosti. Aktivnost komponente 1 je zasjenjena površina. Problem predstavlja ekstrapolacija eksperimentalnih podataka do sjecišta s apscisom, prije samog grafičkog ili numeričkog integriranja.

Do analognog se izraza može doći i za logaritam koeficijenta aktivnosti komponente 1. Vrijedi, dakle:

$$\ln \gamma_1 = - \int_{\ln \gamma_2(x_1=1)}^{\ln \gamma_2} \frac{x_2}{x_1} d \ln \gamma_2 . \quad (32.10)$$

Grafičko određivanje koeficijenta aktivnosti prikazano je na slici 32.3.



Slika 32.3. Primjena Gibbs-Duhemove jednadžbe pri grafičkom ili numeričkom određivanju koeficijenta aktivnosti. Koeficijent aktivnosti komponente 1 je zasjenjena površina. Ekstrapolacija eksperimentalnih podataka do sjecišta s apscisom mnogo je jednostavnija nego na slici 32.2.

32.4. Izravno rješenje zadatka

Da bi se na osnovi jednadžbe (32.9) grafički odredila aktivnost komponente 1, potrebno je u prvom redu izračunati, $x_1 = 1 - x_2$, zatim omjer x_2/x_1 , odnosno logaritama aktivnosti komponente 2, $\ln a_2$. Podaci su prikazani u tablici:

x_1	0,91	0,81	0,73	0,63	0,53	0,33	0,22	0,11
x_2/x_1	0,0989011	0,234568	0,369863	0,587302	0,886792	2,0303	3,54545	8,09091
$\ln a_2$	-1,19733	-0,631112	-0,415515	-0,251029	-0,198451	-0,147341	-0,147341	-0,098716

Za **zadani** sastav $x_1 = 0,6000$, odnosno $x_2 = 0,4000$, ordinata je:

$$\frac{x_2}{x_1} = \frac{0,6}{0,4} = 0,666667.$$

Linearnom **interpolacijom** dobije se odgovarajuća vrijednost $\ln a_2$:

$$\ln a_2 = -0,251029 + \frac{-0,198451 - (-0,251029)}{0,886792 - 0,587302} (0,666667 - 0,587302) = -0,237096.$$

Za **rubni** sastav:

$$\frac{x_2}{x_1} = 0,$$

linearnom **ekstrapolacijom** dobije se:

$$\ln a_2 = -1,19733 + \frac{-0,631112 - (-1,19733)}{0,234568 - 0,0989011} (0 - 0,0989011) = -1,6101.$$

Dobivene su dvije nove točke dijagrama. Umetanjem u tablicu dobiju se sve potrebne točke za konstrukciju dijagrama:

$\ln a_2$	-1,6101	-1,19733	-0,631112	-0,415515	-0,251029
x_2/x_1	0	0,0989011	0,234568	0,369863	0,587302
$\ln a_2$	-0,237096	-0,198451	-0,147341	-0,147341	-0,098716
x_2/x_1	0,666667	0,886792	2,0303	3,54545	8,09091

Tablica služi za konstrukciju grafa, prikazanog na slici 32.4.

Zasjenjena se površina može odrediti na osnovi trapezne formule, detaljno opisane u odjeljku (9.3). Osnovna formula integriranja trapeznom formulom je (9.16):

$$A = \int_a^b f(x) dx \approx \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n-1} (x_{i+1} - x_i) [f(x_i) + f(x_{i+1})].$$

Formula u ovom slučaju glasi:

$$A_i = \left[(\ln a_2)_{i+1} - (\ln a_2)_i \right] \frac{(x_2/x_1)_i + (x_2/x_1)_{i+1}}{2}$$

Za prvu površinu trapeza dobiva se:

$$A_1 = \left[-1,19733 - (-1,6101) \right] \frac{0 + 0,0989011}{2},$$

$$A_1 = 0,0204118.$$

Površine svih segmenata su:

$$A_1 = 0,0204118$$

$$A_2 = 0,0944078$$

$$A_3 = 0,0651565$$

$$A_4 = 0,0787204$$

$$A_5 = 0,00873585.$$

$$A_6 = 0,0300165$$

$$A_7 = 0,0745469$$

$$A_8 = 0$$

$$A_9 = 0,282907$$

Za željeni sastav $x_1 = 0,6000$ zbraja se prvih pet segmenata:

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5 =$$

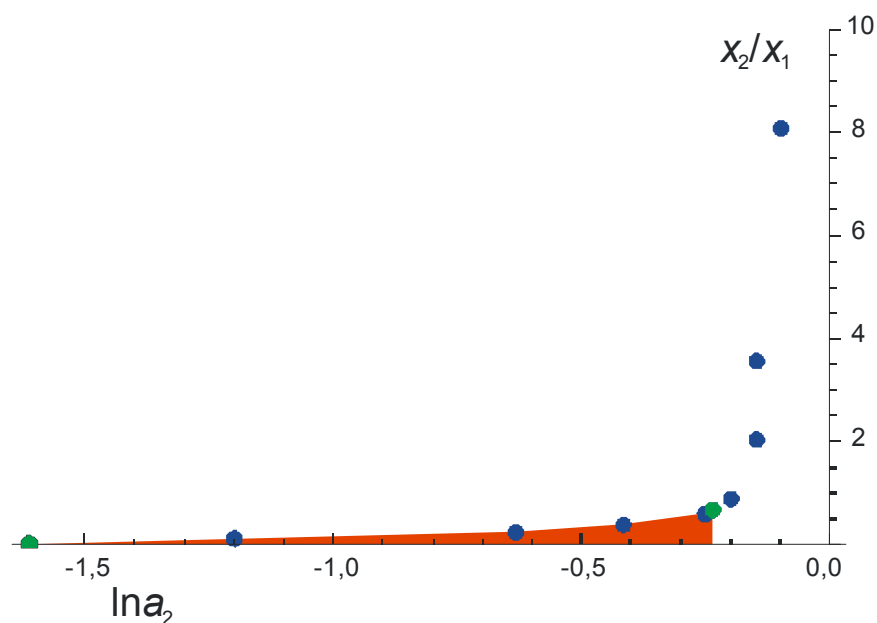
$$= 0,0204118 + 0,0944078 + 0,0651565 + 0,0787204 + 0,00873585 = 0,267432.$$

Logaritam aktivnosti je **negativan** iznos površine, vidi izraz (32.9):

$$\ln a_1(0,6000) = -0,267432,$$

A tražena aktivnost je:

$$a_1(0,6000) = \exp(-0,267432) = 0,765342.$$



Slika 32.4. Sastav otopine iskazan omjerom x_2/x_1 kao funkcija eksperimentalnog logaritma aktivnosti komponente 2, $\ln a_2$. Prema Gibbs-Duhemovoj jednažbi, logaritam aktivnosti komponente 1 može se odrediti iz crveno zasjenjene površine.

32.5. Rješenje zadatka preko logaritma koeficijenta aktivnosti

Prema izrazu (32.10), prvo se izračunava, $x_1 = 1 - x_2$, zatim omjer x_2/x_1 . Slijedi zatim izračunavanje koeficijenta aktivnosti komponente 2:

$$\gamma_2 = \frac{a_2}{x_2},$$

te logaritma koeficijenta aktivnosti, $\ln \gamma_2$. Podaci su prikazani u tablici:

x_1	0,91	0,81	0,73	0,63	0,53	0,33	0,22	0,11
x_2/x_1	0,0989011	0,234568	0,369863	0,587302	0,886792	2,0303	3,54545	8,09091
γ_2	3,35556	2,8	2,44444	2,1027	1,74468	1,28806	1,10641	1,01798
$\ln \gamma_2$	1,21062	1,02962	0,893818	0,743224	0,556572	0,253137	0,101121	0,0178178

Rješavanje zadatka dalje u potpunosti slijedi logiku kao za logaritam aktivnosti. Za **zadani** sastav $x_1 = 0,6000$, odnosno $x_2 = 0,4000$, ordinata je ponovo:

$$\frac{x_2}{x_1} = \frac{0,6}{0,4} = 0,666667.$$

Linearnom **interpolacijom** dobije se odgovarajuća vrijednos $\ln \gamma_2$:

$$\ln \gamma_2 = 0,743224 + \frac{0,556572 - 0,743224}{0,886792 - 0,587302} (0,666667 - 0,587302) = 0,693761.$$

Za **rubni** sastav:

$$\frac{x_2}{x_1} = 0,$$

linearnom **ekstrapolacijom** dobije se:

$$\ln \gamma_2 = 1,21062 + \frac{1,02962 - 1,21062}{0,234568 - 0,0989011} (0 - 0,0989011) = 1,34256.$$

Umetanjem rezultata dobije se konačna tablica za konstrukciju dijagrama:

$\ln \gamma_2$	1,34256	1,21062	1,02962	0,893818	0,743224
x_2/x_1	0	0,0989011	0,234568	0,369863	0,587302
$\ln \gamma_2$	0,693761	0,556572	0,253137	0,101121	0,0178178
x_2/x_1	0,666667	0,886792	2,0303	3,54545	8,09091

Dijagram je prikazan na slici 32.5. Trapezna formula u ovom slučaju glasi:

$$A_i = \left[(\ln \gamma_2)_{i+1} - (\ln \gamma_2)_i \right] \frac{(x_2/x_1)_i + (x_2/x_1)_{i+1}}{2}$$

Za prvu površinu trapeza dobiva se:

$$A_1 = (1,21062 - 1,34256) \frac{0 + 0,0989011}{2},$$

$$A_1 = -0,00652488.$$

Površine svih segmenata su:

$$A_1 = -0,00652488$$

$$A_2 = -0,0301786$$

$$A_3 = -0,0410413$$

$$A_4 = -0,0720718$$

$$A_5 = -0,0310124$$

$$A_6 = -0,106559$$

$$A_7 = -0,442574$$

$$A_8 = -0,423803$$

$$A_9 = -0,484672$$

Za željeni sastav $x_1 = 0,6000$ zbraja se prvih pet segmenata:

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5 =$$

$$= -0,00652488 - 0,0301786 - 0,0410413 - 0,0720718 - 0,0310124 = -0,149817$$

Logaritam aktivnosti je **negativan** iznos površine, vidi izraz (32.10):

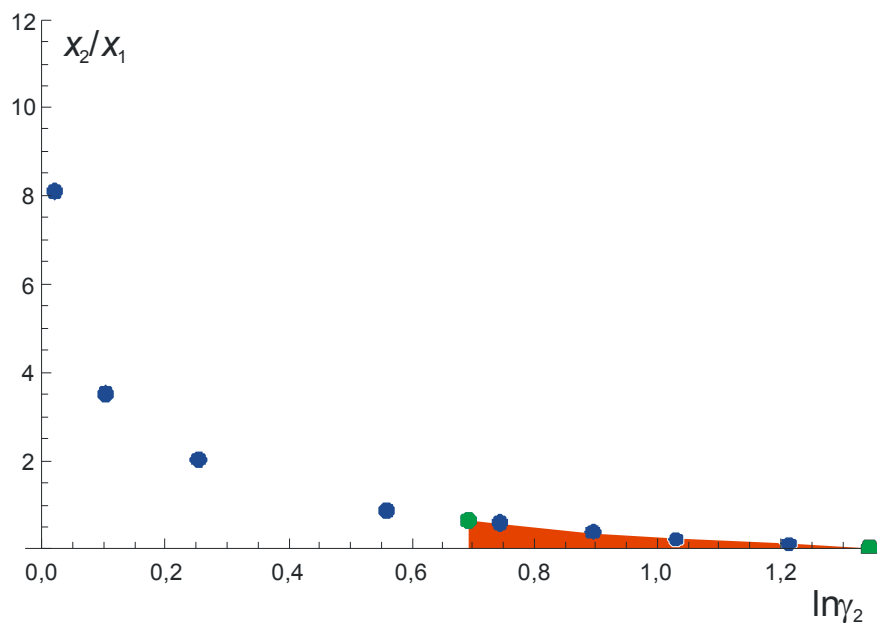
$$\ln \gamma_1(0,6000) = 0,267432,$$

Koeficijent aktivnosti je:

$$\gamma_1(0,6000) = \exp(0,149817) = 1,16162,$$

a tražena aktivnost:

$$a_1 = x_1 \gamma_1 = 1,16162 \cdot 0,6000 = 0,696973.$$



Slika 32.5. Sastav otopine iskazan omjerom x_2/x_1 kao funkcija eksperimentalnog logaritma koeficijenta aktivnosti komponente 2, $\ln \gamma_2$. Prema Gibbs-Duhemovoj jednadžbi, logaritam koeficijenta aktivnosti komponente 1 može se odrediti iz crveno zasjenjene površine.

32.6. Komentar rješenja

Dvjesto metoda dobiveni su različiti podaci za aktivnost titana. Neizravan postupak preko koeficijenta aktivnosti u pravilu ima manju ekstrapolacijsku pogrešku i stoga se preporučuje.

Pri proračunu posebice treba voditi računa o granicama integriranja i predznaku izračunate površine.

32.7. Literatura

Izvor:

G. S. Upadhyaya, *Problems in Metallurgical Thermodynamics and Kinetics*, Pergamon Press, Oxford, 1987., str. 162.

Posebna literatura:

(ITOH, 2011.) Satoshi Itoh, Yosuke Inoue, *Activity Measurement of Titanium-Tin Alloys by Knudsen Effusion Method*, *Materials Transactions* **40** (1948) 345–348.

33. Model koeficijenta aktivnosti ASOG

Izračunati koeficijente aktivnosti komponenata u sustavu 2-butanon(1) – voda(2) – izopropanol(3), sastava $x_1 = 0,1$; $x_2 = 0,2$; $x_3 = 0,7$ pri temperaturi od 300 K uz pretpostavku da se sustav vlada prema modelu ASOG.

Podaci za primjenu modela ASOG su priloženi kao izvadak iz općih tablica.

komponenta	2-butanon	voda	izopropanol					
ν_i	5	1	4					
V_{ki}								
komponenta i	2-butanon	voda	izopropanol					
grupa, k								
CH ₂	3	0	2,8					
CO	2	0	0					
H ₂ O	0	1,6	0					
OH	0	0	1					
Interakcijski parametri								
grupa l	CH ₂		CO		H ₂ O		OH	
grupa k	m_{kl}	n_{kl}	m_{kl}	n_{kl}	m_{kl}	n_{kl}	m_{kl}	n_{kl}
CH ₂	0	0	2,6172	-856,1	-0,2727	-277,3	-41,2503	7686,4
CO	-1,7588	169,6	0	0	0,3198	-91,2	-0,3283	1,3
H ₂ O	0,5045	-2382,3	0,0585	-278,8	0	0	1,4318	-280,2
OH	4,7125	-3060,0	-0,7262	2,9	-5,8341	1582,5	0	0

33.1. Model koeficijenta aktivnosti ASOG

Model koeficijenta aktivnosti ASOG pripada u skupinu tzv. strukturno-grupnih modela za procjenu termodinamičkih svojstava. Svaka se komponenta promatra kao zbroj strukturnih grupa; pravila rastavljanja molekula na strukturne grupe pritom su jasno definirana. Termodinamička svojstva komponente u otopini procjenjuju se kao prikladan zbroj doprinosa koji tom svojstvu daju strukturne grupe od kojih se sastoji molekula. U višekomponentnom sustavu, posljedica primjene navedenog načela je da se otopina promatra zapravo kao otopina strukturnih grupa.

ASOG su razvili Kojima i Tochigi (KOJIMA, 1979.). Eksces Gibbsova energija i koeficijenti aktivnosti se u okviru modela ASOG dijele u dva međusobno neovisna doprinosa, jedan kombinatorno-entropijske i drugi rezidualne, interakcijske prirode. Prvi se uobičajeno označava slovom S (engl. *size*), a drugi slovom G (engl. *group*):

$$g^{\text{ex}} = g^{\text{S}} + g^{\text{G}}, \quad (33.1)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{S}} + \ln \gamma_i^{\text{G}}. \quad (33.2)$$

U kombinatorno-entropijskom dijelu, veličina čestica komponenata karakterizira se parametrom veličine ν_i , i označava brojnost «velikih» atoma, tj. svih atoma u molekuli osim atoma vodika. Tako npr. $\nu=6$ imaju benzen, cikloheksan, n -heksan, 2,2-dimetilbutan, tetrametilendiamin, etil-acetat, itd. Volumni udio komponenata u smjesi tada se može izračunati prema:

$$\Phi_i = \frac{x_i V_i}{\sum_{j=1}^{nk} x_j V_j}. \quad (33.3)$$

Ključna veličina kombinatorno-entropijskog doprinosa u osnovi je omjer volumnog i molarnog (x_i) udjela:

$$r_i = \frac{\Phi_i}{x_i} = \frac{V_i}{\sum_{j=1}^{nk} x_j V_j}. \quad (33.4)$$

Izraz za koeficijent aktivnosti glasi:

$$\ln \gamma_i^S = 1 + \ln r_i - r_i. \quad (33.5)$$

Kod interakcijskog G-člana čestice komponenata rastavljaju se na odgovarajuće strukturne grupe. Izraz za G-doprinosa koeficijentu aktivnosti je:

$$\ln \gamma_i^G = \sum_{k=1}^{ng} \nu_{ki} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right); \quad (33.6)$$

koeficijent aktivnosti komponente u otopini zbroj je koeficijenata aktivnosti strukturnih grupa, Γ_k . Standardno stanje za komponentu u otopini je čista komponenta. Stoga od koeficijenata aktivnosti strukturnih grupa treba oduzeti koeficijente istih strukturnih grupa u standardnom stanju – čistoj komponenti. Koeficijenti aktivnosti strukturnih grupa u otopini, odnosno čistim tvarima, izračunavaju se prema:

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln \sum_{l=1}^{ng} X_l A_{kl} - \sum_{l=1}^{ng} \frac{X_l A_{lk}}{\sum_{m=1}^{ng} X_m A_{lm}}, \quad (33.7)$$

$$\ln \Gamma_k^{(i)} = 1 - \ln \sum_{l=1}^{ng} X_l^{(i)} A_{kl} - \sum_{l=1}^{ng} \frac{X_l^{(i)} A_{lk}}{\sum_{m=1}^{ng} X_m^{(i)} A_{lm}}. \quad (33.8)$$

Mjera sastava je volumni udio strukturne grupe u otopini, odnosno čistoj komponenti kao standardnom stanju:

$$X_l = \frac{\sum_{j=1}^{nk} x_j \nu_{lj}}{\sum_{j=1}^{nk} \left(x_j \sum_{l=1}^{ng} \nu_{lj} \right)}, \quad (33.9)$$

$$X_l^{(i)} = \frac{\nu_{li}}{\sum_{m=1}^{ng} \nu_{mi}}. \quad (33.10)$$

ν_{li} je brojnost atoma (osim vodika) strukturne grupe l u molekuli komponente i . Tako se npr. ketonska C=O skupina smatra dvostruko većom od CH₃ skupine. Da bi se dobilo bolje slaganje s eksperimentalnim podacima, pojedinim strukturnim grupama pridružene su posebne vrijednosti. Tercijarna C-skupina (CH) i kvarterni C-atom imaju posebne vrijednosti

od $v_i = 0,8$, odnosno $v_i = 0,5$. Molekula vode kao zasebna skupina u ASOG-u ima posebnu vrijednost $v_i = 1,6$.

Parametri međudjelovanja strukturnih grupa, A_{ij} , tabelirani su kao funkcije temperature, oblika:

$$A_{kl} = \exp\left(m_{kl} + \frac{n_{kl}}{T}\right), \quad (33.11)$$

$$A_{kl} \neq A_{lk}, \quad (33.12)$$

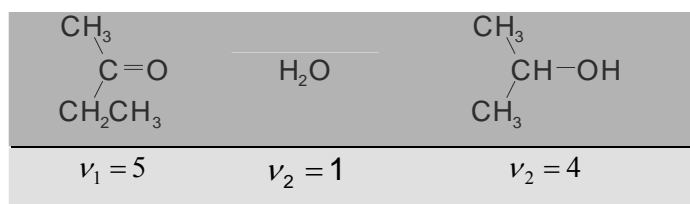
$$A_{kk} = 1. \quad (33.13)$$

Ovako formuliran model potpuno je prediktivan, dakle može opisati ovisnost koeficijenta aktivnosti komponente o sastavu otopine bez ijednog eksperimentalnog podatka.

33.2. Rješenje zadatka

Kombinatorni (Size) dio

Prema modelu ASOG, veličina molekule opisuje se brojnošću atoma, osim vodika, prema ilustraciji:



Veličina r_i , odgovara omjeru veličinskog i molarnog udjela komponenata:

$$r_i = \frac{v_i}{\sum_{j=1}^{nk} x_j v_j},$$

$$r_1 = \frac{5}{0,1 \cdot 5 + 0,2 \cdot 1 + 0,7 \cdot 4} = 1,42857,$$

$$r_2 = \frac{1}{0,1 \cdot 5 + 0,2 \cdot 1 + 0,7 \cdot 4} = 0,285714,$$

$$r_3 = \frac{4}{0,1 \cdot 5 + 0,2 \cdot 1 + 0,7 \cdot 4} = 1,14286.$$

Kombinatorni doprinos koeficijentu aktivnosti je:

$$\ln \gamma_i^S = 1 + \ln r_i - r_i,$$




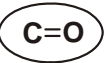


$$\ln \gamma_1^S = 1 + \ln 1,42857 - 1,42857 = -0,0718965,$$

$$\ln \gamma_2^S = 1 + \ln 0,285714 - 0,285714 = -0,538477,$$

$$\ln \gamma_3^S = 1 + \ln 1,14286 - 1,14286 = -0,00932575.$$

Rezidualni (Group) dio

Podjela strukturnih grupa u rezidualnom dijelu kod ASOG-a je za navedeni primjer:

Oznaka	1			2	3	4
Grupa						
Rel.doprinos	1	1	0,8	2	1,6	1

Brojnost brojivih atoma u grupama po komponentama, v_{li} , u sustavu je:

Redni broj	Glavna grupa	2-butanon	voda	izopropanol
1	CH ₃ /CH ₂	3	0	2,8
2	CO	2	0	0
3	H ₂ O	0	1,6	0
4	OH	0	0	1

Veličinski (volumni) udio strukturnih grupa u sustavu je:

$$X_l = \frac{\sum_{j=1}^{nk} x_j v_{lj}}{\sum_{j=1}^{nk} \left(x_j \sum_{l=1}^{ng} v_{lj} \right)},$$

$$X_1 = \frac{0,2 \cdot 3 + 0,1 \cdot 0 + 0,7 \cdot 2,8}{0,2 \cdot (3 + 3 + 0 + 0) + 0,1 \cdot (0 + 0 + 1,6 + 0) + 0,7 \cdot (2,8 + 0 + 0 + 1)} = 0,649425,$$

$$X_2 = \frac{0,2 \cdot 2 + 0,1 \cdot 0 + 0,7 \cdot 0}{0,2 \cdot (3 + 3 + 0 + 0) + 0,1 \cdot (0 + 0 + 1,6 + 0) + 0,7 \cdot (2,8 + 0 + 0 + 1)} = 0,0574713,$$

$$X_3 = \frac{0,2 \cdot 0 + 0,1 \cdot 1,6 + 0,7 \cdot 0}{0,2 \cdot (3 + 3 + 0 + 0) + 0,1 \cdot (0 + 0 + 1,6 + 0) + 0,7 \cdot (2,8 + 0 + 0 + 1)} = 0,091954,$$

$$X_4 = \frac{0,2 \cdot 0 + 0,1 \cdot 0 + 0,7 \cdot 1}{0,2 \cdot (3 + 3 + 0 + 0) + 0,1 \cdot (0 + 0 + 1,6 + 0) + 0,7 \cdot (2,8 + 0 + 0 + 1)} = 0,201149.$$

I čiste tvari (standardno stanje) promatraju se kao otopine strukturnih grupa. Veličinski udio grupa u čistim tvarima je:

$$X_l^{(i)} = \frac{v_{li}}{\sum_{m=1}^{ng} v_{mi}},$$

Glavna grupa	2-butanon	voda	izopropanol
CH ₃ /CH ₂	$X_1^{(1)} = \frac{3}{3+2+0+0} = 0,6$	$X_1^{(2)} = \frac{0}{0+0+1,6+0} = 0$	$X_1^{(3)} = \frac{2,8}{2,8+0+0+1} = 0,736842$
CO	$X_2^{(1)} = \frac{2}{3+2+0+0} = 0,4$	$X_2^{(2)} = \frac{0}{0+0+1,6+0} = 0$	$X_2^{(3)} = \frac{0}{2,8+0+0+1} = 0$
H ₂ O	$X_3^{(1)} = \frac{0}{3+2+0+0} = 0$	$X_3^{(2)} = \frac{1,6}{0+0+1,6+0} = 1$	$X_3^{(3)} = \frac{0}{2,8+0+0+1} = 0$
OH	$X_4^{(1)} = \frac{0}{3+2+0+0} = 0$	$X_4^{(2)} = \frac{0}{0+0+1,6+0} = 0$	$X_4^{(3)} = \frac{1}{2,8+0+0+1} = 0,263158$

Parametri međudjelovanja grupa, m_{kl} i n_{kl} , zadani su zadatkom:

grupa l	CH ₂		CO		H ₂ O		OH	
grupa k	m_{kl}	n_{kl}	m_{kl}	n_{kl}	m_{kl}	n_{kl}	m_{kl}	n_{kl}
CH ₂	0	0	2,6172	-856,1	-0,2727	-277,3	-41,2503	7686,4
CO	-1,7588	169,6	0	0	0,3198	-91,2	-0,3283	1,3
H ₂ O	0,5045	-2382,3	0,0585	-278,8	0	0	1,4318	-280,2
OH	4,7125	-3060,0	-0,7262	2,9	-5,8341	1582,5	0	0

Pri 300 K, parametri A_{kl} se računaju prema:

$$A_{kl} = \exp\left(m_{kl} + \frac{n_{kl}}{T}\right).$$

Za međudjelovanje CH₂/CO dobiva se:

$$A_{12} = \exp\left(m_{12} + \frac{n_{12}}{T}\right) = \exp\left(2,6172 + \frac{2,6172}{300}\right) = 0,789412,$$

$$A_{21} = \exp\left(m_{21} + \frac{n_{21}}{T}\right) = \exp\left(-1,7588 + \frac{169,6}{300}\right) = 0,303168.$$

Sv parametri su u tablici:

grupa l	CH ₂	CO	H ₂ O	OH
grupa k	A_{kl}	A_{kl}	A_{kl}	A_{kl}
CH ₂	1	0,789412	0,302089	$1,6309 \times 10^{-7}$
CO	0,303168	1	1,01593	0,723274
H ₂ O	0,000589344	0,418603	1	1,6451
OH	0,00413818	0,488443	0,571723	1

Logaritam koeficijenta aktivnosti grupe k u otopini je:

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln \sum_{l=1}^{ng} X_l A_{kl} - \sum_{l=1}^{ng} \frac{X_l A_{lk}}{\sum_{m=1}^{ng} X_m A_{lm}}.$$

Raspis suma za predmetni sustav glasi:

$\ln \Gamma_1 = 1 - \ln(X_1 A_{11} + X_2 A_{12} + X_3 A_{13} + X_4 A_{14}) -$ $\frac{X_1 A_{11}}{X_1 A_{11} + X_2 A_{12} + X_3 A_{13} + X_4 A_{14}}$ $\frac{X_2 A_{21}}{X_1 A_{21} + X_2 A_{22} + X_3 A_{23} + X_4 A_{24}}$ $\frac{X_3 A_{31}}{X_1 A_{31} + X_2 A_{32} + X_3 A_{33} + X_4 A_{34}}$ $\frac{X_4 A_{41}}{X_1 A_{41} + X_2 A_{42} + X_3 A_{43} + X_4 A_{44}}$	$\ln \Gamma_2 = 1 - \ln(X_1 A_{21} + X_2 A_{22} + X_3 A_{23} + X_4 A_{24}) -$ $\frac{X_1 A_{12}}{X_1 A_{11} + X_2 A_{12} + X_3 A_{13} + X_4 A_{14}}$ $\frac{X_2 A_{22}}{X_1 A_{21} + X_2 A_{22} + X_3 A_{23} + X_4 A_{24}}$ $\frac{X_3 A_{32}}{X_1 A_{31} + X_2 A_{32} + X_3 A_{33} + X_4 A_{34}}$ $\frac{X_4 A_{42}}{X_1 A_{41} + X_2 A_{42} + X_3 A_{43} + X_4 A_{44}}$
$\ln \Gamma_3 = 1 - \ln(X_1 A_{31} + X_2 A_{32} + X_3 A_{33} + X_4 A_{34}) -$ $\frac{X_1 A_{13}}{X_1 A_{11} + X_2 A_{12} + X_3 A_{13} + X_4 A_{14}}$ $\frac{X_2 A_{23}}{X_1 A_{21} + X_2 A_{22} + X_3 A_{23} + X_4 A_{24}}$ $\frac{X_3 A_{33}}{X_1 A_{31} + X_2 A_{32} + X_3 A_{33} + X_4 A_{34}}$ $\frac{X_4 A_{43}}{X_1 A_{41} + X_2 A_{42} + X_3 A_{43} + X_4 A_{44}}$	$\ln \Gamma_4 = 1 - \ln(X_1 A_{41} + X_2 A_{42} + X_3 A_{43} + X_4 A_{44}) -$ $\frac{X_1 A_{14}}{X_1 A_{11} + X_2 A_{12} + X_3 A_{13} + X_4 A_{14}}$ $\frac{X_2 A_{24}}{X_1 A_{21} + X_2 A_{22} + X_3 A_{23} + X_4 A_{24}}$ $\frac{X_3 A_{34}}{X_1 A_{31} + X_2 A_{32} + X_3 A_{33} + X_4 A_{34}}$ $\frac{X_4 A_{44}}{X_1 A_{41} + X_2 A_{42} + X_3 A_{43} + X_4 A_{44}}$

Logaritmi koeficijenta aktivnosti grupa su:

$$\ln \Gamma_1 = 0,387799,$$

$$\ln \Gamma_2 = 0,449285,$$

$$\ln \Gamma_3 = 0,804813,$$

$$\ln \Gamma_4 = 1,12755.$$

Potrebno je izračunati i logaritme koeficijenta aktivnosti svih grupa u svim prisutnim čistim tvarima, izrazom:

$$\ln \Gamma_k^{(i)} = 1 - \ln \sum_{l=1}^{ng} X_l^{(i)} A_{kl} - \sum_{l=1}^{ng} \frac{X_l^{(i)} A_{lk}}{\sum_{m=1}^{ng} X_m^{(i)} A_{lm}}.$$

Raspis za grupu 1 u komponenti 1 je:

$$\ln \Gamma_1^{(1)} = 1 - \ln \left(X_1^{(1)} A_{11} + X_2^{(1)} A_{12} + X_3^{(1)} A_{13} + X_4^{(1)} A_{14} \right)$$

$$\frac{X_1^{(1)} A_{11}}{X_1^{(1)} A_{11} + X_2^{(1)} A_{12} + X_3^{(1)} A_{13} + X_4^{(1)} A_{14}}$$

$$\frac{X_2^{(1)} A_{21}}{X_1^{(1)} A_{11} + X_2^{(1)} A_{12} + X_3^{(1)} A_{13} + X_4^{(1)} A_{14}}$$

$$\frac{X_3^{(1)} A_{31}}{X_1^{(1)} A_{11} + X_2^{(1)} A_{12} + X_3^{(1)} A_{13} + X_4^{(1)} A_{14}}$$

$$\frac{X_4^{(1)} A_{41}}{X_1^{(1)} A_{11} + X_2^{(1)} A_{12} + X_3^{(1)} A_{13} + X_4^{(1)} A_{14}}$$

Ukupno ima 12 takvih koeficijenta aktivnosti (4 grupe \times 3 komponente = 12). Rezultati su u tablici:

Glavna grupa	2-butanon	voda	izopropanol
CH ₃ /CH ₂	0,224407	irelevantno	0,301291
CO	0,336838	irelevantno	irelevantno
H ₂ O	irelevantno	0	irelevantno
OH	irelevantno	irelevantno	1,33493

Rezidualni doprinos koeficijentu aktivnosti komponenata je:

$$\ln \gamma_i^G = \sum_{k=1}^{ng} \nu_{ki} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right).$$

Raspis za pojedine komponente je:

$$\ln \gamma_1^G = \nu_{11} \left(\ln \Gamma_1 - \ln \Gamma_1^{(1)} \right) + \nu_{21} \left(\ln \Gamma_2 - \ln \Gamma_2^{(1)} \right) + \nu_{31} \left(\ln \Gamma_3 - \ln \Gamma_3^{(1)} \right) + \nu_{41} \left(\ln \Gamma_4 - \ln \Gamma_4^{(1)} \right),$$

$$\ln \gamma_1^G = 3(0,387799 - 0,224407) + 2(0,449285 - 0,336838) + 0(\text{irelevantno}) + 0(\text{irelevantno})$$

$$\ln \gamma_1^G = 0,71507.$$

$$\ln \gamma_2^G = \nu_{12} \left(\ln \Gamma_1 - \ln \Gamma_1^{(2)} \right) + \nu_{22} \left(\ln \Gamma_2 - \ln \Gamma_2^{(2)} \right) + \nu_{32} \left(\ln \Gamma_3 - \ln \Gamma_3^{(2)} \right) + \nu_{42} \left(\ln \Gamma_4 - \ln \Gamma_4^{(2)} \right),$$

$$\ln \gamma_2^G = 0(\text{irelevantno}) + 0(\text{irelevantno}) + 1,6(0,804813 - 0) + 0(\text{irelevantno})$$

$$\ln \gamma_2^G = 1,2877$$

$$\ln \gamma_3^G = \nu_{13} \left(\ln \Gamma_1 - \ln \Gamma_1^{(3)} \right) + \nu_{23} \left(\ln \Gamma_2 - \ln \Gamma_2^{(3)} \right) + \nu_{33} \left(\ln \Gamma_3 - \ln \Gamma_3^{(3)} \right) + \nu_{43} \left(\ln \Gamma_4 - \ln \Gamma_4^{(3)} \right),$$

$$\ln \gamma_3^G = 2,8(0,387799 - 0,301291) + 0(\text{irelevantno}) + 0(\text{irelevantno}) + 1(1,12755 - 1,33493),$$

$$\ln \gamma_3^G = 0,0348429$$

Ukupni koeficijent aktivnosti komponenata je:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^S + \ln \gamma_i^G,$$

$$\ln \gamma_1 = -0,0718965 + 0,71507 = 0,643174,$$

$$\ln \gamma_2 = -0,538477 + 1,2877 = 0,749223,$$

$$\ln \gamma_3 = -0,00932575 + 0,0348429 = 0,0255171,$$

$$\gamma_1 = \exp(0,643174) = 1,90251,$$

$$\gamma_2 = \exp(0,749223) = 2,11536,$$

$$\gamma_3 = \exp(0,0255171) = 1,02585.$$

33.3. Komentar rješenja

Proračuni poput prikazanog već dulje vrijeme provode se isključivo pomoću računala. Stoga ovdje prikazan postupak može poslužiti kao alat provjere pri pisanju odgovarajućeg programa ili potprograma za izračunavanje koeficijenta aktivnosti modelom ASOG.

33.4. Literatura

Izvor:

Stanley M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth Publishers, Boston, 1985.

Posebna literatura:

(KOJIMA, 1979.) Kazuo Kojima, Katsumi Tochigi, *Prediction of vapor-liquid equilibria by the ASOG method*, Kodansha, Tokyo, 1979.

34. Model koeficijenta aktivnosti UNIFAC

Izračunati koeficijente aktivnosti komponenata u sustavu etanol(1) – benzen(2), sastava $x_1 = 0,2$; $x_2 = 0,8$; pri temperaturi od 345 K uz pretpostavku da se sustav vlada prema modelu UNIFAC.

Podaci za primjenu modela UNIFAC su priloženi kao izvadak iz općih tablica.

komponenta <i>i</i> grupa, <i>k</i>	V_{ki}			
	etanol		benzen	
CH ₃ –	1		0	
CH ₂ –	1		0	
OH	1		0	
ACH	0		6	
grupa	CH ₃ –	CH ₂ –	OH	ACH
R_i	0,9011	0,6744	1,000	0,5313
Q_i	0,848	0,540	1,200	0,400
Grupa <i>m</i> (redak) /grupa <i>n</i> (stupac)	CH ₃ /CH ₂		OH	ACH
CH ₃ /CH ₂	0		986,5	61,13
OH	156,4		0	89,60
ACH	–11,12		636,1	0

34.1. Model koeficijenta aktivnosti UNIFAC

Godine 1975. objavljena je prva inačica modela UNIFAC (FREDENSLUND, 1975.). Model slijedi načelo rastavljanja doprinosa, iskazano izrazima:

$$g^{\text{ex}} = g^{\text{C}} + g^{\text{R}}, \quad (34.1)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{C}} + \ln \gamma_i^{\text{R}}. \quad (34.2)$$

Kombinatorni entropijski doprinos eksces Gibbsovoj energiji, odnosno koeficijentu aktivnosti označen je gornjim indeksom C. Kombinatorni je doprinos potpuno prediktivan – njegov iznos ne ovisi o eksperimentalnim podacima, već o prethodno izračunatim i tabeliranim parametrima određenim iz van der Waalsovih atomnih radijusa i duljina kovalentnih veza. Izrazi za izračunavanje površinskih, odnosno volumnih parametara komponente, na osnovi tabeliranih podataka za strukturne grupe koje tvore promatranu molekulu glase:

$$q_i = \sum_{k=1}^{ng} v_{ki} Q_k, \quad (34.3)$$

$$r_i = \sum_{k=1}^{ng} v_{ki} R_k. \quad (34.4)$$

Površinski i volumni udio izračunavaju se iz površinskih i volumnih parametara komponenata, q , odnosno r , izrazima:

$$\Theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^{nk} x_j q_j}, \quad (34.5)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^{nk} x_j r_j}. \quad (34.6)$$

Izraz za kombinatorni doprinos koeficijentu aktivnosti komponente glasi:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^{nk} x_j l_j. \quad (34.7)$$

l je ovdje pomoćna varijabla, koja se izračunava prema:

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1). \quad (34.8)$$

z je koordinacijski broj – broj najbližih susjeda u rešetki (podrazumijeva se rešetkasti model kapljevine, kao kod teorije regularnih otopina, $z \approx 10$).

Međudjelovanje komponenata se u okviru modela UNIFAC promatra razmatra putem tzv. rezidualnog doprinosa. Sustav se pritom promatra kao hipotetska otopina strukturnih grupa od kojih su sačinjene molekule komponenata. Koeficijent aktivnosti svake pojedine komponente zbroj je koeficijenata aktivnosti pripadajućih strukturnih grupa:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^{ng} \nu_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}). \quad (34.9)$$

ng je ukupna brojnost grupa u otopine, ν_{ki} je brojnost strukturne grupe k u komponenti i , Γ_k je koeficijent aktivnosti strukturne grupe k u otopini, a $\Gamma_k^{(i)}$ je koeficijent aktivnosti strukturne grupe k u standardnom stanju za komponentu i , a to je, najčešće, stanje čiste komponente pri temperaturi i tlaku sustava.

Koeficijenti aktivnosti grupe k u otopini, odnosno standardnom stanju izračunavaju se prema:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \sum_{m=1}^{ng} \Theta_m \psi_{mk} - \sum_{l=1}^{ng} \frac{\Theta_l \psi_{kl}}{\sum_{m=1}^{ng} \Theta_m \psi_{ml}} \right), \quad (34.10)$$

$$\ln \Gamma_k^{(i)} = Q_k \left(1 - \ln \sum_{m=1}^{ng} \Theta_m^{(i)} \psi_{mk} - \sum_{l=1}^{ng} \frac{\Theta_l^{(i)} \psi_{kl}}{\sum_{m=1}^{ng} \Theta_m^{(i)} \psi_{ml}} \right). \quad (34.11)$$

Površinski udjeli strukturnih grupa izračunavaju se iz:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_{l=1}^{ng} Q_l X_l}, \quad (34.12)$$

gdje su Q_k tabelirani površinski parametri strukturnih grupa (identični onima u kombinatornom doprinosu), a X_k množinski (molarni, brojčani) udjeli strukturnih grupa:

$$X_m = \frac{\sum_{i=1}^{nk} x_i v_{mi}}{\sum_{i=1}^{nk} \left(x_i \sum_{j=1}^{ng} v_{ji} \right)}. \quad (34.13)$$

v_{ki} je brojnost grupe k u čestici komponente i .

Slični izrazi vrijede i za standardno stanje čiste tvari:

$$\Theta_l^{(i)} = \frac{Q_l X_l^{(i)}}{\sum_{m=1}^{ng} Q_m X_m^{(i)}}, \quad (34.14)$$

$$X_l^{(i)} = \frac{v_{li}}{\sum_{m=1}^{ng} v_{mi}}. \quad (34.15)$$

Ovdje je još potrebno osvrnuti se na parametre međudjelovanja strukturnih grupa. Oni se obično iskazuju kao funkcija temperature:

$$\psi_{mk} = \exp\left(-\frac{a_{mk}}{T}\right), \quad (34.16)$$

$$a_{mk} \neq a_{km}, \quad (34.17)$$

$$a_{kk} = 1, \quad (34.18)$$

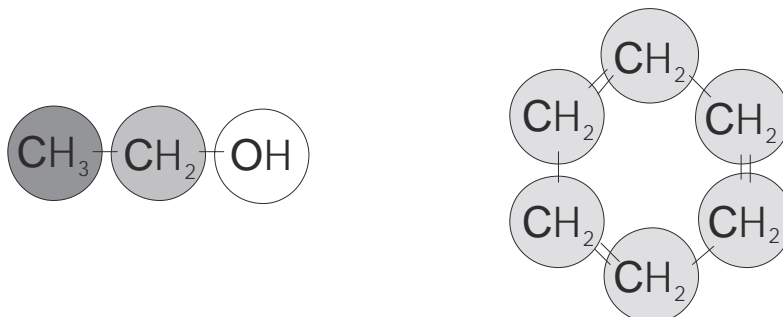
i nalaze se u odgovarajućim tablicama. Od tablica, osim originalne (FREDENSLUND, 1979.) treba spomenuti tablicu za ravnotežu kapljevine–kapljevine (MAGNUSSEN, 1981.) te tzv. Dortmund-tablicu s temperaturno ovisnim parametrima (GMEHLING, 1993., 1998., 2001.a, 2001.b, 2001.c).

Rezidualni doprinos koeficijentu aktivnosti također je potpuno prediktivan i omogućuje procjenu koeficijenta aktivnosti bez provedbe ikakva eksperimenta.

34.2. Rješenje zadatka

Kombinatorni dio

Prema modelu UNIFAC (FREDENSLUND, 1979.), komponente iz zadatka dijele se na strukturne grupe prema ilustraciji:



U sustavu postoje 4 različite strukturne grupe. Brojnost strukturnih grupa po komponentama, zajedno s odgovarajućim volumnim i površinskim parametrima prikazana je tablično:

Redni broj	Grupa	etanol	benzen	R	Q
1	CH ₃	1	0	0,9011	0,848
2	CH ₂ (alif.)	1	0	0,6744	0,540
3	OH	1	0	1,0000	1,200
4	CH (arom., ACH)	0	6	0,5313	0,400

Volumni parametri komponenti izračunavaju se prema:

$$r_i = \sum_{k=1}^{ng} v_{ki} R_k,$$

$$r_1 = \sum_{k=1}^{ng} v_{k1} R_k = 1 \cdot 0,9011 + 1 \cdot 0,6744 + 1 \cdot 1,0000 + 0 \cdot 0,5313 = 2,5755,$$

$$r_2 = \sum_{k=1}^{ng} v_{k2} R_k = 0 \cdot 0,9011 + 0 \cdot 0,6744 + 0 \cdot 1,0000 + 6 \cdot 0,5313 = 3,1878.$$

Površinski su:

$$q_i = \sum_{k=1}^{ng} v_{ki} Q_k,$$

$$q_1 = \sum_{k=1}^{ng} v_{k1} Q_k = 1 \cdot 0,848 + 1 \cdot 0,540 + 1 \cdot 1,200 + 0 \cdot 0,400 = 2,588,$$

$$q_2 = \sum_{k=1}^{ng} v_{k2} Q_k = 0 \cdot 0,848 + 0 \cdot 0,540 + 0 \cdot 1,200 + 6 \cdot 0,400 = 2,400.$$

Volumni udjeli komponenti izračunavaju se prema:

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^{nk} x_j r_j},$$

$$\Phi_1 = \frac{0,2 \cdot 2,5755}{0,2 \cdot 2,5755 + 0,8 \cdot 3,1878} = 0,16804,$$

$$\Phi_2 = \frac{0,8 \cdot 3,1878}{0,2 \cdot 2,5755 + 0,8 \cdot 3,1878} = 0,83196.$$

Površinski su udjeli:

$$\Theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^{nk} x_j q_j},$$

$$\Theta_1 = \frac{0,2 \cdot 2,588}{0,2 \cdot 2,588 + 0,8 \cdot 2,400} = 0,21234,$$

$$\Theta_2 = \frac{0,8 \cdot 2,400}{0,2 \cdot 2,588 + 0,8 \cdot 2,400} = 0,78766.$$

Pomoćna varijabla l je:

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1),$$

$$l_1 = \frac{10}{2}(2,5755 - 2,588) - (2,5755 - 1) = -1,638,$$

$$l_2 = \frac{10}{2}(3,1878 - 2,400) - (3,1878 - 1) = 1,7512.$$

Kombinatorni doprinos koeficijentu aktivnosti je:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^{nk} x_j l_j,$$

$$\ln \gamma_1^C = \ln \frac{0,16804}{0,2} + \frac{10}{2} \cdot 2,588 \cdot \ln \frac{0,21234}{0,16804} + (-1,638) - \frac{0,16804}{0,2} [0,2 \cdot (-1,638) + 0,8 \cdot 1,7512],$$

$$\ln \gamma_1^C = 0,313829,$$

$$\ln \gamma_2^C = \ln \frac{0,83196}{0,8} + \frac{10}{2} \cdot 2,400 \cdot \ln \frac{0,78766}{0,83196} + 1,7512 - \frac{0,83196}{0,8} [0,2 \cdot (-1,638) + 0,8 \cdot 1,7512],$$

$$\ln \gamma_2^C = 0,017519.$$

Rezidualni dio

Slične strukturne grupe (npr. alifatske skupine CH₃, CH₂, CH i kvarterni C-atom pripadaju u istu glavnu skupinu. Međudjelovanja unutar iste glavne skupine smatraju se idealnima, a prema drugim (glavnim) skupinama su međusobno jednaka.

Množinski (molarni) udio grupa u sustavu je:

$$X_m = \frac{\sum_{i=1}^{nk} x_i v_{mi}}{\sum_{i=1}^{nk} \left(x_i \sum_{j=1}^{ng} v_{ji} \right)},$$

$$X_1(\text{CH}_3) = \frac{0,2 \cdot 1 + 0,8 \cdot 0}{0,2 \cdot (1+1+1+0) + 0,8 \cdot (0+0+0+6)} = 0,037037,$$

$$X_2(\text{CH}_2) = \frac{0,2 \cdot 1 + 0,8 \cdot 0}{0,2 \cdot (1+1+1+0) + 0,8 \cdot (0+0+0+6)} = 0,037037,$$

$$X_4(\text{OH}) = \frac{0,2 \cdot 1 + 0,8 \cdot 0}{0,2 \cdot (1+1+1+0) + 0,8 \cdot (0+0+0+6)} = 0,037037,$$

$$X_5(\text{ACH}) = \frac{0,2 \cdot 0 + 0,8 \cdot 6}{0,2 \cdot (1+1+1+0) + 0,8 \cdot (0+0+0+6)} = 0,888889.$$

Površinski udio grupa u sustavu je:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_{l=1}^{ng} Q_l X_l},$$

$$\Theta_1(\text{CH}_3) = \frac{0,848 \cdot 0,461538}{0,848 \cdot 0,461538 + 0,540 \cdot 0,0769231 + 1,200 \cdot 0,0769231 + 0,400 \cdot 0,307692} = 0,0695766,$$

$$\Theta_2(\text{CH}_2) = \frac{0,848 \cdot 0,461538}{0,848 \cdot 0,461538 + 0,540 \cdot 0,0769231 + 1,200 \cdot 0,0769231 + 0,400 \cdot 0,307692} = 0,0443059,$$

$$\Theta_3(\text{OH}) = \frac{0,848 \cdot 0,461538}{0,848 \cdot 0,461538 + 0,540 \cdot 0,0769231 + 1,200 \cdot 0,0769231 + 0,400 \cdot 0,307692} = 0,0984575,$$

$$\Theta_4(\text{ACH}) = \frac{0,848 \cdot 0,461538}{0,848 \cdot 0,461538 + 0,540 \cdot 0,0769231 + 1,200 \cdot 0,0769231 + 0,400 \cdot 0,307692} = 0,78766.$$

I čiste se tvari (standardno stanje) promatraju kao otopine strukturnih grupa. Brojčani udjeli strukturnih grupa u čistim komponentama su:

$$X_l^{(i)} = \frac{V_{li}}{\sum_{m=1}^{ng} V_{mi}},$$

etanol	benzen
$X_1^{(1)} = \frac{1}{1+1+1+0} = 0,333333$	$X_1^{(2)} = \frac{0}{0+0+0+6} = 0$
$X_2^{(1)} = \frac{1}{1+1+1+0} = 0,333333$	$X_2^{(2)} = \frac{0}{0+0+0+6} = 0$
$X_3^{(1)} = \frac{1}{1+1+1+0} = 0,333333$	$X_3^{(2)} = \frac{0}{0+0+0+6} = 0$
$X_4^{(1)} = \frac{0}{1+1+1+0} = 0$	$X_4^{(2)} = \frac{6}{0+0+0+6} = 1$

Površinski udjeli strukturnih grupa u čistim komponentama su:

$$\Theta_l^{(i)} = \frac{Q_l X_l^{(i)}}{\sum_{m=1}^{ng} Q_m X_m^{(i)}},$$

etanol	
$\Theta_1^{(1)} = \frac{0,848 \cdot 1}{0,848 \cdot 1 + 0,540 \cdot 1 + 1,200 \cdot 1 + 0,400 \cdot 0} = 0,327666$	
$\Theta_2^{(1)} = \frac{0,540 \cdot 1}{0,848 \cdot 1 + 0,540 \cdot 1 + 1,200 \cdot 1 + 0,400 \cdot 0} = 0,208655$	
$\Theta_3^{(1)} = \frac{1,200 \cdot 1}{0,848 \cdot 1 + 0,540 \cdot 1 + 1,200 \cdot 1 + 0,400 \cdot 0} = 0,463679$	
$\Theta_1^{(1)} = \frac{0,400 \cdot 0}{0,848 \cdot 1 + 0,540 \cdot 1 + 1,200 \cdot 1 + 0,400 \cdot 0} = 0$	
benzen	
$\Theta_1^{(2)} = \frac{0,848 \cdot 0}{0,848 \cdot 0 + 0,540 \cdot 0 + 1,200 \cdot 0 + 0,400 \cdot 6} = 0$	
$\Theta_2^{(2)} = \frac{0,540 \cdot 0}{0,848 \cdot 0 + 0,540 \cdot 0 + 1,200 \cdot 0 + 0,400 \cdot 6} = 0$	
$\Theta_1^{(2)} = \frac{1,200 \cdot 0}{0,848 \cdot 0 + 0,540 \cdot 0 + 1,200 \cdot 0 + 0,400 \cdot 6} = 0$	
$\Theta_1^{(2)} = \frac{0,400 \cdot 6}{0,848 \cdot 0 + 0,540 \cdot 0 + 1,200 \cdot 0 + 0,400 \cdot 6} = 1$	

Parametri međudjelovanja grupa zadani su zadatkom. Grupe CH₃ i CH₂ nalaze se u istoj glavnoj grupi i prema UNIFAC-u njihovo je međudjelovanje idealno. Tablica se stoga može prikazati kao:

Grupa <i>m</i> (redak)	Grupa <i>n</i> (stupac)	CH ₃	CH ₂	OH	ACH
CH ₃ /CH ₂		0	0	986,5	61,13
OH		0	0	986,5	61,13
OH		156,4	156,4	0	89,60
ACH		-11,12	-11,12	636,1	0

Parametri međudjelovanja grupa pri 345 K računaju se prema:

$$\psi_{mk} = \exp\left(-\frac{a_{mk}}{T}\right),$$

i prikazani su tablicom:

Grupa <i>m</i> (redak)	Grupa <i>n</i> (stupac)	CH ₃	CH ₂	OH	ACH
CH ₃ /CH ₂		1	1	0,057302	0,837622
OH		1	1	0,057302	0,837622
OH		0,635506	0,635506	1	0,771275
ACH		1,03276	1,03276	0,15822	1

Koeficijent aktivnosti grupe k u otopini izračunava se prema:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \sum_{m=1}^{ng} \Theta_m \psi_{mk} - \sum_{l=1}^{ng} \frac{\Theta_l \psi_{kl}}{\sum_{m=1}^{ng} \Theta_m \psi_{ml}} \right).$$

Raspis sume za grupu 1 glasi:

$$\ln \Gamma_1 = Q_1 \left(\begin{array}{l} 1 - \ln(\Theta_1 \psi_{11} + \Theta_2 \psi_{21} + \Theta_3 \psi_{31} + \Theta_4 \psi_{41}) - \\ \frac{\Theta_1 \psi_{11}}{\Theta_1 \psi_{11} + \Theta_2 \psi_{21} + \Theta_3 \psi_{31} + \Theta_4 \psi_{41}} - \\ \frac{\Theta_2 \psi_{12}}{\Theta_1 \psi_{12} + \Theta_2 \psi_{22} + \Theta_3 \psi_{32} + \Theta_4 \psi_{42}} - \\ \frac{\Theta_3 \psi_{13}}{\Theta_1 \psi_{13} + \Theta_2 \psi_{23} + \Theta_3 \psi_{33} + \Theta_4 \psi_{43}} - \\ \frac{\Theta_4 \psi_{14}}{\Theta_1 \psi_{14} + \Theta_2 \psi_{24} + \Theta_3 \psi_{34} + \Theta_4 \psi_{44}} \end{array} \right).$$

Za ostale grupe raspis je analogan. Koeficijenti aktivnosti grupa su:

$$\ln \Gamma_1(\text{CH}_3) = 0,154799,$$

$$\ln \Gamma_2(\text{CH}_2) = 0,098575,$$

$$\ln \Gamma_3(\text{OH}) = 1,60318,$$

$$\ln \Gamma_4(\text{ACH}) = 0,0135497.$$

Koeficijent aktivnosti grupe k u čistim tvarima je:

$$\ln \Gamma_k^{(i)} = Q_k \left(1 - \ln \sum_{m=1}^{ng} \Theta_m^{(i)} \psi_{mk} - \sum_{l=1}^{ng} \frac{\Theta_l^{(i)} \psi_{kl}}{\sum_{m=1}^{ng} \Theta_m^{(i)} \psi_{ml}} \right).$$

Raspis sume za grupu 1 glasi:

$$\ln \Gamma_1^{(1)} = Q_1 \left(\begin{array}{l} 1 - \ln \left(\Theta_1^{(1)} \psi_{11} + \Theta_2^{(1)} \psi_{21} + \Theta_3^{(1)} \psi_{31} + \Theta_4^{(1)} \psi_{41} \right) - \\ \frac{\Theta_1^{(1)} \psi_{11}}{\Theta_1^{(1)} \psi_{11} + \Theta_2^{(1)} \psi_{21} + \Theta_3^{(1)} \psi_{31} + \Theta_4^{(1)} \psi_{41}} - \\ \frac{\Theta_2^{(1)} \psi_{12}}{\Theta_1^{(1)} \psi_{12} + \Theta_2^{(1)} \psi_{22} + \Theta_3^{(1)} \psi_{32} + \Theta_4^{(1)} \psi_{42}} - \\ \frac{\Theta_3^{(1)} \psi_{13}}{\Theta_1^{(1)} \psi_{13} + \Theta_2^{(1)} \psi_{23} + \Theta_3^{(1)} \psi_{33} + \Theta_4^{(1)} \psi_{43}} - \\ \frac{\Theta_4^{(1)} \psi_{14}}{\Theta_1^{(1)} \psi_{14} + \Theta_2^{(1)} \psi_{24} + \Theta_3^{(1)} \psi_{34} + \Theta_4^{(1)} \psi_{44}} \end{array} \right),$$

$$\ln \Gamma_1^{(2)} = Q_1 \left(\begin{array}{l} 1 - \ln \left(\Theta_1^{(2)} \psi_{11} + \Theta_2^{(2)} \psi_{21} + \Theta_3^{(2)} \psi_{31} + \Theta_4^{(2)} \psi_{41} \right) - \\ \frac{\Theta_1^{(2)} \psi_{11}}{\Theta_1^{(2)} \psi_{11} + \Theta_2^{(2)} \psi_{21} + \Theta_3^{(2)} \psi_{31} + \Theta_4^{(2)} \psi_{41}} - \\ \frac{\Theta_2^{(2)} \psi_{12}}{\Theta_1^{(2)} \psi_{12} + \Theta_2^{(2)} \psi_{22} + \Theta_3^{(2)} \psi_{32} + \Theta_4^{(2)} \psi_{42}} - \\ \frac{\Theta_3^{(2)} \psi_{13}}{\Theta_1^{(2)} \psi_{13} + \Theta_2^{(2)} \psi_{23} + \Theta_3^{(2)} \psi_{33} + \Theta_4^{(2)} \psi_{43}} - \\ \frac{\Theta_4^{(2)} \psi_{14}}{\Theta_1^{(2)} \psi_{14} + \Theta_2^{(2)} \psi_{24} + \Theta_3^{(2)} \psi_{34} + \Theta_4^{(2)} \psi_{44}} \end{array} \right).$$

Izračunati koeficijenti aktivnosti su:

Grupa	Komponenta	
	Etanol	Benzen
CH ₃ /CH ₂	0,412124	irelevantno
OH	0,262438	irelevantno
OH	0,427671	irelevantno
ACH	irelevantno	0

Rezidualni doprinos koeficijentu aktivnosti komponenata je:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^{ng} \nu_{ki} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right).$$

Raspis za pojedine komponente je:

$$\ln \gamma_1^R = \nu_{11} \left(\ln \Gamma_1 - \ln \Gamma_1^{(1)} \right) + \nu_{21} \left(\ln \Gamma_2 - \ln \Gamma_2^{(1)} \right) + \nu_{31} \left(\ln \Gamma_3 - \ln \Gamma_3^{(1)} \right) + \nu_{41} \left(\ln \Gamma_4 - \ln \Gamma_4^{(1)} \right),$$

$$\ln \gamma_1^R = 1(0,154799 - 0,412124) + 1(0,098575 - 0,262438) + 1(1,60318 - 0,427671) + 0(\text{irelevantno}),$$

$$\ln \gamma_1^R = 0,754322.$$

$$\ln \gamma_2^R = \nu_{12} (\ln \Gamma_1 - \ln \Gamma_1^{(2)}) + \nu_{22} (\ln \Gamma_2 - \ln \Gamma_2^{(2)}) + \nu_{32} (\ln \Gamma_3 - \ln \Gamma_3^{(2)}) + \nu_{42} (\ln \Gamma_4 - \ln \Gamma_4^{(2)}),$$

$$\ln \gamma_2^R = 0(\text{irelevantno}) + 0(\text{irelevantno}) + 0(\text{irelevantno}) + 6(0,0135497 - 0)$$

$$\ln \gamma_2^R = 0,0812981.$$

Ukupni koeficijent aktivnosti komponenata je:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R.$$

$$\ln \gamma_1 = 0,313829 + 0,754322 = 1,06815,$$

$$\ln \gamma_2 = 0,017519 + 0,0812981 = 0,0988171,$$

$$\gamma_1 = \exp(1,06815) = 2,91000,$$

$$\gamma_2 = \exp(0,0988171) = 1,10386.$$

34.3. Komentar rješenja

Proračuni poput prikazanog već dulje vrijeme provode se isključivo pomoću računala. Stoga ovdje prikazan postupak može poslužiti kao alat provjere pri pisanju odgovarajućeg programa ili potprograma za izračunavanje koeficijenta aktivnosti modelom UNIFAC. K tome, UNIFAC je standardni dio kemijsko-inženjerskih programskih paketa poput ChemCAD-a.

34.4. Literatura

Izvor:

Stanley M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth Publishers, Boston, 1985.

Posebna literatura:

(FREDENSLUND, 1975.) Aage Fredenslund, Russell L Jones, John M. Prausnitz, *Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures*, American Institute of Chemical Engineers Journal **21** (1975) 1086–1099.

(FREDENSLUND, 1979.) Aage Fredenslund, Jürgen Gmehling, Peter Rasmussen, *Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC: A Group Contribution Method*, Elsevier Scientific, New York, 1979.

(GMEHLING, 1993.) Jürgen Gmehling, Jiding Li, Martin Schiller, *A modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties*, Industrial and Engineering Chemistry Research **32** (1993) 178–193.

(GMEHLING, 1998.) Jürgen Gmehling, Jürgen Lohmann, Antje Jakob, Jiding Li, Ralph Joh, *A Modified UNIFAC (Dortmund) Model. 3. Revision and Extension*, Industrial and Engineering Chemistry Research **37** (1998) 4876–4882.

(GMEHLING, 2001.a.) Jürgen Gmehling, Jürgen Lohmann, *From UNIFAC to Modified UNIFAC*, Industrial and Engineering Chemistry Research **40** (2001) 957–964.

(GMEHLING, 2001.b.) Jürgen Gmehling, Jürgen Lohmann, *Modified UNIFAC: Reliable Model for the Development of Thermal Separation Processes*, Journal of Chemical Engineering of Japan **34** (2001) 43–54.

(GMEHLING, 2001.c.) Jürgen Gmehling, Roland Wittig, Jürgen Lohmann, *Vapor Liquid Equilibria and Enthalpies of Mixing*, Industrial and Engineering Chemistry Research **40** (2001) 5831–5838.

(MAGNUSSEN, 1981.) Thomas Magnussen, Peter Rasmussen, Aage Fredenslund, *UNIFAC Parameter Table for Prediction of Liquid-liquid Equilibria*, Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development **20** (1981) 331–339.

35. Model koeficijenta aktivnosti NRTL

Izračunati koeficijente aktivnosti komponenata u sustavu kloroform(1) – voda(2) – octena kiselina(3), sastava $x_1 = 0,1$; $x_2 = 0,1$; $x_3 = 0,8$; pri temperaturi od 298 K uz pretpostavku da se sustav vlada prema modelu NRTL.

Podaci za primjenu modela NRTL su:

α_{ij}			
Komponenta i (redak)/ komponenta j (stupac)	kloroform(1)	voda(2)	octena kiselina(3)
kloroform(1)	0	0,2	0,2
voda(2)	0,2	0	0,2
octena kiselina(3)	0,2	0,2	0
$\Delta g_{ij} = g_{ij} - g_{ij}^0 \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$			
Komponenta i (redak)/ komponenta j (stupac)	kloroform(1)	voda(2)	octena kiselina(3)
kloroform(1)	0	2045,5	1234,7
voda(2)	7447,1	0	736,5
octena kiselina(3)	-594,4	-233,8	0

35.1. Model koeficijenta aktivnosti NRTL

Model NRTL razvili su Henri Renon i John M. Prausnitz (RENON, 1968.). Osnovni fizički model kapljevine je stanični, *two-liquid* model. Intenzitet međudjelovanja čestica opisuje se Gibbsovom energijom međudjelovanja.

Prema modelu NRTL, eksces Gibbsova energija dvokomponentnog sustava je:

$$g^{\text{ex}} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right], \quad (35.1)$$

gdje je:

$$\tau_{12} = \Delta g_{12} / RT = (g_{12} - g_{22}) / RT, \quad (35.2)$$

$$\tau_{21} = \Delta g_{21} / RT = (g_{21} - g_{11}) / RT, \quad (35.3)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}), \quad (35.4)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}). \quad (35.5)$$

Model NRTL po paru komponenata ima tri neovisna parametra. Parametri τ_{12} i τ_{21} interakcijske su prirode. Parametri se ponekad daju i u A_{ij} -obliku:

$$A_{12} = (g_{12} - g_{22}) / R, \quad (35.6)$$

$$A_{21} = (g_{21} - g_{11}) / R. \quad (35.7)$$

Parametar α_{12} je tzv. parametar neslučajnosti. Parametar α_{12} dopušta odstupanja od slučajne raspodjele uslijed formalno nespecificiranih razloga. Razlozi mogu biti npr. razlika u veličini ili obliku čestica, ali i nastajanje molekulskih asocijata uslijed jakih orijentiranih

međudjelovanja poput vodikovih veza. U usporedbi s Guggenheimovom kvazi-kemijskom teorijom otopina (GUGGENHEIM, 1952.), fizikalni smisao parametra α_{12} razabire se kao inverzna vrijednost koordinacijskoga broja rešetke (broja najbližih susjeda čestice u rešetkastom opisu kapljevine), $\alpha_{12} = 1/z$. Od parametra α_{12} dolazi i naziv modela, koji je skraćena od engl. *Non-Random Two-Liquid*.

Parametri modela NRTL određuju se iz eksperimenata i vrijede za promatrani sustav u ograničenom području temperatura i tlakova.

Koeficijenti aktivnosti u dvokomponentnom sustavu su:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_1 G_{12} + x_2)^2} \right], \quad (35.8)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]. \quad (35.9)$$

Izraz za koeficijent aktivnosti komponente u višekomponentnom sustavu glasi:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{nk} x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{li}} + \sum_{j=1}^{nk} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^{nk} x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \right), \quad (35.10)$$

a eksces Gibbsova energija je:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = \sum_{i=1}^{nk} x_i \left(\frac{\sum_{j=1}^{nk} \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^{nk} G_{ki} x_k} \right). \quad (35.11)$$

35.2. Rješenje zadatka

Zadatak definira vrijednosti parametra neslučajnosti za sve parove komponenata:

$$\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{23} = 0, 2.$$

Uz:

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji},$$

i:

$$\alpha_{ii} = 0,$$

definirana je cijela matrica 3×3 za trokomponentni sustav.

Interakcijski su parametri dani u obliku Δg_{ij} -vrijednosti. Pretvorba u τ_{ij} -vrijednosti odvija se preko:

$$\tau_{ij} = \Delta g_{ij} / RT.$$

Uvrštavanjem za $i = 1, j = 2$, dobiva se:

$$\tau_{12} = \Delta g_{12}/RT = \frac{2045,5}{8,314 \cdot 298} = 0,825607.$$

Cijela matrica je:

Komponenta <i>i</i> (redak)/ komponenta <i>j</i> (stupac)	kloroform(1)	voda(2)	octena kiselina(3)
kloroform(1)	0	0,825607	0,498351
voda(2)	3,00581	0	0,297267
octena kiselina(3)	-0,239912	-0,0943666	0

Pomoćna varijabla G_{ij} izračunava se prema:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}).$$

Za $i = 1, j = 2$, dobiva se:

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12}) = \exp(-0,2 \cdot 0,825607) = 0,847791.$$

Cijela matrica je:

Komponenta <i>i</i> (redak)/ komponenta <i>j</i> (stupac)	kloroform(1)	voda(2)	octena kiselina(3)
kloroform(1)	1	0,847791	0,905136
voda(2)	0,548175	1	0,942279
octena kiselina(3)	1,04915	1,01905	1

Koeficijent aktivnosti komponente u višekomponentnom sustavu izračunava se prema (35.10). Jednadžba zahtijeva izračunavanje više vrste suma. Prva se vrsta susreće u brojniku prvog člana na desnoj strani, odnosno u brojniku drugog člana binoma u zagradama:

$$\sum_{j=1}^{nk} x_j \tau_{ji} G_{ji},$$

$$\sum_{m=1}^{nk} x_m \tau_{mj} G_{mj}.$$

Za komponente 1, 2 i 3 (oznaka komponente je i u prvom, a j u drugom slučaju) sume su:

$$\sum_{j=1}^{nk} x_j \tau_{j1} G_{j1} = x_1 \tau_{11} G_{11} + x_2 \tau_{21} G_{21} + x_3 \tau_{31} G_{31} =$$

$$= 0,1 \cdot 0 \cdot 1 + 0,1 \cdot 3,00581 \cdot 0,548175 + 0,8 \cdot (-0,239912) \cdot 1,04915 = -0,0365929,$$

$$\sum_{j=1}^{nk} x_j \tau_{j2} G_{j2} = x_1 \tau_{12} G_{12} + x_2 \tau_{22} G_{22} + x_3 \tau_{32} G_{32} =$$

$$= 0,1 \cdot 0,825607 \cdot 0,847791 + 0,1 \cdot 0 \cdot 1 + 0,8 \cdot (-0,0943666) \cdot 1,01905 = -0,00693743$$

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{nk} x_j \tau_{j3} G_{j3} &= x_1 \tau_{13} G_{13} + x_2 \tau_{23} G_{23} + x_3 \tau_{33} G_{33} = \\ &= 0,1 \cdot 0,498351 \cdot 0,905136 + 0,1 \cdot 0,297267 \cdot 0,942279 + 0,8 \cdot 0 \cdot 1 = 0,0731184 \end{aligned}$$

Druga se vrsta suma susreće u svim nazivnicima:

$$\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{li},$$

$$\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}.$$

Za komponente 1, 2 i 3 (oznaka komponente je i u prvom, a j u drugom slučaju) sume su:

$$\begin{aligned} \sum_{l=1}^{nk} x_l G_{l1} &= x_1 G_{11} + x_2 G_{21} + x_3 G_{31} = \\ &= 0,1 \cdot 1 + 0,1 \cdot 0,548175 + 0,8 \cdot 1,04915 = 0,994139 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{nk} x_j G_{j2} &= x_1 G_{12} + x_2 G_{22} + x_3 G_{32} = \\ &= 0,1 \cdot 0,847791 + 0,1 \cdot 1 + 0,8 \cdot 1,01905 = 1,00002 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{nk} x_j G_{j3} &= x_1 G_{13} + x_2 G_{23} + x_3 G_{33} = \\ &= 0,1 \cdot 0,905136 + 0,1 \cdot 0,942279 + 0,8 \cdot 1 = 0,984742 \end{aligned}$$

Izračunate se sume pojavljuju i u omjerima:

$$\left(\frac{\sum_{j=1}^{nk} x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{li}} \right),$$

odnosno:

$$\left(\frac{\sum_{m=1}^{nk} x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \right)$$

Tri omjera su:

$$\left(\frac{\sum_{j=1}^{nk} x_j \tau_{j1} G_{j1}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{l1}} \right) = \frac{-0,00693743}{0,994139} = -0,0368087,$$

$$\left(\frac{\sum_{j=1}^{nk} x_j \tau_{j2} G_{j2}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{l2}} \right) = \frac{-0,00693743}{1,00002} = -0,00693728,$$

$$\left(\frac{\sum_{j=1}^{nk} x_j \tau_{j3} G_{j3}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{l3}} \right) = \frac{0,0731184}{0,984742} = 0,0742513.$$

Sada se prema (35.10) mogu računati koeficijenti aktivnosti. Za komponentu 1 dobiva se:

$$\ln \gamma_1 = \frac{\sum_{j=1}^{nk} x_j \tau_{j1} G_{j1}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{l1}} + \sum_{j=1}^{nk} \frac{x_j G_{1j}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \left(\tau_{1j} - \frac{\sum_{m=1}^{nk} x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \right),$$

$$\ln \gamma_1 = -0,0368087 + \left\{ \begin{array}{l} \frac{0,1 \cdot 1}{0,994139} [0 + -(-0,0368087)] \\ + \frac{0,1 \cdot 0,847791}{1,00002} [0,825607 - (-0,00693728)] \\ + \frac{0,8 \cdot 0,905136}{0,984742} [0,498351 - 0,0742513] \end{array} \right\} =$$

$$= -0,0368087 + 0,386136 =$$

$$= 0,349327$$

Za komponentu 2 rezultat je:

$$\ln \gamma_2 = \frac{\sum_{j=1}^{nk} x_j \tau_{j2} G_{j2}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{l2}} + \sum_{j=1}^{nk} \frac{x_j G_{2j}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \left(\tau_{2j} - \frac{\sum_{m=1}^{nk} x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \right),$$

$$\ln \gamma_2 = -0,00693743 + \left\{ \begin{array}{l} \frac{0,1 \cdot 0,548175}{0,994139} [3,00581 - (-0,0368087)] \\ + \frac{0,1 \cdot 1}{1,00002} [0 - (-0,00693728)] \\ + \frac{0,8 \cdot 0,942279}{0,984742} [0,297267 - 0,0742513] \end{array} \right\} =$$

$$= -0,00693743 + 0,339185 =$$

$$= 0,332247$$

Za komponentu 3 slijedi:

$$\ln \gamma_3 = \frac{\sum_{j=1}^{nk} x_j \tau_{j3} G_{j3}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{l3}} + \sum_{j=1}^{nk} \frac{x_j G_{3j}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \left(\tau_{3j} - \frac{\sum_{m=1}^{nk} x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \right),$$

$$\ln \gamma_3 = 0,0742513 + \left\{ \begin{array}{l} \frac{0,1 \cdot 1,04915}{0,994139} [-0,239912 - (-0,0368087)] \\ + \frac{0,1 \cdot 1,01905}{1,00002} [-0,0943666 - (-0,00693728)] \\ + \frac{0,8 \cdot 1}{0,984742} [0 - 0,0742513] \end{array} \right\} =$$

$$= 0,0742513 + (-0,0906651) =$$

$$= -0,0164137$$

Koeficijenti aktivnosti dobivaju se antilogaritmiranjem:

$$\gamma_1 = \exp(0,349327) = 1,41811,$$

$$\gamma_2 = \exp(0,332247) = 1,3941,$$

$$\gamma_3 = \exp(-0,0164137) = 0,98372,$$

35.3. Komentar rješenja

Proračuni poput prikazanog već dulje vrijeme provode se isključivo pomoću računala. Stoga ovdje prikazan postupak može poslužiti kao alat provjere pri pisanju odgovarajućeg programa ili potprograma za izračunavanje koeficijenta aktivnosti modelom NRTL. K tome, NRTL je standardni dio kemijsko-inženjerskih programskih paketa poput ChemCAD-a.

35.4. Literatura

Izvor:

Stanley M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth Publishers, Boston, 1985.

Posebna literatura:

(GUGGENHEIM, 1952.) Edward A. Guggenheim, *Mixtures*, Clarendon Press, Oxford, 1952.

(RENON, 1968.) Henri Renon, John M. Prausnitz, *Local Composition in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures*, American Institute of Chemical Engineers Journal **14** (1968) 135–144.

36. Standardna stanja kod ravnoteže para – kapljevina

Za sustav ciklopentan(1) – benzen(2) određeni su parametri ravnotežnog stanja pri tlaku od 101325 Pa (tablica). Ravnotežni tlakovi para čistih komponenata izračunavaju se Antoineovim izrazom:

$$\log_{10}(p^*/\text{mmHg}) = A - \frac{B}{(T/^\circ\text{C}) + C},$$

uz parametre:

$$\{A_1, B_1, C_1\} = \{6,88676; 1124,162; 231,361\},$$

$$\{A_2, B_2, C_2\} = \{6,90565; 1211,033; 220,790\}.$$

Treba izračunati koeficijente aktivnosti obiju komponenata za otopinu sastava $x_1 = 0,615$, uz pretpostavku da je standardno stanje:

- čista tvar,
- beskonačno razrijeđena otopina.

Ekspirimentom određeni parametri ravnoteže su:

x_1	0,017	0,210	0,412	0,615	0,818	0,901
y_1	0,056	0,450	0,664	0,802	0,910	0,954
$T/^\circ\text{C}$	78,8	68,1	60,9	56,2	52,3	49,6

36.1. Opća razmatranja o zadatku

Ekspirimentom su određeni parametri ravnoteže para–kapljevina pri stalnom tlaku. Podacima nisu pokrivene čiste komponente, pa se ravnotežni tlakovi čistih komponenata izračunavaju iz Antoineove jednadžbe. Prema podacima, u sustavu nema azeotropa.

36.2. Jednadžba fazne ravnoteže para–kapljevina i standardna stanja

U odjeljcima 29.2 – 29.4 izvedeni su potrebni izrazi za opis fazne ravnoteže para-kapljevina. Osnovna jednadžba, jednakost parcijalnih fugacitivnosti komponenata u dvjema prisutnim fazama:

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L, \quad (36.1)$$

svodi se na:

$$y_i p = x_i \gamma_i f_i^{L^\circ}, \quad (36.2)$$

gdje su y_i i x_i molarni udjeli komponente i u pari, odnosno kapljevini, p je ravnotežni tlak, γ_i je koeficijent aktivnosti komponente i u kapljevitoj fazi, a $f_i^{L^\circ}$ fugacitivnost komponente i u standardnom stanju.

Odabere li se kao standardno stanje čista kapljevina, dobiva se nakon daljnjih pojednostavljanja sljedeći izraz za izračunavanje koeficijenta aktivnosti:

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i p_i^*}. \quad (36.3)$$

p_i^* je ravnotežni tlak čiste komponente i .

Odabere li se pak kao standardno stanje beskonačno razrijeđena otopina, izraz za izračunavanje koeficijenta aktivnosti komponente i je:

$$\gamma_{Hi} = \frac{y_i P}{x_i k_{Hi}}, \quad (36.4)$$

gdje je k_{Hi} Henryjeva konstanta komponente i , koja se iz eksperimentalnih podataka može procijeniti kao granična vrijednost omjera parcijalnog tlaka komponente, p_i , i molarnog udjela komponente u kapljevitofazi, x_i :

$$k_{Hi} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{y_i P}{x_i} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{p_i}{x_i}. \quad (36.5)$$

36.3. Ravnotežni tlak čiste komponente

Ravnotežni tlak isparavanja čiste komponente funkcija je temperature. Radi se, zapravo, o krivulji isparavanja na p - T -dijagramu, ograničenoj s jedne strane trojnom, a s druge kritičnom točkom tvari. Teorijsku ovisnost ravnotežnog tlaka o temperaturi daje Clausius-Clapeyronova jednadžba:

$$d \ln p^* = -\frac{\Delta h^{LV}}{R} d\left(\frac{1}{T}\right). \quad (36.6)$$

Δh^{LV} je molarna entalpija isparavanja. Integriranjem Clausius-Clapeyronove jednadžbe dobije se:

$$\ln p^* = \left(\ln p_0^* + \frac{\Delta h^{LV}}{RT_0} \right) - \frac{\Delta h^{LV}}{RT}. \quad (36.7)$$

odnosno:

$$\ln p^* = A - \frac{B}{T}, \quad (36.8)$$

gdje su A i B konstante svakog pojedinog fluida. U kemijsko-inženjerskoj praksi primjenjuje se, mjesto Clausius-Clapeyronove, slična Antoineova jednadžba (ANTOINE, 1888.):

$$\ln p^* = A - \frac{B}{C+T}, \quad (36.9)$$

ili pak Wagnerova jednadžba (WAGNER, 1973.) u jednom od dva predložena oblika:

$$\ln \frac{p^*}{p_k} = \left(\frac{T_k}{T} \right) \left[a \left(1 - \frac{T}{T_k} \right) + b \left(1 - \frac{T}{T_k} \right)^{1,5} + c \left(1 - \frac{T}{T_k} \right)^3 + d \left(1 - \frac{T}{T_k} \right)^6 \right], \quad (36.10)$$

$$\ln \frac{p^*}{p_k} = \left(\frac{T_k}{T} \right) \left[a \left(1 - \frac{T}{T_k} \right) + b \left(1 - \frac{T}{T_k} \right)^{1,5} + c \left(1 - \frac{T}{T_k} \right)^{2,5} + d \left(1 - \frac{T}{T_k} \right)^5 \right]. \quad (36.11)$$

Empirijski parametri Antoineove, odnosno Wagnerove jednadžbe određuju su usporedbom s eksperimentalnim krivuljama isparavanja. Wagnerova je pritom primjenjiva u znatno širem temperaturnom rasponu.

36.4. Rješenje zadatka

Čista kapljevinna kao standardno stanje

Rješenje zahtjeva poznavanje ravnotežnih tlakova čistih komponenta, p_i^\bullet . Oni se izračunavaju iz Antoineove jednadžbe. Budući da se u predmetnom zadatku radi o izobarnim podacima, ravnotežne tlakove potrebno je izračunati za temperaturu zadane eksperimentalne točke. Zadatka zahtijeva izračunavanje koeficijenata aktivnosti pri sastavu kapljevine $x_1 = 0,615$. Tome sastavu odgovara temperatura od $56,2^\circ\text{C}$. Ravnotežni tlakovi čistih komponenta su:

$$p_1^\bullet = 10^{A_1 - \frac{B_1}{(T/^\circ\text{C}) + C_1}} = 10^{6,88676 - \frac{1124,162}{56,2 + 231,361}} = 949,425 \text{ mmHg},$$

$$p_2^\bullet = 10^{A_2 - \frac{B_2}{(T/^\circ\text{C}) + C_2}} = 10^{6,905651 - \frac{1211,033}{56,2 + 220,790}} = 341,611 \text{ mmHg}.$$

Jednadžba (36.3) služi za izračunavanje koeficijenata aktivnosti:

$$\gamma_1 = \frac{y_1 p}{x_1 p_1^\bullet} = \frac{0,802 \cdot 760}{0,615 \cdot 949,425} = 1,04388,$$

$$\gamma_2 = \frac{y_2 p}{x_2 p_2^\bullet} = \frac{(1 - 0,802) \cdot 760}{(1 - 0,615) \cdot 341,611} = 1,14416.$$

Beskonačno razrijeđena otopina kao standardno stanje

U zadatku se prvo izračunavaju Henryjeve konstante, prema izrazu (36.5). Tablica ravnotežnih parametara daje potrebne podatke:

x_1	0,017	0,210	0,412	0,615	0,818	0,901
y_1	0,056	0,450	0,664	0,802	0,910	0,954
$T/^\circ\text{C}$	78,8	68,1	60,9	56,2	52,3	49,6

Za komponentu 1, prvi podatak u tablici odnosi se na minimalni (granični udio) komponente 1. Može se pisati:

$$k_{H1} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{y_1 p}{x_1} \approx \frac{0,056 \cdot 760}{0,017} = 2503,53 \text{ mmHg}.$$

Za komponentu 2 relevantan je posljednji podatak u tablici koji se odnosi na minimalni udio komponente 2. Dobiva se:

$$k_{H2} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{y_2 p}{x_2} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{(1 - y_1) p}{1 - x_1} \approx \frac{(1 - 0,954) 760}{1 - 0,901} = 353,131 \text{ mmHg}.$$

Koeficijenti aktivnosti izračunavaju se iz jednadžbe (36.4). Dobiva se:

$$\gamma_{\text{H1}} = \frac{y_1 p}{x_1 k_{\text{H1}}} = \frac{0,802 \cdot 760}{0,615 \cdot 2503,53} = 0,395877,$$

odnosno:

$$\gamma_{\text{H2}} = \frac{(1 - y_1) p}{(1 - x_1) k_{\text{H2}}} = \frac{(1 - 0,802) \cdot 760}{(1 - 0,615) \cdot 353,131} = 1,10683.$$

36.5. Literatura

Posebna literatura:

(ANTOINE, 1888.) M. Charles Antoine, *Tensions des vapeurs; nouvelle relation entre les tensions et les températures*, Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences **107** (1888) 681–684, 778–780, 836–837.

(MYERS, 1956.) H. S. Myers, *Binary mixtures of naphthenes and aromatics. Vapor-liquid equilibrium data*, Industrial and Engineering Chemistry, **48** (1956) 1104–1108.

(WAGNER, 1973.) Wolfgang Wagner, *New Vapour Pressure Measurements for Argon and Nitrogen and a New Method for Establishing Rational Vapour Pressure Equations*, Cryogenics **13** (1973) 470–482.

Equation Section 3737. Standardna stanja kod ravnoteže para – kapljevina

Za sustav metanol(1) – tetraklormetan(2) određeni su parametri ravnotežnog stanja pri temperaturi od 20 °C: (tablica).

Treba izračunati koeficijente aktivnosti obiju komponenata u azeotropnoj točki, uz pretpostavku da je standardno stanje:

- a) čista tvar,
- b) beskonačno razrijeđena otopina.

Parametre azeotropne točke odrediti na temelju x - y - i p - x - y -dijagrama.

Eksperimentom određeni parametri ravnoteže su:

x_1	0,00	0,20	0,30	0,60	0,80	0,90	1,00
y_1	0,00	0,45	0,46	0,49	0,55	0,66	1,00
p/mmHg	92,1	158,0	159,5	159,9	152,0	135,5	96,9

37.1. Opća razmatranja o zadatku

Eksperimentom su određeni parametri ravnoteže para–kapljevina pri stalnoj temperaturi. Podaci uključuju čiste komponente, pa se ravnotežni tlakovi očitavaju iz tablica. Zadatak definira da u sustavu postoji azeotrop; parametre azeotropne točke treba procijeniti iz x - y - , odnosno p - x - y -dijagrama.

37.2. Jednadžba fazne ravnoteže para–kapljevina i standardna stanja

U odjeljcima 29.2 – 29.4 izvedeni su potrebni izrazi za opis fazne ravnoteže para-kapljevina. Odabere li se kao standardno stanje čista kapljevina, koeficijent aktivnosti izračunava se prema:

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i p_i^*} \quad (37.1)$$

p_i^* je ravnotežni tlak čiste komponente i .

Odabere li se kao standardno stanje beskonačno razrijeđena otopina, izraz za izračunavanje koeficijenta aktivnosti komponente i je:

$$\gamma_{Hi} = \frac{y_i P}{x_i k_{Hi}}, \quad (37.2)$$

gdje je k_{Hi} Henryjeva konstanta komponente i . Henryjeva se konstanta procjenjuje kao granična vrijednost omjera parcijalnog tlaka komponente, p_i , i molarnog udjela komponente u kapljevitoj fazi, x_i :

$$k_{Hi} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{y_i P}{x_i} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{p_i}{x_i} \quad (37.3)$$

37.3. Nastanak azeotropa

U slučaju idealne kapljevite smjese, pri niskim tlakovima, ravnotežni tlak izračunava se Raoultovim zakonom. Parcijalni tlakovi komponenata su:

$$p_i = x_i p_i^{\circ}, \quad (37.4)$$

a ukupni ravnotežni tlak zbroj je parcijalnih tlakova dviju komponenata:

$$p = x_1 p_1^{\circ} + x_2 p_2^{\circ}. \quad (37.5)$$

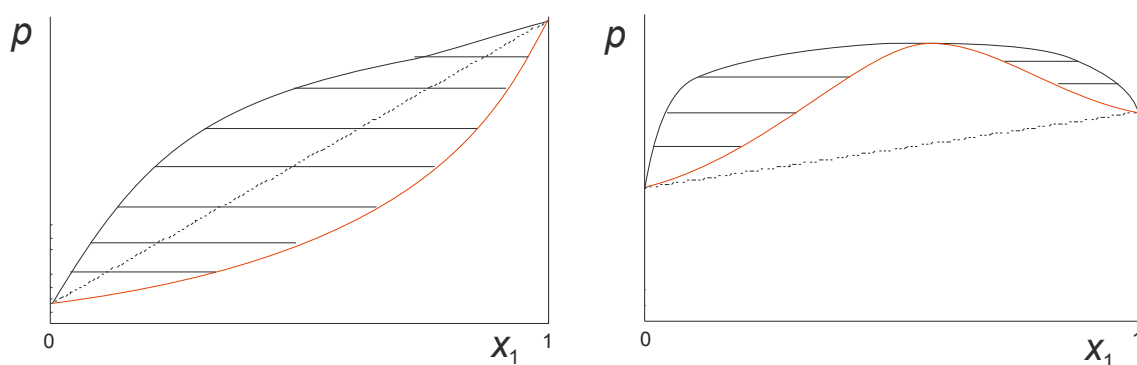
Kod neidealnih kapljeviti smjesa, uz uvjet niskog ukupnog tlaka i uz zanemarivanje Poyntingovog faktora, parcijalni tlak komponenata izračunava se jednadžbom:

$$p_i = x_i p_i^{\circ} \gamma_i, \quad (37.6)$$

a ravnotežni tlak izrazom:

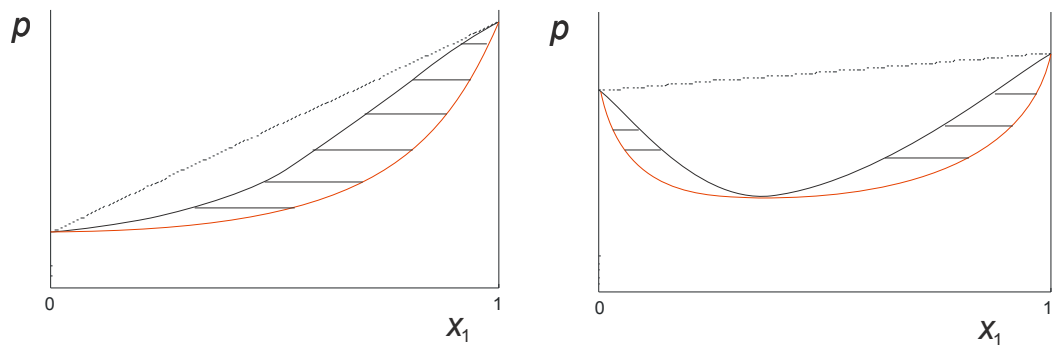
$$p = x_1 p_1^{\circ} \gamma_1 + x_2 p_2^{\circ} \gamma_2. \quad (37.7)$$

U sustavima s većom razlikom ravnotežnih tlakova (većim rasponom vrelišta) pozitivna odstupanja od Raoultova zakona (koeficijenti aktivnosti veći od 1) neće proizvesti ekstrem (maksimum) u krivulji ovisnosti ravnotežnog tlaka o sastavu. Međutim, ako su vrelišta komponenata bliže, pojavit će se maksimum tlaka para. Krivulja tlaka para je u p - x - y -dijagramu zapravo tzv. *liquidus* krivulja. Gibbsovo pravilo faza zahtijeva da u ravnoteži sa svakom kapljevinom bude jedna i samo jedna parna faza. Jedini način da se *vaporus* krivulja ucrtava u dijagram je taj da se u točki maksimuma dodiruju *vaporus* i *liquidus* krivulje. Stoga je u točki maksimuma identičan sastav parne i kapljevite faze. Nastao je tzv. azeotrop s maksimumom tlaka para, koji se u T - x - y -dijagramu očituje kao azeotrop s minimumom vrelišta. Nastanak azeotropa ilustriran je na slici 37.1.



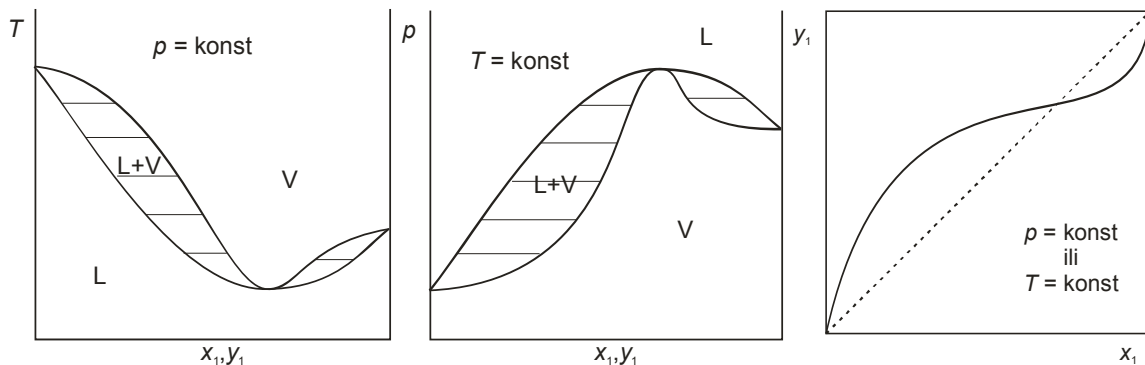
Slika 37.1 Sustavi s pozitivnim odstupanjima od Raoultova zakona (crtkano). *Liquidus* krivulja (crna puna linija) na lijevoj slici nema maksimum, unatoč velikim odstupanjima, zbog širokog raspona tlaka para. Međutim, *liquidus* krivulja na desnoj slici ima maksimum. U točki maksimuma dodiruju se *liquidus* i *vaporus* krivulja tako da svakom sastavu kapljevine odgovara jedan i samo jedan sastav pare. Vezne linije prikazane su horizontalnim tanjim linijama.

Na sličan način nastaju i azeotropi s minimumom tlaka para, odnosno s maksimumom vrelišta, kod sustava s negativnim odstupanjima od Raoultova zakona, slika 37.2

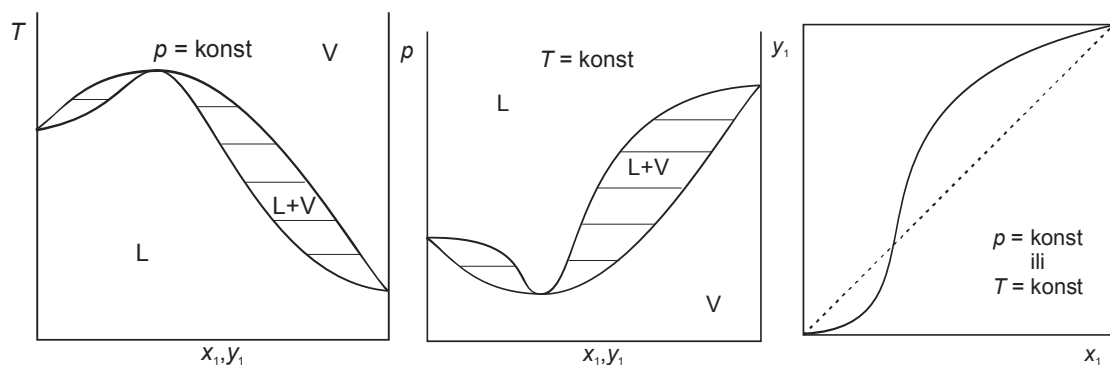


Slika 37.2 Sustavi s negativnim odstupanjima od Raoultova zakona (crtkano). *Liquidus* krivulja (crna puna linija) na lijevoj slici nema minimum, unatoč velikim odstupanjima, zbog širokog raspona tlaka para. Međutim, *liquidus* krivulja na desnoj slici ima minimum. U točki minimuma dodiruju se *liquidus* i *vaporus* krivulja tako da svakom sastavu kapljevine odgovara jedan i samo jedan sastav pare. Vezne linije prikazane su horizontalnim tanjim linijama.

Na slikama 37.3 i 37.4 shematski su prikazani p - x - y , T - x - y i x - y -dijagrami azeotropnih dvokomponentnih kapljevitih smjesa.



Slika 37.3 Shematski prikaz faznih dijagrama za azeotropne sustave s minimumom vrelišta (maksimumom tlaka para). Prikazani su, redom, T - x - y -dijagram uz stalan tlak, p - x - y -dijagram uz stalnu temperaturu, te x - y -dijagram. Na prvim dvama dijagramima označeno je područje stabilne pare, V, odnosno kapljevine, L. Nestabilno područje (L+V) omeđuju *vaporus* i *liquidus* krivulje, koje povezuju ravnotežne sastave pare, odnosno kapljevine pri stalnom tlaku ili stalnoj temperaturi. Unutar nestabilnog područja ucrtane su vezne linije, crte koje spajaju sastave pare i kapljevine u međusobnoj ravnoteži. Na x - y -dijagramu ravnotežna krivulja siječe dijagonalu u azeotropnoj točki.

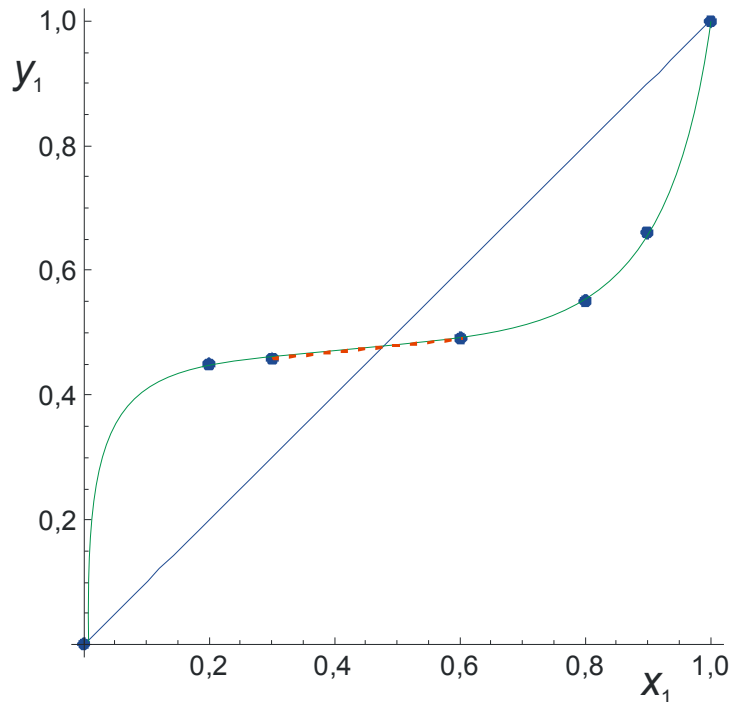


Slika 37.4 Shematski prikaz faznih dijagrama za azeotropne sustave s maksimumom vrelišta (minimumom tlaka para). Prikazani su, redom, T - x - y -dijagram uz stalan tlak, p - x - y -dijagram uz stalnu temperaturu, te x - y -dijagram. Na prvim dvama dijagramima označeno je područje stabilne pare, V, odnosno kapljevine, L. Nestabilno područje (L+V) omeđuju *vaporus* i *liquidus* krivulje, koje povezuju ravnotežne sastave pare, odnosno kapljevine pri stalnom tlaku ili stalnoj temperaturi. Unutar nestabilnog područja ucrtane su vezne linije, crte koje spajaju sastave pare i kapljevine u međusobnoj ravnoteži. Na x - y -dijagramu ravnotežna krivulja siječe dijagonalu u azeotropnoj točki.

37.4. Rješenje zadatka

Određivanje parametara azeotropne točke

U prvom koraku se na osnovi dijagrama određuju parametri azeotropne točke. Azeotropni sastav najbolje je očitati ili izračunati na osnovi x - y -dijagrama, slika 37.5.



Slika 37.5 x - y -dijagram u predmetnom sustavu. Plavi kružići su eksperimentalne točke, zeleno je ucrtana približna krivulja, a crvenom isprekidanom linijom označene su dvije točke između kojih je, linearnom interpolacijom, moguće odrediti sjecište s dijagonalom koje određuje azeotropni sastav.

Dijagram omogućuje određivanje točaka između kojih treba interpolirati. To su u promatranom slučaju treća i četvrta točka u tablici. Linearna interpolacija daje:

$$x_{az} = 0,30 + \frac{0,60 - 0,30}{0,49 - 0,46} (y_{az} - 0,46).$$

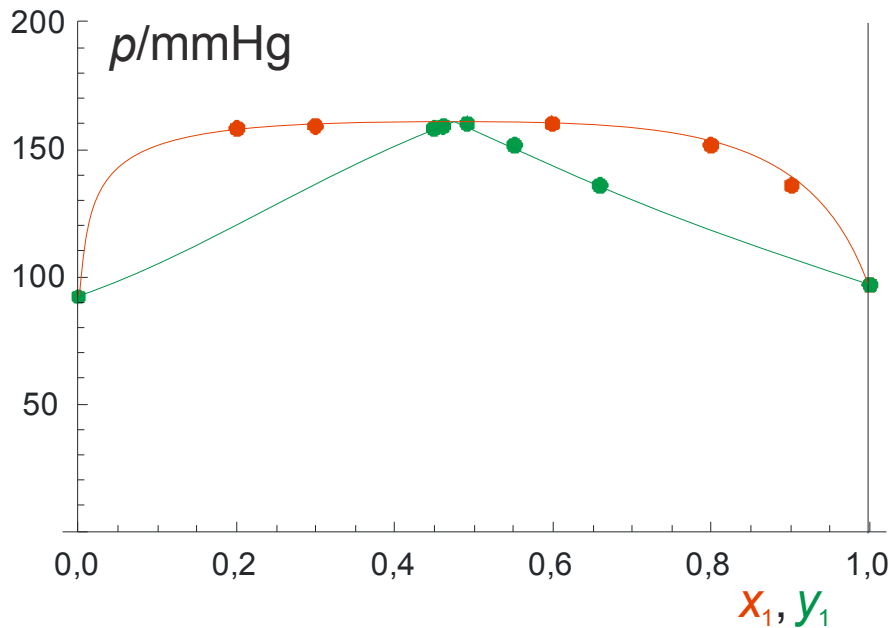
Sjecište pravca s dijagonalom određuje se kad je:

$$x_{az} = y_{az},$$

što se ostvaruje (jedna jednačba s jednom nepoznicom) kod:

$$x_{az} = y_{az} = 0,477778.$$

Azeotropni se tlak određuje na osnovi p - x - y -dijagrama (dijagrama vrenja), prikazanog na slici 37.6.



Slika 37.6 p - x - y -dijagram u predmetnom sustavu. Crveni kružići i krivulja su sastavi kapljevine, a zeleni sastavi pare. Dijagram pokazuje da je *liquidus* krivulja u predmetnom sustavu položena, pa se azeotropni tlak može aproksimirati tlakom susjednih točaka, odnosno maksimalnim tlakom iz tablice ravnotežnih parametara.

Maksimalni tlak iz tablice ravnotežnih parametara jest:

$$p_{az} \approx \max p = 159,9 \text{ mmHg} .$$

Iz poznatih parametara azeotropne točke moguće je odrediti koeficijente aktivnosti u azeotropnoj točki, prema obje definicije standardnog stanja.

Čista kapljevine kao standardno stanje

Rješenje zahtjeva poznavanje ravnotežnih tlakova čistih komponenta, p_i^\bullet . Oni se nalaze u tablici ravnotežnih parametara. Pri stalnoj temperaturi eksperimenta iznose:

$$p_1^\bullet = 96,9 \text{ mmHg} ,$$

$$p_2^\bullet = 92,1 \text{ mmHg} .$$

Za izračunavanje koeficijenata aktivnosti primjenjuje se jednadžba (37.1):

$$\gamma_1 = \frac{y_{1az} p_{az}}{x_{1az} p_1^\bullet} = \frac{p_{az}}{p_1^\bullet} = \frac{159,9}{96,9} = 1,65015 ,$$

$$\gamma_2 = \frac{y_{2az} p_{az}}{x_{2az} p_2^\bullet} = \frac{p_{az}}{p_2^\bullet} = \frac{159,9}{92,1} = 1,73616 .$$

Treba primijetiti da su u azeotropnoj točki sastavi pare i kapljevite identični. Stoga je koeficijent aktivnosti omjer azeotropnog tlaka, p_{az} , i ravnotežnog tlaka komponente, p_i^\bullet .

Beskonačno razrijeđena otopina kao standardno stanje

U zadatku se prvo izračunavaju Henryjeve konstante, prema izrazu (37.3). Tablica ravnotežnih parametara daje potrebne podatke:

x_1	0,00	0,20	0,30	0,60	0,80	0,90	1,00
y_1	0,00	0,45	0,46	0,49	0,55	0,66	1,00
p/mmHg	92,1	158,0	159,5	159,9	152,0	135,5	96,9

Za komponentu 1, drugi podatak u tablici odnosi se na minimalni (granični udio) komponente. Može se pisati:

$$k_{H1} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{y_1 p}{x_1} \approx \frac{0,45 \cdot 158,0}{0,20} = 355,5 \text{ mmHg}.$$

Za komponentu 2 relevantan je pretposljednji podatak u tablici. Dobiva se:

$$k_{H2} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{y_2 p}{x_2} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{(1 - y_1) p}{1 - x_1} \approx \frac{(1 - 0,66) 135,5}{1 - 0,90} = 460,7 \text{ mmHg}.$$

Koeficijenti aktivnosti izračunavaju se iz jednadžbe (37.2). Dobiva se:

$$\gamma_{H1} = \frac{y_{1\text{az}} p_{\text{az}}}{x_{1\text{az}} k_{H1}} = \frac{p_{\text{az}}}{k_{H1}} = \frac{159,9}{355,5} = 0,449789,$$

odnosno:

$$\gamma_{H2} = \frac{y_{2\text{az}} p_{\text{az}}}{x_{2\text{az}} k_{H2}} = \frac{p_{\text{az}}}{k_{H2}} = \frac{159,9}{460,7} = 0,347081.$$

U azeotropnoj točki, koeficijenti aktivnosti omjeri su azeotropnog tlaka i odgovarajuće Henryjeve konstante,

37.5. Literatura

Posebna literatura:

(NIINI, 1940.) Aarno Niini, *Bestimmung der isothermen Dampfdruckkurven von Wasser-, Methanol- und Äthanolgemischen und eine Abschätzung der van der Waals'schen Kräfte in Flüssigkeiten*, *Annales Academiae Scientiarum Fennicae* **A55, No 8** (1940).

Equation Section 3838. Van Laarov model koeficijenta aktivnosti

Za sustav *n*-heksan(1) – 2-butanol(2) određeni su parametri ravnotežnog stanja pri temperaturi od 60 °C (tablica). Ravnotežni tlakovi para čistih komponenata izračunavaju se Antoineovim izrazom:

$$\log_{10}(p^*/\text{mmHg}) = A - \frac{B}{(T/^\circ\text{C}) + C},$$

uz parametre:

$$\{A_1, B_1, C_1\} = \{6,87776; 1171,530; 224,366\},$$

$$\{A_2, B_2, C_2\} = \{7,82863; 1482,130; 199,970\}.$$

Treba izračunati prosječne vrijednosti konstanti van Laarova modela koeficijenta aktivnosti. \bar{A} i \bar{B} , koristeći sve raspoložive eksperimentalne podatke.

Eksperimentom određeni parametri ravnoteže su:

x_1	0,310	0,607	0,897
y_1	0,779	0,847	0,902
p/mmHg	477,5	563,9	597,0

38.1. Opća razmatranja o zadatku

Eksperimentom su određeni parametri ravnoteže para–kapljevina pri stalnoj temperaturi. Podaci ne uključuju čiste komponente, stoga ravnotežne tlakove treba izračunati iz Antoineove korelacije. Primjena van Laarova modela koeficijenta aktivnosti podrazumijeva da se kao standardno stanje odabire čista tvar. Stoga se u zadatku izračunavaju upravo ti koeficijenti aktivnosti, i to za svaku pojedinu eksperimentalnu točku. Iz koeficijenata aktivnosti moguće je izračunati parametre van Laarova modela, također za svaku pojedinu eksperimentalnu točku i zatim njihove srednje vrijednosti. Takva metoda je doduše ilustrativna, ali se u inženjerskoj praksi provodi nelinearna regresijska analiza kojom se traže optimalne vrijednosti parametara van Laarova modela na mnogo primjereniji način.

38.2. Van Laarov model koeficijenta aktivnosti

Johannes Van Laar (VAN LAAR, 1910.) je na osnovi van der Waalsove jednadžbe stanja izveo model ekscs Gibbsove energije, odnosno koeficijenta aktivnosti u kojem je parametre modela, A' i B' , u izrazu:

$$\frac{RT}{g^{\text{ex}}} = \frac{1}{A'x_1} + \frac{1}{B'x_2}, \quad (38.1)$$

povezao s van der Waalovim ukrštenim interakcijskim parametrom a_{12} i dimenzijskim parametrima b_1 i b_2 . Izravna primjena van der Waalovih parametara za izračunavanje van Laarovih nije dala zadovoljavajuće rezultate pa se parametri A' i B' određuju empirijski, usporedbom s eksperimentalnim podacima.

Van Laarovi izrazi za koeficijent aktivnosti najčešće se pišu kao:

$$\ln \gamma_1 = A' \left[\frac{B'x_2}{A'x_1 + B'x_2} \right]^2, \quad (38.2)$$

$$\ln \gamma_2 = B' \left[\frac{A'x_1}{A'x_1 + B'x_2} \right]^2. \quad (38.3)$$

U graničnom slučaju čistih komponenti izrazi prelaze u:

$$A' = \ln \gamma_1^\infty, \quad (38.4)$$

$$B' = \ln \gamma_2^\infty. \quad (38.5)$$

Dakle, van Laarovi parametri zapravo su koeficijenti aktivnosti komponenata pri beskonačnom razrjeđenju otopine.

Koeficijenti aktivnosti se eksperimentalno mogu odrediti iz ravnoteže para–kapljevine. U dvokomponentnim sustavima u načelu je dovoljno izmjeriti jednu eksperimentalnu točku, odnosno koeficijente aktivnosti obiju komponenata pri odabranom sastavu otopine. Iz tih koeficijenata moguće je izračunati parametre van Laarova modela prema:

$$A' = \ln \gamma_1 \left(1 + \frac{x_2 \ln \gamma_2}{x_1 \ln \gamma_1} \right)^2, \quad (38.6)$$

$$B' = \ln \gamma_2 \left(1 + \frac{x_1 \ln \gamma_1}{x_2 \ln \gamma_2} \right)^2, \quad (38.7)$$

što je postupak koji se primjenjuje u ovom zadatku.

Uz više eksperimentalnih točaka (koeficijenata aktivnosti komponenata pri više različitih sastava), jednadžbe modela mogu se linearizirati. Linearizirani oblik van Laarova modela je:

$$\sqrt{\ln \gamma_1} = \sqrt{A'} - \sqrt{\frac{A'}{B'}} \sqrt{\ln \gamma_2}. \quad (38.8)$$

Crtanjem ovisnosti $(\ln \gamma_1)^{0.5}$ o $(\ln \gamma_2)^{0.5}$ u sustavu dobiva se pravac s odsječkom $A'^{0.5}$ i nagibom $(A'/B')^{0.5}$.

Ipak, mnogo češće se primjenjuje nelinearna regresijska analiza. Eksperimentalne vrijednosti eksces Gibbsove energije, izračunate prema:

$$\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{exp}} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2, \quad (38.9)$$

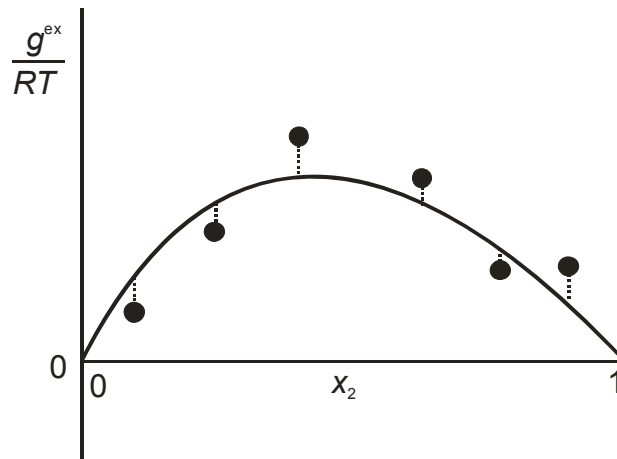
uspoređuju se s modelnim, prema van Laaru s:

$$\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{mod}} = \frac{A'B'x_1x_2}{A'x_1 + B'x_2}. \quad (38.10)$$

Traži se minimalno srednje kvadratno odstupanje eksperimentalnih i modelnih podataka, tj. parametri A' i B' koji će dati minimum funkcije:

$$OF = \sum_{i=1}^{nd} r_i^2 = \sum_{i=1}^{nd} \left[\left(\frac{g^{ex}}{RT} \right)_{\text{mod}} - \left(\frac{g^{ex}}{RT} \right)_{\text{exp}} \right]_i^2 \quad (38.11)$$

Numerička analiza daje brojna rješenja za problem minimiziranja funkcije više varijabli, ali one nisu predmet ovoga teksta. Shematski prikaz postupka minimiziranja prikazan je na slici 38.1.



Slika 38.1 Shematski prikaz određivanja parametara modela koeficijenta aktivnosti metodom nelinearne regresije. Točke prikazuju eksperimentalne podatke, puna linija model eksces Gibbsove energije. Isprekidane crtice prikazuju odstupanje eksperimentalnog od modelnog podataka za odgovarajući sastav kapljevine, x_2 .

38.3. Rješenje zadatka

Jednadžba fazne ravnoteže para–kapljevine, uz izbor čiste kapljevine kao standardnog stanja za kapljevitu komponentu, uz idealnu parnu fazu te uz mali raspon vrelišta komponenata može se iskazati sljedećim izrazom:

$$y_i p = \gamma_i x_i p_i^\bullet$$

U jednadžbi se pojavljuje ravnotežni tlak isparavanja čiste komponente, p_i^\bullet , koji se može izračunati Antoineovom jednadžbom. Ravnotežni tlakovi komponenata pri temperaturi eksperimenta su:

$$p_1^\bullet = 10^{A_1 - \frac{B_1}{(T/^\circ\text{C}) + C_1}} = 10^{6,87776 - \frac{1171,530}{60 + 224,366}} = 572,748 \text{ mmHg},$$

$$p_2^\bullet = 10^{A_2 - \frac{B_2}{(T/^\circ\text{C}) + C_2}} = 10^{7,82863 - \frac{1482,130}{60 + 199,970}} = 134,113 \text{ mmHg}.$$

Koeficijenti aktivnosti tada se računaju iz eksperimentalnih podataka prema:

$$\gamma_i = \frac{y_i p}{x_i p_i^\bullet}$$

Za prvu eksperimentalnu točku, uvrštavanjem se dobiva:

$$\gamma_1^I = \frac{y_1 p}{x_1 p_1^\bullet} = \frac{0,779 \cdot 477,5}{0,310 \cdot 572,748} = 2,09501,$$

$$\gamma_2^L = \frac{y_2 p}{x_2 p_2^*} = \frac{(1-y_1)p}{(1-x_1)p_2^*} = \frac{(1-0,779)477,5}{(1-0,310)134,113} = 1,14037.$$

Podaci za sve točke prikazani su u tablici:

x_2	0,69	0,393	0,103
y_2	0,221	0,153	0,098
γ_1	2,09501	1,37383	1,04815
γ_2	1,14037	1,63693	4,23537

Parametri van Laarova modela koeficijenta aktivnosti računaju se prema izrazima (38.6) i (38.7). Uvrštavanjem za prvu eksperimentalnu točku dobiva se:

$$A' = \ln \gamma_1 \left(1 + \frac{x_2 \ln \gamma_2}{x_1 \ln \gamma_1} \right)^2 = \ln 2,09501 \left(1 + \frac{0,69 \ln 1,14037}{0,310 \ln 2,09501} \right)^2 = 1,43985,$$

$$B' = \ln \gamma_2 \left(1 + \frac{x_1 \ln \gamma_1}{x_2 \ln \gamma_2} \right)^2 = \ln 1,14037 \left(1 + \frac{0,310 \ln 2,09501}{0,69 \ln 1,14037} \right)^2 = 1,63638.$$

Podaci za sve eksperimentalne točke su u tablici:

A'	1,43985	1,2763	0,96269
B'	1,63638	1,9622	2,37882

Zadatak zahtijeva da se parametri van Laarova modela izračunaju kao srednje vrijednosti parametara pojedinih eksperimentalnih točaka. Nesuvisle vrijednosti, poput negativnih ili onih koje znatno odstupaju, treba pritom odbaciti. Takve vrijednosti mogu biti posljedica eksperimentalnih pogrešaka.

Srednje vrijednosti su:

$$\bar{A} = \frac{1,43985 + 1,2763 + 0,96269}{3} = 1,22628,$$

$$\bar{B} = \frac{1,63638 + 1,9622 + 2,37882}{3} = 1,99247.$$

38.4. Komentar rješenja

Izračunate srednje vrijednosti parametara mogu se primjenjivati za izračunavanje koeficijenta aktivnosti zadanoga sastava kapljevine smjese, primjenom jednadžbi (38.2) i (38.3).

38.5. Literatura

Posebna literatura:

(VAN LAAR, 1910.) Johannes J. van Laar, *Über Dampfspannungen von binären Gemischen*, Zeitschrift für Physikalische Chemie **72** (1910) 723–751.

(HANSON, 1967.) Donald O. Hanson, Matthew Van Winkle, *Alteration of the relative volatility of hexane-1-hexene by oxygenated and chlorinated solvents*, Journal of Chemical and Engineering Data **12** (1967) 319–325.

Equation Section 39.39. Van Laarov model koeficijenta aktivnosti

Za sustav benzen(1) – *i*-propanol(2) određeni su parametri ravnotežnog stanja pri temperaturi od 25 °C (tablica). Ravnotežni tlakovi para čistih komponenata izračunavaju se Antoineovim izrazom:

$$\log_{10}(p^*/\text{mmHg}) = A - \frac{B}{(T/^\circ\text{C}) + C},$$

uz parametre:

$$\{A_1, B_1, C_1\} = \{6,90565; 1211,033; 220,790\},$$

$$\{A_2, B_2, C_2\} = \{7,75634; 1366,142; 197,970\}.$$

Treba izračunati koeficijente aktivnosti obiju komponenata za otopinu sastava $x_1 = 0,479$ (standardno stanje – čista tvar), uz pretpostavku da se otopina u pari vlada idealno, a u kapljevinu prema van Laarovu modelu. Konstante van Laarova modela izračunati na temelju parametara azeotropne točke. Parametre azeotropne točke odrediti na temelju grafičkih prikaza funkcija $y_1 = f(x_1)$ i $p = f(x_1, y_1)$.

Ekperimentom određeni parametri ravnoteže su:

x_1	0,076	0,164	0,300	0,479	0,638	0,854	0,941
y_1	0,365	0,530	0,635	0,712	0,745	0,765	0,877
p/mmHg	66,4	84,0	99,8	105,8	108,4	109,0	104,5

39.1. Opća razmatranja o zadatku

Zadatak obuhvaća različite elemente prethodnih nekoliko zadataka. Određivanje parametara azeotropne točke za izotermne podatke opisano je u 37. zadatku. Određivanje konstanti van Laarova modela na temelju pojedinačnih eksperimentalnih točaka opisano je u 38. zadatku. Odabir čiste tvari kao standardnog stanja (što ga implicitno podrazumijeva van Laarov model) traži izračunavanje ravnotežnog tlaka komponenata Antoineovom jednadžbom, što je također već opisano u 36. i 38. zadatku. Također, izračunavanje koeficijenata aktivnosti na osnovi jednadžbe ravnoteže para–kapljevinu za čistu tvar kao standardno stanje pojavljuju se u 28., 29., 36., 37. i 38. zadatku.

39.2. Rješenje zadatka

Jednadžba fazne ravnoteže para–kapljevinu, uz izbor čiste kapljevine kao standardnog stanja za kapljevitou komponentu, uz idealnu parnu fazu te uz mali raspon vrelišta komponenata može se iskazati sljedećim izrazom:

$$y_i p = \gamma_i x_i p_i^*.$$

Određivanje ravnotežnih tlakova čistih komponenti

U prvom se koraku izračunavaju ravnotežni tlakovi čistih komponenata prema Antoineovoj jednadžbi:

$$p_1^* = 10^{A_1 - \frac{B_1}{(T/^\circ\text{C}) + C_1}} = 10^{6,90565 - \frac{1211,033}{25 + 220,790}} = 95,18 \text{ mmHg},$$

$$p_2^* = 10^{A_2 - \frac{B_2}{(T/^\circ\text{C}) + C_2}} = 10^{7,75634 - \frac{1366,142}{25 + 197,970}} = 42,5911 \text{ mmHg}.$$

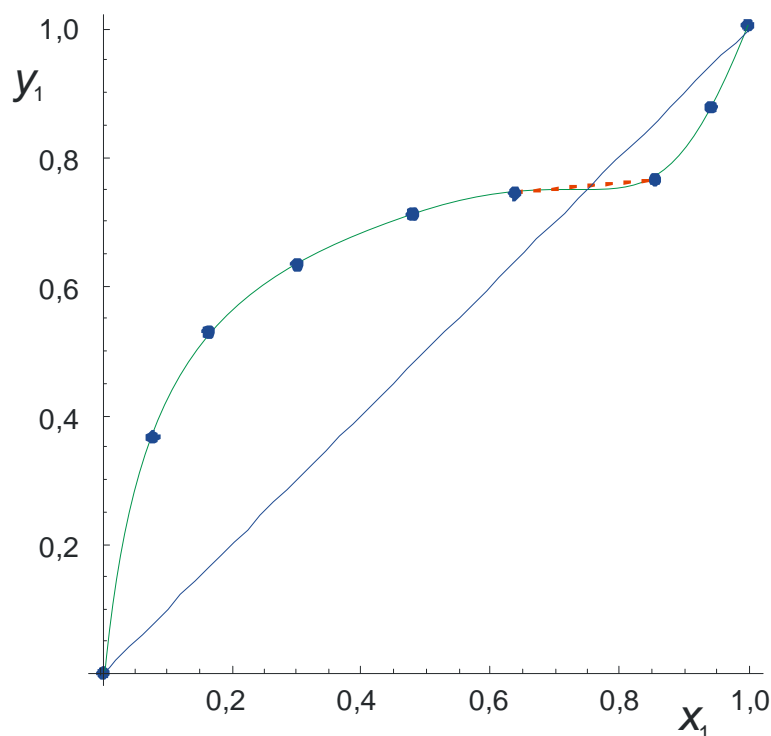
Koeficijenti aktivnosti tada se računaju iz eksperimentalnih podataka prema:

$$\gamma_i = \frac{y_i P}{x_i p_i^*}.$$

Koeficijente aktivnosti, međutim, treba računati za azeotropnu točku.

Određivanje azeotropnih parametara

Azeotropni sastav najbolje je očitati ili izračunati na osnovi x - y -dijagrama, slika 39.1.



Slika 39.1 x - y -dijagram u predmetnom sustavu. Plavi kružići su eksperimentalne točke, zeleno je ucrtana približna krivulja, a crvenom isprekidanom linijom označene su dvije točke između kojih je, linearnom interpolacijom, moguće odrediti sjecište s dijagonalom koje određuje azeotropni sastav.

Dijagram omogućuje određivanje točaka između kojih treba interpolirati. To su u promatranom slučaju peta i šesta točka u tablici (točke čistih komponenata nisu u tablici). Linearna interpolacija daje:

$$x_{1,az} = 0,638 + \frac{0,854 - 0,638}{0,765 - 0,745} (y_{1,az} - 0,745).$$

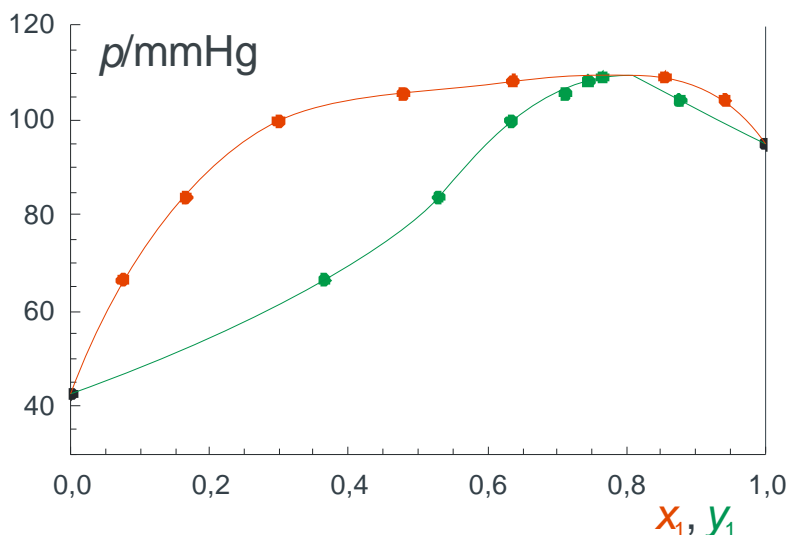
Sjecište pravca s dijagonalom određuje se kad je:

$$x_{az} = y_{az},$$

što se ostvaruje kod:

$$x_{1,az} = y_{1,az} = 0,755918.$$

Azeotropni se tlak određuje na osnovi p - x - y -dijagrama (dijagrama vrenja), prikazanog na slici 39.2.



Slika 39.1 p - x - y -dijagram u predmetnom sustavu. Crveni kružići i krivulja su sastavi kapljevine, a zeleni sastavi pare. Azeotropni se tlak može aproksimirati maksimalnim tlakom iz tablice ravnotežnih parametara.

Maksimalni tlak iz tablice ravnotežnih parametara je:

$$p_{az} \approx \max p = 109,0 \text{ mmHg}.$$

Izračunavanje koeficijenta aktivnosti u azeotropnoj točki

Iz poznatih parametara azeotropne točke moguće je odrediti koeficijente aktivnosti u azeotropnoj točki. Odgovarajući izraz za koeficijente aktivnosti je:

$$\gamma_i^L = \frac{y_i P}{x_i p_i^*},$$

te se nakon uvrštavanja dobiva:

$$\gamma_{1,az} = \frac{y_{1,az} p_{az}}{x_{1,az} p_1^*} = \frac{p_{az}}{p_1^*} = \frac{109,0}{95,18} = 1,1452,$$

$$\gamma_{2,az} = \frac{y_{2,az} p_{az}}{x_{2,az} p_2^*} = \frac{p_{az}}{p_2^*} = \frac{109,0}{42,5911} = 2,55922.$$

Određivanje van Laarovih parametara

Prema zadatku, van Laarove parametre treba odrediti na osnovi koeficijenta aktivnosti u azeotropnoj točki. Uvrštavanjem koeficijenta aktivnosti i azeotropnih sastava dobiva se:

$$A' = \ln \gamma_{1,az} \left[1 + \frac{(1 - x_{1,az}) \ln \gamma_{2,az}}{x_{1,az} \ln \gamma_{1,az}} \right]^2,$$

$$A' = 1,1452 \left[1 + \frac{(1 - 0,755918) 2,55922}{0,755918 \cdot 1,1452} \right]^2 = 1,42149,$$

$$B' = \ln \gamma_{2,az} \left[1 + \frac{x_{1,az} \ln \gamma_{1,az}}{(1 - x_{1,az}) \ln \gamma_{2,az}} \right]^2,$$

$$B' = \ln 2,55922 \left[1 + \frac{0,755918 \ln 1,1452}{(1 - 0,755918) \ln 2,55922} \right]^2 = 1,96709.$$

Izračunavanje koeficijenta aktivnosti u točki zadanog sastava

Zadatak zahtijeva da se uz pomoć van Laarova modela izračunaju koeficijenti aktivnosti za otopinu zadanog sastava, $x_1 = 0,479$. Formula za koeficijent aktivnosti komponente 1 je:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'}{\left(1 + \frac{A'x_1}{B'x_2} \right)^2}.$$

Nakon uvrštavanja dobiva se:

$$\ln \gamma_1 = \frac{1,42149}{\left[1 + \frac{1,42149 \cdot 0,479}{1,96709 \cdot (1 - 0,479)} \right]^2} = 0,513141$$

$$\gamma_1 = \exp(0,513141) = 1,67053.$$

Slično i za komponentu 2:

$$\ln \gamma_2 = \frac{B'}{\left(1 + \frac{B'x_2}{A'x_1} \right)^2},$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{1,96709}{\left[1 + \frac{1,96709 \cdot (1 - 0,479)}{1,42149 \cdot 0,479} \right]^2} = 0,313438$$

$$\gamma_2 = \exp(0,313438) = 1,36812.$$

39.3. Literatura

Posebna literatura:

(OLSEN, 1937.) Allen L. Olsen, E. Roger Washburn, *The Vapor Pressure of Binary Solutions of Isopropyl Alcohol and Benzene at 25 °C*, Journal of Physical Chemistry **41** (1937) 457–462.

Equation Section 4040. Ravnoteža kapljevina – krutina u trokutnom dijagramu

Pri 100 °C topljivost natrijeva klorida, NaCl, u vodi iznosi 39,4 mas. %, kalijeva klorida, KCl, 56,2 mas. %, a istovremena topljivost obiju soli iznosi 27,3 mas. % NaCl i 35,3 mas. % KCl.

Treba nacrtati fazni dijagram sustava uz pretpostavku da su linije topljivosti pravci.

Za otopinu (P₁) početnog sastava 10 kg KCl, 20 kg NaCl i 100 kg H₂O treba izračunati:

a) masu isparene vode pri 100 °C i sastav preostale otopine prije:

1. pojave čvrste faze
2. početka istovremenog izdvajanja obiju soli

b) masu izdvojene soli i sastav preostale otopine nakon isparavanja 95 % vode iz početne otopine (P₁)

c) masu KCl koju treba dodati početnoj otopini (P₁) da bi isparavanjem vode iz tako dobivene otopine (P₂) došlo do početka istovremenog izdvajanja obiju soli

40.1. Opća razmatranja o zadatku

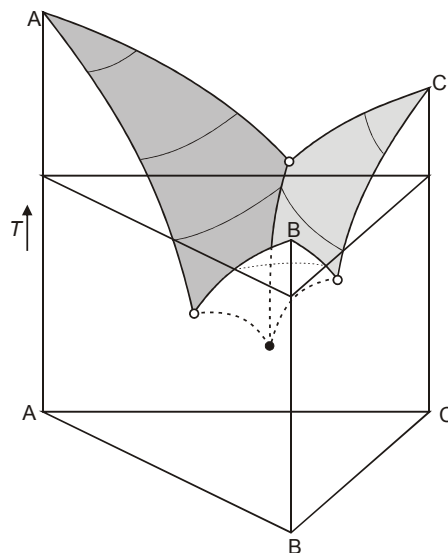
U osnovi rješavanja zadatka je razumijevanje trokutnog dijagrama kao načina prikazivanja sastava trokomponentnih sustava, odnosno nekih svojstava takvih sustava. Ovdje se trokutni dijagram pojavljuje kao fazni dijagram; u dijagramu su razgraničena područja jednofaznih, dvofaznih i trofaznih sustava. Razmatra se prikaz procesa miješanja, odnosno razmješavanja (separacije) u trokutnom dijagramu. Svi se dijelovi zadatka mogu riješiti na dva načina, grafički – primjenom pravila poluge, ili analitički – bilanciranjem tvari, a moguće su i različite kombinacije dvaju načina.

40.2. Trokutni dijagram kao fazni dijagram

Općenito, za trokomponentne smjese triju krutina međusobno nemješljivih u čvrstom stanju, fazno ponašanje pri različitim temperaturama može se prikazati prizmatičnim dijagramom na slici 40.1. Karakteristične točke na dijagramu su tališta triju čistih komponenata, koja se prepoznaju na bridovima trostrane prizme što odgovaraju čistim komponentama sustava. Bočne plohe prizme odgovaraju dvokomponentnim sustavima. Na njima se ocrtavaju karakteristične *liquidus* krivulje za sustave s binarnim eutektikom. Binarni eutektici su dvokomponentne smjese minimalna tališta. *Liquidus* plohu oblikuju tri elementarne plohe koje „izviru“ iz tališta čistih komponenata. Jednadžbe pojedinih ploha su:

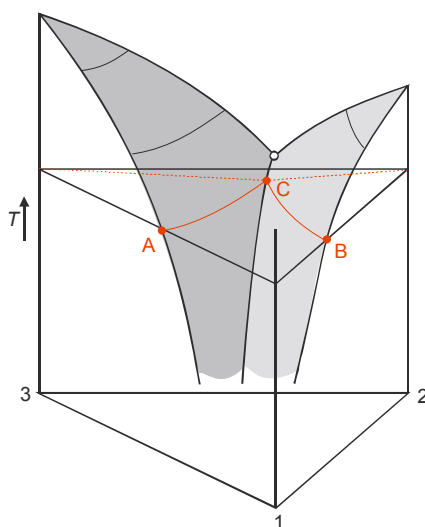
$$x_i^L = \frac{1}{\gamma_i^L} \exp \left[\frac{\Delta h_i^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_i^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (40.1)$$

Molarni udio komponente i u kapljevini je x_i^L , γ_i^L je odgovarajući koeficijent aktivnosti komponente, Δh_i^{talj} i T_i^{talj} su molarna entalpija taljenja i talište čiste komponente pri promatranom tlaku. Tri elementarne plohe sijeku se u ternarnom eutektiku, točki minimalna tališta trokomponentnog sustava. Sjecišta po dviju izdvojenih ploha tvore tzv. eutektičke kanale.



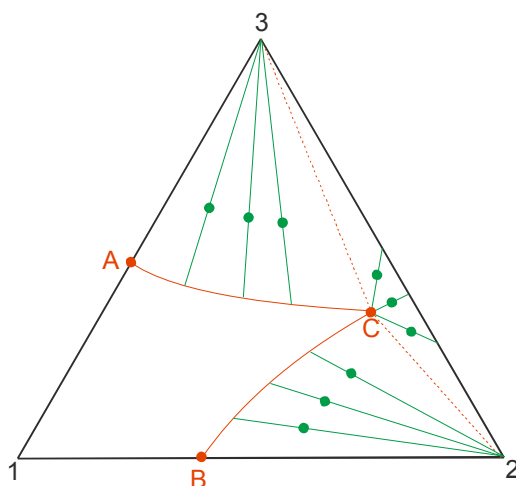
Slika 40.1 Prizmatični dijagram ravnoteže kapljevine–krutina u sustavu triju komponenti potpuno nemješljivih u čvrstom stanju. *Liquidus* ploha sastoji se od triju izdvojenih ploha. Sjecišta ploha oblikuju binarne eutektike (bijeli kružići), ternarni eutektik (crni kružić), eutektičke kanale (linije ○—●). „Izvorišta“ ploha su tališta čistih komponenata, A, B, odnosno C.

Za trokomponentne smjese iz predmetnog zadatka, koje se sastoje od dviju krutina i zajedničkog otapala, fazno ponašanje pri različitim temperaturama može se prikazati prizmatičnim dijagramom (ROGOŠIĆ, 2013.) na kojem izostaje jedna od triju elementarnih ploha, jer otapalo ima znatno niže talište od dviju krutina. Dijagram je prikazan na slici 40.2. Karakteristični elementi dijagrama su tališta dviju krutina, iz kojih „izviru“ odgovarajuće elementarne plohe. Bez dodanog otapala, uzduž bočne plohe prizmatičnog dijagrama koji povezuje dvije krutine, vidi se karakterističan obris faznog dijagrama s binarnim eutektikom. Iz binarnog eutektika razvija se eutektički kanal na dodiru dviju elementarnih ploha. Na dijagramu je skiciran i presjek pri odabranoj temperaturi. Sjecište eutektičkog kanala i ravnine stalne temperature definira tzv. **eutoničku točku**, točku maksimalne istodobne topljivosti dviju komponenata.



Slika 40.2 Prizmatični dijagram topljivosti dviju komponenti u zajedničkom otapalu. Prikazane su dvije plohe topljivosti koje određuju *liquidus* krivulju i sijeku se u binarnom eutektičkom kanalu. Točke A i B su točke maksimalne topljivosti komponenata 3, odnosno 2 u otapalu 1 pri zadanoj temperaturi. Točka C je eutonička točka.

Presjek prizmatičnog dijagrama pri konstantnoj temperaturi prikazan je na slici 40.3. Na dijagramu se razaznaje šest karakterističnih točaka. Tri vrha čistih komponenata označena su brojevima 1, 2, i 3; 1 je čisto otapalo. Točke **A** i **B** označavaju **maksimalnu topljivost** krutine 3, odnosno 2 u otapalu 1, a točka **C** je **eutonička točka** maksimalne istodobne topljivosti krutina 3 i 2 u otapalu 1. Točke određuju četiri karakteristična područja. Jednofazno (homogeno) područje omeđeno je točkama 1BCA. Radi se o kapljevitoj otopini. U dvofaznom području A3C izlučuje se čvrsta tvar 3, koja je u ravnoteži s preostalom otopinom na **liniji topljivosti AC**. Naznačene su i odgovarajuće vezne linije – zeleni kružići označavaju točke ukupnog sastava koje se po veznoj liniji razdvajaju na čvrstu tvar 3 i preostalu otopinu. Slično je i s dvofaznim područjem B2C; izlučuje se čvrsta tvar 2, a sastav preostale otopine nalazi se uzduž **linije topljivosti BC**. Trofazno je područje C23. U tom se području istodobno izlučuju obje čvrste soli. U ravnoteži je uvijek eutonička otopina C s čistom komponentom 2 i čistom komponentom 3. U crtanju veznih linija ovdje povezuju eutoničku točku, točku ukupnog sastava i točku na bridu 23, iz koje se može očitati ukupni sastav izlučene krutine. Granice dvofaznog i trofaznog područja određuju **linije topljivosti C2**, odnosno **C3**.



Slika 40.3 Prikazan je presjek prizmatičnog dijagrama pri zadanoj temperaturi. U području AC3 kristalizira komponenta 3, u području B2C kristalizira komponenta 2, a u području C23 istodobno kristaliziraju obje komponente. Zelenom su bojom prikazane vezne linije za ravnotežu kapljevina–krutina u odgovarajućim područjima.

40.3. Rješenje zadatka – crtanje dijagrama

Prvi dio predmetnog zadatka podrazumijeva crtanje faznoga dijagrama na osnovi raspoloživih podataka. Komponente su $\text{H}_2\text{O}(1)$, $\text{NaCl}(2)$ i $\text{KCl}(3)$.

Točka maksimalne topljivosti komponente 2, **točka B**, određena je sljedećim masenim udjelima:

$$w_1 = 100 - 39,4 \% = 60,6 \%$$

$$w_2 = 39,4 \%$$

$$w_3 = 0 \%$$

Točka maksimalne topljivosti komponente 1, **točka A**, određena je sljedećim masenim udjelima:

$$w_1 = 100 - 56,2 \% = 43,8 \%$$

$$w_2 = 0 \%$$

$$w_3 = 56,2 \%$$

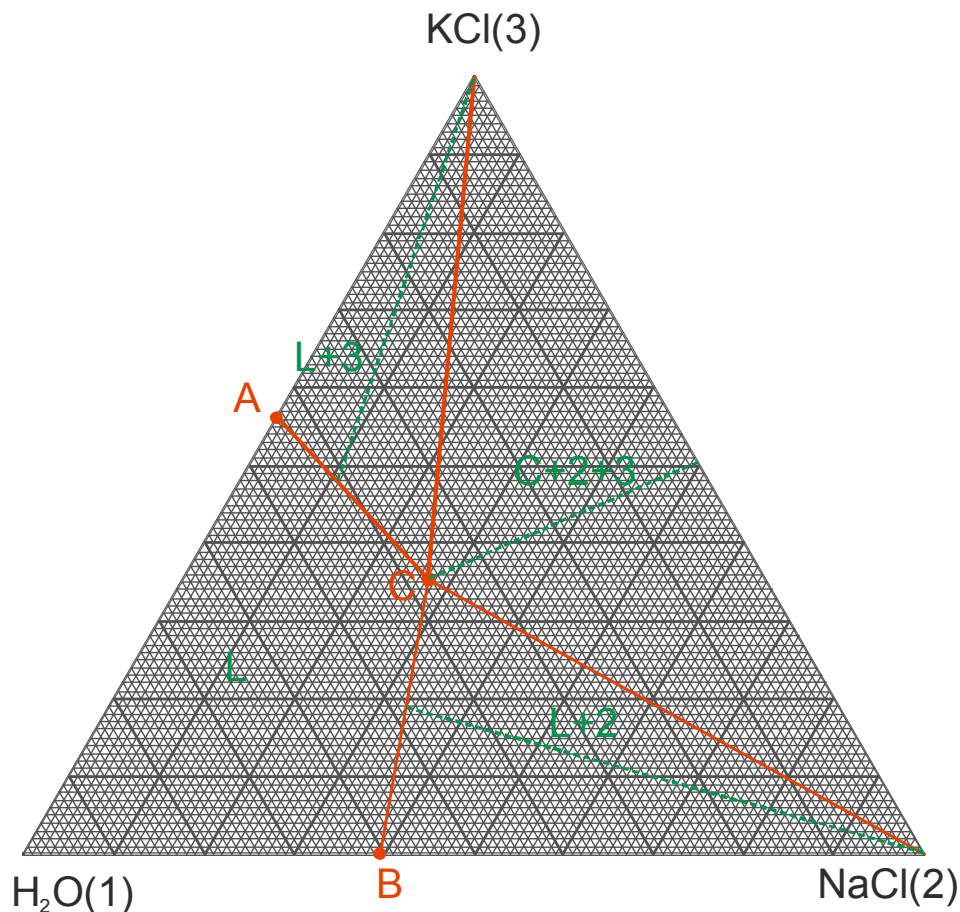
Točka maksimalne istodobne topljivosti komponenata, **eutonička točka C**, određena je sljedećim masenim udjelima:

$$w_1 = 100 - 27,3 \% - 35,3 \% = 37,4 \%$$

$$w_2 = 27,3 \%$$

$$w_3 = 35,3 \%$$

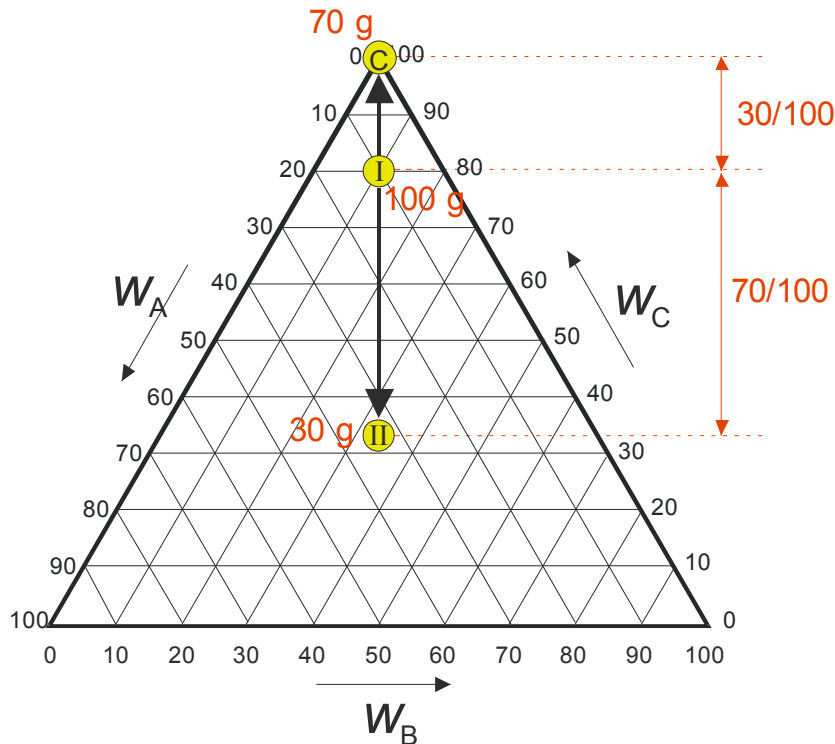
Točke A, B i C ucrtavaju se u trokutni dijagram. Zadatak pretpostavlja da su linije topljivosti pravci. Stoga, u trokutni dijagram treba ucrtati i pravce AC, BC, C2 te C3 koji razgraničavaju trokutni dijagram na područja s različitim brojem ravnotežnih faza. Dijagram je prikazan na slici 40.4.



Slika 40.4 Trokutni dijagram za predmetni sustav s ucrtanim karakterističnim točkama i linijama topljivosti.

40.4. Linije razmješavanja

Na slici 40.5. shematski je prikazana linija razmješavanja u trokutnom dijagramu. Primjena linija razmješavanja poslužit će za rješenje zadatka a)



Slika 40.5 Linija razmješavanja u trokutnom dijagramu. Iz 100 g otopine I izdvoji se 70 g čiste komponente C (npr. isparavanjem ili kristalizacijom). Sastav preostale otopine nalazi se u točki II, koja se nalazi u produžetku linije CI. Dakle, točke C, I i II su kolinearne. Vrijedi i pravilo poluge, udaljenost CI prema CII odnosi se kao $(100-70=30)$ prema 100. Osim grafički, pravilom poluge, položaj točke II može se odrediti i analitički, bilančnim razmatranjima.

40.5. Rješenje zadatka a)

Prema zadatku, za otopinu P_1 početnog sastava 10 kg KCl, 20 kg NaCl i 100 kg H_2O treba izračunati masu isparene vode pri $100\text{ }^\circ\text{C}$ i sastav preostale otopine prije 1) pojave čvrste faze i 2) početka istovremenog izdvajanja obiju soli.

Prvo se u trokutni dijagram, slika 40.6, ucrtava točka otopine početnog sastava, P_1 . Za zadane poznate mase:

$$m_1 = 100 \text{ kg}$$

$$m_2 = 20 \text{ kg}$$

$$m_3 = 10 \text{ kg}$$

maseni udjeli su:

$$w_1 = 100 / (100 + 20 + 10) = 76,92 \%$$

$$w_2 = 20 / (100 + 20 + 10) = 15,39 \%$$

$$w_3 = 10 / (100 + 20 + 10) = 7,69 \%$$

Iz otopine P_1 izdvaja se voda koja se nalazi u vrhu 1. Prema liniji razmješavanja, sastavi preostalih otopina moraju se nalaziti na produžetku linije koja polazi iz vrha 1 te prolazi kroz točku P_1 .

Nakon ucrtavanja linije razmješavanja određuje se njeno sjecište s (u predmetnom slučaju) linijom BC. Naime, upravo u točki toga presjeka, označenoj s P_2 , pojavljuje se prvi kristal NaCl. S trokutnog se dijagrama može očitati sastav koji odgovara sjecištu:

$$w_1 = 49,6 \%$$

$$w_2 = 33,7 \%$$

$$w_3 = 16,7 \%$$

Isparavanjem vode ne mijenja se masa soli, mase u sjecištu stoga su:

$$m_1 = ?$$

$$m_2 = 20 \text{ kg}$$

$$m_3 = 10 \text{ kg}$$

Nepoznata masa vode može se odrediti iz razmjera, jer se maseni udjeli komponenata odnose kao njihove mase. Može se stoga pisati, npr.:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{w_1}{w_2},$$

iz čega slijedi:

$$m_1 = m_2 \frac{w_1}{w_2} = 20 \cdot \frac{49,6}{33,7} = 29,44 \text{ kg}$$

Zadatak zahtijeva izračunavanje mase isparene vode; ona se računa kao razlika početne i preostale mase:

$$m = 100 - 29,44 = 70,56 \text{ kg}$$

U nastavku zadatka treba izračunati masu isparene vode u trenutku početka istodobnog izdvajanja obiju soli. To se događa kada ucrtana linija razmješavanja uđe u trofazno područje, dakle na njenom sjecištu s linijom C2, označenom s P_3 . S trokutnog dijagrama očita se sastav u sjecištu:

$$w_1 = 26,0 \%$$

$$w_2 = 49,7 \%$$

$$w_3 = 24,3 \%$$

Poznate i nepoznate mase u sjecištu su:

$$m_1 = ?$$

$$m_2 = 20 \text{ kg}$$

$$m_3 = 10 \text{ kg}$$

Nepoznata masa vode izračuna se, kao i prije, iz odgovarajućeg razmjera:

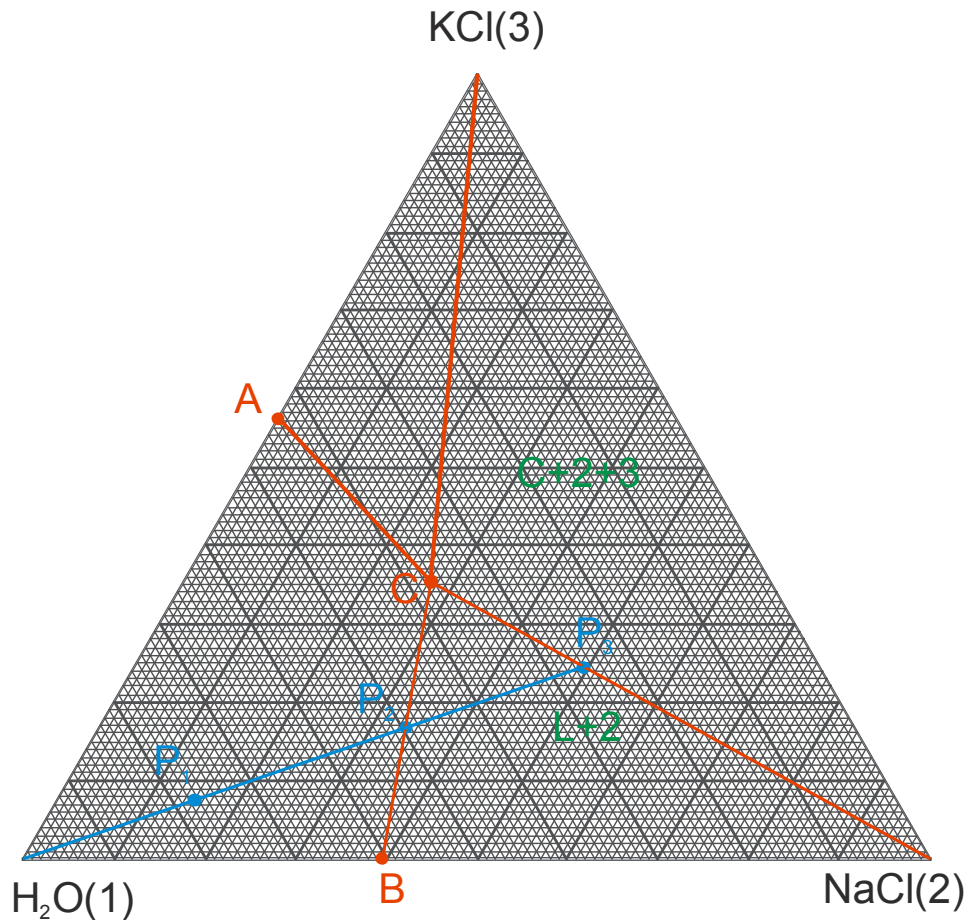
$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{w_1}{w_2}$$

Slijedi:

$$m_1 = m_2 \frac{w_1}{w_2} = 20 \cdot \frac{26,0}{49,7} = 10,46 \text{ kg}$$

Masa isparene vode je:

$$m = 100 - 10,46 = 89,54 \text{ kg} .$$



Slika 40.6 Trokutni dijagram za predmetni sustav s ucrtanim karakterističnim točkama i linijama topljivosti. Uključena je linija razmješavanja te točke P_1 , P_2 i P_3 zadatka a).

40.6. Rješenje zadatka b)

Prema zadatku, za otopinu P_1 početnog sastava 10 kg KCl, 20 kg NaCl i 100 kg H_2O treba izračunati masu izdvojene soli i sastav preostale otopine nakon isparavanja 95 % vode iz početne otopine (P_1).

Prvi dio rješenja je jednostavan bilančni problem. Mase komponentata u točki P_1 su:

$$m_1 = 100 \text{ kg}$$

$$m_2 = 20 \text{ kg} ,$$

$$m_3 = 10 \text{ kg}$$

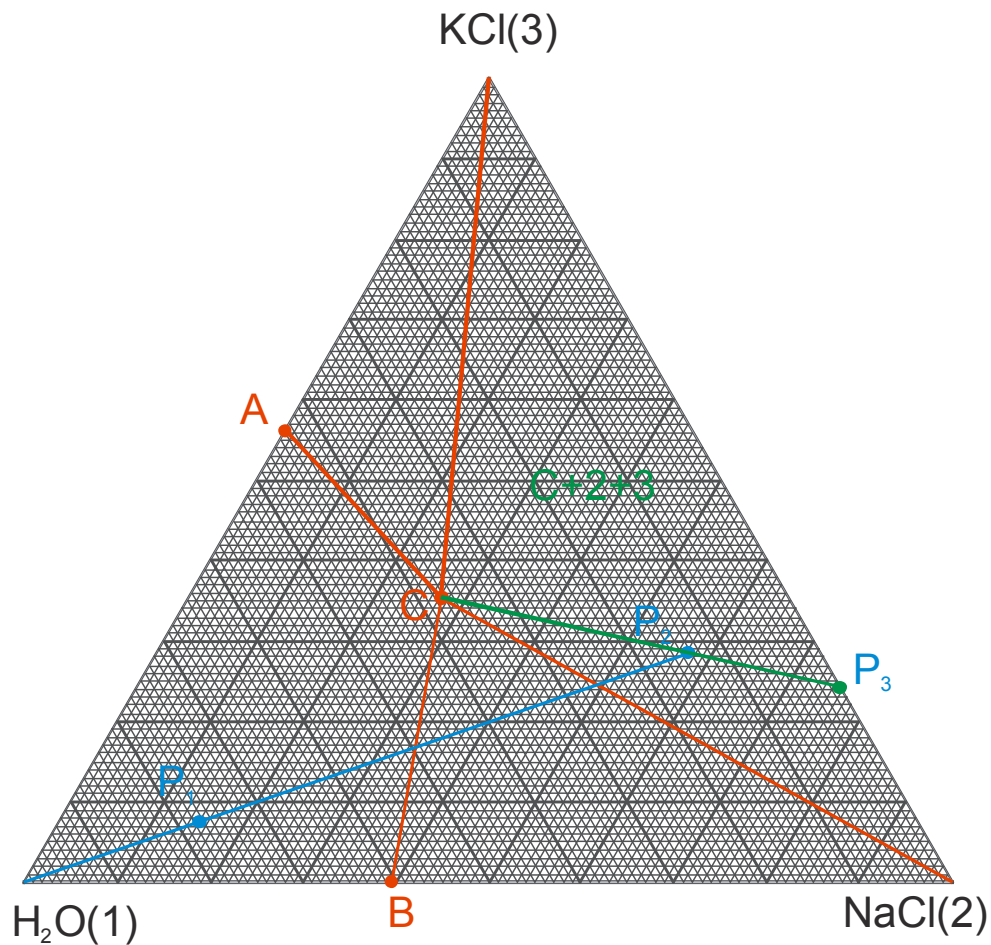
a maseni udjeli:

$$w_1 = 100 / (100 + 20 + 10) = 76,92 \%$$

$$w_2 = 20 / (100 + 20 + 10) = 15,39 \%$$

$$w_3 = 10 / (100 + 20 + 10) = 7,69 \%$$

Točka se ucrtava u trokutni dijagram, slika 40.7.



Slika 40.7 Trokutni dijagram za predmetni sustav s ucrtanim karakterističnim točkama i linijama topljivosti. Uključena je linija razmješavanja (plava), vezna linija (zelena) te točke P₁, P₂ i P₃ zadatka b).

Prema zadatku isparava 95 % vode. To znači da je masa isparene vode:

$$m = 0,95 \cdot 100 = 95 \text{ kg},$$

a masa preostale vode:

$$m = 100 - 95 = 5 \text{ kg}.$$

Dakle, mase komponenata u novoj točki su:

$$m_1 = 5 \text{ kg}$$

$$m_2 = 20 \text{ kg},$$

$$m_3 = 10 \text{ kg}$$

a odgovarajući maseni udjeli:

$$w_1 = 5 / (5 + 20 + 10) = 14,29 \%$$

$$w_2 = 20 / (5 + 20 + 10) = 57,14 \%$$

$$w_3 = 10 / (5 + 20 + 10) = 28,57 \%$$

Točka P_2 ucrtava se u dijagram. Naravno, nalazi se na liniji razmješavanja koja polazi iz vrha čiste vode 1 i prolazio kroz točku P_1 .

Prema položaju, točka P_2 nalazi se u trofaznom području i stoga se razdvaja na eutoničku otopinu i smjesu dviju soli. (Na što bi se razdvojila otopina u dvofaznim područjima?). Ucrtava se vezna linija koja povezuje eutoničku točku C, točku P_2 i točku P_3 na bridu 23. Točke na bridu 23 nemaju komponente 1 (vode) i smjese su dviju soli. Sastav smjese P_3 očitava se s dijagrama:

$$w_1 = 0 \%$$

$$w_2 = 75,8 \%$$

$$w_3 = 24,2 \%$$

Poznate i nepoznate mase komponenata u smjesi P_3 su:

$$m_1 = 0$$

$$m_2 = ?$$

$$m_3 = ?$$

Vidljivo je, dakle, da se razmjer u ovom slučaju ne može postaviti. Stoga će se prvo izračunati masa eutoničke otopine C. Sastav eutoničke otopine C definiran je zadatkom:

$$w_1 = 37,4 \%$$

$$w_2 = 27,3 \%$$

$$w_3 = 35,3 \%$$

Prethodno je zadatkom izračunato da u sustavu kao cjelini preostaje 5 kg vode. Budući da u smjesi P_3 nema vode, sva voda nalazi se u eutoničkoj otopini. Stoga vrijedi:

$$m_1 = 5 \text{ kg}$$

$$m_2 = ?$$

$$m_3 = ?$$

Sada se mogu postaviti razmjeri kojima se izračunavaju mase dviju soli u eutoničkoj otopini. Za NaCl (komponenta 2):

$$\frac{m_2}{m_1} = \frac{w_2}{w_1},$$

$$m_2 = m_1 \frac{w_2}{w_1} = 5 \cdot \frac{27,3}{37,4} = 3,65 \text{ kg},$$

te za KCl (komponenta 3):

$$\frac{m_3}{m_1} = \frac{w_3}{w_1},$$

$$m_3 = m_1 \frac{w_3}{w_1} = 5 \cdot \frac{35,3}{37,4} = 4,72 \text{ kg}.$$

Razlika masa točke P_2 i eutoničke otopine C daje pojedinačne mase izdvojenih soli:

$$m_2 = 20 - 3,65 = 16,35 \text{ kg}$$

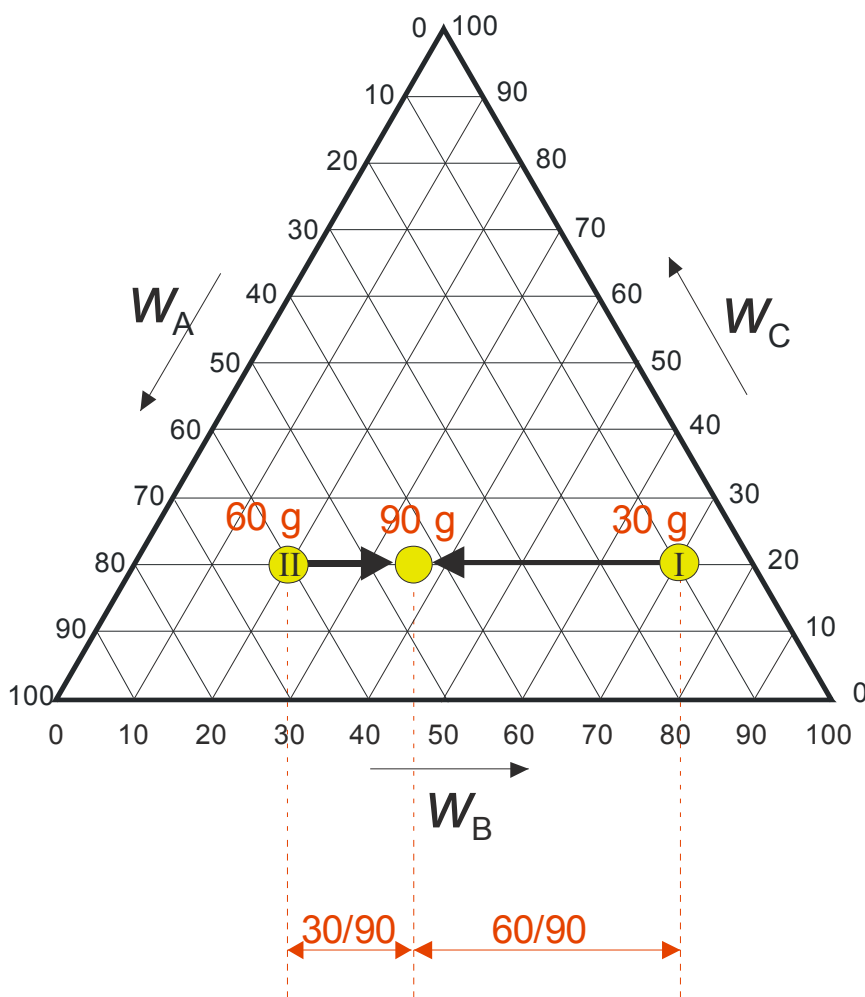
$$m_3 = 10 - 4,72 = 5,28 \text{ kg}$$

Ukupna masa izdvojenih soli je:

$$m = 16,35 + 5,28 = 21,63 \text{ kg}.$$

40.7. Linije miješanja

Na slici 40.8. shematski je prikazana linija miješanja (ROGOŠIĆ, 2013.) u trokutnom dijagramu. Primjena linija miješanja poslužit će za rješenje zadatka c)



Slika 40.8 Linija miješanja u trokutnom dijagramu. Miješa se 30 g otopine I i 60 g otopine II. Sastav ukupne otopine nalazi se u točki na liniji I–II. Vrijedi pravilo poluge, udaljenost od točke ukupnog sastava do točke I prema udaljenosti do točke II odnosi se kao masa otopine II prema masi otopine I; produkt mase i udaljenosti jednak je za obje točke. Osim grafički, pravilom poluge, položaj točke ukupnog sastava može se odrediti i analitički, bilančnim razmatranjima.

40.8. Rješenje zadatka c)

U zadatku c), za otopinu P_1 početnog sastava 10 kg KCl, 20 kg NaCl i 100 kg H_2O treba izračunati masu KCl koju treba dodati početnoj otopini (P_1) da bi isparavanjem vode iz tako dobivene otopine (P_2) došlo do početka istovremenog izdvajanja obiju soli.

Točka početnog sastava P_1 ista je kao u zadatku a), odnosno b):

$$m_1 = 100 \text{ kg}$$

$$m_2 = 20 \text{ kg} ,$$

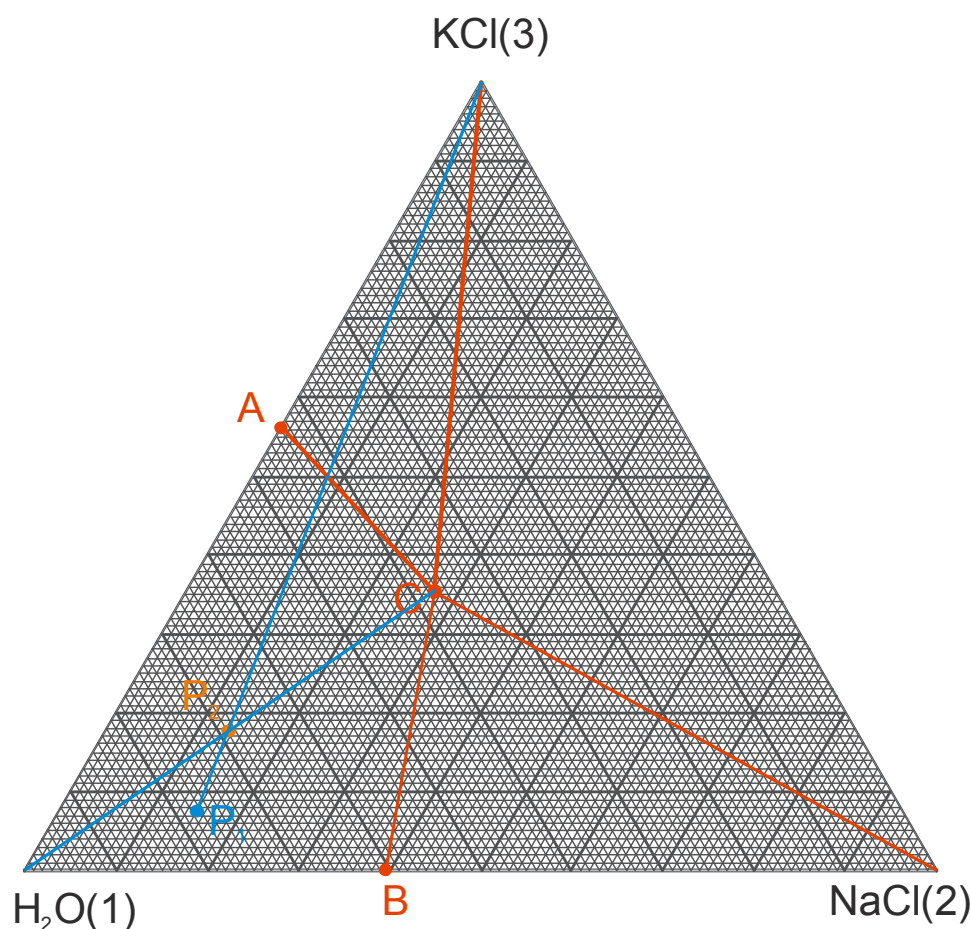
$$m_3 = 10 \text{ kg}$$

$$w_1 = 100 / (100 + 20 + 10) = 76,92 \%$$

$$w_2 = 20 / (100 + 20 + 10) = 15,39 \%$$

$$w_3 = 10 / (100 + 20 + 10) = 7,69 \%$$

Točka se ucrtava u trokutni dijagram, slika 40.9.



Slika 40.9 Trokutni dijagram za predmetni sustav s ucrtanim karakterističnim točkama i linijama topljivosti. Uključena je linija razmješavanja (plava), vezna linija (zeleni) te točke P_1 , P_2 i P_3 zadatka b).

Zadatak predviđa dodatak KCl u početnu otopinu. To znači da se točka P_2 , nakon dodatka KCl mora nalaziti na liniji miješavanja koja povezuje P_1 i vrh čistog KCl, točku 3.

Zadatak također predviđa da se pri isparavanju vode iz točke P_2 moraju početi istodobno izlučivati obje soli. Isparavanje vode karakterizirano je linijom razmješavanja koja polazi iz vrha čiste vode, točke 1, prolazi kroz točku P_2 i zatim dolazi do eutoničke točke C. Naime, početnu istodobnu kristalizaciju objiju soli moguće je ostvariti jedino ako se isparavanjem vode dođe ravno u eutoničku točku. „Promaši“ li se eutonička točka, kristalizirat će prvo ili čisti NaCl, ili KCl.

Prema navedenom, točka P_2 mora se nalaziti na sjecištu linije P_1-3 (dodavanje čistog KCl) i linije 1–C (isparavanjem vode dolazi se do eutoničke točke, odnosno dolazi do istovremenog izdvajanja obiju soli). Ucertavanjem obiju linija u dijagram lako se odredi njihovo sjecište, točka P_2 . Sastav je:

$$w_1 = 68,8 \%$$

$$w_2 = 13,5 \%$$

$$w_3 = 17,7 \%$$

U točki P_2 , u odnosu na P_1 , nije se promijenila masa vode i NaCl:

$$m_1 = 100 \text{ kg}$$

$$m_2 = 20 \text{ kg}$$

$$m_3 = ?$$

Nepoznata masa KCl, komponente 3, odredi se iz razmjera:

$$\frac{m_3}{m_1} = \frac{w_3}{w_1},$$

$$m_3 = m_1 \frac{w_3}{w_1} = 100 \cdot \frac{17,7}{68,8} = 25,73 \text{ kg}.$$

Masa dodanog KCl razlika je dviju masa:

$$m_2 = 25,73 - 10 = 15,73 \text{ kg}.$$

40.9. Literatura

Izvor:

Mihail Kh. Karapetyants, *Chemical Thermodynamics*, Mir Publishers, Moskva, 1978., str. 370.

Posebna literatura:

(ROGOŠIĆ, 2013.) Marko Rogošić, *Kemijsko-inženjerska termodinamika (Nastavni tekstovi)*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu (interni tekst), Zagreb, 2013.