

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

Marko Rogošić

KEMIJSKO-INŽENJERSKA TERMODINAMIKA

(nastavni tekstovi)

Zagreb, siječanj 2021.

PREDGOVOR

Ovu knjigu u prvom redu treba shvatiti kao zbirku nastavnih tekstova, oblikovanih postupno od 1999. godine, prema programu kolegija Termodinamike realnih sustava i Kemijsko-inženjerske termodinamike, na preddiplomskim studijima Primijenjene kemije, odnosno Kemijskoga inženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Tekstovi su u prvome redu namijenjeni studentima za bolje razumijevanje gradiva iznesenoga na predavanjima, ali se nadam da će vrijediti svima koje zanima problematika.

Pri uspoređivanju sa sličnim tekstovima drugih visokih učilišta treba voditi računa o tome da se nastava kemijsko-inženjerske termodinamike uvelike razlikuje od učilišta do učilišta, jer se termodinamički 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.

Nastavu kolegija Termodinamike realnih sustava prate i računski seminari, a nastavu kolegija i Kemijsko-inženjerska termodinamika još i samostalne numeričke i grupne laboratorijske vježbe. Ova zbirka nastavnih tekstova daje potrebnu teorijsku podlogu tim nastavnim sadržajima, ali ih ne izlaže izravno.

Ovom prilikom posebnu zahvalnost iskazujem mojemu prethodniku na katedri za kemijsko-inženjersku termodinamiku, prof. dr. sc. Ivici Šternu. Ovi tekstovi u najvećoj mjeri slijede upravo njegovu nastavnu koncepciju koju je dugi niz godina razvijao držeći je uz bok – sadržajem i metodički – suvremenim svjetskim trendovima. Na brojnim i inspirativnim raspravama oko pojedinih nastavnih tema osobito zahvaljujem i mojim asistentima: dr. sc. Božici Pintarić, dr. sc. Petru Grškoviću i dr. sc. Zvonimiru Matusinoviću. Ne smijem zaboraviti niti prof. dr. sc. Ivu Kolina – naših nekoliko susreta i razgovora o temama iz tehničke termodinamike bili su mi vrijedna inspiracija i poticaj na razmišljanje. Hvala i generacijama studenata! Oni su mi izravno ili neizravno – putem kolokvija ili ispita, te na laboratorijskim vježbama – neprestano ukazivali na pravce mogućih poboljšanja u iznošenju gradiva. Nadam se da će to nastaviti činiti i ubuduće.

Autor

Zagreb, siječanj 2021.

SADRŽAJ

1. Uvod	1
1.1. Termodinamika	1
1.2. Podjela termodinamike	1
1.3. Program kolegija	3
1.4. Termodinamički sustav	4
1.5. Termodinamička ravnoteža	5
1.6. Veličine stanja	7
1.7. Termodinamički procesi	8
1.8. Termodinamička faza	9
1.9. Nulti zakon termodinamike	10
1.10. Prvi zakon termodinamike	10
1.11. Drugi zakon termodinamike	13
1.12. Treći zakon termodinamike	19
1.13. Relacije među termodinamičkim veličinama	21
1.14. Literatura	27
2. Jednadžbe stanja realnih plinova	29
2.1. p - T -dijagram čistih tvari	29
2.2. Gibbsovo pravilo faza i jednadžbe stanja	31
2.3. Jednadžba stanja idealnoga plina	32
2.4. Odstupanja od idealnosti	34
2.5. Opis međudjelovanja čestica realnoga plina. Virijalna jednadžba stanja	40
2.6. Boyleova temperatura	43
2.7. Empirijska proširenja virijalne jednadžbe stanja	43
2.8. Van der Waalsova jednadžba stanja	44
2.9. Van der Waalsovi parametri	49
2.10. Načelo korespondentnih (usporedivih) stanja	51
2.11. Načelo termodinamičke sličnosti	53
2.12. Empirijske jednadžbe stanja trećega stupnja	59
2.13. Redlich-Kwongova jednadžba stanja	60
2.14. Soave-Redlich-Kwongova jednadžba stanja	61
2.15. Peng-Robinsonova jednadžba stanja	63
2.16. Druge jednadžbe stanja trećega stupnja	64
2.17. Izračunavanje volumetrijskih svojstava	66
2.18. Usporedba jednadžbi stanja	68
2.19. Plinske smjese	74
2.20. Literatura	78

3. Toplinska svojstva realnih fluida	80
3.1. Toplinske tablice i dijagrami	80
3.2. Konstrukcija toplinskih dijagrama na osnovi jednažbi stanja	82
3.3. Izračunavanje entalpijske promjene	83
3.4. Izračunavanje entropijske promjene	86
3.5. Jednostavna shema za izvođenje funkcija odstupanja	92
3.6. Načela korespondentnih stanja i termodinamičke sličnosti	98
3.7. Fugacitivnost	104
3.8. Izračunavanje fugacitivnosti iz jednažbe stanja	105
3.9. Izračunavanje Gibbsove energije iz fugacitivnosti	107
3.10. Ovisnost fugacitivnosti o temperaturi	111
3.11. Ovisnost fugacitivnosti o tlaku	112
3.12. Fugacitivnost i načela korespondentnih stanja i termodinamičke sličnosti	114
3.13. Literatura	115
4. Osnove termodinamike realnih otopina	116
4.1. Definicija idealne otopine u simetričnim sustavima	116
4.2. Opis otopina jednažbama stanja	119
4.3. Veličine miješanja u realnim otopinama	121
4.4. Veličine miješanja u idealnim otopinama	123
4.5. Ekscesne veličine	125
4.6. Parcijalne molarne veličine	128
4.7. Metoda tangente	128
4.8. Usporedba parcijalnih molarnih s molarnim veličinama	129
4.9. Metoda odsječka	130
4.10. Parcijalne molarne veličine u dvo- i višekomponentnim sustavima	131
4.11. Parcijalne molarne veličine miješanja i parcijalne molarne ekscesne veličine	134
4.12. Metode odsječka i veličine miješanja	135
4.13. Gibbs-Duhemova jednažba	136
4.14. Aktivnost i standardno stanje čistoga plina	138
4.15. Parcijalne fugacitivnosti i parcijalni koeficijenti fugacitivnosti	139
4.16. Aktivnost i standardno stanje komponente u plinskoj smjesi	141
4.17. Standardno stanje čiste kapljevine ili krutine	142
4.18. Aktivnost i standardno stanje komponente u smjesi kapljevine ili krutina (otopini)	144
4.19. Otopine plinova ili krutina u kapljevinama	148
4.20. Asimetrična definicija standardnoga stanja	149
4.21. Metoda prividnih molarnih veličina	151
4.22. Metoda odsječka i asimetrična definicija standardnoga stanja	153
4.23. Kemijski potencijal	154

4.24. Metoda odsječka i Gibbsova energija	155
4.25. Određivanje aktivnosti i koeficijenta aktivnosti iz Gibbs-Duhemove jednačbe	157
4.26. Literatura	160
5. Modeli koeficijenta aktivnosti	161
5.1. Koeficijenti aktivnosti iz koligativnih svojstava	162
5.2. Koeficijenti aktivnosti iz ravnoteže para–kapljevina	167
5.3. Empirijski polinomni modeli koeficijenta aktivnosti	169
5.4. Empirijski modeli koeficijenta aktivnosti utemeljeni na virijalnoj ekspanziji	173
5.5. Određivanje parametara modela koeficijenta aktivnosti iz eksperimentalnih podataka	176
5.6. Scatchard-Hildebrandov model	182
5.7. Koncept atermalnih otopina i Flory-Hugginsova teorija	189
5.8. Wilsonov model koeficijenta aktivnosti	195
5.9. Model koeficijenta aktivnosti NRTL	203
5.10. Model koeficijenta aktivnosti UNIQUAC	208
5.11. Model koeficijenta aktivnosti UNIFAC	211
5.12. Model koeficijenta aktivnosti ASOG	219
5.13. Model COSMO-RS	224
5.14. Literatura	226
6. Termodinamička ravnoteža u kemijskom inženjerstvu	229
6.1. Uvjeti termodinamičke ravnoteže	229
6.2. Klasični pristup izvođenju uvjeta termodinamičke ravnoteže	230
6.3. Uvjeti termodinamičke ravnoteže u zatvorenim sustavima	234
6.4. Stabilnost sustava u ravnoteži	240
6.5. Stabilnost reakcijskoga sustava	241
6.6. Literatura	244
7. Ravnoteža para-kapljevina	245
7.1. Uvjeti fazne ravnoteže para-kapljevina	245
7.2. Jednačba ravnoteže para-kapljevina preko koeficijenta fugacitivnosti	247
7.3. Mješoviti oblik jednačbe ravnoteže para-kapljevina	251
7.4. Jednačba ravnoteže para-kapljevina pri niskim tlakovima	254
7.5. Fazni dijagrami	259
7.6. Određivanje parametara modela koeficijenta aktivnosti	267
7.7. Test konzistentnosti	271
7.8. Proračuni ravnoteže para-kapljevina u kemijskom inženjerstvu	284
7.9. Proračun vrelišta uz stalnu temperaturu	285
7.10. Proračun vrelišta uz stalan tlak	288
7.11. Proračun kapljišta uz stalnu temperaturu	292

7.12. Proračun kapljišta uz stalan tlak	295
7.13. Proračun jednokratnog isparavanja uz stalan tlak i temperaturu	298
7.14. Proračun jednokratnog isparavanja uz stalan tlak i entalpiju	303
7.15. Pregled proračuna	308
7.16. Literatura	310
8. Više o ravnoteži para-kapljevina	312
8.1. Fazni dijagrami ravnoteže para-kapljevina u kritičnom području	312
8.2. Retrogradna kondenzacija	314
8.3. Proračun fazne ravnoteže u uvjetima visokih tlakova i temperatura	316
8.4. Huron-Vidalova pravila miješanja	320
8.5. Wonga-Sandlerova pravila miješanja	324
8.6. Topljivost plinova u kapljevina	330
8.7. Literatura	339
9. Ravnoteža kapljevina-kapljevina	340
9.1. Fizikalno-kemijske osnove ravnoteže kapljevina-kapljevina	340
9.2. Uvjeti fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina	349
9.3. Dvokomponentni sustavi: određivanje parametara modela iz eksperimenta	351
9.4. Dvokomponentni sustavi: izračunavanje ravnotežnih sastava faza	353
9.5. Trokomponentni sustavi: trokutni dijagrami	357
9.6. Nernstov zakon razdijeljenja	363
9.7. Trokomponentni dvofazni sustavi: određivanje parametara modela koeficijenta aktivnosti	365
9.8. Trokomponentni dvofazni sustavi: izračunavanje veznih linija	369
9.9. Trokomponentni trofazni sustavi: izračunavanje ravnotežnih sastava i udjela faza	373
9.10. Razdvajanje azeotropa	374
9.11. Ravnoteža para-kapljevina-kapljevina: fazni dijagrami	377
9.12. Ravnoteža para-kapljevina-kapljevina: proračuni	382
9.13. Literatura	386
10. Ravnoteža kapljevina-krutina	388
10.1. Uvjeti fazne ravnoteže kapljevina-krutina	388
10.2. Jednadžba fazne ravnoteže kapljevina-krutina	389
10.3. Fazni dijagrami u dvokomponentnim sustavima	392
10.4. Topljivost krutina u kapljevini	403
10.5. Ravnoteža taljenja u dvokomponentnim sustavima	409
10.6. Izračunavanje eutektičnih uvjeta u dvokomponentnim sustavima	412
10.7. Ternarni eutektik i eutektični kanali u trokomponentnim sustavima	415
10.8. Ravnoteža taljenja u trokomponentnim sustavima	419
10.9. Ravnoteža topljivosti u trokomponentnim sustavima	427

10.10. Nadkritični fluidi kao otapala	431
10.11. Topljivost krutina u nadkritičnome fluidu	434
10.12. Literatura	438
11. Kemijska ravnoteža	440
11.1. Nulti zakon termodinamike za kemijsku ravnotežu	440
11.2. Prvi zakon termodinamike za kemijsku ravnotežu: bilanca tvari	440
11.3. Prvi zakon termodinamike za kemijsku ravnotežu: bilanca energije	441
11.4. Drugi zakon termodinamike – jednadžba kemijske ravnoteže	443
11.5. Opis ravnoteže kemijskim reakcijama	446
11.6. Homogena kemijska ravnoteža u sustavima s jednom reakcijom	452
11.7. Homogena kemijska ravnoteža u sustavima s više reakcija	463
11.8. Minimiziranje Gibbsove energije reakcijskoga sustava	468
11.9. Heterogena kemijska ravnoteža	475
11.10. Literatura	480
12. Termodinamika nepovrativih procesa	481
12.1. Termodinamička analiza otvorenih sustava	482
12.2. Prirast entropije kod nepovrativih procesa	483
12.3. Prirast entropije za vođenje topline	484
12.4. Prirast entropije za difuziju tvari	486
12.5. Prirast entropije za istodobnu difuziju tvari i energije	488
12.6. Prirast entropije za ekspanziju plina	488
12.7. Prirast entropije kod kemijske reakcije	490
12.8. Mjesna ravnoteža i mjesni prirast entropije	493
12.9. Fenomenološke jednadžbe	495
12.10. Vođenje električne struje	498
12.11. Difuzija tvari	501
12.12. Termoelektrični efekti	503
12.13. Fenomenološki pristup opisu kemijskih reakcija	507
12.14. Stacionarno stanje pri vođenju topline	509
12.15. Prigogineovo načelo	512
12.16. Stacionarno vođenje topline u višekomponentnome sustavu	514
12.17. Stacionarno stanje kod slijednih kemijskih reakcija	516
12.18. Stabilnost stacionarnih stanja	518
12.19. Nelinearni režimi i višestruka stacionarna stanja	521
12.20. Kemijske oscilacije	524
12.21. Prostorni i prostorno-vremenski obrasci	528
12.22. Izvor biokemijske evolucije?	530
12.23. Literatura	530

1. Uvod

1.1. Termodinamika

Termodinamika je grana prirodnih, ali i tehničkih znanosti koja se bavi toplinom i međuodnosima topline i drugih oblika energije i rada. Bavi se tijelima na makroskopskoj razini i definira makroskopske veličine, poput tlaka, temperature, volumena, energije, entropije... Dakle, ne opisuje, u svojoj osnovnoj zamisli, svojstva pojedinih čestica već vremenski i prostorno uprosječena svojstva materijalnih tijela i zračenja. Može se zamisliti i kao skup pravila koji omogućuje jednoznačno definiranje sadržaja energije tijela kao funkcije temperature, tlaka, volumena, sastava i drugih veličina, te uvjeta pri kojima će energija prelaziti s jednoga tijela na drugo ili iz jednoga oblika energije u drugi.

Prije definicije pojma sustava i okoline u termodinamici, potrebno je naglasiti da termodinamika proučava, objašnjava i predviđa vladanje sustava u međuzavisnosti s okolinom. Ovdje se naglasak stavlja u prvome redu na glagole. **Proučavati** ovdje znači proučavati osobito eksperimentom, tj. empirijski. Termodinamika je u pravome smislu riječi empirijska znanost izrasla na eksperimentalnim opažanjima od kraja 17. stoljeća do danas. **Objašnjavati** ovdje znači povezivati pojedinačna eksperimentalna opažanja, primjerice ovisnost energije tijela o tlaku, u jedinstven sustav pravila – termodinamičkih teorija, najčešće prikazivanih razmjerno jednostavnim matematičkim izrazima. **Predviđati** u termodinamici znači koristiti malobrojna eksperimentalna opažanja te izveden skup teorija, pravila, modela ili matematičkih izraza da bi se predvidjelo neko svojstvo, primjerice sadržaj energije, za eksperimentalne uvjete za koje ne postoje mjerenja. To znači da je termodinamika, osim što je znanstvena, još i inženjerska disciplina te obuhvaća i proučavanje djelotvornih načina, tj. postupaka ili algoritama za predviđanje nepoznatih svojstava.

Termodinamika se bavi brojnim, često sasvim različitim temama iz prirodnih ili tehničkih znanosti, poput motora s unutarnjim izgaranjem, faznih prijelaza, kemijskih reakcija, fenomena prijenosa tvari i energije ili čak pokušava odgovoriti na pitanja o postanku i razvoju svemira. Kao svojevrsna „metaznanost“ može poslužiti kao most prema interdisciplinarnosti ili postati, nažalost, izvor sukoba i nerazumijevanja. Rezultati koji potječu iz termodinamike ključni su u drugim poljima fizike, kemije, kemijskoga inženjerstva, aeronautike, strojarstva, stanične biologije, biokemijskoga i biomedicinskoga inženjerstva, znanosti o materijalima, geologije, a u posljednje se vrijeme sve češće primjenjuju i u tako udaljenim područjima poput ekologije ili ekonomije.

1.2. Podjela termodinamike

Termodinamika se kao „metaznanost“ razvila u nekoliko međusobno povezanih grana koje upotrebljavaju donekle različitu teorijsku ili eksperimentalnu osnovu ili pak primjenjuju ista načela na različite vrste sustava. Takva je podjela uvjetovana manje-više povijesnim razlozima.

Klasična ili opća **termodinamika** bavi se opisom stanja sustava (posebice ravnotežnih stanja sustava) i termodinamičkih procesa (posebice reverzibilnih ili povrativih procesa) na osnovi makroskopskih empirijskih svojstava izravno mjerljivih u laboratoriju. Služi modeliranju izmjene energije, rada, topline i tvari na osnovi glavnih zakona termodinamike. Osnove klasične ili opće termodinamike postavljene su u 19. stoljeću. Načela klasične ili opće

termodinamike danas se u kemijsko-inženjerskim kurikulumima predaju uglavnom kao dio fizike.

Statistička termodinamika ili **statistička mehanika**, kako se još naziva, pojavila se u drugoj polovici 19. i početkom 20. stoljeća, usporedno s razvojem atomskih i molekulskih teorija. U osnovi statističke termodinamike je pokušaj opisa makroskopskih svojstava tijela kao zbroja svojstava mikroskopskih elemenata – čestica koje tvore tijelo. Dakle, klasična se termodinamika tumači kao prirodni rezultat statistike, klasične mehanike i kvantne mehanike na mikroskopskoj razini. U kemijsko-inženjerskim kurikulumima statistička termodinamika zastupljena je razmjerno malo, dijelom u okviru fizikalne kemije i tek vrlo malim dijelom u okviru kemijsko-inženjerske termodinamike gdje se spuštanjem na molekulsku razinu stvari nastoje tek kvalitativno interpretirati neki makroskopski fenomeni. Statistička termodinamika, međutim, vrlo je važan dio kurikuluma kemije, posebice fizikalne kemije. Isto tako, s napretkom računala (glede mogućnosti numeričkih metoda), ali i tehnologije (sofisticirani nanomaterijali, biomaterijali, svemirske tehnologije itd.), očekuje se da će nalaziti sve veću izravnu primjenu i u kemijskom inženjerstvu.

Kemijska termodinamika bavi se međudnosima energije i kemijskih reakcija, dopuštenim smjerovima prijenosa tvari i energije, fizikalnim promjenama stanja tvari (primjerice faznim prijelazima) i njihovom interpretacijom u okviru osnovnih zakona termodinamike. I njezini su temelji postavljeni potkraj 19. i početkom 20. stoljeća. U kemijsko-inženjerskim kurikulumima, elementi kemijske termodinamike čine osnovu kolegija fizikalne kemije te mali dio kolegija prijenosa tvari i energije, a kolegiji kemijsko-inženjerske termodinamike uglavnom ekstrapoliraju osnovne zakonitosti kemijske termodinamike prema sustavima koji pokazuju veća odstupanja od zamišljenih sustava idealna vladanja.

Tehnička termodinamika je, uvjetno rečeno, „strojarska“ termodinamika i bavi se termodinamičkom analizom nekih tehnički važnih područja, poput pretvorbe energije iz toplinske u mehaničku. Tu se ubraja analiza kružnih procesa motora s unutarnjim izgaranjem, parnih strojeva, kružnih procesa u termoelektranama i dr. Drugo je važno područje termodinamička analiza kružnih procesa u rashladnim uređajima. Treće područje obuhvaća termodinamičku analizu pumpi, kompresora, mlaznica, difuzora i sl. Tu se mogu pribrojiti još i toplinske pumpe, ciklusi vlažnoga zraka važni u klimatizaciji, razne vrste peći i dr., ali i procesi prijenosa topline. Dakle, radi se o području kojim se uglavnom bave strojarski inženjeri. Detaljno se proučava nekoliko osnovnih fluida (voda, zrak, amonijak, CO₂, CO, i dr.) za koje postoji velik broj kvalitetnih eksperimentalnih podataka o iznosima termodinamičkih veličina u tehnički zanimljivom području temperatura i tlakova.

Kemijsko-inženjerska termodinamika obuhvaća poglavlja termodinamike važna kemijskim inženjerima. Budući da se kemijsko inženjerstvo ubraja u tehničke struke, predmet kemijsko-inženjerske termodinamike u velikom se dijelu preklapa s tehničkom termodinamikom. Dio koji je svojstven kemijsko-inženjerskoj termodinamici, kako je već rečeno, ekstrapolacija je osnovnih zakonitosti kemijske termodinamike (fizikalne kemije) prema sustavima koji pokazuju veća odstupanja od idealnosti, kako bi se tehnička termodinamika proširila prema ničim ograničenome broju različitih tvari i njihovih smjesa koje kemijski inženjer može susresti u svakodnevnome radu. Naglasak se, dakle, s velikoga broja eksperimentalnih podataka prebacuje na modele za procjenu termodinamičkih svojstava različitih tvari na osnovi ograničenoga broja eksperimentalnih podataka. Velik dio kemijsko-inženjerske termodinamike bavi se faznim i kemijskim ravnotežama realnih sustava, a kemijsko-inženjerska termodinamika radi iskorak i u područje termodinamike nepovrativih procesa.

Ravnotežna termodinamika ili **termodinamika ravnotežnih stanja** bavi se pretvorbama tvari i energije u sustavima u neposrednoj blizini ravnoteže. Ravnoteža je jedan od ključnih

termodinamičkih koncepata i karakterizira se izostankom svih gradijenata u sustavu. Primjerice, ravnotežu karakterizira jednakost temperature u svim djelićima sustava, tako da iščezavaju svi makroskopski toplinski tokovi, ili pak jednakost kemijskih potencijala, tako da iščezavaju makroskopski tokovi tvari. Unutar sustava u ravnoteži, svaki mikroskopski proces egzaktno je uravnotežen suprotnim procesom (načelo detaljne ravnoteže, dinamička ravnoteža). Ravnotežna termodinamika bavi se prvenstveno sljedećim problemom: izračunava se ravnotežno stanje sustava uz određena, unaprijed postavljena vanjska ograničenja. U tome smislu termodinamika ravnotežnih stanja obuhvaća glavninu dosada predstavljenih „grana“ termodinamike.

Problem je, međutim, što se većina prirodnih ili tehničkih sustava ne nalazi u stanju termodinamičke ravnoteže, već se stalno mijenjaju ili mogu biti podvrgnuti promjeni. Najveći broj sustav otvoren je i podložan tokovima tvari i energije. Sa strogoga gledišta statističke termodinamike takve je sustave nemoguće karakterizirati termodinamičkim veličinama stanja. Nasreću, prirodni ili tehnički procesi uglavnom su dovoljno spori u odnosu na molekulska gibanja kojima se u sustavu, na mikroskopskoj razini, uspostavlja stanje slično ravnotežnom, tako da se procesi mogu promatrati kao prolazak kroz niz nazovi-ravnotežnih stanja, što omogućuje primjenu načela ravnotežne termodinamike.

Negdje od otprilike 1920-ih, načela termodinamike počinju se primjenjivati i na sustave koji su znatno udaljeni od ravnoteže, tj. sustave koji kontinuirano izmjenjuju tvar i energiju s okolinom. Dakle, termodinamika se počinje baviti i područjima koja se uobičajeno pripisuju kinetici, primjerice procesima prijenosa tvari i energije ili kemijskom kinetikom. Tako nastaje **neravnotežna termodinamika** ili **termodinamika neravnotežnih stanja**, koja se – ovisno o tipu stanja – dalje dijeli na **termodinamiku stacionarnih stanja** i **termodinamiku nestacionarnih stanja**. Unatoč svemu, mnogi prirodni sustavi još uvijek su izvan područja primjene poznatih metoda makroskopske termodinamike.

1.3. Program kolegija

Kolegij Kemijsko-inženjerske termodinamike (ili Termodinamike realnih sustava) na FKIT-u tradicionalno obuhvaća, pored općega uvoda, termodinamiku ravnotežnih stanja. U okviru termodinamike ravnotežnih stanja razmatraju se realna stanja čistih plinova i plinskih smjesa (jednokomponentni i višekomponentni sustavi), te realna stanja kapljevitih otopina (višekomponentni kapljevit sustavi). Nešto malo se govori i o realnim stanjima čvrstih otopina i smjesa.

Drugi dio bavi se ravnotežama u realnim sustavima, termodinamičkom ravnotežom općenito, te posebno faznom ravnotežom kapljevina–para, kapljevina–kapljevina, kapljevina–krutina i na kraju elementima kemijske ravnoteže.

Treći dio programa je uvod u neravnotežnu termodinamiku.

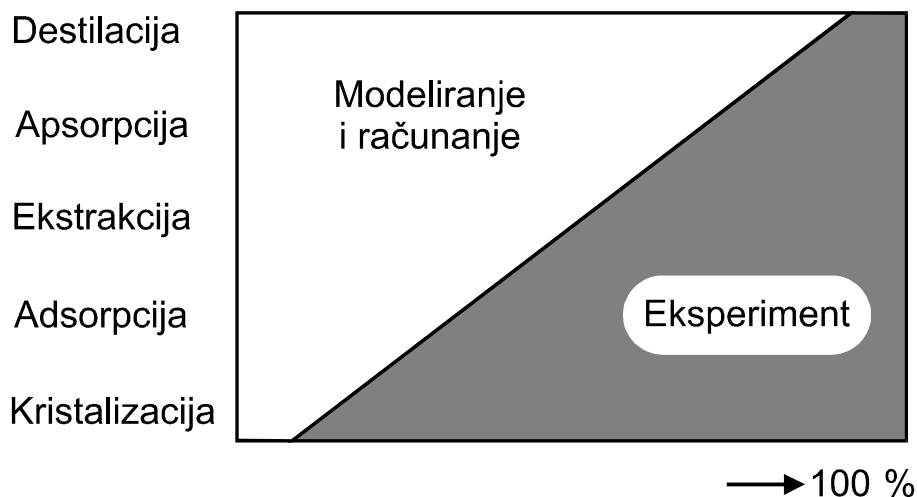
Kroz cijeli se program „provlače“ termodinamičke veličine i funkcije te se karakterizira njihova međuovisnost. Program dotiče i neke metode eksperimentalne termodinamike, zatim metode obrade eksperimentalnih podataka, uključujući i matematičke metode. Modeliraju se realni sustavi – realni plinovi i plinske smjese, realne otopine, procjenjuju se iznosi termodinamičkih veličina realnih sustava, modeliraju se fazne ravnoteže i kemijska ravnoteža, sve uz intenzivnu primjenu računala.

Podrazumijeva se da su studenti prethodno ovladali osnovnim znanjima matematike (u okviru odgovarajućeg kolegija) te osnovnim znanjima termodinamike (u okviru kolegija Fizike i Fizikalne kemije). Dio termodinamičkih znanja potrebnih kemijskim inženjerima pripada

programima kolegija Prijenos tvari i energije i Tehnička termodinamika. Tako koncipiran program kolegija Kemijsko-inženjerske termodinamika čini osnovu za kasnije razumijevanje znanja iz kolegija Ravnotežni separacijski procesi (ili Toplinski separacijski procesi), primjerice termodinamičkih osnova destilacije, apsorpcije, ekstrakcije i dr.

Očekuje se da studenti vladaju nekim osnovnim informatičkim znanjima, da poznaju Internet, programe za obradu teksta, tablično računanje, neki od programskih jezika ili matematičkih programskih paketa.

Dosezi kemijsko-inženjerske termodinamike mogu se ilustrirati slikom 1.1. Slika pokazuje da je još 1991. udio modeliranja i računanja pri projektiranju destilacijskih postrojenja iznosio oko 90 %, a udio eksperimentiranja tek oko 10 %. To znači da se danas praktički cijele naftne rafinerije mogu projektirati „na papiru“, tj. na računalu, pomoću suvremenih kemijsko-inženjerskih softvera poput programskih paketa ChemCAD[®], Aspen Plus[®] i dr., primjenjujući, između ostalog, i znanja iz kemijsko-inženjerske termodinamike. To posebice postaje važno spozna li se da je destilacija daleko najvažnija separacijska operacija u kemijskoj industriji, brojem instaliranih jedinica i – osobito – utroškom energije. Slika k tome pokazuje da se udio modeliranja i računanja smanjuje kako se povećava „prisutnost“ krutine u separacijskom procesu, što znači da su znanja kemijsko-inženjerske termodinamike o krutinama razmjerno oskudna. Stoga se i ovaj kolegij razmjerno najmanje bavi krutinama (čvrstim agregatnim stanjem tvari).

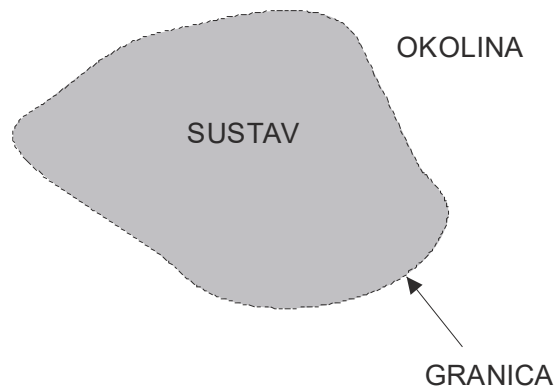


Slika 1.1 Omjer modeliranja i računanja prema eksperimentiranju kod projektiranja postrojenja za suvremene kemijsko-inženjerske operacije (ZECK, 1991.)

Program kolegija koncipiran je izvorno, uvažavajući nasljeđe prvoga predavača kemijsko-inženjerske termodinamike na FKIT-u prof. Ivice Šterna i tradiciju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Studenti se, međutim, upućuju i na brojne druge kvalitetne literaturne izvore. Ovdje treba posebice spomenuti kvalitetne udžbenike (SANDLER, 2017.; SMITH 1996.; KYLE 1999.) i priručnike (GMEHLING, 2019., POLING, 2000., WALAS, 1985.) na engleskome jeziku. Za naprednija znanja preporučuje se udžbenik (PRAUSNITZ, 1999.), a za područje neravnotežne termodinamike (i termodinamike općenito) knjiga (KONDEPUDI, 1998.). Knjige su, posebice matematičkim aparatom, prilagođene znanjima studenata FKIT-a.

1.4. Termodinamički sustav

Jedan od posebno važnih koncepata termodinamike je **sustav**. Sustav je precizno definiran dio „svemira“ koji se razmatra u predmetnome problemu. Ostatak „svemira“ ili sve ono što nije sustav jest **okolina** (slika 1.2).



Slika 1.2 Shematski prikaz generičkoga termodinamičkoga sustava

Sustav se može definirati i kao prikladno definiran skup tvorevina (tijela) povezanih međudjelovanjima što omogućuju izmjenu tvari i energije unutar sustava i s okolinom. Riječ prikladno ovdje označava slobodu termodinamičara da definira sustav na način najbolji za opis fenomena koji se proučava. Sustav od okoline razdvaja **granica** koja može biti realna (opaziva) ili imaginarna, ali koja po dogovoru omeđuje konačan volumen. Sustav upravo preko granice izmjenjuje tvar i energiju (toplinsku, mehaničku) s okolinom.

U praksi, sustav može biti bilo što, primjerice jedan jedini atom (iako je – treba podsjetiti – termodinamika razvijena kao makroskopska znanost i većina njezinih metoda u tom slučaju nije primjenjiva), može to biti i sadržaj pare u parnom stroju ili zraka u motoru s unutarnjim izgaranjem (sustav može biti sama para u spremniku, ili para uključujući spremnik), može to biti i živa stanica ili cijeli živi organizam, može to biti i Golfska struja ili cijeli planet Zemlja, ili bilo što drugo zamislivo i podložno termodinamičkoj analizi.

Granice sustava mogu se podijeliti na fiksne i pokretne (sustav ne mora imati stalan, već konačan volumen), te na stvarne i zamišljene.

Prema vrsti međudjelovanja s okolinom, sustavi se dijele na način prikazan tablicom 1.1.

Tablica 1.1 Podjela sustava prema vrsti međudjelovanja s okolinom

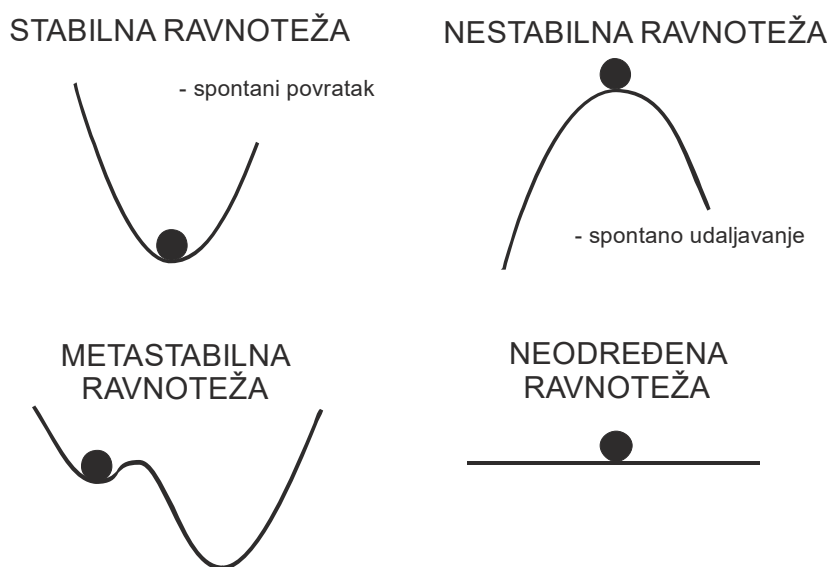
Vrsta	Granica	Izmjena tvari	Izmjena energije
Izolirani sustav	Adijabatska	Ne	Ne
Zatvoreni sustav	Dijatermna	Ne	Da
Otvoreni sustav	Zamišljena	Da	Da

1.5. Termodinamička ravnoteža

U izoliranome sustavu, koji ne izmjenjuje ni tvar niti energiju s okolinom, s protokom vremena dolazi do iščeznuća svih unutarnjih razlika (gradijenata, termodinamičkih potencijala). Bilo kakva temperaturna razlika u sustavu svest će se na nulu tokovima toplinske energije, a bilo kakva razlika koncentracija u homogenome izoliranome sustavu svest će se na nulu tokovima tvari, primjerice difuzijom. Za izolirani sustav u kojemu su svi termodinamički potencijali i tokovi iščezli kaže se da je u stanju ravnoteže. **Termodinamička ravnoteža** je jedan od temeljnih koncepata termodinamike. I zatvoreni se sustav može naći u stanju termodinamičke ravnoteže, ali se pritom moraju postaviti određena ograničenja, primjerice može se tražiti ravnotežno stanje zatvorenoga sustava u uvjetima stalne temperature i tlaka.

Stanje ravnoteže nije „mrtvo“, iščeznuće termodinamičkih tokova ne znači da su se molekule ili atomi sustava prestali gibati. Naprotiv, tijelo u ravnoteži definira se kao ono u kojemu su sve suprotstavljene sile ili djelovanja točno uravnotežene u okviru granica sustava, pa se makroskopska svojstva tijela ne mijenjaju s vremenom. To je tzv. načelo detaljne ravnoteže. Primjerice, istražuje li se ravnoteža vodene pare i kapljevite vode na molekulskoj razini, tada se opaža stalno gibanje i promjena: molekule iz kapljevine stalno prelaze u paru, a molekule iz parne faze stalno prelaze u kapljevitu. Ravnotežno je stanje ono kada se brzina isparavanja izjednači s brzinom kondenzacije, tako da se makroskopska svojstva tvari više ne mijenjaju. U širem kontekstu, ravnoteža je dakle dinamički proces na mikroskopskoj razini, iako se na makrorazini smatra statičkim stanjem.

Ravnotežna se stanja klasificiraju prema načinu kako sustav reagira na podražaje, tj. na promjenu vanjskih uvjeta, slika 1.3. U slučaju **stabilne** ravnoteže sustav se nakon prestanka djelovanja podražaja spontano vraća u početno stanje. Primjer je lopta koja se nalazi u jami; gravitacijska je sila točno uravnotežena suprotstavljenom silom reakcije. Udarac u loptu je podražaj koji sustav (loptu) izbacuje iz stanja termodinamičke (ovdje mehaničke) ravnoteže. Nakon prestanka djelovanja podražaja, lopta se spontano vraća u dno jame. Stanje **nestabilne** ravnoteže karakterizirano je spontanom udaljavanjem od ravnotežnog stanja već i nakon najmanjeg podražaja. Primjer sustava u nestabilnoj (mehaničkoj) ravnoteži može biti novčić na obodu na ravnoj površini stola, koji pada na pismo ili glavu već i uslijed djelovanja laganoga strujanja zraka. Stanje **metastabilne** ravnoteže karakterizira spontani povratak u početno stanje nakon prestanka djelovanja podražaja, ali samo ako je podražaj dovoljno malen, ispod nekoga praga. Jači podražaj, npr. jači udarac u loptu, izbacuje ju iz stanja metastabilne ravnoteže u drugo, stabilnije, često pravo ravnotežno stanje. Primjer metastabilne kemijske ravnoteže je smjesa vodika i kisika koja može stajati beskonačno dugo bez ikakve zamjetne reakcije. Veliki poremećaj sustava, poput električne iskre ili snažnoga mehaničkoga udara, pokreće međutim kemijsku reakciju koja se zatim odvija u potpunosti, uz nastajanje vode. Stanje **neodređene** ravnoteže karakterizira postojanje velikoga broja ekvivalentnih ravnotežnih stanja; primjer je lopta na površini savršeno ravnoga stola.



Slika 1.3 Podjela ravnotežnih stanja

1.6. Veličine stanja

Ravnotežna stanja sustava iskazuju se pripadajućim termodinamičkim svojstvima. Najvažnija **termodinamička svojstva** su tzv. **veličine stanja**, čiji iznos ne ovisi o putu kojim je sustav došao do ravnotežnoga stanja. Primjeri veličina stanja su energija i entropija. Veličine stanja mogu se podijeliti na ekstenzivne i intenzivne. **Ekstenzivne** veličine stanja ovise o „prostornosti“ sustava, tj. o njegovim dimenzijama; ovdje se očito ubrajaju ukupna masa ili ukupni volumen sustava. No, i druge veličine mogu biti intenzivne. Primjerice, promatraju li se dva spremnika CO₂, koja se nalaze pri istim ograničenjima stalnoga tlaka i temperature, a prvi spremnik ima dvostruko veći volumen od drugoga, tada će i sadržaj energije prvoga sustava biti dvostruko veći. Dakle, intenzivne veličine stanja mjere se jedinicama poput [m³], [J], [kg] ili slično. **Intenzivne** veličine stanja ne ovise o „prostornosti“ sustava; ovdje očito pripadaju temperatura, tlak i (kemijski) sastav. Podijeli li se energija ili volumen CO₂ u prvom ili drugom spremniku iz spomenutog primjera s masom ili množinom CO₂, dobit će se isti iznos za oba spremnika. Intenzivne veličine stanja mjere se stoga i jedinicama poput [m³ mol⁻¹] ili [J mol⁻¹] (molarne veličine) ili [m³ kg⁻¹] ili [J kg⁻¹] (specifične veličine). U ovome tekstu nastojat će se praviti razlika i simbolima, tako da će npr. unutarnja energija (ekstenzivna) označavati simbolom U , molarna unutarnja energija simbolom u , a specifična simbolom u_{sp} , uz brojne iznimke što potječu iz tradicije.

U spomenutome su primjeru molarna unutarnja energija i molarni volumen CO₂ bili u potpunosti određeni tlakom i temperaturom. Takve veličine koje u potpunosti određuju sustav nazivaju se **parametri stanja**. Brojnost parametara stanja ovisi o broju komponenata i broju faza u sustavu koji se razmatra.

Prema postulatima ravnotežne termodinamike, veličine stanja mogu se definirati jedino u ravnotežnome stanju. Kako je već spomenuto, sustave je nemoguće *a priori* karakterizirati termodinamičkim veličinama stanja, ne testira li se hipoteza o tzv. Maxwell-Boltzmannovoj raspodjeli. Prema toj hipotezi iz statističke termodinamike, N čestica sustava ukupne energije E u stanju termičke ravnoteže raspodjeljuje se tako da brojnost čestica n_i pojedine energijske razine ε_i iznosi:

$$\frac{n_i}{N} = \frac{\exp(-\varepsilon_i/kT)}{\sum_i \exp(-\varepsilon_i/kT)}, \quad (1.1)$$

gdje je k Boltzmannova konstanta. Jednadžba ujedno preko ravnotežne raspodjele definira i termodinamičku temperaturu T . Dakle, da bi se temperatura, a zatim i ostale termodinamičke veličine stanja uopće mogle odrediti, procesi u sustavu koji nije u stanju ravnoteže moraju biti dovoljno spori u odnosu na molekulska gibanja kojima se u sustavu, na mikroskopskoj razini, rekonstruira Maxwell-Boltzmannova raspodjela.

Uzme li se to u obzir, **stanja** sustava mogu se podijeliti prema tablici 1.2. Stacionarna i nestacionarna stanja izučava neravnotežna termodinamika, a neodređena stanja, primjerice eksplozije i udarni valovi gdje su brzine procesa usporedive s brzinama mikroskopske rekonstrukcije Maxwell-Boltzmannove raspodjele, analiziraju se zasebnim metodama.

Tablica 1.2 Podjela stanja sustava prema raspodjeli parametara stanja

Vrsta stanja	Prostorna raspodjela parametara	Vremenska raspodjela parametara	Maxwell-Boltzmannova raspodjela je lokalno zadovoljena
Ravnotežno stanje	Ne	Ne	Da
Stacionarno stanje	Da	Ne	Da
Nestacionarno stanje	Ne	Ne	Da
Neodređeno stanje	Parametri (primjerice temperatura) neodredivi?		Ne

1.7. Termodinamički procesi

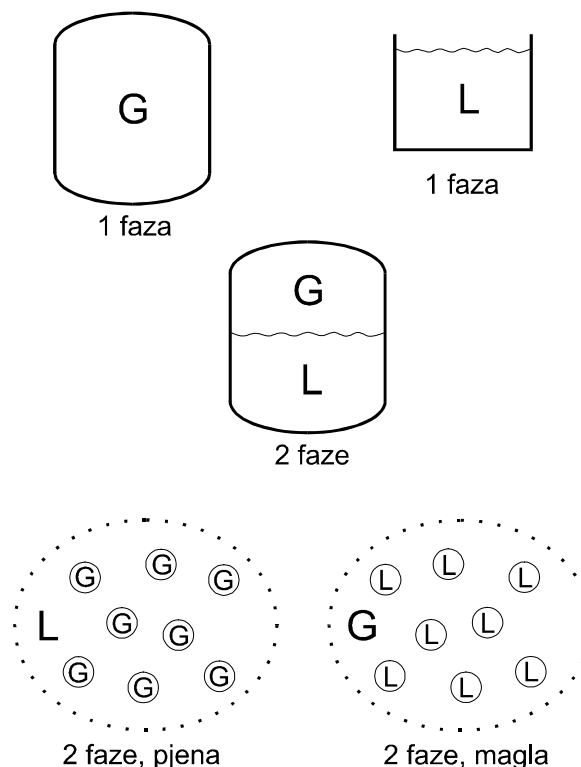
Sustavi se u termodinamici, osim stanjima, karakteriziraju još i **procesima**. Podrazumijeva se da se sustav koji je podložan termodinamičkomu procesu kontinuirano mijenja i stoga nije u ravnotežnome stanju. Međutim, ravnotežna stanja mnogo je lakše razumjeti i analizirati nego neravnotežna. Stoga se nastoji, kad god je moguće, termodinamičke procese analizirati tako kao da sustav prolazi kroz niz ravnotežnih stanja. Zamišljeni procesi kod kojih je taj uvjet u potpunosti zadovoljen nazivaju se **ravnotežni procesi**. Proces kod kojih sustav ne prolazi kroz ravnotežna stanja su, naravno, **neravnotežni procesi**. Realni su procesi uvijek neravnotežni, već stoga što se odvijaju konačnom brzinom. Smanjivanje brzine procesa dovodi do pojma tzv. **kvazistatičkoga procesa** kod kojeg se sva gibanja u sustavu odvijaju beskonačno sporo. Time se, barem načelno, sustavu omogućuje da u svakom trenutku procesa dosegne ravnotežno stanje. **Povrativi su procesi** oni zamišljeni procesi koji mogu obrnuti svoj smjer, pri čemu se i sustav i okolina vraćaju u početno stanje. Infinitesimalno spora gibanja nužan su uvjet da se proces može smatrati povrativim. Međutim, i u takvim slučajevima, ako spori proces uključuje prijenos topline sa sustava ili na sustav, ili se u sustavu na bilo koji način proizvodi entropija, proces neće biti povrativ. Primjer kvazistatičkoga procesa koji nije povrativ jest stlačivanje (kompresija) plina u cilindru pomoću klipa pri čemu između klipa i cilindra postoji trenje. Iako se stlačivanje može odvijati beskonačno sporo, trenje će oslobađati konačnu količinu topline što će dovesti do porasta entropije sustava i sustav se neće moći obrtanjem vratiti u početno stanje. Svi realni procesi su, dakle, **nepovrativi procesi**.

Od posebne su važnosti, s gledišta klasične termodinamike, **kružni procesi**, posebno u počecima razvoja termodinamike, od 1800 – 1870., primjerice Carnotov kružni proces. Kružni procesi svoju važnost imaju i danas, u okviru tehničke termodinamike. Kružni se procesi mogu ponavljati beskonačno mnogo puta bez promjene konačnog (ili početnog) stanja sustava u kojemu se odvija takav proces. Posljedice odvijanja kružnog procesa opažaju se u okolini sustava ili u drugim sustavima. Kružni procesi zahtijevaju postojanje barem dvaju spremnika u okolini sustava pri različitim temperaturama; topliji predaje toplinsku energiju sustavu, a hladniji je od njega prima.

Dijelovi realnih kružnih procesa obično se mogu aproksimirati idealnim procesima u kojima se jedna varijabla sustava drži stalnom. Među njima treba spomenuti: izobarne procese pri stalnome tlaku, izohorne pri stalnome volumenu, izotermne pri stalnoj temperaturi, izentropne pri stalnoj entropiji...

1.8. Termodinamička faza

Prije prelaska na osnovne termodinamičke zakone potrebno je definirati još i **termodinamičku fazu**. To je skup svih homogenih dijelova sustava istih svojstava. Značenje te definicije može se ilustrirati slikom 1.4. Plin (G, engl. *gas*) sadržan u čeličnome spremniku u ravnotežnome stanju ima ista svojstva u svakome svome djeliću i stoga je takav sustav jednofazan. Naravno, to podrazumijeva da sam spremnik nije uključen u sustav; uključivanje homogenoga čeličnoga spremnika u sustav učilo bi ga dvofaznim. Kapljevina (L, engl. *liquid*) u čaši u ravnotežnome je stanju također jednofazni sustav. Homogena kapljevita otopina šećera u vodi (jednaka koncentracija šećera u svakoj kapi otopine) također je jedna faza. Sustav je jednofazan, ali je višekomponentan. Uključivanjem same čaše u sustav on postaje višefazan. Smjesa propana i butana u spremniku u određenome području temperatura i tlakova može biti dvofazan dvokomponentni sustav; kapljevita smjesa (L) bogatija butanom u ravnoteži je s plinovitom smjesom (G) bogatijom propanom. Termodinamički potencijali u ravnotežnome stanju jednaki su u svakome djeliću sustava; to su temperatura, tlak i kemijski potencijali obiju komponenata. Treba međutim primijetiti da gustoća i množinska koncentracija nisu termodinamički potencijali i u pravilu se razlikuju u pojedinim ravnotežnim fazama. Sustav u kojem su kapljice plina (G) fino raspodijeljene u kapljevini (L) također je dvofazan – radi se o pjeni. Kapljevina je **kontinuirana faza** – svi djelići kapljevine u prostornom su kontinuitetu. Plin je **disperzna faza** – iz jednog djelića plina u drugi može se doći samo uz prelazak fazne granice. Svi djelići plina tvore jednu fazu samo ako su potpuno jednakih svojstava. Kod vrlo malih dimenzija disperzne faze, svojstva mogu ovisiti o međufaznoj površini, tj. dimenzijama čestica. Prikazan je i slučaj gdje je kapljevina disperzna faza, a plin kontinuirana faza – radi se o aerosolu ili magli. Moguće su i sve druge kombinacije agregatnih stanja kontinuirane i disperzne faze.

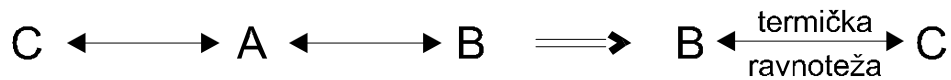


Slika 1.4 Termodinamička faza

1.9. Nulti zakon termodinamike

Glavnina empirijske termodinamike sadržana je u četirima osnovnim zakonima.

Nulti se zakon bavi termičkom ravnotežom. Jedna od mogućih formulacija **nultoga zakona** termodinamike je: *Dva sustava koja su u termičkoj ravnoteži s trećim, također su u termičkoj ravnoteži i jedan s drugim.* Zakon je ilustriran i slikom 1.5.



Slika 1.5 Ilustracija nultoga zakona termodinamike

Sustavi su u termičkoj ravnoteži ako međusobno izmjenjuju toplinsku energiju, ali je količina topline koja u jedinici vremena prijeđe s jednoga sustava na drugi jednaka, pa se energije sustava ne mijenjaju. Taj je zakon sadržan u svakome mjerenju temperature i definira temperaturu kao *stupanj zagrijanosti tijela*. Naime, mjerenje temperature od samih svojih početaka nije ništa drugo do dovođenje sustava kojemu treba izmjeriti temperaturu u stanje termičke ravnoteže sa sustavom kojim se temperatura mjeri. „Mjerni“ sustavi su npr. živa ili alkohol u kapilari termometra, a temperatura se očitava na osnovi temperature ovisnosti volumena tijela, dakle mehaničkoga svojstva tvari. Prve mjerene temperature, dakle, nisu „termodinamičke“ jer nisu ni na koji način povezane s termodinamičkim konceptima energije, entropije, niti s prvim, drugim i trećim zakonom termodinamike.

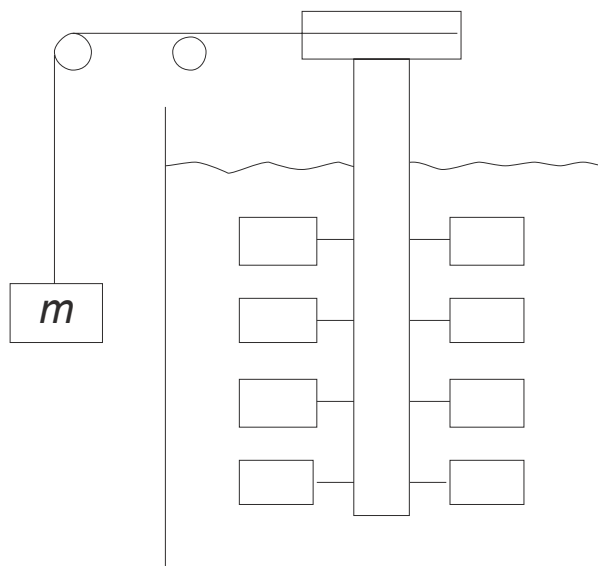
Nulti je zakon implicitan u ostalim trima, ali je posljednji dobio naziv pa je zbog praktičnosti nazvan nultim kako se ne bi mijenjali uvriježeni nazivi ostalih triju. Tekstualna formulacija zakona pojavljuje se u termodinamičkome udžbeniku oko 1940. (FOWLER, 1939.), a naziv „nulti zakon“ oko 1950. (SOMMERFELD, 1951.) Implicitna ne-termodinamička definicija temperature preko volumetrijskih svojstava arbitrarnoga mjernoga fluida kasnije je zamijenjena definicijom preko volumetrijskih svojstava idealnoga plina. Produkt tlaka i volumena idealnoga plina (pri niskim tlakovima i visokim temperaturama) je stalan i može poslužiti kao definicija temperature ljestvice, prema:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{(pv)}{T} = \text{konst.}, \quad (1.2)$$

jer se izoterme idealnoga plina u pv -dijagramu međusobno ne sijeku. T je tu još uvijek „ne-termodinamička“ temperatura, koja postaje „termodinamičkom“ tek u okviru drugoga zakona termodinamike. Tako definirana temperatura, zajedno s „mehaničkim“ svojstvima volumena – prostornih dimenzija sustava i tlaka – mjerljive sile po jedinici površine, tvorila je osnovu prvih mjerenja iz kojih je sazdana termodinamika kao empirijska znanost.

1.10. Prvi zakon termodinamike

Matematičkoj formulaciji prvoga zakona termodinamike prethodilo je određivanje tzv. „mehaničkoga ekvivalenta topline“ u eksperimentima Juliusa Roberta von Mayera (VON MAYER, 1842.) i Jamesa Prescottta Joulea (Joule, 1843.). Jouleov eksperiment ilustriran je slikom 1.6.



Slika 1.6 Jouleov eksperiment; potencijalna mehanička energija padajućega utega mase m pretvara su u toplinsku energiju trenja lopatica na vratilu i kapljevine.



James Prescott Joule (1818. – 1889.)



Julius Robert von Mayer (1814. – 1878.)

Eksperiment je omogućio jasno definiranje koncepta energije kao „sposobnosti tijela da vrši rad“ i kvantificiranje prethodno tek naslućenoga načela pretvorbe jednoga oblika energije u drugi. Temelj koncepta je postojanje više oblika energije. Fizika govori o potencijalnoj energiji tijela ako se ono nalazi u polju sila (primjer je visina tijela u gravitacijskom polju), te o kinetičkoj energiji ako se tijelo giba. Energiju u tim slučajevima određuje položaj ili gibanje središta mase tijela. Iz tih su konvencionalnih konceptata mehaničke energije isključene kinetička energija molekulskih gibanja i potencijalna energija molekulskih međudjelovanja.

Koncept energije koji se povezuje sa samom materijom i njezinim molekulskim ili atomskim gibanjima te molekulskim ili atomskim međudjelovanjima je već spomenuta **unutarnja energija**. Prvu kinetičku komponentu unutarnje energije sačinjava translacijska energija

slučajnoga gibanja čestica zbog svoje konačne mase i brzine. Ta je komponenta dominantna u plinovitoj agregatnoj stanju tvari, dok je znatno manja u kapljevitome, a praktički iščezava u čvrstome, gdje su čestice (molekule, atomi) fiksirani u svojim položajima u kristalnoj rešetki. Druga komponenta je rotacijska (kinetička) energija. I ona je najizraženija u plinovitoj agregatnoj stanju. Treća je komponenta vibracijska energija koja može biti znatna i u kondenziranim (kapljevitim i čvrstim) sustavima.

Dio unutarnje energije čini i njezina potencijalna komponenta, tj. atomska i molekulska međudjelovanja. Približavanjem molekula na određeni razmak do izražaja dolaze privlačne sile među česticama koje uzrokuju neidealnost plinova, omogućuju njihovo ukapljivanje i na kraju uvjetuju kristalizaciju. Pri vrlo malim udaljenostima, međutim, sile postaju odbojne, što je osnovni razlog „neproničnosti“ materije te praktične nestlačivosti kapljevine i krutina.

Dio unutarnje energije mogu činiti i jezgri i elektronski doprinosi, ako to zahtijeva proces ili sustav koji se termodinamički razmatra. Primjer je plazma – visokoinonizirani plin – koji dobiva sve veće inženjersko značenje. Nuklearne (jezgrene) relacije drugi su takav primjer.

Budući da je teško odlučiti koje sve doprinose treba razmatrati kao sastavnice unutarnje energije, te da apsolutni iznos unutarnje energije uglavnom nije ni bitan za termodinamičare, smatra se da se njezin apsolutni iznos te iznosi iz nje izvedenih termodinamičkih veličina ne mogu i ne trebaju izračunavati. Izračunavaju se samo njezine promjene, prirasti ΔU ili diferencijali dU . Nulta vrijednost unutarnje energije pripisuje se tada tvari pri nekim, proizvoljno odabranim, referentnim uvjetima tlaka i temperature.

Unutarnja energija funkcija je temperature; porast temperature tijela intenzivira molekulska i atomska gibanja. S druge strane, mehanički rad koji se vrši nad sustavom također mu povisuje temperaturu i stoga intenzivira ista ta gibanja. Na unutarnju se energiju stoga može utjecati dovođenjem topline ili mehaničkim radom. U skladu s time, prvi zakon termodinamike može se definirati sljedećim iskazom: *Promjena unutarnje energije zatvorenoga sustava jednaka je razlici topline dovedene sustavu i rada koji sustav vrši nad okolinom.*

Numerički iskaz te rečenice dao je Clausius (CLAUSIUS, 1854.):

$$dU = \delta Q - \delta W , \quad (1.3)$$

gdje je U unutarnja energija sustava, Q toplina, a W mehanički rad ($\delta W = pdV$). U toj se definiciji jasno razlikuje toplina kao tok energije koji se ostvaruje kao posljedica temperaturne razlike i mehanički rad (a kasnije općenito **rad**) kao tok energije koji je posljedica ostalih termodinamičkih potencijala (primjerice razlike tlakova).

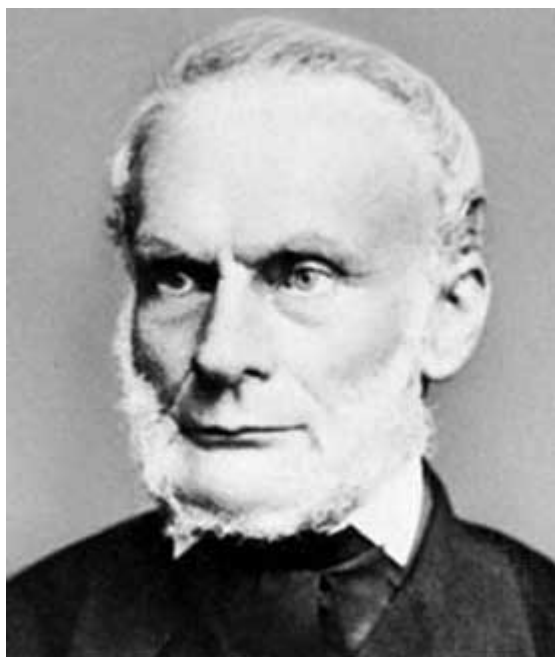
Drugi numerički iskaz prvoga zakona termodinamike dao je Mollier (MOLLIER, 1904). i glasi:

$$dH = \delta Q - \delta W . \quad (1.4)$$

Mollier je prepoznao da se pri izobarnim procesima dio energije koja se preda sustavu, pored povećanja unutarnje energije, troši na povećanje njegova volumena ili – drugim riječima – prevladavanje privlačnih međudjelovanja čestica. Na taj je način definirana izvedena termodinamička veličina **entalpija**:

$$H = U + pV , \quad (1.5)$$

kao zbroj unutarnje i tzv. volumne energije sustava. Entalpiju je imenovao nizozemski fizičar Heike Kamerlingh Onnes (1853. – 1926.), nobelovac iz 1913. Budući da je izvedena iz unutarnje energije, ni njezin se apsolutni iznos ne izračunava.



Rudolf Clausius (1822. – 1888.)



Richard Mollier (1863. – 1935.)

Prvi zakon termodinamike predviđa konverziju jednoga oblika energije u drugi, uz njezino očuvanje. U svojemu je izvornome obliku energija bila konzervativno svojstvo, baš kao i masa. To znači da se pretpostavljalo da je energijski sadržaj svemira stalan; energija može mijenjati svoj oblik, ali ukupna količina uvijek ostaje jednaka. Dosezi nuklearne fizike kazuju, međutim, da za nuklearne procese vrijede zakoni očuvanja ukupnosti mase i energije. Vezu mase i energije daje čuveni Einsteinov izraz $E=mc^2$. Za potrebe najvećega broja inženjera termodinamičara pretvorba mase u energiju zasad nije od veće praktične važnosti pa se za primjene izvan područja nuklearnih procesa može pretpostaviti da vrijedi zakon o očuvanju energije. Ipak, prvi zakon termodinamike može se, u svjetlu općenitosti, reformulirati kao konstatacija da je zbroj energije i mase (tj. njezinoga energetskega ekvivalenta) u izoliranome sustavu konstantan. Na taj se način jednadžbe očuvanja mase i energije mogu promatrati kao posebni iskazi prvoga zakona termodinamike. (Trebalo se prisjetiti da je kolegij koji se bavi bilancama tvari i energije u pravilu vrlo važan dio kurikula kemijskoga inženjerstva.)

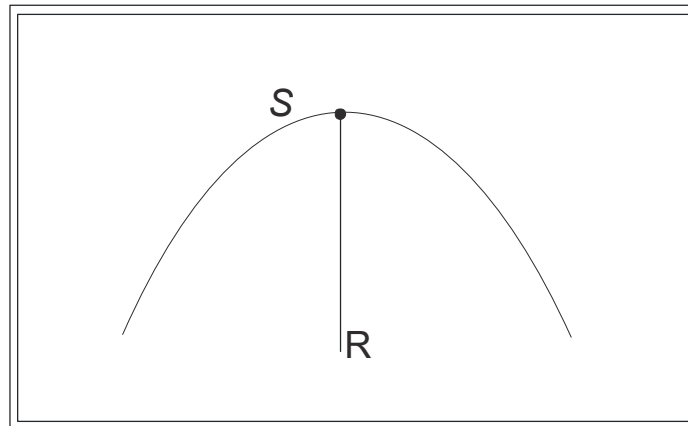
1.11. Drugi zakon termodinamike

Drugi zakon termodinamike definira smjer spontanoga odvijanja termodinamičkih procesa. Zakon ima više formulacija. Razmjerno komplicirana formulacija Williama Thomsona (kasnije lord Kelvin) iz 1851. (THOMSON, 1851.) glasi: *Nemoguće je pomoću nežive naprave dobiti mehaničko djelovanje iz bilo kojega dijela tvari njezinim hlađenjem na temperaturu ispod najhladnijega od okolnih objekata.* Puno je jednostavnije to formulirao znatno ranije sam Carnot (CARNOT, 1824.), navodeći da *proizvodnja pokretačke snage u parnome stroju ne potječe od stvarne potrošnje topline, već od prijenosa topline s toplijega na hladnije tijelo.* Treća formulacija iz 1863. potječe od Rudolfa Clausiusa (CLAUSIUS, 1863.): *toplina ne može prijeći s hladnijega na toplije tijelo bez utroška mehaničkoga rada.* Drugim riječima, toplina spontano prelazi samo s tijela više na tijelo niže temperature. Četvrta formulacija drugoga zakona termodinamike jest numerička (CLAUSIUS, 1865.) i glasi jednostavno:

$$\delta Q = TdS. \tag{1.6}$$

Drugi zakon termodinamike izražava opće načelo disipacije kinetičke i potencijalne energije koje se opaža u prirodi. Drugi zakon primjećuje činjenicu da u izoliranome sustavu tijekom vremena dolazi do izjednačavanja tlaka, temperature i kemijskoga potencijala u svim djelićima sustava (dolazi do uspostavljanja ravnotežnoga stanja). Mjera uspostavljanja ravnoteže u izoliranome sustavu je prirast entropije sustava, S ; izolirani sustav postiže maksimum entropije u stanju ravnoteže, slika 1.7.

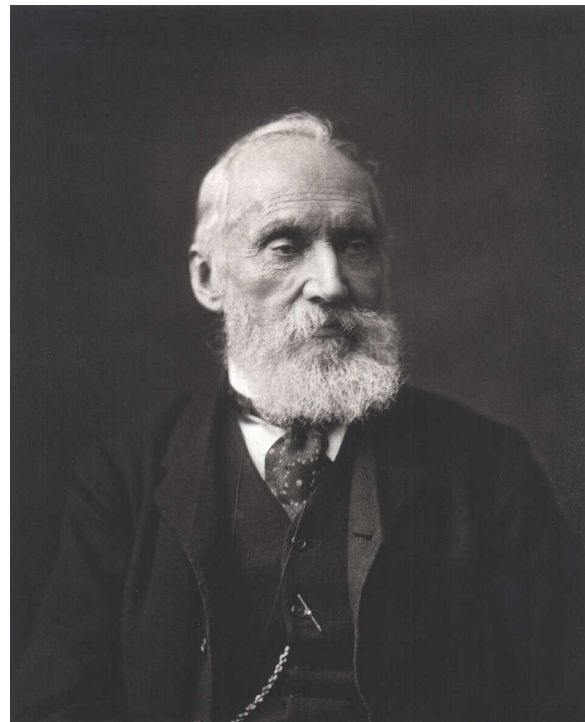
izolirani sustav



Slika 1.7 Izolirani sustav postiže maksimum entropije S u ravnotežnome stanju R .



Nicolas Leonard Sadi Carnot (1796. – 1832.)



William Thomson (lord Kelvin) (1824. – 1907.)

Drugi zakon termodinamike uvodi **entropiju** kao termodinamičku veličinu, kao *mjeru degradacije energijskog potencijala*, *mjeru neslučajnosti u sustavu* te veličinu *razmjernu termodinamičkoj vjerojatnosti nekog makrostanja*.

Plin koji struji kroz zračni tunel ima *energijski potencijal*; gibanje plina može se na lopaticama turbine pretvoriti u mehanički rad zakretanja te na generatoru u električnu energiju. Kinetička se energija molekula plina, međutim, može podijeliti na dva dijela, na

uređeni dio, koji se opisuje brzinom strujanja plina, te na neuređeni dio, slučajno termičko gibanje molekula plina, jednako u svim smjerovima, koje stoga ne može utjecati na zakretanje turbine. Samo se uređeni dio turbinom može pretvoriti u koristan rad. Iznenadnim zatvaranjem zračnoga tunela (izoliranjem sustava) ukupna energija plina ne bi se promijenila, ali bi se energija uređenoga gibanja brže ili sporije pretvorila u slučajno, termičko gibanje molekula – povisila bi se temperatura plina. Nakon toga nijedan se dio energije više ne bi mogao pretvoriti u mehanički rad na turbini. Dakle, došlo bi do *degradacije energijskoga potencijala*, povećao bi se stupanj *slučajnosti u sustavu*, sustav bi prešao u *termodinamički najvjerojatnije makrostanje* Maxwell-Boltzmannove raspodjele brzina i energija čestica, što se mjeri povišenjem entropije. Kada se dopusti da se mehanički oblici energije koju tijelo posjeduje bilo kakvim procesom degeneriraju u toplinski (ili slučajni) oblik, tada se povećava entropija tijela.

Vjerojatnost spontanoga usmjeravanja molekula bez vanjskoga utjecaja je zanemariva, što znači da se toplinska energija neće slobodno povratiti u mehanički oblik. Entropija se, dakle, neće smanjiti bez vanjskoga djelovanja – prijenosa toplinske energije. No, i pri tome vanjskome djelovanju slučajnost ne nestaje, već se prenosi na drugo tijelo, pri čemu se povećava entropija drugoga tijela – svaki prijenos topline prati i prijenos entropije (vidi jednadžbu 1.6.). U najboljem slučaju, zbroj entropija sustava i okoline (univerzuma) ostaje stalan – kod povrativih procesa – a u svima drugima entropija univerzuma može samo rasti. Zbog toga se kaže da je entropija i *strjelica na vremenskoj ljestvici*, jer se vremenski redosljed odvijanja procesa može detektirati prema porastu entropije univerzuma.

Entropija se može interpretirati razmatranjem prostorne i energijske raspodjele skupa čestica za definiran ukupni broj čestica, N , definiranu ukupnu unutarnju energiju U i ukupni raspoloživi volumen V . Razmatrat će se najjednostavniji slučaj skupa bezdimenzijskih čestica gdje unutarnju energiju sustava čine samo translacijski kinetički doprinosi.

Najvjerojatnija prostorna raspodjela čestica može se odrediti na osnovi statističkih razmatranja. Skup od, primjerice četiri prepoznatljive čestice može se razdijeliti na dva jednaka volumna odjeljka na 16 različitih načina, prema tablici 1.3. Iz tablice je vidljivo da se neki rasporedi istih ukupnih svojstava (makrostanja) mogu ostvariti na više načina (mikrostanja).

Tablica 1.3 Podjela stanja sustava prema raspodjeli parametara stanja

Makrostanje	Mikrostanja		Makrostanje	Mikrostanja	
	Odjeljak A	Odjeljak B		Odjeljak A	Odjeljak B
0+4		①②③④	2+2	②③	①④
1+3	①	②③④	2+2	②④	①③
1+3	②	①③④	2+2	③④	①②
1+3	③	①②④	3+1	①②③	④
1+3	④	①②③	3+1	①②④	③
2+2	①②	③④	3+1	①③④	②
2+2	①③	②④	3+1	②③④	①
2+2	①④	②③	4+0	①②③④	

Broj mogućih rasporeda (ukupan broj mikrostanja) N čestica u k odjeljaka daje teorija vjerojatnosti i iznosi:

$$\Omega = M^k . \tag{1.7}$$

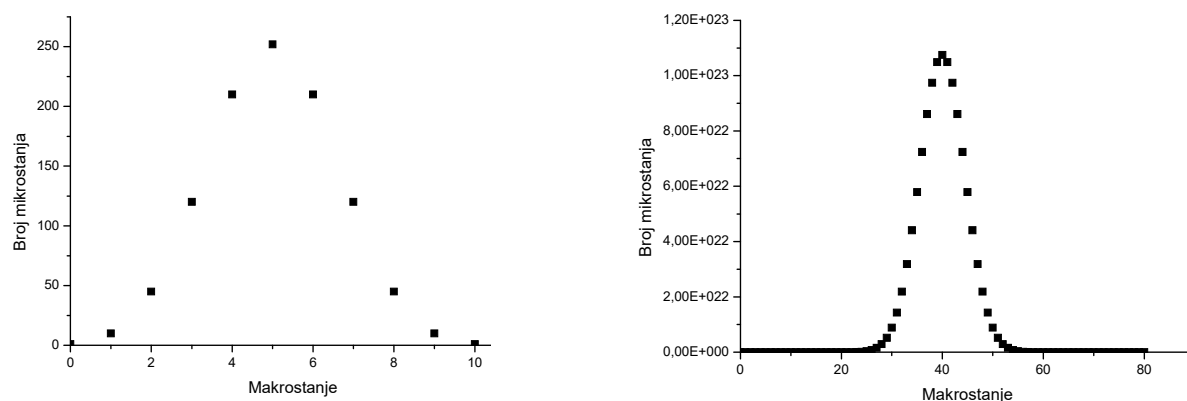
Teorija vjerojatnosti daje i broj načina na koji se N čestica može smjestiti u k odjeljaka pri čemu se u svakome odjeljku nalazi definirani broj od M_i čestica pri čemu vrijedi da je $\sum M_i = N$; izraz glasi:

$$\Omega_N^{M_1 \dots M_k} = \frac{N!}{\prod_{i=1}^k M_i!}. \quad (1.8)$$

Omjer brojnosti mikrostanja u pojedinome makrostanju i ukupnoga broja mikrostanja daje vjerojatnost „nalaženja“ ili udio vremena koje sustav provede u tom makrostanju:

$$p = \frac{\Omega_N^{M_1 \dots M_k}}{M^k}. \quad (1.9)$$

Na slici 1.8 prikazan je raspored čestica među dvama odjeljcima za dva različita ukupna broja čestica. Slika pokazuje snažan trend povećanja broja mikrostanja kojima se ostvaruje najvjerojatnije makrostanje s povećanjem ukupnoga broja čestica (krivulje raspodjele su sve oštrijih vrhova). Za vrlo velike brojeve čestica, približne Avogadrovu broju, makrostanje s jednakim brojem čestica u svim odjeljcima (čitaj – stanje jednolike gustoće plina) bit će daleko najvjerojatnije, a sustav će fluktuirati između najvjerojatnijega i manjega broja okolnih makrostanja, dok će udaljena makrostanja biti praktički nevjerovatna. Pritom će srednja vrijednost svih dostupnih stanja sustava biti jednaka najvjerojatnijem stanju. Dakle, postići će se stanje jednolike gustoće kao (termo)dinamičko ravnotežno stanje, tj. stanje maksimalne entropije.



Slika 1.8 Raspodjela 10 (lijevo) i 80 (desno) čestica među dvama odjeljcima; broj mikrostanja kojim se ostvaruje određeno makrostanje

Energijska raspodjela skupa čestica plina podrazumijeva razdjeljivanje ukupne unutarnje energije sustava prvo na doprinose translacijske, rotacijske i vibracijske energije. Za slučaj idealnoga plina (skupa bezdimenzijskih čestica bez međudjelovanja) ili monomatomičnih plemenitih plinova (pri dovoljno niskome tlaku) rotacijski i vibracijski doprinosi iščezavaju. Sva se unutarnja energija pripisuje translacijskome doprinosu, koji se raspodjeljuje među česticama. Tu treba napomenuti da su i translacijski doprinosi, u skladu s kvantnom teorijom, kvantizirani, tj. čestica u translacijskome gibanju ne može poprimiti bilo koju kinetičku energiju, nego neku iz definiranoga skupa energija (u praksi su energijske razine tako bliske da tvore naizgled kontinuirani spektar).

Razdjeljivanje ukupne energije sustava na pojedine čestice prisposobivo je prostornome razdjeljivanju čestica (kompartimentalizaciji). Literaturni primjer (BALZHIZER, 1972.) razmatra razdjeljivanje sustava definirane unutarnje energije od 20 arbitrarnih energetske jedinice na deset čestica, uz dopuštene energijske razine od 0 ... 100 energetske jedinice. Odmah se

prepoznaje da niti jedna čestica ne može zauzimati razinu iznad 20, jer bi onda ukupna energija sustava premašivala ograničenje. Na sličan je način zabranjeno i stanje jednolike raspodjele energije na svih deset čestica na energijskoj razini 1, jer tada ukupna energija sustava (10) ne bi bila jednaka zadanoj vrijednosti (20). Najočitija raspodjela koja zadovoljava ograničenje ukupne energije jest jednolika raspodjela na energijskoj razini 2. Ona međutim nipošto nije jedina, niti je najčešća. U tablici 1.4 prikazan je problem raspodjele šest čestica na energijske razine iz gornjega primjera, uz ograničenje ukupne energije na 5 ili 10 arbitrarnih jedinica. Tablica pokazuje da s povećanjem ukupne energije sustava raste broj mogućih energijski ekvivalentnih rasporeda (makrostanja), od kojih se neka mogu ostvariti na više načina od drugih. To znači da u graničnome slučaju velikoga broja čestica neka mikrostanja, premda moguća, postaju krajnje nevjerovatna, dok druga postaju sve vjerojatnija. Uspostavlja se najvjerojatnija, tzv. Maxwell-Boltzmannova raspodjela, prikazana izrazom (1.1), karakteristična za (termo)dinamičko ravnotežno stanje sustava, tj. stanje maksimalne entropije. Kvantitativna veza entropije i najvjerojatnije raspodjele može se pronaći u udžbenicima statističke termodinamike.

Entropija makrostanja se, prema Boltzmannu, smatra razmjernom termodinamičkoj vjerojatnosti nekog makrostanja, tj. broju mikrostanja kojim se ostvaruje makrostanje:

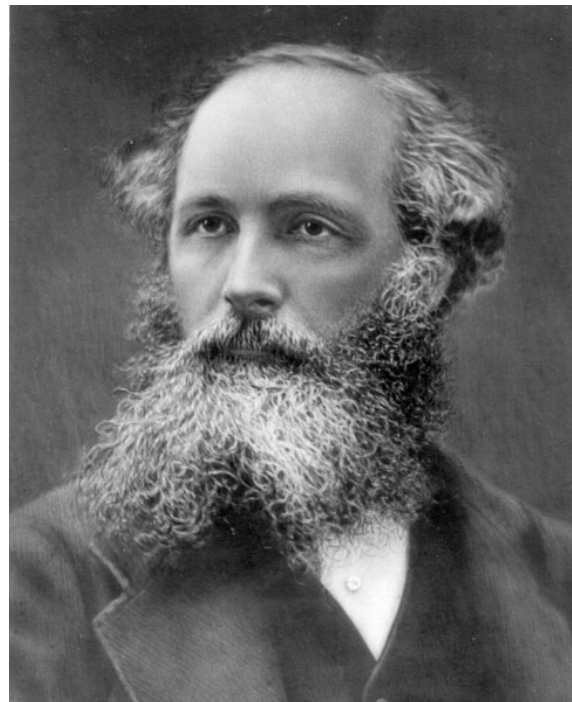
$$S = k \ln \Omega . \quad (1.10)$$

Jednadžbu je u prikazanome obliku prvi forulirao Max Planck. Konstanta razmjernosti je tzv. Boltzmannova konstanta, k [vidi jednadžbu (1.1)], iznosi $1,38062 \cdot 10^{-23}$ J/K i omjer je opće plinske konstante, R , i Avogadrova broja, N_A , prema:

$$k = R/N_A . \quad (1.11)$$



Ludwig Boltzmann (1844. – 1906.)



James Clerk Maxwell (1831. – 1879.)

Tablica 1.4 Raspodjela šest čestica na energijske razine (0, 1, 2, 3... arbitrarnih jedinica) uz uvjet ograničenja ukupne energije sustava na 5 ili 10 arbitrarnih jedinica (BALZHIZER, 1972.)

Ukupna energija = 5													
Makrostanje	Energijska razina										Broj mikrostanja	Vjerojatnost / %	
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9			10
1	5	0	0	0	0	1						6	2,4
2	4	0	1	1	0	0						30	11,9
3	4	1	0	0	1	0						30	11,9
4	3	1	2	0	0	0						60	23,8
5	3	2	0	1	0	0						60	23,8
6	2	3	1	0	0	0						60	23,8
7	1	5	0	0	0	0						6	2,4
											252		
Ukupna energija = 10													
Makrostanje	Energijska razina										Broj mikrostanja	Vjerojatnost / %	
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9			10
1	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0		6	0,2
2	4	1	0	0	0	0	0	0	0	1		30	1,0
3	4	0	1	0	0	0	0	0	1	0		30	1,0
4	4	0	0	1	0	0	0	1	0	0		30	1,0
5	4	0	0	0	1	0	1	0	0	0		30	1,0
6	4	0	0	0	0	2	0	0	0	0		15	0,5
7	3	2	0	0	0	0	0	0	1	0		60	2,0
8	3	1	1	0	0	0	0	1	0	0		120	4,1
9	3	1	0	1	0	0	1	0	0	0		120	4,1
10	3	1	0	0	1	1	0	0	0	0		120	4,1
11	3	0	2	0	0	0	1	0	0	0		60	2,0
12	3	0	1	1	0	1	0	0	0	0		120	4,1
13	3	0	1	0	2	0	0	0	0	0		60	2,0
14	3	0	0	2	1	0	0	0	0	0		60	2,0
15	2	3	0	0	0	0	0	1	0	0		60	2,0
16	2	2	1	0	0	0	1	0	0	0		180	6,1
17	2	2	0	1	0	1	0	0	0	0		180	6,1
18	2	2	0	0	2	0	0	0	0	0		90	3,1
19	2	1	2	0	0	1	0	0	0	0		180	6,1
20	2	1	1	1	1	0	0	0	0	0		360	12,2
21	2	1	0	3	0	0	0	0	0	0		60	2,0
22	2	0	2	2	0	0	0	0	0	0		90	3,1
23	1	4	0	0	0	0	1	0	0	0		30	1,0
24	1	3	1	0	0	1	0	0	0	0		120	4,1
25	1	3	0	1	1	0	0	0	0	0		120	4,1
26	1	2	2	0	1	0	0	0	0	0		180	6,1
27	1	1	3	1	0	0	0	0	0	0		120	4,1
28	1	0	5	0	0	0	0	0	0	0		6	0,2
29	1	2	1	2	0	0	0	0	0	0		180	6,1
30	0	5	0	0	0	1	0	0	0	0		6	0,2
31	0	4	1	0	1	0	0	0	0	0		30	1,0
32	0	4	0	2	0	0	0	0	0	0		15	0,5
33	0	3	2	1	0	0	0	0	0	0		60	2,0
34	0	2	4	0	0	0	0	0	0	0		15	0,5
											2943		

Drugi zakon termodinamike, osim entropije, uvodi još dvije iz nje izvedene termodinamičke veličine. **Helmholtzova energija** ili **slobodna (unutarnja) energija** je termodinamička veličina koja mjeri ravnotežno stanje u zatvorenim sustavima (sustavima koji ne izmjenjuju tvar, već samo energiju s okolinom) uz ograničenja stalne temperature i stalnoga volumena. Definira se prema:

$$A = U - TS. \quad (1.12)$$

Na sličan se način definira i **Gibbsova energija** ili **slobodna entalpija**, kao veličina koja mjeri ravnotežno stanje u zatvorenim sustavima uz ograničenja stalne temperature i stalnoga tlaka. Definira se izrazom:

$$G = H - TS. \quad (1.13)$$

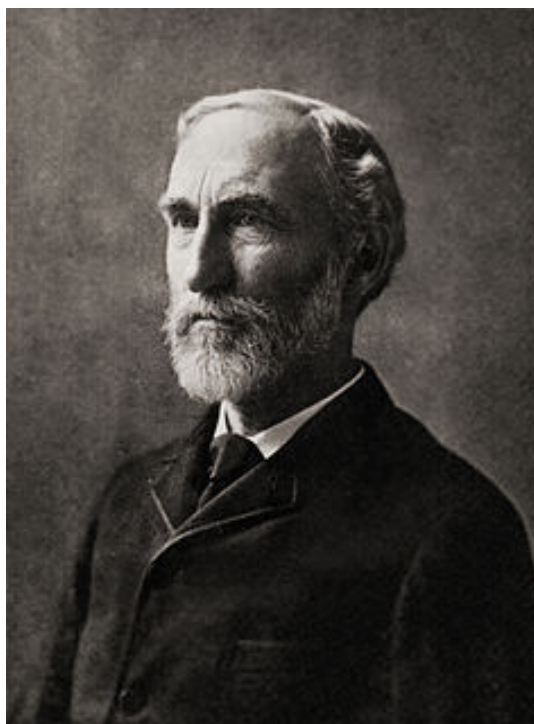
Obje su veličine posebno važne u kemijskoj te kemijsko-inženjerskoj termodinamici, a gotovo se ne susreću u tečajevima tehničke termodinamike. Obje veličine poprimaju minimalnu vrijednost u zatvorenim sustavima pri odgovarajućim ograničenjima (vidi Poglavlje 6) i služe za izvođenje mnogih korisnih termodinamičkih relacija.

Rasprave u okviru drugoga zakona termodinamike omogućuju redefiniranje intuitivnih koncepata tlaka i temperature. Termodinamička temperatura se definira kao:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{N,V}, \quad (1.14)$$

a „termodinamički“ tlak kao:

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N}. \quad (1.15)$$



Josiah Willard Gibbs (1839. – 1903.)



Hermann von Helmholtz (1821. – 1894.)

1.12. Treći zakon termodinamike

Treći zakon termodinamike formulira se sljedećim iskazom: *S približavanjem (temperature) sustava apsolutnoj ničtici (0 K ili $-273,15 \text{ }^\circ\text{C}$), gasnu svi procesi i entropija se sustava približava svojoj minimalnoj vrijednosti.* Treći zakon termodinamike postavio je Walther Nernst između 1906. i 1912. Entropija sustava pri apsolutnoj ničtici ne iznosi nužno 0 prema $S = k \ln \Omega$, ako sustav može postojati u više energijski ekvivalentnih mikrostanja Ω . Tako će

primjerice stakla pri vrlo niskim temperaturama kao tvari u neravnotežnome stanju posjedovati velik broj mogućih ekvivalentnih konfiguracija i konačan iznos tzv. rezidualne entropije. Jedino će idealizirana predodžba tzv. savršenoga kristala tvari koji – zbog svoje savršenosti, potpune uređenosti i nepostojanja ikakvih defekata – može postojati samo u jednoj konfiguraciji imati entropiju jednaku 0. Matematički se to iskazuje izrazom:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (1.16)$$

Na taj se način treći zakon termodinamike iskazuje kao statistički prirodni zakon koji definira apsolutnu referentnu točku entropije kao termodinamičke veličine. Entropija definirana s obzirom na tu točku je apsolutna entropija i može biti samo pozitivna.

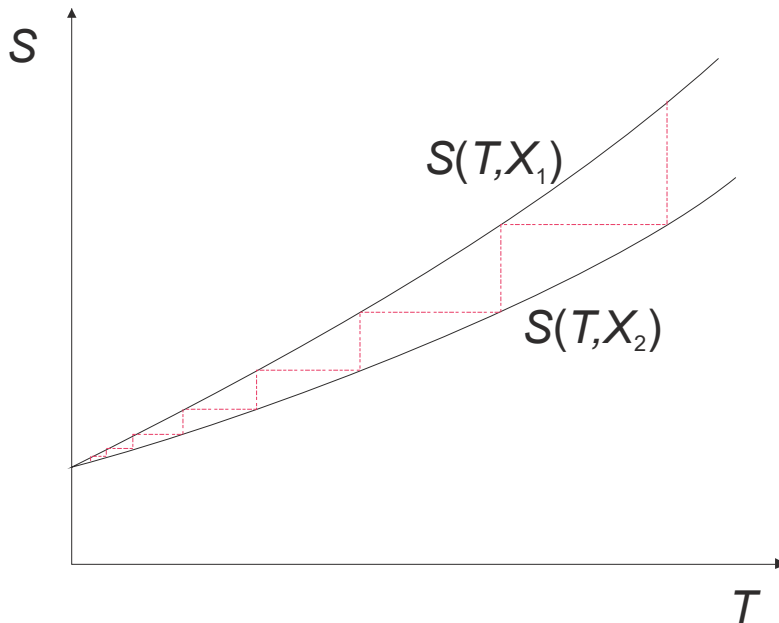
Ilustrativno je promatrati približavanje sustava stanju apsolutne ništice. Neka je sustav skupina molekula plina unutar čvrstoga spremnika. U plinovitoj se fazi molekule gibaju translacijski te vibriraju i rotiraju unutar spremnika uz razmjerno slaba međudjelovanja. Odvođenje topline (energije) sustavu prati i sniženje temperature i smanjenje intenziteta molekulskih gibanja. Budući da se ukupna energija sustava smanjuje, smanjuje se i broj mogućih energijskih raspodjela, dakle smanjuje se entropija sustava. Kada se kinetička energija molekula sustava smanji na iznos usporediv s potencijalnom energijom (privlačnih) međudjelovanja, sustav će početi kondenzirati. Ukapljivanje se odvija pri stalnoj temperaturi i tlaku, ali uz odvođenje topline i veliko smanjivanje entropije sustava (entropija faznog prijelaza) jer se broj mogućih rasporeda molekula drastično ograničava prijelazom u kapljevitost stanje.

Kapljevitost stanje također karakterizira slobodno gibanje molekula po cijelom sustavu. Međutim, gibanje se odvija u nakupinama, grozdovima molekula i uvijek uz znatna ograničenja uslijed međudjelovanja s okolnim molekulama. Kapljevitost je, stoga, znatno uređenija od plina. Hlađenje kapljevitosti rezultira smanjenjem raspoložive energije te posljedično smanjenjem entropije sustava. Znatno smanjenje translacijske energije čestica u konačnici dovodi do približnoga fiksiranja njihovih položaja i stvaranja pretpostavki za kristalizaciju. Kinetička energija čestica više nije dovoljna da prevlada međudjelovanja kratkoga dosega i nastaje kristal. Kristalizacija se odvija pri stalnoj temperaturi i tlaku, uz odvođenje topline i veliko smanjivanje entropije sustava (entropija faznog prijelaza), ponovo zbog drastičnoga ograničavanja broja mogućih rasporeda čestica.

U čvrstome su stanju čestice praktički potpuno izgubile translacijsku energiju. Preostala su molekulska gibanja uglavnom vibracije molekula oko svojega ravnotežnoga položaja u kristalnoj rešetki. Daljnim se hlađenjem amplituda vibracija brzo smanjuju. Kada bi bilo moguće odvesti dovoljno energije, molekule bi potpuno prestale vibrirati i ostale bi čvrsto vezane u svome položaju. Takva savršena rešetka ne bi imala nikakvu translacijsku, rotacijsku i vibracijsku energiju, već samo energiju međudjelovanja i energiju pridruženu masi samih čestica. Ukupna bi se kinetička energija (nultoga iznosa) mogla raspodijeliti na molekule samo na jedan način (da svaka molekula ima nulti iznos energije) što bi značilo jedno jedino moguće mikrostanje i nultu entropiju sustava.

Eksperimentalno je dokazano da kinetička energija svih tvari iščezava pri istoj temperaturi (apsolutnoj ništici) te da se entropija sustava približava istome iznosu. Također, dokazano je da se entropija tvari kao dvoparametarska veličina [$S = f(T, X)$] također približava istome iznosu pri apsolutnoj ništici bez obzira na vrijednost parametra X (gdje X može biti tlak ili koja duga veličina). Snižavanje temperature sustava moguće je, načelno, ostvariti uzastopnim slijedom izotermne promjene parametra X (s X_1 na X_2 primjerice izotermnom kompresijom, $dS < 0$) i zatim izentropnom restauracijom početne vrijednosti parametra (s X_2 na X_1 primjerice izentropnom ekspanzijom uz $dT < 0$). Ukoliko je granična vrijednost entropije pri

apsolutnoj ničtici neovisna o vrijednosti parametra X , postizanje apsolutne ničtice zahtijevalo bi beskonačno velik broj koraka, pa je takav proces u praksi neizvediv (vidi sliku 1.9). To dovodi do alternativne definicije trećeg zakona termodinamike: *Nemoguće je bilo kakvim postupkom, bez obzira na moguće idealizacije, sniziti temperaturu sustava na apsolutnu ničticu u konačnome broju koraka.*



Slika 1.9 Proces snižavanja temperature do apsolutne ničtice zahtijevao bi beskonačno velik broj koraka

1.13. Relacije među termodinamičkim veličinama

U skupu dosad spomenutih termodinamičkih veličina (tlak, temperatura, volumen, unutarnja energija, entalpija, entropija, Gibbsova energija, Helmholtzova energija) korisno je izvesti osnovne relacije među pojedinim veličinama. Primjerice, jednokomponentni jednofazni sustav prema Gibbsovu pravilu faza jednoznačno je određen definiranjem bilo kojih dviju veličina (parametara stanja sustava). To znači da se iz jednadžbe stanja koja daje ovisnost $v = f(p, T)$ jednoznačno mogu odrediti i sve ostale veličine sustava, poput unutarnje energije, entropije... Jednadžbe koje slijede u ovom odjeljku osnovni su izrazi za takva izračunavanja.

Izračunavanja se zasnivaju na malome broju osnovnih matematičkih i fizičkih postavki (SANDLER, 2006.). Ako je molarna veličina x funkcija dviju drugih intenzivnih veličina u obliku: $x = f(y, z)$, tada se prema pravilu o totalnome diferencijalu za funkcije dviju varijabli može pisati:

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz. \quad (1.17)$$

Analogni izraz za ekstenzivne veličine glasi:

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_{Z,n} dY + \left(\frac{\partial X}{\partial Z} \right)_{Y,n} dZ + \left(\frac{\partial X}{\partial n} \right)_{Y,Z} dn. \quad (1.18)$$

Parcijalni diferencijal ekstenzivne veličine po molarnoj veličini jest:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_{z,n} = \left[\frac{\partial(nx)}{\partial y}\right]_{z,n} = n\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z. \quad (1.19)$$

Parcijalni diferencijali dviju ekstenzivnih veličina pri stalnoj množini tvari odnose se kao parcijalni diferencijali molarnih veličina:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_{z,n} = \left[\frac{\partial(nx)}{\partial(ny)}\right]_{z,n} = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z. \quad (1.20)$$

Navedene jednadžbe omogućavaju preračunavanje parcijalnih diferencijala s ekstenzivnih na molarne veličine i obratno.

Treba prepoznati da iznosi parcijalnih diferencijala ovise o putu promjene, tj. da nije svejedno koja se veličina drži stalnom pri određivanju parcijalnih diferencijala:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_z \neq \left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_w. \quad (1.21)$$

Osim toga, parcijalni diferencijali veličina pri putu promjene koji drži stalnim dvije veličine jednaki su 0:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_{z,w} = 0. \quad (1.22)$$

Jasno je i zašto; fiksiranje dviju veličina potpuno definira jednofazni, jednokomponentni sustav i iznose ostalih termodinamičkih veličina drži stalnima.

Vrijedi također recipročnost parcijalnih diferencijala:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{(\partial y/\partial x)_z}, \quad (1.23)$$

te proizvoljnost redoslijeda diferenciranja:

$$\frac{\partial}{\partial z}\bigg|_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{\partial}{\partial y}\bigg|_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y. \quad (1.24)$$

Podrazumijeva se još i:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_x = 0, \quad (1.25)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial x}\right)_y = 1. \quad (1.26)$$

Diferenciranjem jednadžbe (1.17) po varijabli y uz stalan x dobiva se:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial y}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x, \quad (1.27)$$

što, prepoznavanjem izraza (1.25) i (1.26) daje, nakon preuređivanja:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1. \quad (1.28)$$

Rezultat je važno tzv. **pravilo trostrukog umnoška**.

Iz jednadžbe (1.17) slijedi i **pravilo ekspanzije**, nakon uvođenja dviju novih varijabli:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_q = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_q + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial w}\right)_q, \quad (1.29)$$

te njegov posebni slučaj, **lančano pravilo**, kada je $q = z$:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_z. \quad (1.30)$$

Uvrštavanjem drugoga zakona termodinamike, tj. njegova oblika za entropijsku promjenu, jednadžba (1.6), u prvi zakon, jednadžba (1.3), dobiva se izraz za unutarnju energiju kao funkciju entropije i volumena:

$$du = Tds - pdv. \quad (1.31)$$

Prema definicijskoj jednadžbi (1.5) za entalpiju slijedi:

$$dh = du + vdp + pdv, \quad (1.32)$$

i zatim, nakon uvrštavanja izraza (1.31) i sređivanja, entalpija kao funkcija entropije i tlaka:

$$dh = Tds + vdp. \quad (1.33)$$

Slično se, preko definicijskih izraza za Helmholtzovu i Gibbsovu energiju, jednadžbe (1.12) i (1.13), dobiva Helmholtzova energija kao funkcija volumena i temperature:

$$da = -pdv - sdT, \quad (1.34)$$

te Gibbsova energija kao funkcija tlaka i temperature:

$$dg = vdp - sdT. \quad (1.35)$$

Četiri osnovna diferencijalna izraza (1.31, 1.33–35), usporedbom s općim izrazom totalnoga diferencijala funkcije s dvije varijable (1.17), omogućuju identificiranje nekih parcijalnih diferencijalnih kvocijenata:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v = T, \quad (1.36)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s = -p, \quad (1.37)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_p = T, \quad (1.38)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_s = v, \quad (1.39)$$

$$\left(\frac{\partial a}{\partial v}\right)_T = -p, \quad (1.40)$$

$$\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_v = -s, \quad (1.41)$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = v, \quad (1.42)$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = -s. \quad (1.43)$$

Slično se za ekstenzivne veličine dobije:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} = T, \quad (1.44)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = -p, \quad (1.45)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,n} = T, \quad (1.46)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,n} = V, \quad (1.47)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n} = -p, \quad (1.48)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,n} = -S, \quad (1.49)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} = V, \quad (1.50)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = -S. \quad (1.51)$$

Nadalje, slijede i relacije za molarnu Gibbsovu energiju (kemijski potencijal čistih komponenata):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = g, \quad (1.52)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{p,S} = g, \quad (1.53)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n}\right)_{T,V} = g, \quad (1.54)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} = g, \quad (1.55)$$

$$-T\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{U,V} = g, \quad (1.56)$$

koje upućuju na središnji položaj molarne Gibbsove energije u kemijsko-inženjerskoj termodinamici.

Iz (1.36) i (1.37) slijedi:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = \frac{\partial}{\partial v}\bigg|_s \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v, \quad (1.57)$$

te

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v = \frac{\partial}{\partial s}\bigg|_v \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s. \quad (1.58)$$

Budući da je redosljed diferenciranja prema (1.24) komutativan (zamjenjiv), iz prethodnih dviju jednadžbi dobiva se:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v, \quad (1.59)$$

te na sličan način:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = -\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p, \quad (1.60)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T, \quad (1.61)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T. \quad (1.62)$$

Jednadžbe (1.59–62) su tzv. **Maxwellove jednadžbe**.

U već spomenutom skupu od osam termodinamičkih veličina jednokomponentnoga sustava (tlak, temperatura, volumen, unutarnja energija, entalpija, entropija, Gibbsova energija, Helmholtzova energija), moguće je izvesti $8 \times 7 \times 6$ netrivialnih parcijalnih diferencijalnih kvocijenata. Jednadžbe (1.44–55) identificiraju osam od njih, a još se neki pojavljuju vrlo često, posebice u eksperimentalnom kontekstu – termodinamika se zasniva na eksperimentu – tako da zaslužuju posebne simbole i imena. To su toplinski kapacitet pri stalnome volumenu:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = c_v, \quad (1.63)$$

toplinski kapacitet pri stalnome tlaku:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = c_p, \quad (1.64)$$

koeficijent toplinskoga rastezanja (toplinska širivost):

$$\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \alpha, \quad (1.65)$$

izotermna kompresibilnost (stlačivost):

$$-\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \kappa_T, \quad (1.66)$$

i Joule-Thomsonov koeficijent:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = \mu. \quad (1.67)$$

Varijable koje se pojavljuju u izrazima su prvenstveno tlak, temperatura i volumen i upućuju na njihovu eksperimentalnu dostupnost.

Na sličan se način parcijalni diferencijalni kvocijenti koji uključuju entropiju te energijske veličine (unutarnju energiju i entalpiju) nastoje iskazati preko eksperimentalno lako dostupnih veličina tlaka, temperature i volumena. Entropija kao funkcija temperature i tlaka može se prikazati kao:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv. \quad (1.68)$$

Prvi se diferencijalni kvocijent može, primjenom lančanoga pravila (1.30) i recipročnosti (1.23) prikazati kao:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial u} \right)_v \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v^{-1} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v. \quad (1.69)$$

Slijedi prepoznavanje izraza (1.36) i definicije toplinskoga kapaciteta pri stalnome volumenu (1.63) i dobiva se:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \frac{c_v}{T}. \quad (1.70)$$

Drugi diferencijalni kvocijent iz (1.68) prepoznaje se u Maxwelllovoj jednadžbi (1.61). Slijedi konačno:

$$ds = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv. \quad (1.71)$$

Dakle, iz eksperimentalno dostupnih volumetrijskih podataka, $v = f(p, T)$, i toplinskoga kapaciteta moguće je izračunavati entropijske promjene.

Iz:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T dp, \quad (1.72)$$

prvi se diferencijalni kvocijent primjenom lančanoga pravila i recipročnosti može napisati kao:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial s}{\partial h} \right)_p \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial s} \right)_p^{-1} \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p. \quad (1.73)$$

Slijedi prepoznavanje jednadžbi (1.38) i (1.64) i uvrštavanje:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{c_p}{T}. \quad (1.74)$$

Drugi diferencijalni kvocijent prepoznaje se u Maxwelllovoj jednadžbi (1.62) pa slijedi:

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp, \quad (1.75)$$

Uvrštavanjem (1.71) u jednadžbu (1.31) dobiva se, nakon sređivanja:

$$du = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv. \quad (1.76)$$

Slično se za entalpiju, uvrštavanjem (1.75) u (1.33) nakon sređivanja dobije:

$$dh = c_p dT + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp. \quad (1.77)$$

Iz jednadžbi (1.76) i (1.77) slijede važne ovisnosti unutarnje energije o volumenu pri stalnoj temperaturi:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p, \quad (1.78)$$

te entalpije o tlaku pri stalnoj temperaturi:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (1.79)$$

Još dvije važne jednadžbe su **Gibbs-Helmholtzova jednadžba**, koja povezuje temperaturnu ovisnost Gibbsove energije s entalpijom:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left| \frac{g}{T} \right|_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p - \frac{g}{T^2} = -\frac{s}{T} - \frac{h - Ts}{T^2} = -\frac{h}{T^2}, \quad (1.80)$$

te analogna jednadžba za Helmholtzovu energiju, koja glasi:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left| \frac{a}{T} \right|_v = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_v - \frac{a}{T^2} = -\frac{s}{T} - \frac{u - Ts}{T^2} = -\frac{u}{T^2}. \quad (1.81)$$

1.14. Literatura

(BALZHISER, 1972.) Richard E. Balzhiser, Michael R. Samuels, John D. Eliassen, *Chemical Engineering Thermodynamics; the Study of Energy, Entropy, and Equilibrium*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1972.

(CARNOT, 1824.) N. L. Sadi Carnot, *Reflections sur le puissance motrice du feu*, Chez Bachelier Librairie, Pariz, 1824.

(CLAUSIUS, 1854.) Rudolf Clausius, *Über eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie*, Poggendorf Annalen, 3. Band, **12** (1854) 481–506.

(CLAUSIUS, 1863.) Rudolf Clausius, *Über einen Grundsatz der mechanischen Wärmetheorie*, Poggendorf Annalen, 30. Band, **125** (1863) 153–188.

(CLAUSIUS, 1865.) Rudolf Clausius, *Über verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie*, Poggendorf Annalen, 125. Band (1865) 335–400.

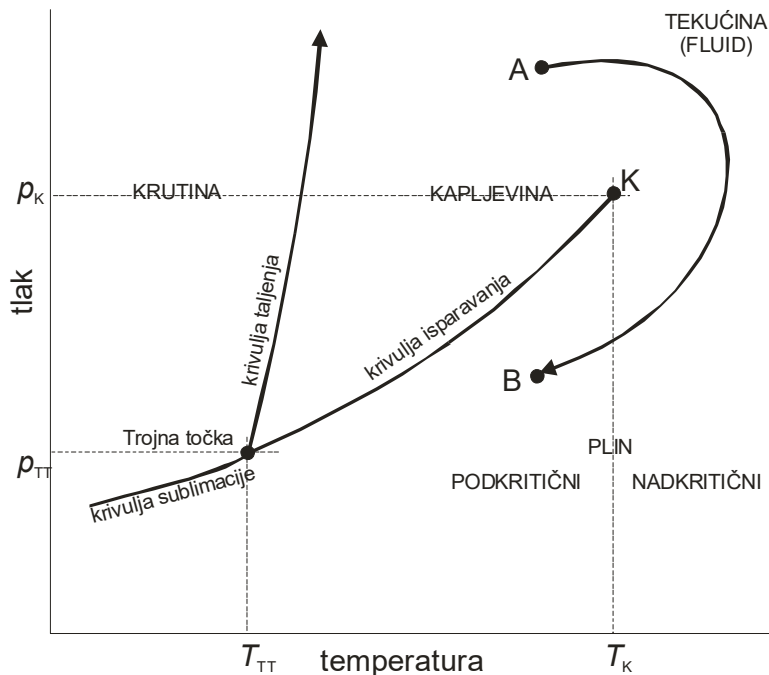
(FOWLER, 1939.) Ralph H. Fowler, Edward A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics. A version of Statistical Mechanics for Students of Physics and Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 1939./1965.

-
- (GMEHLING, 2019.) Jürgen Gmehling, Michael Kleiber, Bärbel Kolbe, Jürgen Rarey, *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*, Wiley-VCH, Weinheim, 2019.
- (JOULE, 1844.) James P. Joule, *On the calorific effects of magneto-electricity and the mechanical value of heat*, Report of the 13th Meeting of the British Association, Cork, 1843., Transactions of the Sections (1844) 33.
- (KONDEPUDI, 1998.) Dilip Kondepudi, Ilya Prigogine, *Modern Thermodynamics*, Wiley, New York, 1998.
- (KYLE, 2000.) Benjamin G. Kyle, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 3. izd., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1999.
- (MAYER, 1854.) Julius R. von Mayer, *Bemerkungen über der Kräfte der unbelebten Natur*, Annalen der Chemie und Pharmacie, **42** (1842) 233–240.
- (POLING, 2000.) Bruce E. Poling, John M. Prausnitz, John P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York, 2000.
- (PRAUSNITZ, 1999.) John M. Prausnitz, Rüdiger N. Lichtenthaler, Edmundo G. de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3. izd., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1999.
- (SANDLER, 2017.) Stanley I. Sandler, *Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics*, 5. izd., Wiley, New York, 2006.
- (SMITH, 1996.) Joseph M. Smith, Hendrick C. Van Ness, Michael M. Abbott, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 6. izd., McGraw-Hill, New York, 2001.
- (SOMMERFELD, 1939.) Arnold Sommerfeld, *Lectures on Theoretical Physics*, vol. 5: *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Academic Press, New York, 1951./1955.
- (WALAS, 1985.) Stanley M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth, Boston, 1985.
- (ZECK, 1991.) Sebastian Zeck, *Thermodynamics in Process Development in the Chemical Industry – Importance, Benefits, Current State and Future Development*, Fluid Phase Equilibria **70** (1991) 125–140.

2. Jednadžbe stanja realnih plinova

2.1. p - T -dijagram čistih tvari

Rasprava o jednadžbama stanja realnih plinova može početi razmatranjem općega oblika tzv. p - T -dijagrama za čiste tvari (slika 2.1), na kojem se prikazuju područja tlakova i temperatura u kojima čista tvar postoji u krutom, kapljevitem ili plinovitem agregatnome stanju.



Slika 2.1 p - T -dijagram za čistu tvar; prema (SMITH, 1996.)

Stanje krutine ostvaruje se pri relativno niskim temperaturama i visokim tlakovima, kapljevine pri srednjim temperaturama i visokim tlakovima, a plina pri niskim tlakovima u cijelome temperaturnome području, a pri visokim tlakovima tek za razmjerno visoke, nadkritične temperature.

Područja pojedinih agregatnih stanja odijeljena su graničnim krivuljama. Granica faza krutina-kapljevina je krivulja taljenja, koja opisuje ovisnost tališta čiste krutine o tlaku. Ukoliko se jednodijeljeni sustav (čista tvar) nalazi pri tlaku i temperaturi koji odgovaraju krivulji taljenja, u sustavu mogu istodobno postojati i kruta i kapljevitost faza u međusobnoj ravnoteži. Uvjet ravnoteže je jednakost Gibbsovih energija odgovarajućih faza. Stoga je Gibbsova energija krutine i kapljevine jednaka. Iz općenitoga izraza:

$$dg = vdp - sdT, \quad (2.1)$$

slijedi za taljenje:

$$g^L - g^S = (v^L - v^S)dp - (s^L - s^S)dT = 0, \quad (2.2)$$

i zatim:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s^{SL}}{\Delta v^{SL}}, \quad (2.3)$$

Slovom S označava se krutina (lat. *solidus*), a slovom L kapljevina (lat. *liquidus*); SL označava fazni prijelaz krutine u kapljevinu, taljenje. Veza entropije i entalpije taljenja daje se izrazom:

$$\Delta s^{\text{SL}} = \frac{\Delta h^{\text{SL}}}{T}, \quad (2.4)$$

pa vrijedi:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h^{\text{SL}}}{T\Delta v^{\text{SL}}}, \quad (2.5)$$

što je iskaz tzv. Clapeyronove jednadžbe (CLAPEYRON, 1834.). Razlomak na lijevoj strani je nagib krivulje taljenja. Na desnoj strani u brojniku je pozitivna vrijednost entalpije taljenja, a u nazivniku u pravilu pozitivna vrijednost promjene volumena pri taljenju, koja je po iznosu vrlo mala. Stoga krivulja taljenja za većinu tvari ima pozitivan i vrlo strm nagib ($\partial p/\partial T > 0$). To znači da se talište krutine ne mijenja znatno s tlakom i približno je jednako temperaturi trojne točke, T_{TT} . Naime, i krutina i kapljevina su kondenzirane faze, i njihova su svojstva razmjerno malo ovisna o tlaku. Iznimku u pogledu nagiba čini npr. voda, koja ima negativan nagib ($\partial p/\partial T < 0$), zbog toga što je molarni volumen leda veći od molarnog volumena kapljevite vode (led pliva na vodi).

Krivulja sublimacije razgraničuje čvrsto i plinovito agregatno stanje i opisuje ravnotežni tlak para čiste krutine kao funkciju temperature, $p^{\text{S}\bullet} = f(T)$. U jednodimenzionalnom sustavu istodobno mogu postojati kruta i plinovita faza u stanju ravnoteže. Krivulja isparavanja odjeljuje plinovito i kapljevito agregatno stanje tvari i daje ovisnost ravnotežnoga tlaka para čiste kapljevine o temperaturi, $p^{\text{L}\bullet} = f(T)$; u sustavu istodobno mogu postojati parna i kapljevita faza u međusobnoj ravnoteži. Krivulja isparavanja omeđena je dvjema točkama. U trojnoj se točki susreću krivulje taljenja, isparavanja i sublimacije; pri tlaku i temperaturi trojne točke, p_{TT} i T_{TT} , u jednodimenzionalnom sustavu mogu postojati sva tri agregatna stanja u međusobnoj ravnoteži. U području visokih temperatura, krivulja isparavanja omeđena je kritičnom točkom, opisanom karakterističnim kritičnim tlakom i temperaturom, p_{K} i T_{K} .

Izrazi analogni jednadžbi (2.5) za fazne prijelaze krutina–para i kapljevina–para glase:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h^{\text{SV}}}{T\Delta v^{\text{SV}}}, \quad (2.6)$$

i:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h^{\text{LV}}}{T\Delta v^{\text{LV}}}. \quad (2.7)$$

Slovo V označava paru (lat. *vaporus*). Budući da je molarni volumen pare znatno veći od molarnih volumena krutine i kapljevine, može se pisati (na primjeru faznog prijelaza kapljevina–para):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h^{\text{LV}}}{Tv^{\text{V}}}. \quad (2.8)$$

Vlada li se para idealno (pri niskim tlakovima), vrijedi:

$$v^{\text{V}} = \frac{RT}{p}. \quad (2.9)$$

Uvrštavanjem u izraz (2.8) dobiva se, nakon preuređivanja:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta h^{LV}}{RT^2} dT, \quad (2.10)$$

$$d \ln p = -\frac{\Delta h^{LV}}{R} d\left(\frac{1}{T}\right), \quad (2.11)$$

što su iskazi tzv. Clausius-Clapeyronove jednačbe (CLAUSIUS, 1850.) za krivulju isparavanja. Sličan izraz vrijedi i za krivulju sublimacije. Nagibi krivulja sublimacije i isparavanja također su pozitivni za realne tvari, ali znatno manji od nagiba krivulje taljenja.

Plin koji se nalazi iznad kritične temperature ne može se ukapljiti povećanjem tlaka. Da bi ga se razlikovalo od ukapljivog plina, ponekad se naziva i nadkritičnim (superkritičnim) fluidom ili nadkritičnom tekućinom. Prema dijagramu, kapljevina može postojati u području temperatura od približno T_{TT} do T_K .

Dijagram prikazuje i proces kojim se, uz prikladno istodobno mijenjanje tlaka i temperature sustava, može prijeći iz kapljevito stanja (točka A) u plinovito (točka B), a da se u sustavu ne opazi pojava granice faza para-kapljevina.

2.2. Gibbsovo pravilo faza i jednačbe stanja

Gibbsovo pravilo faza, u varijanti u kojoj u sustavu ne postoji kemijska ravnoteža, iskazuje se izrazom:

$$f = N_K - N_F + 2. \quad (2.12)$$

Gibbsovo pravilo faza daje brojnost stupnjeva slobode, f , tj. brojnost parametara stanja (veličina dovoljnih za potpun opis stanja) koji se mogu neovisno promijeniti za infinitezimalni iznos, da se pritom u sustavu ne promijeni fazno stanje, tj. brojnost i vrsta prisutnih faza. N_K i N_F su brojnost komponenata i faza. Za jednokomponentni sustav (čistu tvar, $N_K = 1$) u trojnoj točki ($N_F = 3$) brojnost stupnjeva slobode f iznosi 0. To znači da neovisna infinitezimalna promjena bilo kojeg od parametara (tlaka, temperature) dovodi do iščezavanja neke od prisutnih faza. Za točke na krivuljama taljenja, isparavanja ili sublimacije ($N_F = 2$), brojnost stupnjeva slobode f iznosi 1. Neovisno se može mijenjati samo jedan parametar. Odgovarajuća promjena drugoga parametra, potrebna da se u sustavu zadrže obje faze, definirana je jednačbama krivulja taljenja, isparavanja ili sublimacije.

Za jednokomponentni, jednofazni sustav, ($N_F = 1$), brojnost stupnjeva slobode jest $f = 2$. Moguća je istodobna, neovisna promjena i tlaka i temperature, pri čemu sustav ostaje u istome faznome stanju. To s druge strane znači da je za potpun termodinamički opis jednokomponentnoga jednofaznoga sustava potrebno definirati samo dva parametra (u ovome slučaju tlak i temperaturu). Iznos ostalih termodinamičkih veličina potpuno je određen definiranjem tih dvaju parametara.

Ta činjenica omogućuje definiranje jednačbi stanja u širem smislu kao jednačbi koje daju ovisnost jedne termodinamičke veličine stanja o drugim dvjema. U skupu termodinamičkih veličina (tlak, temperatura, volumen, unutarnja energija, entalpija, entropija, Gibbsova energija, Helmholtzova energija) potrebno je odabrati dvije i zatim definirati ovisnost treće o prvim dvjema, tzv. jednačbu stanja u širem smislu, npr.:

$$\begin{aligned} p &= f(T, s) & T &= f(s, v) \\ g &= f(u, v) & h &= f(p, T) \end{aligned} \quad (2.13)$$

Jednadžbe stanja:

$$f(s, u, v) = 0, \quad (2.14)$$

$$f(h, s, p) = 0, \quad (2.15)$$

$$f(a, v, T) = 0, \quad (2.16)$$

$$f(g, p, T) = 0, \quad (2.17)$$

nazivaju se, prema J. W. Gibbsu, **fundamentalne jednadžbe stanja** i sadrže sve informacije o fluidu. Raspolaze li se takvim jednadžbama, tada se iznosi ostalih termodinamičkih veličina mogu izračunati izrazima poznatima iz opće termodinamike. Nažalost, takve jednadžbe stanja nisu eksperimentalno dostupne. **Jednadžbe stanja u užem smislu** povezuju termodinamičke veličine koje su najdostupnije mjerenju, tj. tlak, temperaturu i volumen i mogu se iskazati općim izrazom:

$$f(p, T, v) = 0, \quad (2.18)$$

ili u obliku eksplicitnom (najčešće) po tlaku ili volumenu:

$$p = f(T, v), \quad (2.19)$$

$$v = f(T, p). \quad (2.20)$$

Jednadžbe stanja u užem smislu, dakle, na prikladan matematički način opisuju volumetrijske podatke (eksperimentalno utvrđenu ovisnost volumena tvari o tlaku i temperaturi) i omogućavaju (barem djelomično) izračunavanje ostalih termodinamičkih veličina tvari. K tome, volumetrijski su podaci od iznimne važnosti za mjeriteljstvo fluida i dimenzioniranje spremnika i cjevovoda.

2.3. Jednadžba stanja idealnoga plina

Najjednostavnija jednadžba stanja u užem smislu je tzv. jednadžba stanja idealnoga plina ili opća plinska jednadžba, definirana izrazima:

$$pV = nRT, \quad (2.21)$$

$$pv = RT. \quad (2.22)$$

Jednadžba je empirijski izvedena iz ranih mjerenja (WEST, 2005.) Roberta Boylea, iskazanih Boyle-Mariotteovim zakonom:

$$(pV)_T = \text{konst.}, \quad (2.23)$$

zatim mjerenja toplinskoga širenja razrijeđenih plinova Jacquesa Charlesa, koje je Joseph Louis Gay-Lussac (GAY-LUSSAC, 1802.) oblikovao u Charlesov ili Gay-Lussacov zakon:

$$\left(\frac{V}{T}\right)_p = \text{konst.} \quad (2.24)$$

te Avogadrova opažanja da jednaki volumeni svih plinova pri istom tlaku i temperaturi sadrže jednak broj molekula.

Jednadžba stanja idealnoga plina može se prikazati u tzv. p - v -dijagramu (slika 2.2), ili u trodimenzijskome p - v - T -dijagramu (slika 2.3).



Benoît-Paul-Emile Clapeyron (1799. – 1864.)



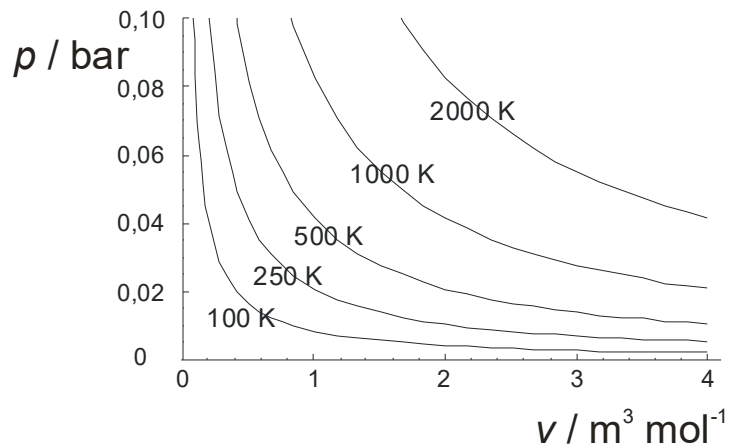
Robert Boyle (1627. – 1691.)



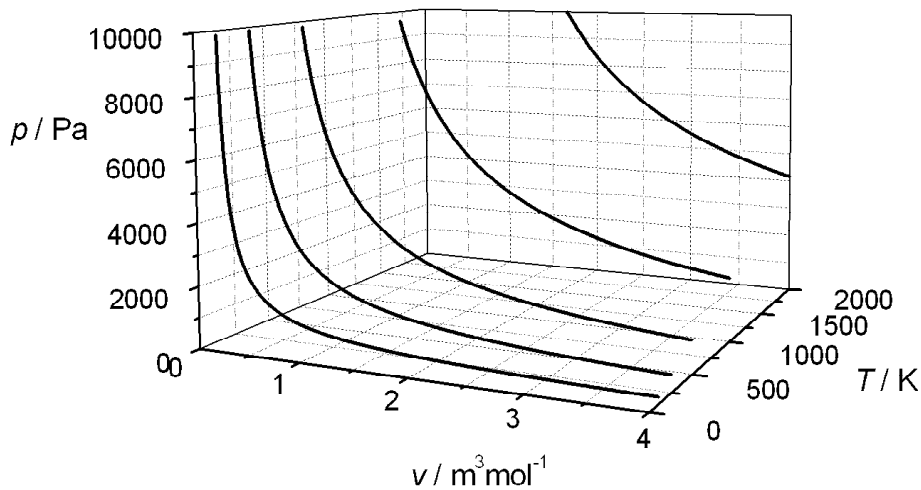
Jacques Alexandre César Charles (1746. – 1823.)



Amedeo Avogadro di Quaregna (1776. – 1856.)



Slika 2.2 p - v -dijagram idealnoga plina



Slika 2.3 p - v - T -dijagram idealnoga plina

Jednadžba stanja idealnoga plina može se izvesti metodama statističke termodinamike iz modela idealnoga plina kao skupa čestica čiji se ukupni volumen može zanemariti u odnosu na ukupni volumen spremnika, te u kojemu se sva međudjelovanja čestica plina (privlačna ili odbojna, van der Waalsove interakcije, dipolne interakcije i dr.) mogu zanemariti. Srazovi takvih čestica međusobno i sa stijenkama posude potpuno su elastični.

U stvarnosti, realni se plinovi vladaju poput idealnoga pri uvjetima koji omogućuju ostvarivanje tih dviju pretpostavki, tj. pri velikim molarnim volumenima (ili niskim tlakovima, $p \rightarrow 0$), i pri visokim temperaturama, gdje se potencijalna energija međudjelovanja čestica plina može zanemariti u odnosu na kinetičku energiju gibanja čestica.

2.4. Odstupanja od idealnosti

Volumetrijski podaci za realne plinove upućuju na nezanemariva odstupanja od idealnosti (tj. od Boyle-Mariotteova te Charles-Gay-Lussacova zakona) pri uvjetima koji odstupaju od navedenih u prethodnom odjeljku, a koji se uobičajeno susreću u kemijsko-inženjerskoj praksi.

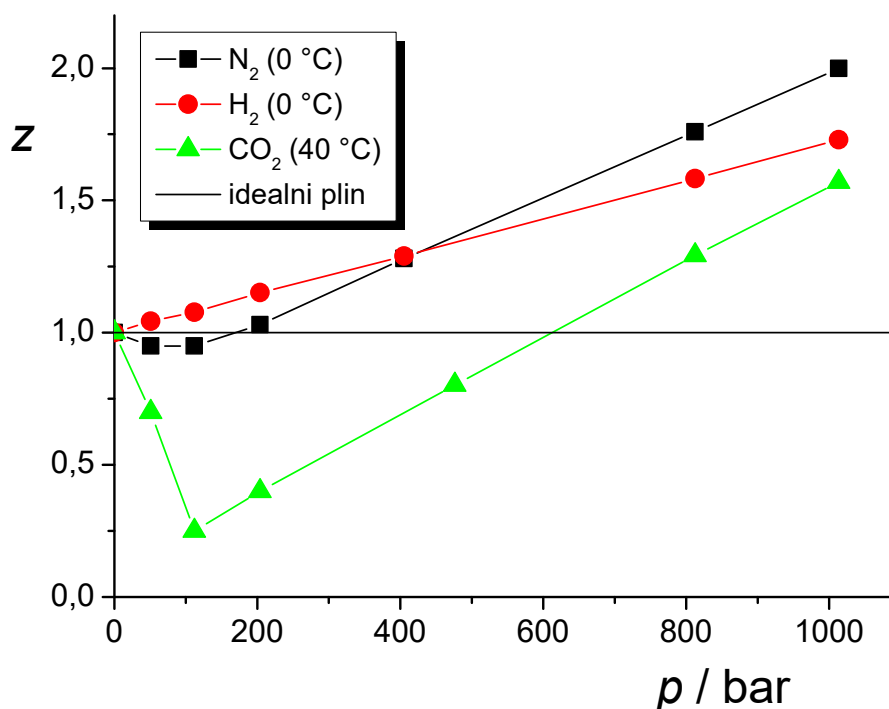
Prema Boyle-Mariotteovu zakonu, produkt tlaka i molarnoga volumena idealnoga plina stalan je pri stalnoj temperaturi, jednadžba (2.23). U stvarnosti, taj produkt nije konstantan i znatno ovisi o tlaku. Primjeri eksperimentalne ovisnosti produkta pV o tlaku prikazani su na slici 2.4. Produkt tlaka i molarnoga volumena reduciran je odgovarajućom graničnom vrijednošću:

$$\lim_{p \rightarrow 0} (pV) = RT. \quad (2.25)$$

Na taj se način definira tzv. **koeficijent kompresibilnosti** (stlačivosti):

$$z = \frac{pV}{RT} = \frac{V}{V_{id}}. \quad (2.26)$$

kao termodinamička veličina koja omjerom opisuje odstupanje molarnoga volumena realnoga plina od molarnoga volumena idealnoga plina pri istim uvjetima tlaka i temperature.

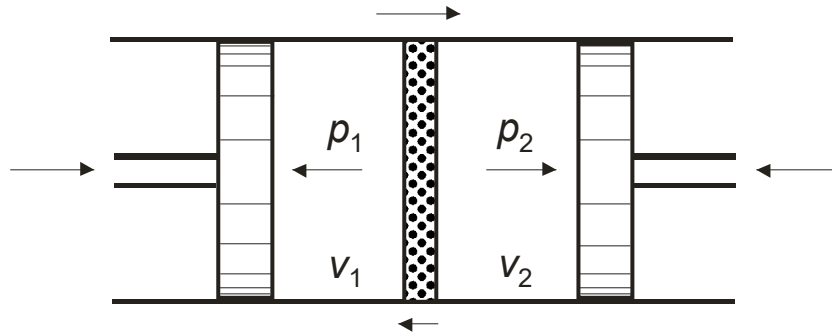


Slika 2.4 Ovisnost koeficijenta kompresibilnosti, z , o tlaku realnoga plina, p ; eksperimentalni podaci; prema (BRDIČKA, 1969.)

Pri vrlo niskim tlakovima svi se plinovi vladaju približno idealno. U srednjem području tlakova opaža se negativno odstupanje (manji molarni volumen realnog plina u usporedbi s idealnim, $z < 1$), a u području visokih tlakova pozitivno odstupanje volumena ($z > 1$).

Prigušivanje plina tehnički je postupak kojim se snižava tlak plina u cjevovodu. Prilikom snižavanja tlaka (ekspanzije plina) pri niskim temperaturama većina se tehnički važnih plinova ohlađuje, što se iskorištava za njihovo ukapljivanje.

Prigušivanje plina istraživali su James Joule i William Thomson, kasnije lord Kelvin, na uređaju shematski prikazanome na slici 2.5. U cilindru se nalazi prigušnica, u ovom slučaju porozna membrana, kroz koju plin može polagano difundirati s jedne na drugu stranu, ovisno o razlici tlakova narinutoj pomoću dvaju klipova s jedne i druge strane prigušnice. Uređaj je toplinski izoliran, tako da se procesi u sustavu odvijaju pri konstantnoj entalpiji.



Slika 2.5 Shematski prikaz uređaja za provedbu Joule-Thomsonova eksperimenta; prema (BRDIČKA, 1996.)

Proces ekspanzije može se termodinamički analizirati na sljedeći način. S lijeve strane prigušnice nalazi se određeni volumen plina, V_1 , koji se primjenom stalnoga tlaka, p_1 , postupno protiskuje kroz prigušnicu. Volumen plina mijenja se od početnog do nultog. Odgovarajući rad plina je:

$$W_1 = -p_1 \Delta V_1 = -p_1 (0 - V_1) = p_1 V_1. \quad (2.27)$$

Nakon difuzije, plin potiskuje klip na desnoj strani prigušnice pod stalnim narinutim tlakom p_2 iz nultog položaja (neposredno uz prigušnicu) do konačnog. Volumen plina mijenja se od nultog do konačnog, V_2 . Rad plina jest:

$$W_2 = -p_2 \Delta V_2 = -p_2 (V_2 - 0) = -p_2 V_2. \quad (2.28)$$

Promjena unutarnje energije ostvaruje se isključivo mehaničkim radom (nema izmjene topline s okolinom):

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W = 0 + W_1 + W_2 = p_1 V_1 - p_2 V_2. \quad (2.29)$$

Vrijedi, dakle:

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2, \quad (2.30)$$

ili:

$$H_1 = H_2; \quad (2.31)$$

tj. entalpija plina je stalna.

Totalni diferencijal entalpije plina kao funkcije tlaka i temperature jest:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT. \quad (2.32)$$

Uz konstantnu entalpiju, $dh = 0$, te uvrštavanjem definicijskoga izraza za toplinski kapacitet pri stalnome tlaku, jednadžba (1.64):

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = c_p,$$

dobije se, nakon preuređenja:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_h = -\frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T. \quad (2.33)$$

Izraz treba usporediti s jednažbom (1.67):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = \mu.$$

Diferencijalni kvocijent na lijevoj strani prethodne jednažbe naziva se **Joule-Thomsonov koeficijent**; koeficijent opisuje promjenu temperature plina pri adijabatskoj kompresiji ili ekspanziji. Budući da je toplinski kapacitet pozitivan broj (entalpija raste s porastom temperature), predznak Joule-Thomsonova koeficijenta ovisi o predznaku diferencijalnoga kvocijenta na desnoj strani. Ovisnost entalpije plina o tlaku definirana je jednažbom (1.79) iz opće termodinamike:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Za idealni plin, $v = RT/p$, $(\partial v/\partial T)_p = R/p$; dobiva se:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = \frac{RT}{p} - T\frac{R}{p} = 0. \quad (2.34)$$

Dakle, entalpija idealnoga plina ne ovisi o tlaku, pa je Joule-Thomsonov koeficijent jednak nuli, tj. idealni plin prilikom ekspanzije ne mijenja temperaturu. Za realne plinove pri dovoljno niskim tlakovima, eksperimentom je utvrđeno da se plin pri niskim temperaturama pri ekspanziji ohlađuje. Posljedica je to činjenice da je za ekspanziju, tj. prevladavanje privlačnih međudjelovanja čestica potrebno utrošiti dio kinetičke energije samih čestica. Također, pri visokim se temperaturama plin pri ekspanziji zagrijava. Radi se o području u kojem dominiraju odbojna međudjelovanja čestica pa se energija dobivena njihovim relaksiranjem pri ekspanziji predaje česticama u obliku kinetičke energije. Može se dakle zaključiti da je predznak Joule-Thomsonova koeficijenta realnih plinova različit od nule, pozitivan pri niskim, a negativan pri visokim temperaturama. Pri stalnome tlaku, temperatura pri kojoj dolazi do promjene predznaka Joule-Thomsonova koeficijenta naziva se **inverzijska temperatura**.

Model idealnoga plina nije prikladan za opis kapljevitoga agregatnoga stanja tvari, jer dvije osnovne pretpostavke modela očito ne vrijede. Kod kapljevina, volumen samih čestica ne može se zanemariti u odnosu na ukupni volumen faze. Volumeni su jednakoga reda veličine, a razlikuju se za tzv. **slobodni volumen** kapljevine. Zbog malenoga slobodnoga volumena kapljevine su praktički nestlačive, tj. male promjene volumena kapljevine ostvaruju se ekstremnim promjenama tlaka. Također, potencijalna energija međudjelovanja ne može se kod kapljevina zanemariti u odnosu na kinetičku energiju čestica. Čestice kapljevine drže se na okupu i stvaraju graničnu površinu upravo zbog jakih privlačnih međudjelovanja.

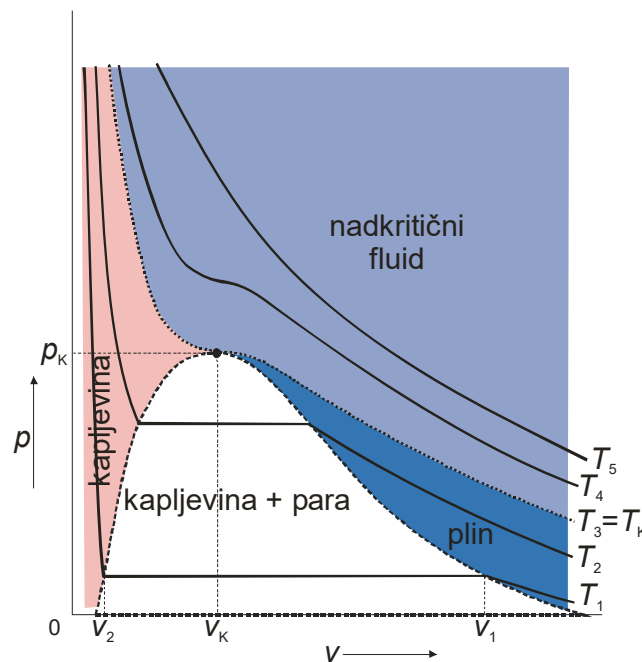
Izoterme realnoga plina u području **ukapljivanja** shematski su prikazane u p - v -dijagramu na slici 2.6 i p - v - T -dijagramu na slici 2.7. Pri visokim temperaturama (T_5 na slici 2.6) izoterme realnoga plina slične izotermama idealnoga. Pri temperaturama bliskim kritičnoj, ali višim od nje ($T_4 > T_k$) izoterme pokazuju karakterističnu točku infleksije ($\partial^2 p/\partial v^2 = 0$). Točka infleksije pri kritičnoj temperaturi ($T_3 = T_k$) određuje još i kritični tlak (p_k) i time kritičnu točku fluida (p_k, T_k); izoterma u kritičnoj točki ima još i nulti nagib ($\partial p/\partial v = 0$). Kritična izoterma omeđuje područje nadkritičnoga fluida, tj. plina koje se ne može ukapljiti povećanjem tlaka.

Pri temperaturama nižim od kritične (T_2, T_1), izoterme u tzv. području ukapljivanja imaju nulti nagib ($\partial p/\partial v = 0$). Slijedi li se npr. izoterma T_1 iz područja niskih tlakova (zdesna nalijevo), s povećanjem tlaka dolazi do smanjenja volumena plina, ali samo do volumena v_1 ,

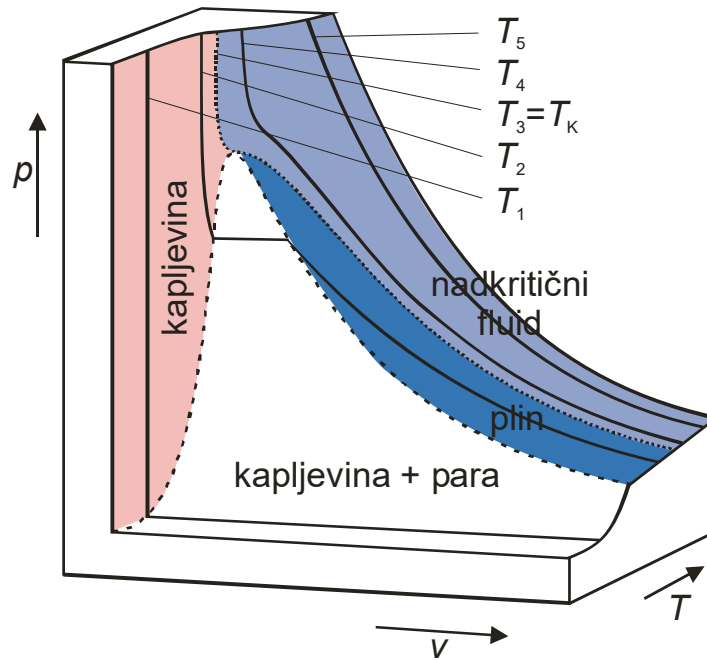
ravnotežnoga molarnoga volumena pare (**para** je plin u ravnoteži s kapljevinom). Daljnje smanjenje volumena odvija se pri stalnome tlaku, tj. plin su ukapljuje. Nakon postizanja ravnotežnoga molarnoga volumena kapljevine, v_2 , tj. nakon ukapljivanja sve pare, za malo smanjenje volumena potrebne su velike promjene tlaka ($\partial p/\partial v \neq 0$). Drugim riječima, kapljevinu se u većini slučajeva može smatrati praktički nestlačivom. Iznimno, u području kapljevine u blizini kritične točke (pri temperaturama bliskima kritičnoj), moguće je ostvariti veće promjene volumena kapljevine promjenom tlaka.

Krivulja koja povezuje ravnotežne molarne volumene pare i kapljevine pri različitim temperaturama naziva se **binodalna krivulja**. Ispod binodalne krivulje je već spomenuto područje ukapljivanja, nestabilno područje. Točke u području ukapljivanja predstavljaju ravnotežnu smjesu pare i kapljevine; one bliže lijevoj grani binodalne krivulje bogatije su kapljevinom, a one bliže desnoj grani parom. Linija ukapljivanja (pri stalnoj temperaturi) može se podijeliti linearnom ljestvicom, npr. od 0 do 100 % pare, slika 2.8, iz koje se izravno očitava udio pare u smjesi. Postupak određivanja udjela pojedine faze u smjesi iz faznog dijagrama naziva se **pravilom poluge** i također je prikazan na slici 2.8.

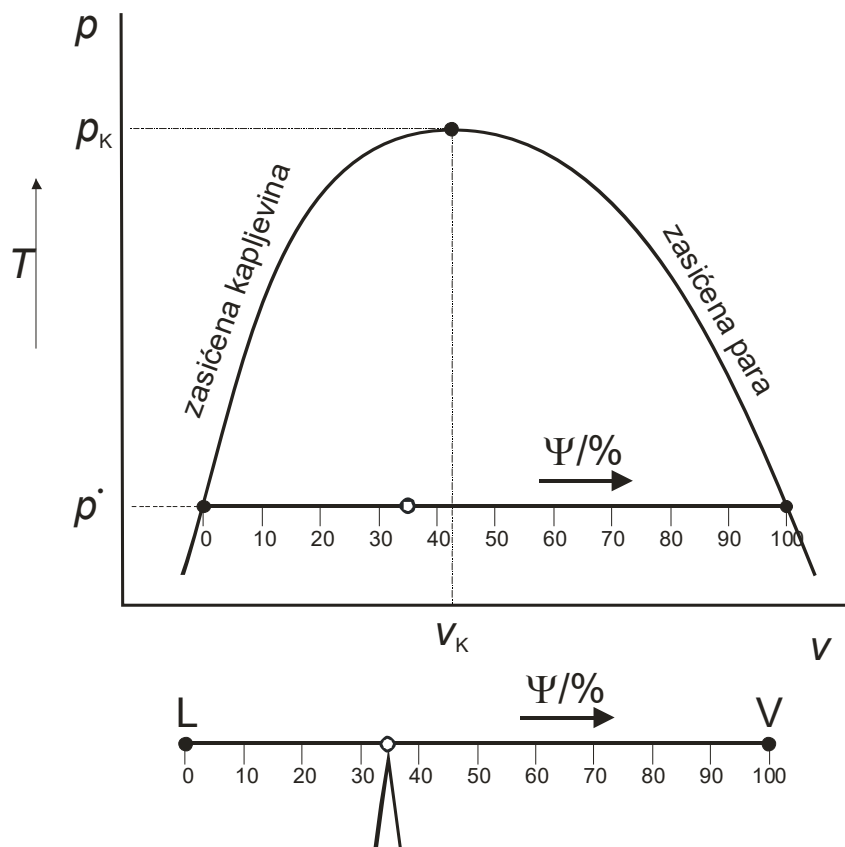
Premda su u prethodnome tekstu već opisno spomenute, ovdje valja rekapitulirati definicije kritičnih svojstava realnog plina. Dakle, **kritična temperatura**, T_K , je najviša temperatura pri kojoj se plin još može ukapljiti. **Kritični tlak**, p_K , je tlak potreban za ukapljivanje plina pri kritičnoj temperaturi. **Kritični molarni volumen**, v_K , je molarni volumen plinovite (i kapljevite) faze pri kritičnoj temperaturi i kritičnome tlaku. **Kritična gustoća**, ρ_K , gustoća plinovite (i kapljevite) faze pri kritičnoj temperaturi i kritičnome tlaku.



Slika 2.6 p - v -dijagram realnoga plina.



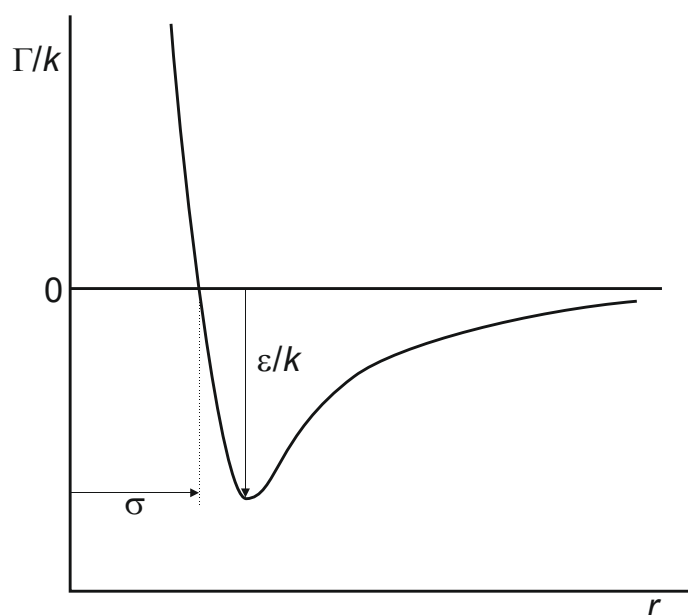
Slika 2.7 p - v -dijagram realnoga plina.



Slika 2.8 Ilustracija pravila poluge. Na gornjoj je slici shematski prikazana linija isparavanja pri ravnotežnome tlaku p^* i odgovarajućoj temperaturi. Linija je podijeljena ljestvicom udjela (molarnih, masenih) pare, Ψ , u smjesi para-kapljevina. Prikazana je smjesa 35 % pare i 65 % kapljevine. Donja slika prikazuje istu ljestvicu u obliku vage s krakovima. Udjeli kapljevine L i pare V razmjerni su duljinama nasuprotnih krakova. Odatle i naziv „pravilo poluge“.

2.5. Opis međudjelovanja čestica realnoga plina. Virijalna jednadžba stanja

Potencijalna energija međudjelovanja čestica plina kao funkcija njihove međusobne udaljenosti shematski je prikazana na slici 2.9. Potencijalna se energija sastoji od dvaju osnovnih doprinosa, odbojnoga (pozitivni predznak) i privlačnoga (negativni predznak). Odbojna elektrostatska međudjelovanja au kratka doseg, tj. djeluju na vrlo malim udaljenostima, kada se čestice praktički dodiruju, i sprječavaju prožimanje čestica, tj. njihovih elektronskih oblaka u prostoru. Privlačna su međudjelovanja dužega doseg, tj. djeluju na većim udaljenostima. U tu se skupinu prvenstveno ubrajaju van der Waalsove sile, uključujući međudjelovanja inducirani dipol – inducirani dipol (Londonove sile), dipol – inducirani dipol (Debyeve sile), te dipol – dipol (Keesomove sile). S povećanjem razmaka čestica, privlačna međudjelovanja postupno slabe i pri velikim udaljenostima potpuno nestaju.



Slika 2.8 Potencijalna energija međudjelovanja čestica realnog plina, Γ , kao funkcija njihove međusobne udaljenosti, r . σ je udaljenost na kojoj potencijalna energija ima svoj minimum, $\varepsilon = \min \Gamma$.

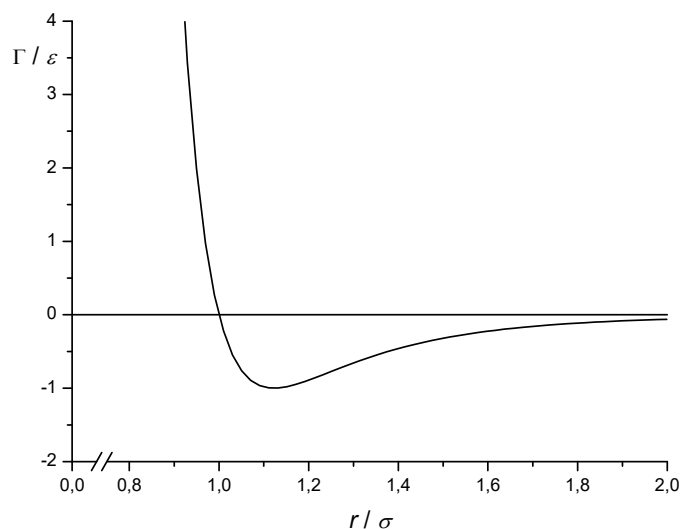
Teorijska razmatranja pokazuju da je potencijalna energija privlačnih međudjelovanja obrnuto razmjerna m -toj potenciji udaljenosti, gdje m ovisi o vrsti međudjelovanja. Potencijalna energija odbojnih međudjelovanja eksponencijalna je funkcija udaljenosti, koja se radi prikladnosti aproksimira potencijskom funkcijom s eksponentom $-n$. Ukupna potencijalna energija međudjelovanja zbroj je odbojnoga i privlačnog dijela:

$$\Gamma = \Gamma_{\text{odb}} + \Gamma_{\text{priv}} = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m}. \quad (2.35)$$

Fritz London (EISENSCHITZ, 1930.) je pokazao da eksponent m za disperzijska međudjelovanja (inducirani dipol – inducirani dipol) nepolarnih čestica iznosi 6. Eksponent n nema teorijsku vrijednost, ali se zbog prikladnosti često uzima broj 12. Potencijalna energija međudjelovanja kao funkcija udaljenosti čestica tada se opisuje tzv. Lennard-Jonesovim 6–12 (brojke u nazivu odgovaraju eksponentima) potencijalom (LENNARD-JONES, 1924.):

$$\Gamma = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.36)$$

i prikazana je na slici 2.9.



Slika 2.8 Reducirani Lennard-Jonesov 6–12 potencijal Γ/ε kao funkcija reducirane udaljenosti čestica.

Lennard-Jonesov 6–12 potencijal samo je jedan od mogućih oblika prikazivanja potencijalne energije međudjelovanja čestica realnog plina. U općem slučaju, poznaje li se ovisnost potencijalne energije međudjelovanja o udaljenosti čestica, moguće je, primjenom Clausiusova tzv. virijalnoga poučka (CLAUSIUS, 1870.), izvesti kako jednadžbu stanja idealnoga plina (za slučaj nulte potencijalne energije), tako i dvočlanu virijalnu jednadžbu stanja realnoga plina:

$$z = \frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v}. \quad (2.37)$$

Jednadžba vrijedi u mnogo širem području temperatura i tlakova u odnosu na jednadžbu stanja idealnoga plina. Funkcija $B(T)$ opisuje potencijalnu energiju međudjelovanja dviju čestica.

Heike Kammerlingh Onnes predložio je proširenu, empirijsku virijalnu jednadžbu stanja, kao red potencija po volumenu (KAMMERLINGH ONNES, 1901.):

$$z = \frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \dots, \quad (2.38)$$

ili tlaku:

$$z = \frac{pv}{RT} = 1 + B(T) \frac{P}{RT} + (C(T) - B(T)^2) \left(\frac{P}{RT} \right)^2 + \dots \quad (2.39)$$

Koeficijenti B , C , ... nazivaju se drugim, trećim, itd. virijalnim koeficijentom; ovise o temperaturi i, barem načelno, opisuju međudjelovanja u rojevima dviju, triju, itd. čestica. Prvi virijalni koeficijent iznosi 1.

Virijalna jednadžba stanja može se primijeniti za opis svojstava realnoga plina, poznaju li se iznosi virijalnih koeficijenata i područje njihove primjenjivosti. Virijalni se koeficijenti izračunavaju iz eksperimentalnih volumetrijskih podataka, drugi npr. prema:

$$B(T) = \lim_{1/v \rightarrow 0} \left(\frac{pv}{RT} - 1 \right) v, \quad (2.40)$$

a treći npr. kao:

$$C(T) = \lim_{1/v \rightarrow 0} \left[\frac{pv}{RT} - 1 - \frac{B(T)}{v} \right] v^2. \quad (2.41)$$

Virijalni se koeficijenti mogu procijeniti i nekim empirijskim korelacijama (npr. TSONOPOULOS, 1974.). Osnovni oblik korelacija za drugi virijalni koeficijent jest:

$$\frac{B(T)}{v^*} = \sum_i a_i f^i \left(\frac{T}{T^*} \right). \quad (2.42)$$

Radi se o zbroju članova koji opisuju doprinose virijalnomu koeficijentu koji potječu od različitih vrsta međudjelovanja. Redukcijski parametar drugoga virijalnoga koeficijenta je tzv. karakteristični volumen, v^* ; najčešće je jednak kritičnomu molarnomu volumenu tvari, v_K ili pak omjeru: $p_K/(RT_K)$. Redukcijski parametar temperature, T^* , najčešće je kritična temperatura, T_K . f^i su univerzalne funkcije koje opisuju temperaturnu ovisnost pojedinih doprinosa, a a_i koeficijenti jakosti pojedinih međudjelovanja. a_0 iznosi najčešće 1 i opisuje međudjelovanja sfernih čestica; a_1 opisuje korekciju zbog nesferičnosti čestica i najčešće se izjednačava s tzv. Pitzerovim koeficijentom međudjelovanja, ω (vidi kasniji tekst); a_2 opisuje doprinos polarnosti čestica njihovu međudjelovanju i obično je funkcija dipolnoga momenta, μ ; a_3 je uobičajeno empirijski parametar koji opisuje sklonost molekula asocijaciji (udruživanju). Slične korelacije postoje i za treći virijalni koeficijent:

$$\frac{C(T)}{(v^*)^2} = \sum_i a_i f^i \left(\frac{T}{T^*} \right), \quad (2.43)$$

ali su općenito manje uspješne.

Virijalna jednadžba stanja kao red potencija po tlaku može se, pri uvjetima niskih tlakova, „odrezati“ nakon drugoga člana:

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{RT} p, \quad (2.44)$$

Dobiveni izraz prevodi se u:

$$p[v - B(T)] = RT, \quad (2.45)$$

iz čega se vidi da se drugi virijalni koeficijent, iako opisuje međudjelovanja u rojevima dviju čestica, može formalno shvatiti i kao korekcija volumena. Primjena jednadžbe ograničena je na razmjerno niske tlakove, u uvjetima kad je molarni volumen plina barem dvostruko veći od kritičnoga.

Želi li se virijalna jednadžba primjenjivati i pri većim tlakovima (do 50 bar), virijalni red potencija „reže“ se nakon trećega člana:

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2}. \quad (2.46)$$

Dobivena se jednadžba preoblikuje u polinom trećega stupnja po volumenu, karakterističan za većinu empirijskih jednadžbi stanja realnog plina koje se primjenjuju u suvremenome kemijskom inženjerstvu:

$$v^3 - \frac{RT}{p} v^2 - \frac{B(T)RT}{p} v - \frac{C(T)RT}{p} = 0. \quad (2.47)$$

Praktična je primjena virijalne jednačbe stanja u suvremenome kemijskom inženjerstvu ograničena malim brojem raspoloživih podataka za virijalne koeficijente i njihovu temperaturnu ovisnost. Izračunavanje virijalnih koeficijenata iz potencijalne energije međudjelovanja čestica numerički je izrazito zahtjevno i provedeno je tek za najjednostavnije čestice i niže virijalne koeficijente. S napretkom suvremenih računala očekuje se sve šira primjena virijalne jednačbe stanja.

2.6. Boyleova temperatura

Iz jednačbe (2.40) vidljivo je da se vrijednost drugoga virijalnoga koeficijenta određuje na osnovi granične vrijednosti razlike $z - 1$ kada $1/v$ teži nuli, tj. pri vrlo malim tlakovima. Na slici 2.4 vidljivo je da je pri razmjerno niskim temperaturama $z < 1$, pa je drugi virijalni koeficijent negativan. Međutim, eksperimentalna opažanja pokazuju da vrijednost drugoga virijalnoga koeficijenta raste s porastom temperature, doseže 0 i zatim postaje pozitivna. Temperatura pri kojoj je vrijednost drugoga virijalnoga koeficijenta jednaka nuli naziva se **Boyleovom temperaturom**.

Pri Boyleovoj se temperaturi virijalna jednačba može pisati kao:

$$z = \frac{pv}{RT} = 1 + 0 + \frac{C(T)}{v^2} + \dots \quad (2.48)$$

Pri malim gustoćama, tj. velikim molarnim volumenima, viši virijalni članovi mogu se zanemariti, pa se virijalna jednačba svodi na opću plinsku jednačbu:

$$z = \frac{pv}{RT} = 1. \quad (2.49)$$

To znači da se pri Boyleovoj temperaturi, u razmjerno uskome području niskih tlakova, tj. malih gustoća, plin vlada približno idealno.

2.7. Empirijska proširenja virijalne jednačbe stanja

Virijalnu jednačbu stanja moguće je proširiti empirijskim članovima koji dalju bolji opis volumetrijskih svojstava u širem području temperatura i tlakova. Najpoznatija empirijska jednačba stanja je osamparametarska jednačba Benedicta, Webba i Rubina, BWR, (BENEDICT, 1940.):

$$z = \frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{a\alpha}{RTv^5} + \frac{\beta}{RT^3v} \left(1 + \frac{\gamma}{v^2}\right) \exp\left(-\frac{\gamma}{v^2}\right), \quad (2.50)$$

uz:

$$B = \left(b_1 - \frac{b_2}{RT} - \frac{b_3}{RT^3}\right), \quad (2.51)$$

$$C = \left(c_1 - \frac{c_2}{RT}\right). \quad (2.52)$$

Također, primjenjuje se i dvanaestparametarska Starlingova modifikacija BWR jednačbe, SBWR, (STARLING, 1973.):

$$z = \frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v_r} + \frac{C}{v_r^2} + \frac{D}{v_r^5} + \frac{c_4}{T_r^3 v_r^2} + \left[\beta + \frac{\gamma}{v_r^2} \right] \exp \left[-\frac{\gamma}{v_r^2} \right], \quad (2.53)$$

uz:

$$B = b_1 - \frac{b_2}{T_r} - \frac{b_3}{T_r^2} - \frac{b_4}{T_r^3}, \quad (2.54)$$

$$C = c_1 - \frac{c_2}{T_r} - \frac{c_3}{T_r^2}, \quad (2.55)$$

$$D = d_1 - \frac{d_2}{T_r}, \quad (2.56)$$

te slične jednačbe s još više parametara. Velika brojnost parametara omogućuje dobar opis volumetrijskih svojstava realnih fluida u širokome rasponu temperatura i tlakova, ali se pritom gubi fizikalni smisao samih parametara. Da bi se tako veliki broj parametara mogao odrediti s dovoljnom pouzdanošću, potreban je velik broj vrlo točnih eksperimentalnih podataka.

2.8. Van der Waalsova jednačba stanja

Nizozemski fizičar Johannes Diderik van der Waals je u svojoj disertaciji (VAN DER WAALS, 1873.) izveo prvu empirijsku jednačbu stanja koja je bila u mogućnosti objasniti pojavu ukapljivanja realnog plina. Za taj je rad 1912. dobio i Nobelovu nagradu za fiziku. Jednačba se može pisati eksplicitno po tlaku:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}, \quad (2.57)$$

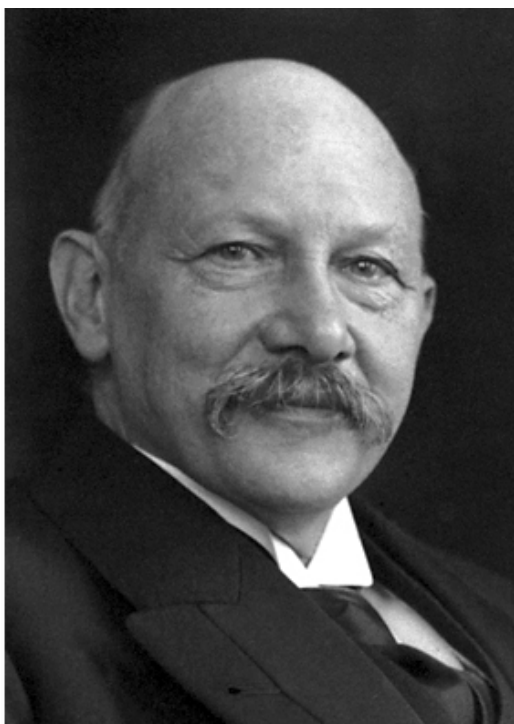
ili kao polinom trećega stupnja po volumenu, usporediv s izrazom (2.47):

$$v^3 - v^2 \left(b + \frac{RT}{p} \right) + v \left(\frac{a}{p} \right) - \frac{ab}{p} = 0. \quad (2.58)$$

Zanimljivo je, međutim, usporediti van der Waalsovju jednačbu s jednačbom stanja idealnoga plina i pokušati razumjeti fizikalni smisao van der Waalsovih parametara a i b . Van der Waalsova se jednačba stanja može pisati kao:

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v-b) = RT. \quad (2.59)$$

Član v u jednačbi stanja idealnoga plina zamijenjen je članom $v-b$; b je korekcija ukupnoga (mjerljivoga) volumena plina zbog konačnoga volumena čestica plina i karakteristično je svojstvo svakoga pojedinoga plina. Van de Waals je, dakle, eksplicitno napustio pretpostavku o zanemarivosti volumena čestica plina. Treba, međutim, shvatiti da parametar b ima ujedno i interakcijski smisao. Naime, plin se ne može stlačiti na volumen manji od samih čestica upravo zbog njihovih odbojnih međudjelovanja.

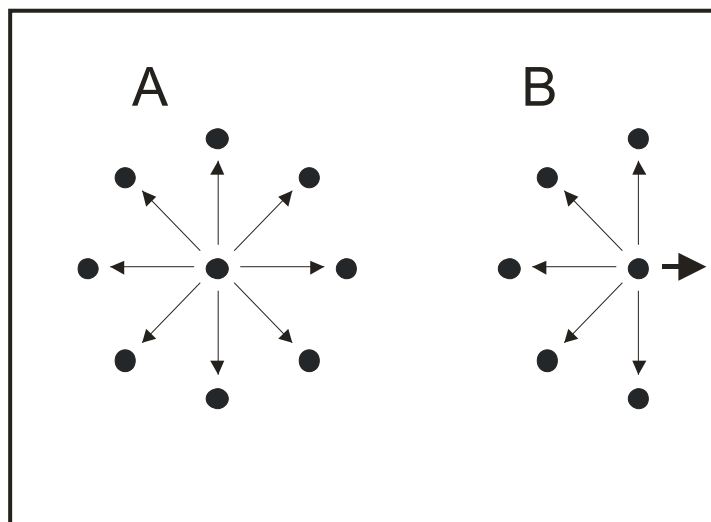


Heike Kamerlingh Onnes (1853. – 1926.)



Johannes Diderik van der Waals (1837. – 1923.)

Član p u jednadžbi stanja idealnoga plina zamijenjen je članom $p + a/v^2$; korekciju tlaka van der Waals izrijeком pripisuje međudjelovanjima čestica plina, u vrijeme kad se o njima još gotovo ništa nije znalo. Na slici 2.9 shematski su prikazana (privlačna) molekulska međudjelovanja na čestice plina koje se nalaze u sredini spremnika i u blizini njegove stijenke.



Slika 2.9 Shematski prikaz van der Waalsove korekcije tlaka. Međudjelovanja čestica plina poništavaju se za čestice u sredini spremnika (A), ali ne i za čestice u blizini stijenke (B).

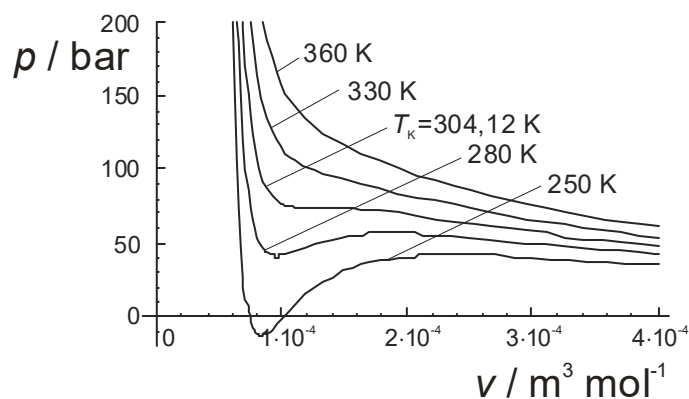
Mjereni tlak plina odnosi se na silu kojom čestice plina udaraju u stijenku spremnika. Za čestice u sredini spremnika (slučaj A), privlačna međudjelovanja okolnih čestica statistički se poništavaju. Za čestice u blizini stijenke (slučaj B), postoji rezultantna sila međudjelovanja okomita na površinu stijenke i usmjerena od nje. Stoga čestice plina udaraju u stijenku nešto manjom silom od one koja bi se očekivala s obzirom na kinetičku energiju samih čestica u

sredini spremnika. Budući da se tlak mjeri interakcijom sa stijenkom, mjereni tlak nešto je manji od tzv. „unutarnjega tlaka“, svojstvena česticama u spremniku pa ga treba korigirati za određeni iznos. Prema van der Waalsu, korekcija tlaka razmjerna je broju čestica koje udaraju u stijenkicu, dakle gustoći plina, te broju čestica koje djeluju na te čestice, dakle opet gustoći plina. Stoga je korekcija tlaka uslijed međudjelovanja razmjerna kvadratu gustoće plina ili obrnuto razmjerna njegovu molarnomu volumenu. a je koeficijent razmjernosti, karakterističan za svaki pojedini plin. U tablici 2.1 prikazani su van der Waalsovi parametri odabranih plinova.

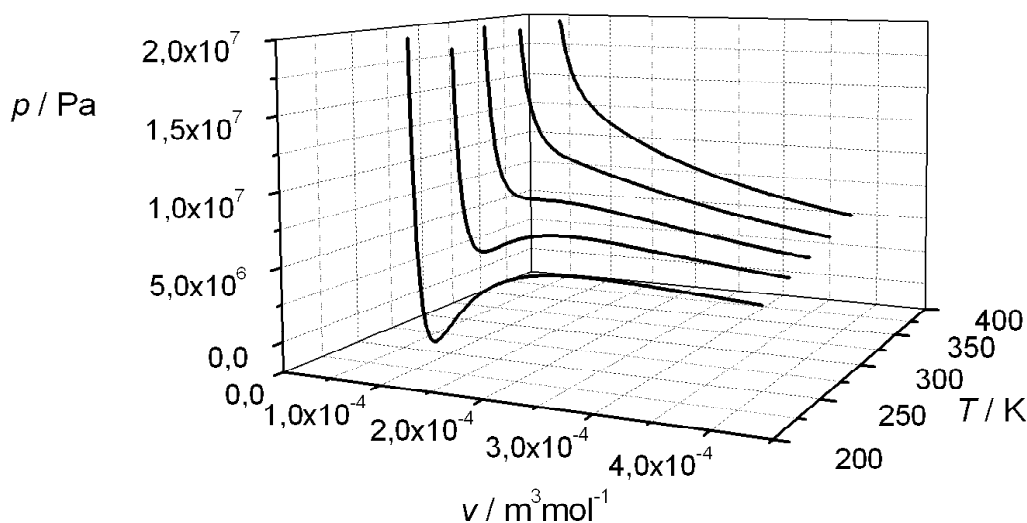
Tablica 2.1 Van der Waalsovi parametri odabranih plinova

Plin	$a \cdot 10^3 / \text{Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$	$b \cdot 10^5 / \text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$
Ar	135,5	3,20
CO ₂	365,8	4,29
He	3,46	2,38
Xe	419,2	5,16

Na slikama 2.10 i 2.11 prikazana je van der Waalsova jednadžba stanja za ugljikov dioksid u p - v -dijagramu i p - v - T -dijagramu, pri odabranim temperaturama.



Slika 2.10 p - v -dijagram za CO₂ prema van der Waalsovoj jednadžbi stanja.



Slika 2.11 p - v - T -dijagram za CO₂ prema van der Waalsovoj jednadžbi stanja.

Za temperature veće od kritične, svakoj vrijednosti tlaka odgovara jedan molarni volumen; naravno, radi se o molarnome volumenu plina, koji se iznad kritične temperature ne da ukapljiti. Kod temperatura ispod kritične, van der Waalsove izoterme, $p = f(v)$, poprimaju karakterističan oblik prikazan na slici 2.12. U području tlakova od p_{\min} do p_{\max} , ograničenome minimumom (E) i maksimumom (D) izoterme, izobare sijeku van der Waalsovu izotermu na tri mjesta. To znači da se iz zadanoga tlaka i temperature mogu izračunati tri različita molarna volumena fluida, što se i očekuje od polinoma trećega stupnja po volumenu (jednadžba 2.58). Srednje se rješenje odmah može odbaciti, jer odgovara dijelu krivulje kod kojega volumen fluida raste s tlakom, $(\partial v/\partial p) > 0$, što narušava uvjet mehaničke stabilnosti sustava: $(\partial v/\partial p) \leq 0$. Manje od dva preostala rješenja odgovara „mogućemu“ molarnomu volumenu kapljevine (v^L), a veće „mogućemu“ molarnomu volumenu pare (v^V). Dakle, postoji cijelo područje tlakova u kojemu se mogu istodobno izračunati molarni volumeni kapljevine i pare. No, na p - T -dijagramu za čistu tvar vidljivo je da za zadanu temperaturu postoji samo jedan tlak, kod kojeg para i kapljevina mogu istodobno postojati u stanju termodinamičke ravnoteže. Stoga od ponuđenih v^L i v^V treba izabrati onaj molarni volumen koji odgovara termodinamički stabilnomu stanju.

Izbor stabilne faze za zadane uvjete tlaka i temperature također je ilustriran slikom 2.12. Realna je izoterma između točaka A i B ravna linija i opisuje proces ukapljivanja pri stalnome tlaku. Površina pravokutnika ispod linije AB, koja se izračunava integralom:

$$w_{\text{real}} = - \int_{v^L}^{v^V} p dv = -p(v^V - v^L), \quad (2.60)$$

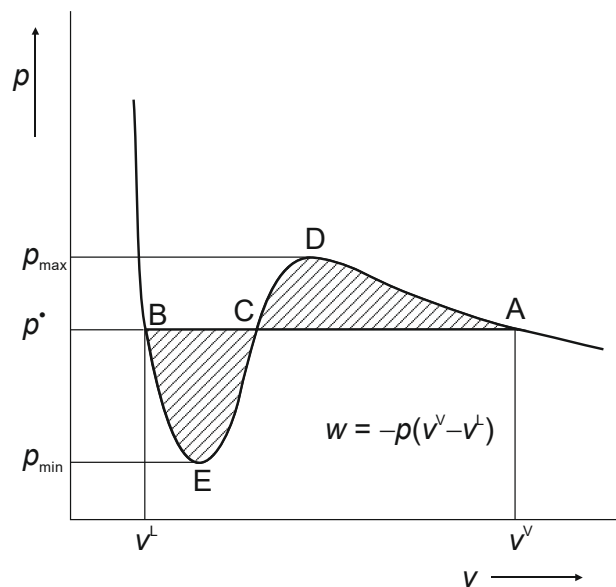
zapravo je rad ukapljivanja realnoga plina. S druge strane, površina ispod van der Waalsove izoterme, tj. krivulje ADCEB, izračunava se integralom:

$$w_{\text{vdw}} = - \int_{v^L}^{v^V} p(v) dv = - \int_{v^L}^{v^V} \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right) dv = - \left(RT \ln \frac{v^V - b}{v^L - b} - \frac{v^V - v^L}{v^V v^L} a \right) \quad (2.61)$$

i daje tzv. van der Waalsov rad ukapljivanja. Realni i van der Waalsov rad ukapljivanja trebali bi za ravnotežni tlak plina, p^* , po iznosu biti jednaki, tj. trebalo bi vrijediti:

$$p(v^V - v^L) = RT \ln \frac{v^V - b}{v^L - b} - \frac{v^V - v^L}{v^V v^L} a \quad (2.62)$$

Ako vrijedi jednakost, para i kapljevina su u međusobnoj ravnoteži, i prihvaćaju se oba molarna volumena fluida, v^V i v^L . Ako je lijeva strana prethodnoga izraza veća od desne, tlak je veći od ravnotežnoga, stabilna je kapljevina i prihvaća se v^L kao molarni volumen kapljevine. U obratnom slučaju stabilna je para i prihvaća se v^V .

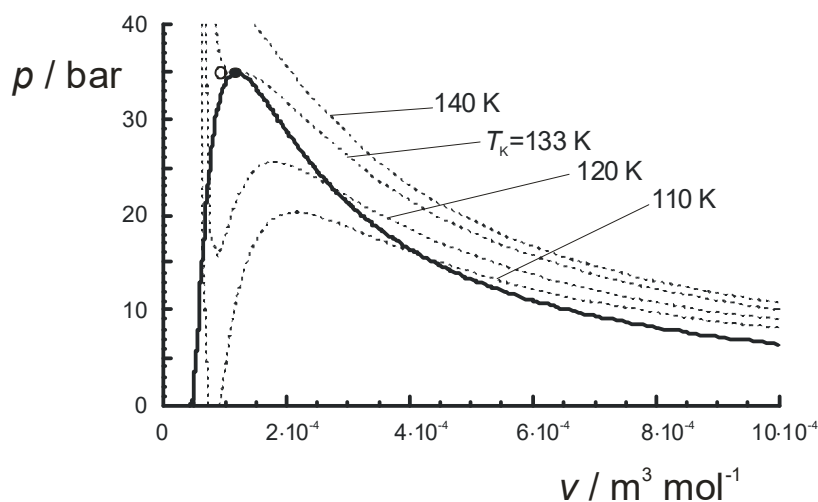


Slika 2.12 Usporedba realnoga i van der Waalsova rada ukapljivanja. Realni rad ukapljivanja određen je površinom pravokutnika ispod linije AB, a van der Waalsov rad površinom ispod odgovarajuće izoterme, tj. krivulje ADCEB.

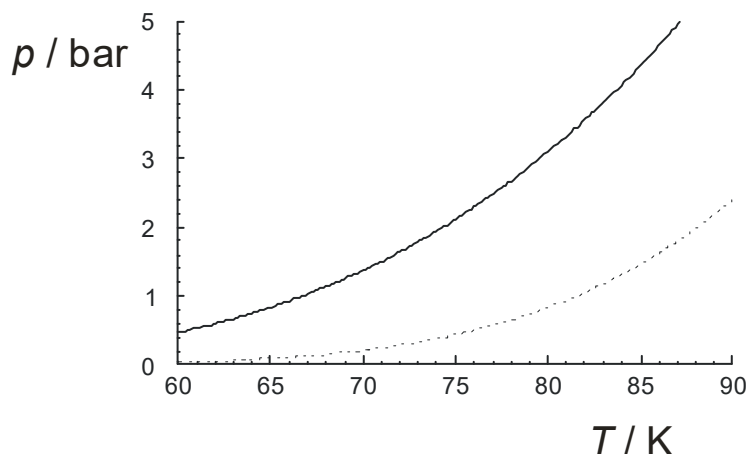
Preuređenjem jednadžbe (2.62) dolazi se do izraza:

$$p = \frac{RT}{v^V - v^L} \ln \frac{v^V - b}{v^L - b} - \frac{a}{v^V v^L}, \quad (2.63)$$

koji može poslužiti za izračunavanje ravnotežnoga tlaka para na osnovi van der Waalsove jednadžbe. Postupak je iterativan. Za zadanu temperaturu pretpostavi se tlak, izračunaju se molarni volumeni pare i kapljevine rješavanjem polinoma trećeg stupnja (izraz 2.58). Zatim se iz prethodne jednadžbe izračuna nova pretpostavka tlaka, itd. Na slici 2.13 prikazan je p - v -dijagram za ugljikov dioksid, izračunat van der Waalsovom jednadžbom stanja, a na slici 2.14 dana je usporedba ravnotežnoga tlaka izračunatog van der Waalsovom jednadžbom stanja i empirijskom Antoineovom jednadžbom za ravnotežni tlak para CO.



Slika 2.13 p - v -dijagram za CO prema van der Waalsovoj jednadžbi stanja. Debljom crtom označena je binodalna krivulja, a isprekidanim crtama izoterme. Crni i bijeli kružić označavaju izračunatu i eksperimentalnu kritičnu točku.



Slika 2.14 Krivulja isparavanja za CO. Puna crta označava vrijednosti izračunate van der Waalsovom jednadžbom stanja, a isprekidana vrijednosti izračunate empirijskim Antoineovim izrazom: $\log(p/\text{bar}) = 3,81912 - 291,7430 / (T/K + 267,996)$. Van der Waalsove vrijednosti sustavno premašuju empirijske.

2.9. Van der Waalsovi parametri

Van der Waalsova jednadžba stanja dvoparametarska je jednadžba. Karakteristični parametri za svaku pojedinu tvar su b , koji govori o veličini čestica, te a , koji govori o međudjelovanju čestica fluida. Radi se, dakle, o mikroskopskim parametrima. Zanimljivo je povezati mikroskopske parametre s makroskopskim, mjerljivim svojstvima tvari, tj. kritičnim tlakom, temperaturom i molarnim volumenom.

Za kritične uvjete, sva tri rješenja van der Waalsova polinoma trećega stupnja po volumenu padaju u jednu točku. U kritičnoj se točki stoga može pisati:

$$(v - v_K)^3 = 0, \quad (2.64)$$

Raspisivanjem trinoma dobije se:

$$v^3 - 3v^2v_K + 3vv_K^2 - v_K^3 = 0, \quad (2.65)$$

Koeficijenti dobivenoga polinoma trećega stupnja izjednačavaju se s koeficijentima van der Waalsova polinoma za kritične uvjete:

$$v^3 - v^2 \left(b + \frac{RT_K}{p_K} \right) + v \left(\frac{a}{p_K} \right) - \frac{ab}{p_K} = 0, \quad (2.66)$$

iz čega slijedi:

$$b + \frac{RT_K}{p_K} = 3v_K, \quad (2.67)$$

$$\frac{a}{p_K} = 3v_K^2, \quad (2.68)$$

$$\frac{ab}{p_K} = 1. \quad (2.69)$$

Iz prethodnih izraza izvodi se veza mikroskopskih i makroskopskih parametara:

$$v_K = 3b, \quad (2.70)$$

$$p_K = \frac{a}{27b^2}, \quad (2.71)$$

$$T_K = \frac{8a}{27bR}, \quad (2.72)$$

$$a = 3p_K v_K^2, \quad (2.73)$$

$$b = \frac{v_K}{3} \quad (2.74)$$

te:

$$R = \frac{8p_K v_K}{3T_K}. \quad (2.75)$$

Vrijednosti opće plinske konstante, izračunate pomoću prethodnoga izraza (tablica 2.2) variraju od tvari do tvari i općenito su manje od $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Iznos odstupanja pruža osjećaj kolike pogreške treba očekivati od van der Waalsove jednadžbe stanja.

Tablica 2.2 Kritični parametri i plinska konstanta izračunate van der Waalsovom jednadžbom za odabrane tvari

	T_K / K	p_K / bar	$v_K / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$R / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Ar	150,86	48,98	74,57	6,456
H ₂	32,98	12,93	64,20	6,712
O ₂	154,58	50,43	73,37	6,383
H ₂ O	647,14	220,64	55,95	5,087
NH ₃	405,40	113,53	72,47	5,412
CO ₂	304,12	73,74	94,07	6,082
CH ₄	190,56	45,99	98,60	6,346
C ₂ H ₆	305,32	48,72	145,50	6,191
CO	132,85	34,94	93,10	6,530

Važnije su međutim jednadžbe kojima se mikroskopski parametri povezuju s mjerljivima, tj. makroskopskima. Budući da se kritični tlak i kritična temperatura eksperimentalno lakše i točnije određuju od kritičnoga molarnoga volumena, iz jednadžbi (2.73–75) eliminira se v_K i dobivaju se izrazi za izračunavanje mikroskopskih van der Waalsovih parametara iz p_K i T_K :

$$a = \frac{27R^2 T_K^2}{64p_K}, \quad (2.76)$$

$$b = \frac{RT_K}{8p_K}. \quad (2.77)$$

2.10. Načelo korespondentnih (usporedivih) stanja

Uvrste li se u van der Waalsovu jednadžbu stanja (izraz 2.57) **reducirane veličine**: tlak, temperatura i molarni volumen, definirani s:

$$p_r = \frac{p}{p_K}, \quad (2.78)$$

$$T_r = \frac{T}{T_K}, \quad (2.79)$$

$$v_r = \frac{v}{v_K}, \quad (2.80)$$

dobiva se jednadžba:

$$p_r p_K = \frac{RT_r T_K}{v_r v_K - b} - \frac{a}{(v_r v_K)^2}, \quad (2.81)$$

koja, nakon uvrštavanja izraza za v_K , p_K i T_K (jednadžbe 2.70–72) i sređivanja prelazi u oblik:

$$\left(p_r + \frac{3}{v_r^2} \right) (3v_r - 1) = 8T_r. \quad (2.82)$$

Prethodni izraz naziva se reducirani oblik van der Waalsove jednadžbe stanja. Rezultat pokazuje da van der Waalsova jednadžba predviđa da će fluidi pri jednakoj reduciranoj temperaturi i reduciranom tlaku (plinovi u usporedivim, tzv. korespondentnim stanjima) imati jednak reducirani molarni volumen (načelo korespondentnih stanja).

S inženjerskoga je stanovišta često praktičnije, umjesto molarnoga volumena, rabiti koeficijent kompresibilnosti kao mjeru odstupanja molarnog volumena realnog plina od idealnosti. Uvrštavanjem definicijskoga izraza za z (jednadžba 2.26) u van der Waalsov polinom trećega stupnja po volumenu (jednadžba 2.58), nakon sređivanja dobiva se polinom trećega stupnja po koeficijentu kompresibilnosti:

$$z^3 - z^2 \left(\frac{bp}{RT} + 1 \right) + z \frac{ap}{R^2 T^2} - \frac{abp^2}{R^3 T^3} = 0. \quad (2.83)$$

I taj se izraz može prevesti u reducirani oblik, uvrštavanjem izraza (2.76–79). Nakon sređivanja dobije se:

$$z^3 - z^2 \left(\frac{p_r}{8T_r} + 1 \right) + z \frac{27p_r}{64T_r^2} - \frac{27}{512} \frac{p_r^2}{T_r^3} = 0. \quad (2.84)$$

Van der Waalsova jednadžba predviđa, dakle, da će koeficijent kompresibilnosti fluida biti funkcija jedino njegove reducirane temperature i reduciranog tlaka.

$$z = f(p_r, T_r). \quad (2.85)$$

Na slici 2.15 prikazane su krivulje ovisnosti koeficijenta kompresibilnosti o reduciranom tlaku i temperaturi, izračunate iz van der Waalsove jednadžbe stanja. U usporedbi s eksperimentalnim podacima, van der Waalsova jednadžba ispravno predviđa oblik i međusobni odnos krivulja, ali znatno griješi u vrijednostima koeficijenta kompresibilnosti. Npr., rješavanjem izraza (2.84) za kritične uvjete ($p_r = 1$; $T_r = 1$), dobiva se kritični koeficijent kompresibilnosti od $3/8 = 0,375$, dok se eksperimentalne vrijednosti za većinu

realnih fluida nalaze između 0,23 i 0,31. Stoga se u kemijskome inženjerstvu, umjesto dijagrama izračunatoga prema van der Waalsovoj jednadžbi ponekad upotrebljavaju slični empirijski dijagrami, izrađeni prema raspoloživim, usrednjenim eksperimentalnim podacima za velik broj fluida (slika 2.16).

Mikroskopsku osnovu načela korespondentnih stanja moguće je nazrijeti razmatrajući izraz za Lennard-Jonesov 6–12 potencijal (jednadžba 2.36), koji se, dijeljenjem s Boltzmannovom konstantom može prevesti u oblik:

$$\frac{\Gamma}{k} = 4 \frac{\varepsilon}{k} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2.86)$$

Pokazuje se (WALAS, 1985.) da se mikroskopski parametri minimalne potencijalne energije i udaljenosti na kojoj potencijalna energija ima minimum (ε i σ) mogu povezati s makroskopskim parametrima kritične temperature i kritičnoga tlaka. Kritična temperatura tako se prepoznaje kao energijski parametar:

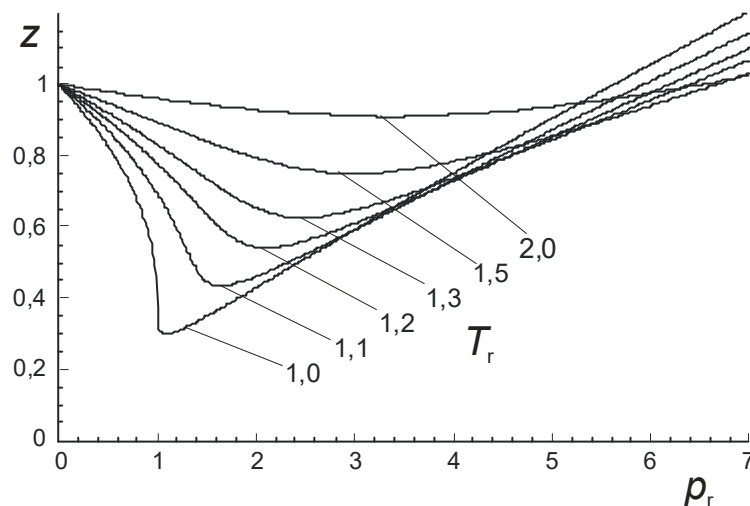
$$\frac{\varepsilon}{k} = 0,775 T_K. \quad (2.87)$$

Ispod kritične temperature potencijalna energija međudjelovanja dovoljna je da zadrži čestice na okupu (u kapljevitom stanju), približe li se na dovoljno malu udaljenost povećanjem tlaka. σ se povezuje s kritičnim tlakom i kritičnom temperaturom:

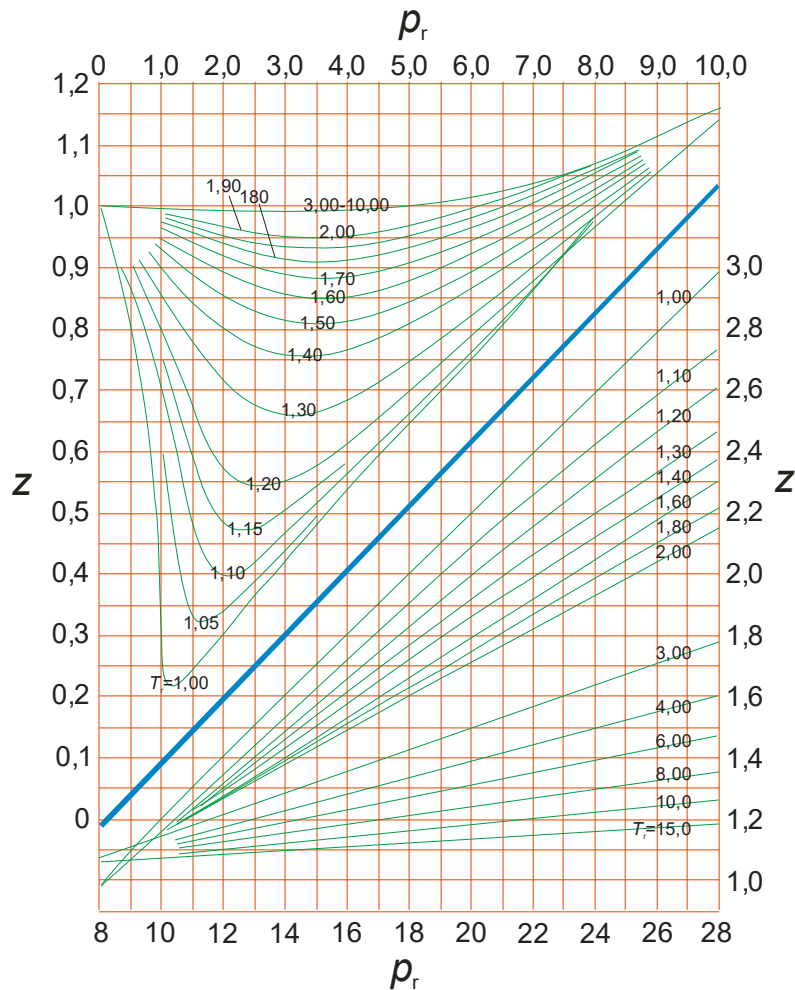
$$\sigma^3 = 0,983 \frac{kT_K}{p_K}; \quad (2.88)$$

kritičnim se tlakom postiže potrebna udaljenost čestica da bi se plin pri kritičnoj temperaturi (i odgovarajućoj potencijalnoj energiji) ukapljio.

Na taj su način kritični parametri jednoznačno povezani s Lennard-Jonesovim potencijalom koji je univerzalan i primjenjiv, s većom ili manjom točnošću, na većinu fluida.



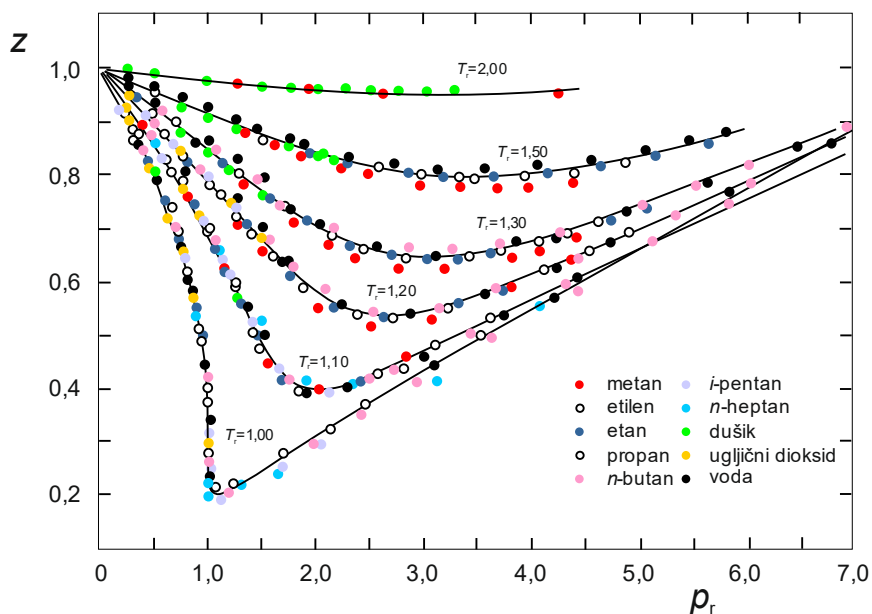
Slika 2.15 Koeficijent kompresibilnosti kao funkcija reduciranoga tlaka i temperature. Krivulje su izračunate van der Waalsovom jednadžbom stanja.



Slika 2.16 Koeficijent kompresibilnosti kao funkcija reduciranoga tlaka i temperature. Krivulje su konstruirane na osnovi usrednjenih eksperimentalnih podataka za prirodne plinove s neznatnim udjelom neugljikovodičnih komponenti prema (STANDING, 1942.)

2.11. Načelo termodinamičke sličnosti

Premda je za izračunavanje koeficijenta kompresibilnosti kao funkcije kritičnog tlaka i temperature načelno moguće primijeniti univerzalnu korelaciju (slika 2.16), točnost korelacije nije dovoljna za većinu inženjerskih primjena. Eksperimentalni koeficijenti kompresibilnosti pojedinih fluida sustavno odstupaju od univerzalne korelacije (slika 2.17). Odstupanja su najveća u blizini binodalne krivulje; načelo korespondentnih stanja ne opisuje na zadovoljavajući način ravnotežni molarni volumen pare i kapljevine (v^V i v^L) ili ravnotežni koeficijent kompresibilnosti pare i kapljevine (z^V i z^L) kao funkciju (ravnotežnoga) tlaka p^* i temperature T . Naravno, postoji li sustavno odstupanje funkcija $v^V = f(p^*, T)$ i $v^L = f(p^*, T)$, tada će i svaki pokušaj da se iz poznatih v^V , v^L i T predvidi p^* doživjeti neuspjeh. Drugim riječima, ni dvoparametarske jednadžbe stanja niti dvoparametarske empirijske korelacije ne mogu na zadovoljavajući način opisati krivulju isparavanja realnog fluida, $p^* = f(T)$. Poboljšanje opisa volumetrijskoga ponašanja realnog fluida stoga treba tražiti u uvođenju trećega, empirijskoga parametara koji će na neki način korelirati bilo molarne volumene pare i kapljevine u ravnoteži, bilo eksperimentalno utvrđenu krivulju isparavanja, što je u osnovi ekvivalentno.



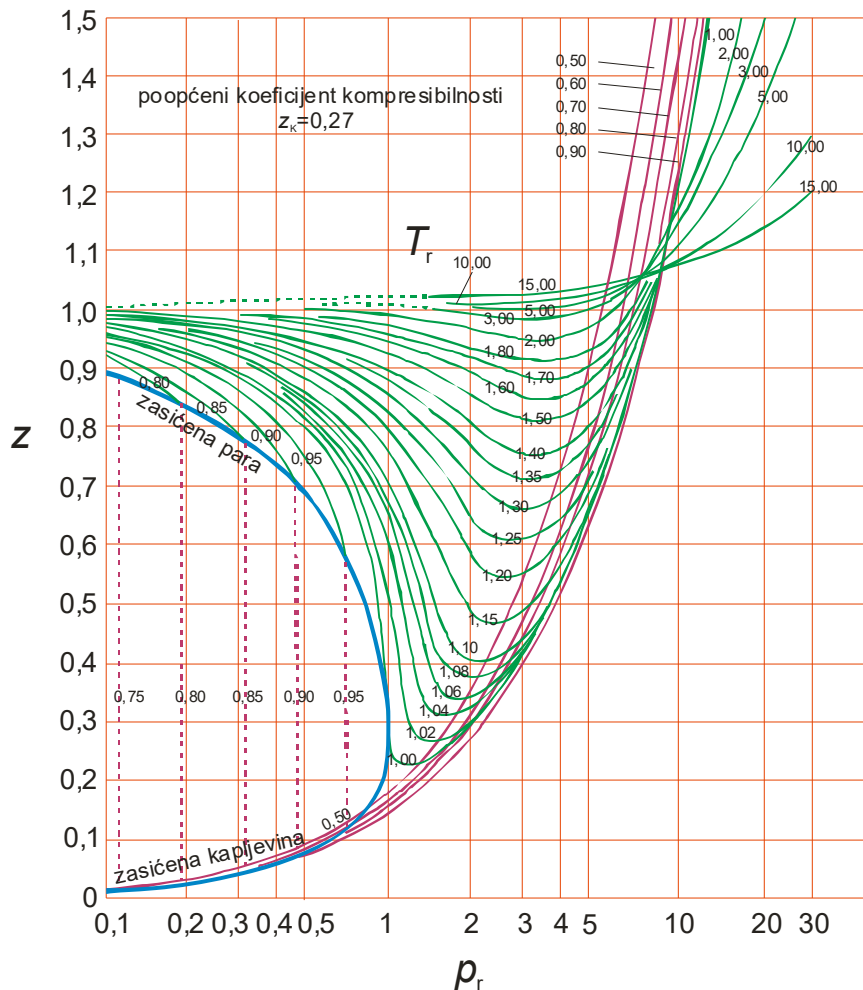
Slika 2.17 Koeficijent kompresibilnosti kao funkcija reduciranog tlaka i temperature. Krivulje konstruirane na osnovi usrednjenih eksperimentalnih podataka za ugljikovodike. Simboli označavaju eksperimentalne podatke za naznačene realne fluide prema (SU, 1946.).

Prvo se od mogućih rješenja intuitivno nameće samo po sebi. Eksperimentalni su podaci o kritičnome molarnome volumenu, v_K , ili kritičnome koeficijentu kompresibilnosti, z_K , razmjerno dostupni za velik broj fluida. Istodobno, oni su granične vrijednosti molarnih volumena pare i kapljevine, kad se temperatura i ravnotežni tlak približavaju kritičnoj temperaturi i kritičnom tlaku:

$$v_K = \lim_{T \rightarrow T_K, p^* \rightarrow p_K} v^L = \lim_{T \rightarrow T_K, p^* \rightarrow p_K} v^V, \quad (2.89)$$

$$z_K = \lim_{T \rightarrow T_K, p^* \rightarrow p_K} z^L = \lim_{T \rightarrow T_K, p^* \rightarrow p_K} z^V, \quad (2.90)$$

i stoga barem približno ukazuju na očekivano područje vrijednosti v ili z za pojedine realne fluide. Stoga se univerzalna korelacija tipa $z = f(p_r, T_r)$ može pokušati zamijeniti korelacijom tipa $z = f(p_r, T_r, z_K)$. Univerzalni dijagram, poput onog na slici 2.16, mijenja se skupom dijagrama; svaki od dijagrama iz skupa izrađuje se na osnovi eksperimentalnih podataka za fluide neke odabrane vrijednosti z_K (npr. slika 2.18). Takvim je pristupom položaj krivulje isparavanja precizno određen u njezinoj rubnoj, kritičnoj točki. Načelo korespondentnih stanja zamijenjeno je načelom termodinamičke sličnosti: fluidi jednakoga kritičnoga koeficijenta kompresibilnosti imat će pri jednakoj reduciranoj temperaturi i reduciranome tlaku jednak reducirani molarni volumen.



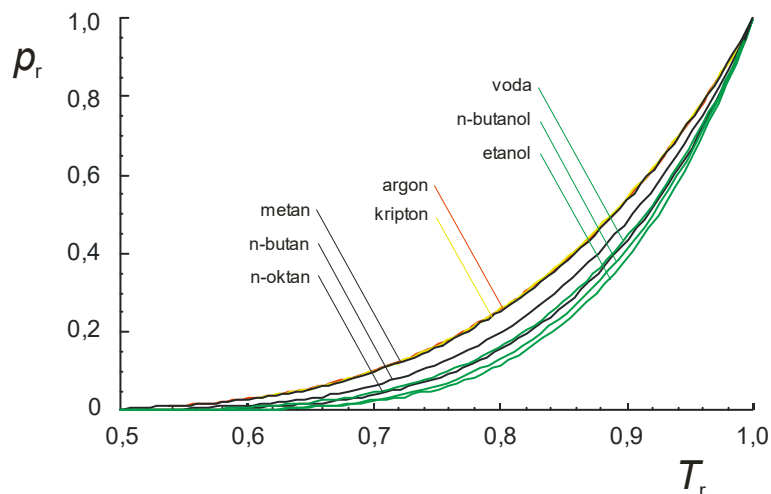
Slika 2.18 Koeficijent kompresibilnosti kao funkcija reduciranog tlaka i temperature. Krivulje konstruirane na osnovi usrednjenih eksperimentalnih podataka za plinove kritičnog koeficijenta kompresibilnosti $z_k = 0,27$. Prema (HOUGEN, 1964.).

Drugi pristup poboljšanju načela korespondentnih stanja predložio je 1955. američki termodinamičar Kenneth Pitzer, uvodeći tzv. **koeficijent acentričnosti** (PITZER, 1955.). Primijećeno je da se krivulje isparavanja plemenitih plinova (pravilnih sfernih čestica), prikazane u reduciranom p - T dijagramu praktički podudaraju. Svako odstupanje oblika čestice od idealnoga, sfernoga ili – preciznije rečeno – svaka asimetrija u raspodjeli gustoće naboja elektronskoga oblaka, imat će za posljedicu otklon krivulje isparavanja u odnosu na referentnu krivulju plemenitih plinova (slika 2.19).

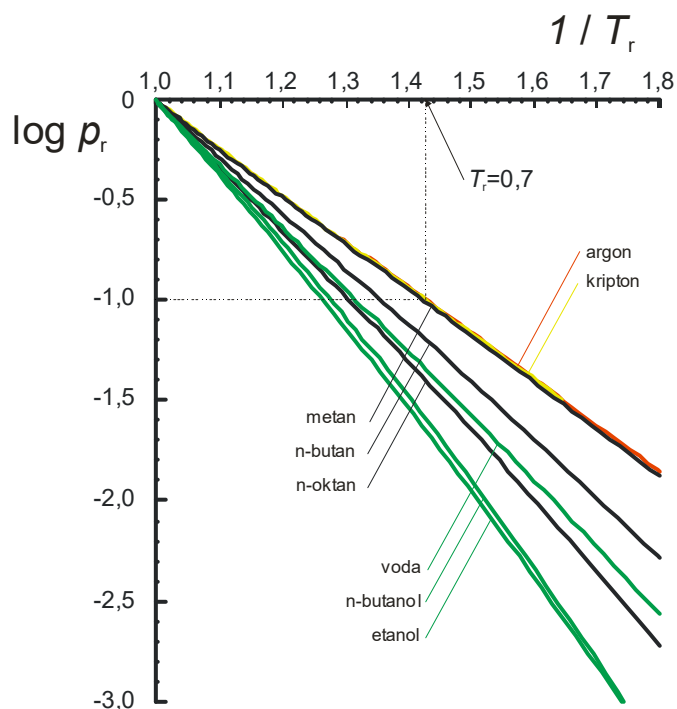
Drugačiji prikaz istoga dijagrama slijedi logiku Clausius-Clapeyronove jednadžbe, dakle prikazuje se ovisnost $\log p_r^* \circ 1/T_r$ (slika 2.20). Na takvome su dijagramu krivulje isparavanja praktički linearne. Kritična točka zajednička je za sve fluide, a nagib krivulje isparavanja moguće je opisati jednim parametrom. Pitzer je izabrao reduciranu temperaturu od 0,7, koja je za mnoge fluide bliska atmosferskomu vrelištu. Pri toj je temperaturi $\log p_r^* = -1$ za plemenite plinove, dok je za veliku većinu ostalih realnih fluida taj broj manji od -1 . Nakon matematičkih pretvorbi, opisanih izrazom:

$$\omega = -\log(p_r^*)_{T_r=0,7} - 1, \quad (2.91)$$

dobiva se tzv. koeficijent acentričnosti, ω , broj karakterističan za svaki realni fluid, koji je za plemenite plinove (sferične čestice) približno jednak nuli, a za nesferične čestice ima pozitivnu vrijednost, u načelu to veću za izduženije i polarnije čestice. ω jednoznačno opisuje nagib krivulje isparavanja i time pridonosi boljem opisu svojstava realnoga fluida u blizini binodalne krivulje.



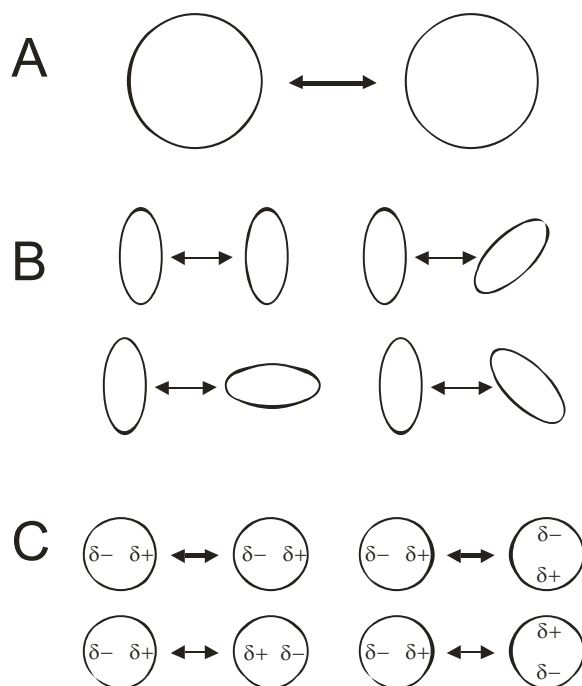
Slika 2.19 Krivulje isparavanja realnih fluida u reduciranome p - T -dijagramu. Krivulje isparavanja plemenitih plinova se preklapaju. U nizu ugljikovodika odstupanje od referentne krivulje za plemenite plinove to je veće što je molekula izduženija. U skupini polarnih tvari, osim geometrije čestice važnu ulogu ima i polarnost čestice, tj. asimetrija u raspodjeli gustoće naboja elektronskoga oblaka.



Slika 2.20 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.

Uvođenjem Pitzerova koeficijenta acentričnosti univerzalna se korelacija tipa $z = f(p_r, T_r)$ zamjenjuje korelacijama tipa $z = f(p_r, T_r, \omega)$. Načelo termodinamičke sličnosti tada glasi: fluidi jednakoga koeficijenta acentričnosti imat će pri jednakoj reduciranoj temperaturi i reduciranome tlaku jednak reducirani molarni volumen.

Mikroskopska osnova uvođenja trećega parametra za opis ponašanja realnog fluida također se može raspoznati već razmatranjem Lennard-Jonesova potencijala međudjelovanja dvaju čestica. Potencijalna energija međudjelovanja sferičnih čestica jednaka je bez obzira na njihovu uzajamnu orijentaciju (slika 2.21). Za čestice čiji oblik odstupa od jednostavnoga sferičnoga, tj. koje imaju asimetričnu raspodjelu gustoće elektronskog oblaka, potencijalna energija međudjelovanja ovisit će o relativnoj orijentaciji čestica. Stoga je, da bi se izračunao srednji potencijal međudjelovanja, potrebno integrirati iznos potencijala za sve moguće relativne orijentacije; izračunati srednji potencijal u pravilu će se razlikovati od onoga za sferične čestice.



Slika 2.21 Srednja potencijalna energija međudjelovanja čestica ovisit će o obliku čestice. A – potencijalna energija sferičnih nepolarnih čestica jednaka je za sve relativne orijentacije. Kod nesferičnih nepolarnih (B) ili pak sferičnih polarnih (C) čestica potencijalna energija ovisi o relativnoj orijentaciji. Srednja energija međudjelovanja određuje se integriranjem po svim mogućim relativnim orijentacijama.

Pitzerova se korelacija obično ne prikazuje u grafičkome obliku, već se Pitzerov koeficijent acentričnosti uvodi kao dodatni parametar u različite jednadžbe stanja. Taylorovim razvojem Pitzerove funkcije $z = f(\omega)$ oko $\omega = 0$ u red potencija koeficijenta ω dobije se:

$$z = z_{\omega=0} + \omega \left(\frac{\partial z}{\partial \omega} \right)_{\omega=0} + \frac{\omega^2}{2} \left(\frac{\partial^2 z}{\partial \omega^2} \right)_{\omega=0} + \dots, \quad (2.92)$$

ili:

$$z = z^{(0)} + \omega z^{(1)} + \dots \quad (2.93)$$

Koeficijent kompresibilnosti izračunava se kao troparameterska funkcija $z = f(p_r, T_r, \omega)$, nakon odsijecanja kvadratnoga i viših članova reda:

$$z = z^{(0)}(T_r, p_r) + \omega z^{(1)}(T_r, p_r). \quad (2.94)$$

Koeficijenti $z^{(0)}$ i $z^{(1)}$ funkcije su reducirane temperature i tlaka i određuju se na osnovi modela ili eksperimentalnih podataka.

Iz same je formulacije jasno da Pitzerov pristup daje najbolje rezultate za fluide malih vrijednosti koeficijenta acentričnosti te da pogreška može postati znatna za fluide velikih ω (slika 2.22). Stoga su Lee i Kesler 1975. predložili drugačiji pristup izračunavanju koeficijenta kompresibilnosti (LEE, 1975.). Odabiru dva fluida kao čvrste točke svoje korelacije. To su argon kao plemeniti plin sferičnih čestica i pripadajućega maloga koeficijenta acentričnosti ($\omega = -0,002$, $\omega \approx 0$, oznaka 0), te n -oktan kao referentni plin izduljenih čestica i odgovarajućega, znatno većega koeficijenta acentričnosti ($\omega = 0,399$, oznaka R). Ovisnost $z = f(\omega)$ tada aproksimiraju pravcem koji prolazi dvjema točkama, $(\omega^{(0)}, z^{(0)})$ i $(\omega^{(R)}, z^{(R)})$ odabranih fluida:

$$\frac{z - z^{(0)}}{\omega - \omega^{(0)}} = \frac{z^{(R)} - z^{(0)}}{\omega^{(R)} - \omega^{(0)}}. \quad (2.95)$$

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

$$z = z^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(R)}} (z^{(R)} - z^{(0)}). \quad (2.96)$$

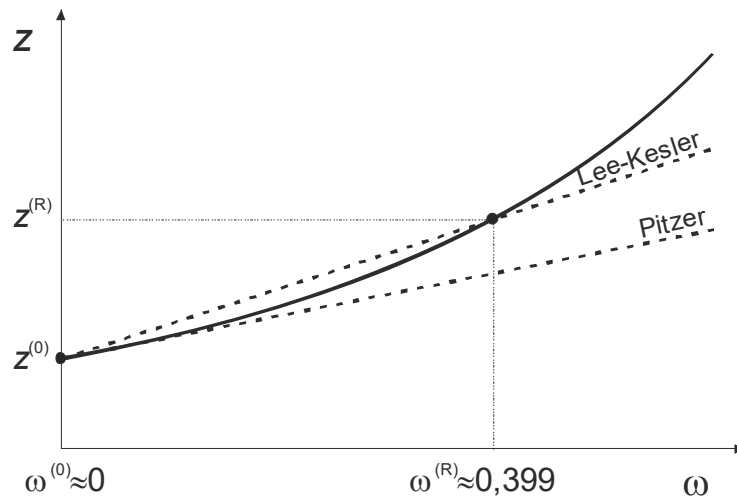
ili, nakon zamjene simbola i razumijevanja da su $z^{(0)}$ i $z^{(R)}$ funkcije reducirane temperature i tlaka, u oblik formalno identičan jednadžbi (2.94):

$$z = z^{(0)}(T_r, p_r) + \omega z^{(1)}(T_r, p_r). \quad (2.97)$$

Na taj su način postigli manju pogrešku svoje troparametarske korelacije u području visokih ω u odnosu na izvorni Pitzerov pristup (slika 2.22). Da bi osigurali široku primjenjivost svoga pristupa, izračunavaju i tabeliraju vrijednosti $z^{(0)}$ i $z^{(1)}$ za širok raspon reduciranih temperatura i tlakova i oblikuju poznate Lee-Keslerove tablice. Pri izračunavanju tabličnih vrijednosti primjenjuju Starlingovu modifikaciju Benedict-Webb-Rubinove jednadžbe stanja (jednadžbe 2.53–56) uz vrijednosti parametara prikazane u tablici 2.3. Lee-Keslerove tablice danas su dostupne i u digitalnom obliku, ugrađene kao baze podataka u suvremene kemijsko-inženjerske softvere.

Tablica 2.3 Parametri Starlingove modifikacije Benedict-Webb-Rubinove jednadžbe stanja za argon i n -oktan

parametar	argon	n -oktan	parametar	argon	n -oktan
b_1	0,118193	0,2026579	c_3	0	0,016901
b_2	0,265728	0,331511	c_4	0,042724	0,041577
b_3	0,154790	0,027655	d_1	0,155488	0,48736
b_4	0,030323	0,203488	d_2	0,623689	0,0740336
c_1	0,236744	0,0313385	β	0,65392	1,226
c_2	0,0186984	0,0503618	γ	0,60167	0,03754



Slika 2.22 Shematski prikaz Pitzerove i Lee-Keslerove troparametarske korelacije za opis koeficijenta kompresibilnosti realnih fluida kao funkcije koeficijenta acentričnosti ω . Punom je linijom prikazana hipotetska nelinearna ovisnost $z(p_r, T_r) = f(\omega)$, a isprekidanim linijama linearne aproksimacije iste ovisnosti. Lee-Keslerova korelacija daje manje pogreške za fluide većeg ω .



Kenneth Sanborn Pitzer (1914. – 1997.)



John Lennard-Jones (1894. – 1954.)

2.12. Empirijske jednadžbe stanja trećega stupnja

Van der Waalsova (vdW) dvoparametarska jednadžba stanja na kvalitativno zadovoljavajući način opisuje ponašanje realnih fluida, a uz to posjeduje i svojstvenu inženjersku jednostavnost polinomne jednadžbe trećega stupnja po volumenu ili koeficijentu kompresibilnosti. Stoga su nastavljena istraživanja na modificiranju jednadžbe vdW, u smislu zadržavanja njenoga osnovnoga oblika uz istodobno poboljšanje kvantitativnoga opisa termodinamičkih svojstava realnih fluida.

2.13. Redlich-Kwongova jednadžba stanja

Prva moderna jednadžba stanja trećeg stupnja je jednadžba stanja Redlicha i Kwonga iz 1949 (REDLICH, 1949.). Donosi znatno poboljšanje u odnosu na jednadžbu vdW, iako se ni njome ne mogu na zadovoljavajući način izračunati termodinamička svojstva kapljevite faze. Stoga u svome osnovnome obliku nije primjenjiva na izračunavanje fazne ravnoteže para-kapljevina. Jednadžba daje zadovoljavajuće rezultate pri proračunu svojstava plinske faze u uvjetima kada je reducirani tlak barem dvostruko manji od reducirane temperature ($p_r \leq T_r/2$), dakle pri razmjerno niskim tlakovima.

Redlich-Kwongova (RK) jednadžba stanja prikazuje se jednadžbom:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)}. \quad (2.98)$$

Iz usporedbe s vdW-ovim izrazom (2.57) vidljivo je da se član koji opisuje korekciju volumena zbog volumena samih čestica praktički ne mijenja. Modifikacija se sastoji u uvođenju nešto drukčije ovisnosti interakcijskoga člana o volumenu, $1/[v(v+b)]$ umjesto $1/v^2$ (iako je zadržan osnovni oblik potencije s eksponentom -2). Međutim, glavna je promjena u uvođenju empirijske temperaturne ovisnosti interakcijskoga člana, kojim se predviđa da će se korekcija tlaka smanjivati razmjerno s recipročnom vrijednosti kvadratnoga korijena temperature. Drugim riječima, doprinos međudjelovanja čestica slabi s povećanjem temperature; kinetička energija (kaotičnoga) gibanja samih čestica postaje sve važniji, a potencijalna energija međudjelovanja manje važan čimbenik koji određuje mjereni tlak sustava.

Redlich-Kwongova jednadžba stanja je polinom trećega stupnja po volumenu ili koeficijentu kompresibilnosti, kao i jednadžba vdW:

$$v^3 - \frac{RT}{p}v^2 - \left(b^2 + \frac{RTb}{p} - \frac{a}{p\sqrt{T}} \right) v - \frac{ab}{p\sqrt{T}} = 0, \quad (2.99)$$

$$z^3 - z^2 - \left(\frac{b^2 p^2}{R^2 T^2} + \frac{pb}{RT} - \frac{ap}{R^2 T^2 \sqrt{T}} \right) z - \frac{abp^2}{R^3 T^3 \sqrt{T}} = 0. \quad (2.100)$$

Radi praktičnosti, uvode se zamjenske oznake:

$$z^3 - z^2 + (A - B^2 - B)z - AB = 0. \quad (2.101)$$

Jednadžba RK je dvoparametarska, kao i jednadžba vdW. Parametri su a i b ; izračunavaju se iz kritičnih parametara realnih fluida:

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_K^{5/2}}{p_K}, \quad (2.102)$$

$$b = \frac{\Omega_b R T_K}{p_K}, \quad (2.103)$$

gdje su Ω_a i Ω_b vrijednosti koje proizlaze iz numeričkih svojstava jednadžbe RK:

$$\Omega_a = \frac{1}{9(2^{1/3} - 1)} = 0,427480, \quad (2.104)$$

$$\Omega_b = \frac{2^{1/3} - 1}{3} = 0,086640. \quad (2.105)$$

Također, pokazuje se da vrijedi:

$$v_K = \frac{RT_K}{3p_K}. \quad (2.106)$$

Vrijednosti A i B izračunavaju se iz reduciranoga tlaka i temperature, prema:

$$A = \frac{ap}{R^2 T^{5/2}} = \frac{\Omega_a p_r}{T_r^{5/2}}, \quad (2.107)$$

$$B = \frac{bp}{RT} = \frac{\Omega_b p_r}{T_r}. \quad (2.108)$$

I jednadžba stanja RK slijedi načelo korespondentnih stanja i može se prevesti u reducirani oblik. Zamjenama $p = p_r p_K$, $T = T_r T_K$, $v = v_r v_K$, uz uvrštavanje izraza za a , b , Ω_a , Ω_b i v_K , (jednadžbe 2.102–106), te nakon pojednostavljivanja dolazi se do:

$$\left[p_r + \frac{1}{\sqrt{T_r} v_r \Omega (v_r + \Omega)} \right] (v_r - \Omega) = 3T_r, \quad (2.109)$$

gdje je:

$$\Omega = 2^{1/3} - 1, \quad (2.110)$$

Slično se za koeficijent kompresibilnosti kao funkciju reduciranih varijabli dobiva:

$$z^3 - z^2 - \left(\frac{\Omega^2 p_r^2}{9T_r^2} + \frac{\Omega p_r}{3T_r} - \frac{1}{9\Omega} \frac{p_r}{T_r^{5/2}} \right) z - \frac{p_r^2}{27T_r^{7/2}} = 0. \quad (2.111)$$

Kritični koeficijent kompresibilnosti (uz $T_r = 1$ i $p_r = 1$) izračunat iz 2.111 ili 2.106 iznosi $z_K = 1/3$. Vrijednost je znatno bolja od van der Waalsovih $3/8$, ali još uvijek precjenjuje kritični koeficijent kompresibilnosti realnih fluida (0,23 – 0,31).

2.14. 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 znatno naprednija od RK i daje bolje rezultate za termodinamička svojstva kapljevine. Stoga se široko primjenjuje za proračune ravnoteže para-kapljevine u suvremenome kemijskome inženjerstvu i ugrađena je u moderne kemijsko-inženjerske softverske pakete.

Soave-Redlich-Kwongova jednadžba stanja prikazuje se jednadžbom:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)}. \quad (2.112)$$

Jednadžba je formalno slična Redlich-Kwongovoj. Međutim, Soave je temperaturnu ovisnost interakcijskoga člana $1/T^{0,5}$ iz jednadžbe RK zamijenio s α , funkcijom koja uz temperaturu uključuje još i Pitzerov koeficijent acentričnosti. Uvođenjem ω u jednadžbu stanja napušta se načelo korespondentnih stanja i prihvaća načelo termodinamičke sličnosti.

I jednadžba SRK polinom je trećega stupnja po volumenu ili koeficijentu kompresibilnosti. Odgovarajući izrazi su:

$$v^3 - \frac{RT}{p}v^2 - \left(b^2 + \frac{RTb}{p} - \frac{a\alpha}{p} \right)v - \frac{a\alpha b}{p} = 0, \quad (2.113)$$

$$z^3 - z^2 - \left(\frac{b^2 p^2}{R^2 T^2} + \frac{bp}{RT} - \frac{a\alpha p}{R^2 T^2} \right)z - \frac{a\alpha b p^2}{R^3 T^3} = 0. \quad (2.114)$$

Radi praktičnosti, obično se uvode zamjenske oznake, čime se dobiva jednadžba formalno jednaka izrazu (2.101):

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

U skladu s načelom termodinamičke sličnosti, jednadžba SRK je troparametarska. Parametri a i b izračunavaju se iz kritičnih parametara realnih fluida, pri čemu je izraz za b formalno jednak izrazu (2.103):

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_K^2}{p_K}, \quad (2.115)$$

$$b = \frac{\Omega_b R T_K}{p_K}.$$

Ω_a i Ω_b imaju isti iznos kao za jednadžbu RK (izrazi 2.104 i 105). Treći je parametar Pitzerov koeficijent acentričnosti, ω , koji se uvodi, kako je već spomenuto, putem izraza za α :

$$\alpha = \left[1 + \kappa \left(1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2, \quad (2.116)$$

$$\kappa = 0,48508 + 1,55171\omega - 0,15613\omega^2. \quad (2.117)$$

Posebno za vodik Soave predlaže izraz:

$$\alpha = 1,202 \exp(-0,30288 T_r). \quad (2.118)$$

Vrijednosti A i B izračunavaju se iz reduciranoga tlaka i temperature, prema:

$$A = \frac{a\alpha p}{R^2 T^2} = \frac{\Omega_a \alpha p_r}{T_r^2}, \quad (2.119)$$

$$B = \frac{bp}{RT} = \frac{\Omega_b p_r}{T_r},$$

gdje je izraz za B formalno jednak jednadžbi (2.108)

U skladu s načelom termodinamičke sličnosti, preko ω je uvedena ovisnost termodinamičkih svojstava o obliku i polarnosti čestice, koja je najizraženija u području bliskome binodalnoj krivulji, tj. u blizini krivulje isparavanja. Koeficijenti polinoma (2.117) određeni su prilagodbom eksperimentalnim volumetrijskim podacima za veliki broj ugljikovodika i ostalih tehnički važnih plinova, za koje jednadžba SRK stoga daje i najbolje rezultate.

2.15. Peng-Robinsonova jednadžba stanja

Peng i Robinson (PR) su (PENG, 1976.) razvili jednadžbu stanja vrlo sličnu Soaveovoj. Jednadžbe s približno jednakom točnošću opisuju volumetrijska svojstva realnih fluida; jednadžba PR daje nešto bolje rezultate za molarni volumen i gustoću kapljevite faze, posebice za nepolarne fluide (ugljkovodike).

Osnovni izrazi za jednadžbu PR su:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v^2 + 2bv - b^2}, \quad (2.120)$$

$$v^3 - \left(\frac{RT}{p} - b \right) v^2 - \left(3b^2 + \frac{2RTb}{p} - \frac{a\alpha}{p} \right) v - \left(\frac{a\alpha b}{p} - \frac{RTb^2}{p} - b^3 \right) = 0, \quad (2.121)$$

$$z^3 - \left(1 - \frac{bp}{RT} \right) z^2 - \left(\frac{3b^2 p^2}{R^2 T^2} + \frac{2bp}{RT} - \frac{a\alpha p}{R^2 T^2} \right) z - \left(\frac{a\alpha b p^2}{R^3 T^3} - \frac{b^2 p^2}{R^2 T^2} - \frac{b^3 p^3}{R^3 T^3} \right) = 0. \quad (2.122)$$

I kod jednadžbe PR uvode se zamjenske oznake:

$$z^3 - (1-B)z^2 + (A-3B^2-2B)z - (AB-B^2-B^3) = 0. \quad (2.123)$$

Poput jednadžbe SRK, PR je troparameterska jednadžba stanja usklađena s načelom termodinamičke sličnosti. Parametri a i b izračunavaju se, kao i kod SRK, (2.115, 2.103) prema:

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

$$b = \frac{\Omega_b R T_K}{P_K}.$$

Numerička svojstva jednadžbe PR drugačija su od jednadžbe RK ili SRK. Stoga su različite i vrijednosti Ω_a i Ω_b :

$$\Omega = 13 + 16\sqrt{2}, \quad (2.124)$$

$$\Omega_b = \frac{1}{32} \left(3\Omega^{1/3} - \frac{21}{\Omega^{1/3}} - 1 \right) = 0,07780, \quad (2.125)$$

$$\Omega_a = \frac{26\Omega_b^3 + 30\Omega_b^2 - 3\Omega_b + 1}{27\Omega_b} = 0,45724. \quad (2.126)$$

Pitzerov se koeficijent acentričnosti uvodi na isti način kao kod jednadžbe SRK, kroz izraz za α , formalno jednak jednadžbi (2.116):

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

te izraz za κ :

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2. \quad (2.127)$$

Izraz za vodik jednak je kao kod jednadžbe SRK (2.118):

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

a također i izrazi za A i B :

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

$$B = \frac{bp}{RT} = \frac{\Omega_b p_r}{T_r},$$

odgovaraju prethodnim jednadžbama (2.119 i 2.108).

Jednadžba (2.118) za jednadžbu SRK ili PR pokazuje da je vrijednost parametra α neovisna o koeficijentu acentričnosti za izračunavanja pri kritičnoj temperaturi, tj. pri $T_r = 1$. Kritični koeficijent kompresibilnosti stoga je jednak za sve fluide i iznosi 1/3 za jednadžbu SRK i 0,3074 za jednadžbu PR. Dakle, obje jednadžbe znatno griješe u blizini kritične točke; pogreške su manje kod jednadžbe PR.

2.16. Druge jednadžbe stanja trećega stupnja

Iako su jednadžbe stanja SRK i PR stekle najširu primjenu u kemijskom inženjerstvu, postoje i brojne druge jednadžbe stanja – polinomi trećega stupnja po volumenu.

Osnovni izraz jednostavne troparametarske Clausiusove jednadžbe stanja (CLAUSIUS, 1880.) (parametri su T_K , p_K i v_K) glasi:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T(v+c)^2}. \quad (2.128)$$

Dvoparametarska Berthelotova jednadžba stanja (BERTHELOT, 1899.) (empirijski parametri a i b) prikazuje se formulom:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{Tv^2}. \quad (2.129)$$

Obje jednadžbe korigiraju van der Waalsov interakcijski član uvođenjem potrebne temperaturne ovisnosti. Objе su inferiorne već u odnosu na jednadžbu RK, a kamoli u odnosu na jednadžbu SRK i PR, pa su u suvremenom kemijskom inženjerstvu napuštene.

Jednadžba Patela i Teje iz 1982. troparametarska je jednadžba (parametri T_K , p_K , ω) osnovnoga izraza (PATEL, 1982.):

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)+c(v-b)}. \quad (2.130)$$

Temperaturna ovisnost interakcijskoga člana dana je izrazom:

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

gdje je κ parametar karakterističan za svaki pojedini fluid, koji se može odrediti prilagodbom eksperimentalnim volumetrijskim podacima ili pak korelirati s koeficijentom acentričnosti, primjenom izraza:

$$\kappa = 0,452413 + 1,38092\omega - 0,295937\omega^2. \quad (2.131)$$

Parametri a (vidi 2.115), b (vidi 2.103) i c izračunavaju se prema:

$$\begin{aligned} a &= \frac{\Omega_a R^2 T_K^2}{p_K}, \\ b &= \frac{\Omega_b R T_K}{p_K}, \\ c &= \frac{\Omega_c R T_K}{p_K}. \end{aligned} \quad (2.132)$$

Ω_a , Ω_b i Ω_c su funkcije od ζ_K ; Ω_c se izračunava izrazom:

$$\Omega_c = 1 - 3\zeta_K. \quad (2.133)$$

Ω_b je najmanje pozitivno realno rješenje kubne jednadžbe:

$$\Omega_b^3 + (2 - 3\zeta_K)\Omega_b^2 + 3\zeta_K^2\Omega_b - \zeta_K^3 = 0, \quad (2.134)$$

a Ω_a se računa prema:

$$\Omega_a = 3\zeta_K^2 + 3(1 - 2\zeta_K)\Omega_b + \Omega_b^2 + 1 - 3\zeta_K. \quad (2.135)$$

ζ_K je također funkcija Pitzerova koeficijenta acentričnosti:

$$\zeta_K = 0,329032 - 0,076799\omega + 0,0211947\omega^2. \quad (2.136)$$

Primjenu nalazi i Stryjek-Verina (STRYJEK, 1986.) modifikacija jednadžbe PR (PRSV). Osnovni izrazi jednaki su kao kod izvornog oblika jednadžbe PR, kritični koeficijent kompresibilnosti iznosi 0,3074, a modifikacija se odnosi na temperature različite od kritične. Parametar α izračunava se izrazom:

$$\alpha = \left(1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r}) + \kappa_1(1 - T_r)(0,7 - T_r)\right)^2. \quad (2.137)$$

Izraz za κ univerzalna je polinomna funkcija koeficijenta acentričnosti ω :

$$\kappa = 0,378893 + 1,4897153\omega - 0,17131848\omega^2 + 0,0196554\omega^3, \quad (2.138)$$

povezana s reduciranim ravnotežnim molarnim volumenima pare i kapljevine pri definicijskoj reduciranoj temperaturi od $T_r = 0,7$, vidi definicijski izraz (2.91) za ω . κ_1 je dopunski parametar, karakteristika svakoga pojedinoga fluida, koji se prilagođava eksperimentalnim volumetrijskim podacima, posebice onima u blizini ravnotežne krivulje. Jednadžba PRSV je, dakle, u osnovi četveroparametarska, s parametrima T_K , p_K , ω i κ_1 .

Za vrlo polarne spojeve i visoke tlakove, gdje ni jednadžba SRK ni PR ne daju dobre rezultate, često se primjenjuje jednadžba Trebblea i Bishnoija (TB) (TREBBLE, 1987.). Osnovni izraz jednadžbe TB je:

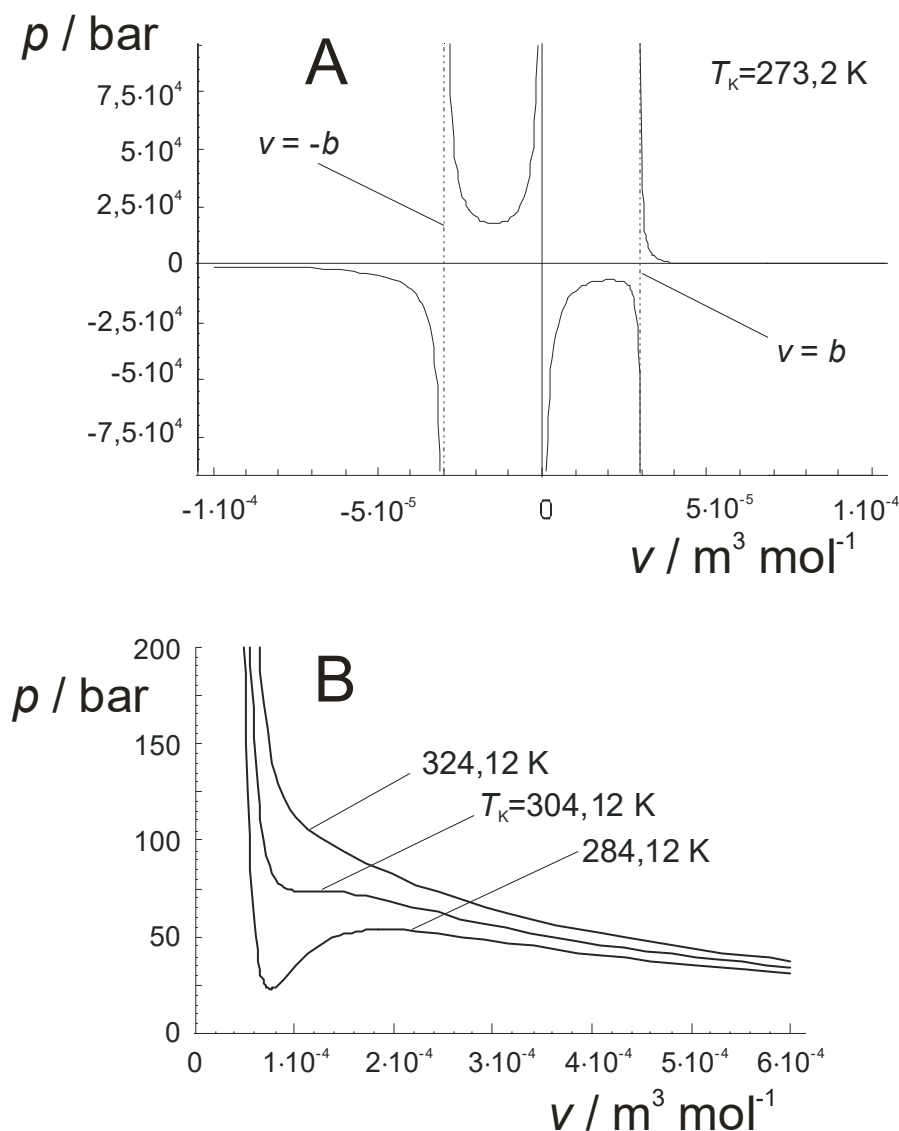
$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v^2 + (b+c)v - bc + d^2}, \quad (2.139)$$

Jednadžba je u osnovi četveroparametarska, s parametrima: T_K , p_K , $z_K(v_K)$ i ω . Formalni parametri a , c i d neovisni su o temperaturi, dok su parametri α i b funkcije temperature. U odnosu na jednadžbu vdW, dakle, ovdje je temperaturna ovisnost pridružena kako interakcijskomu, tako i dimenzijskomu, b -članu.

2.17. Izračunavanje volumetrijskih svojstava

Izračunavanje volumetrijskih svojstava realnih fluida (molarnoga volumena i koeficijenta kompresibilnosti kao funkcija tlaka i temperature) na osnovi polinomnih jednadžbi stanja trećeg stupnja razjašnjeno je već kod jednadžbe stanja vdW. U ovom će se odjeljku dati osnovni izrazi za jednadžbe stanja RK, SRK i PR.

S matematičkoga gledišta, polinomna jednadžba stanja trećeg stupnja uvijek ima tri rješenja. Na slici 2.23 A prikazan je formalni p - v -dijagram za CO₂, izračunat jednadžbom stanja SRK. Fizički smisao ima samo područje desno od vertikalne asimptote $v = b$. To je područje uvećano prikazano za tri različite temperature, $T > T_K$, $T = T_K$, $T < T_K$, slika 2.23 B.

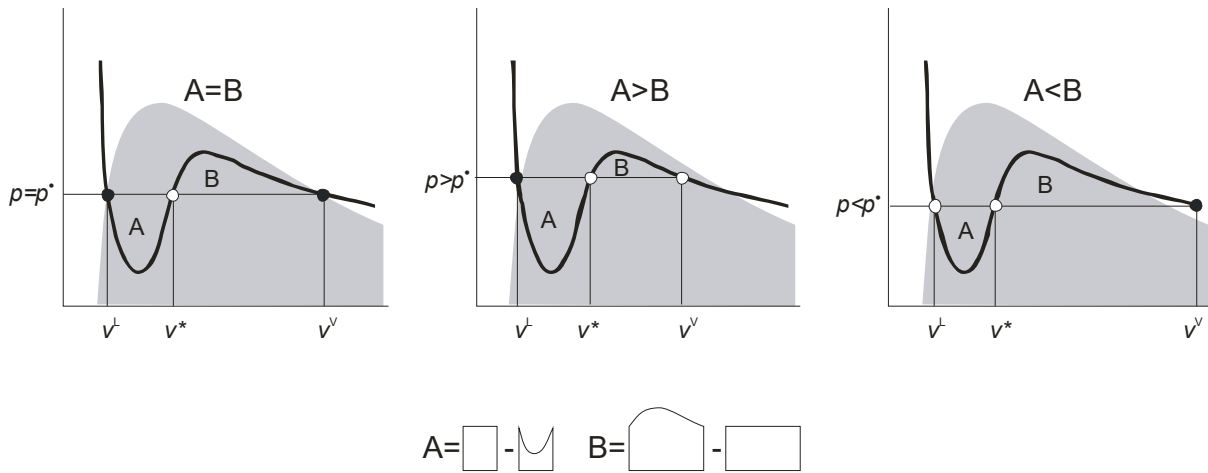


Slika 2.23 Soave-Redlich-Kwongova (SRK) jednadžba stanja za CO₂. Na slici A prikazan je p - v -dijagram za široko područje temperatura i tlakova. Polinom trećeg stupnja po volumenu općenito ima tri rješenja za v . Prikazane su i vertikalne asimptote svojstvene jednadžbi SRK. Na slici B uvećano je prikazano fizikalno smisljeno područje p - v -dijagrama, $v > b$. Prikazane su tri izoterme, $T > T_K$, $T = T_K$, $T < T_K$. Na podkritičnoj izotermi uočava se područje tlakova u kojem postoje tri realna rješenja za v .

Kod temperatura većih od kritične za jednadžbu stanja SRK, slično kao i kod jednadžbe vdW, svakoj vrijednosti tlaka odgovara jedno pozitivno realno rješenje za v , po iznosu veće od parametra b . Radi se uvijek o molarnome volumenu plina koji se iznad kritične temperature

ne da ukapljiti. Ostala rješenja polinoma trećega stupnja su konjugirano kompleksna ili su pak negativni realni brojevi bez fizičkoga smisla. Kod temperatura ispod kritične, oblik izoterme sličan je van der Waalsovu (vidi slike 2.10 i 2.11). U području tlakova iznad p_{\max} dobiva se jedno pozitivno realno rješenje za molarni volumen, koje odgovara molarnome volumenu kapljevine. Između p_{\min} i p_{\max} (p_{\min} može biti i negativan pri nižim temperaturama), izobare sijeku izotermu SRK na tri mjesta, tj. postoje tri realna rješenja za v . Srednje se rješenje odmah odbacuje i testiraju se dva preostala rješenja. Budući da postoji samo jedan tlak – onaj ravnotežni – kod kojeg fluid može imati dva različita molarna volumena (v^L i v^V), treba, kao i kod jednadžbe vdW, izabrati onaj molarni volumen koji odgovara termodinamički stabilnomu stanju za zadane uvjete tlaka i temperature.

Izbor stabilne faze za zadane uvjete tlaka i temperature ilustriran je slikom 2.24, koja vrijedi općenito za polinomne jednadžbe stanja trećega stupnja. Realna izoterma između točaka A i B opisuje proces ukapljivanja uz stalan tlak.



Slika 2.24 Ilustracija određivanja termodinamički stabilne faze usporedbom realnoga rada ukapljivanja i rada ukapljivanja izračunatoga jednadžbom stanja trećega stupnja. Zasjenjeno je nestabilno područje, crnim kružicama označena su termodinamički stabilna, a bijelim termodinamički nestabilna rješenja funkcije $v = f(p, T)$. U prvome je slučaju tlak jednak ravnotežnomu, površine A i B su jednake, stabilne su obje faze. U drugome je slučaju tlak veći od ravnotežnoga, $A > B$, stabilna je kapljevitna faza. U trećemu je slučaju tlak manji od ravnotežnoga, $A < B$, stabilna je parna faza. Ispod dijagrama ilustrirano je načelo računanja površina A i B.

Rad ukapljivanja realnoga plina je površina pravokutnika ispod linije AB, izraz (2.60). Površina ispod krivulje ADCEB izračunava se izrazom (2.61) za jednadžbu vdW, a izrazima:

$$w_{\text{RK}} = - \int_{v^L}^{v^V} \left[\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)} \right] dv = - \left[RT \ln \frac{v^V - b}{v^L - b} - \frac{a}{b\sqrt{T}} \ln \frac{v^V(v^L + b)}{v^L(v^V + b)} \right], \quad (2.140)$$

$$w_{\text{SRK}} = - \int_{v^L}^{v^V} \left[\frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)} \right] dv = - \left[RT \ln \frac{v^V - b}{v^L - b} - \frac{a\alpha}{b} \ln \frac{v^V(v^L + b)}{v^L(v^V + b)} \right], \quad (2.141)$$

$$w_{\text{PR}} = - \int_{v^L}^{v^V} \left[\frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v^2 + 2bv - b^2} \right] dv = - \left\{ RT \ln \frac{v^V - b}{v^L - b} + \frac{a\alpha}{2\sqrt{2}b} \ln \frac{[v^V + b(1 + \sqrt{2})][v^L + b(1 - \sqrt{2})]}{[v^V + b(1 - \sqrt{2})][v^L + b(1 + \sqrt{2})]} \right\}, \quad (2.142)$$

za jednadžbe RK, SRK i PR.

Za ravnotežni tlak plina, p^* , realni rad ukapljivanja jednak je radu izračunatomu jednadžbom stanja. U tom su slučaju para i kapljevina u međusobnoj ravnoteži, i prihvaćaju se oba rješenja za molarni volumen fluida, v^V i v^L . Ako je $|w_{\text{real}}| > |w_{\text{SRK}}|$ (ili vdW, RK, PR, ...), tlak je veći od ravnotežnoga, stabilna je kapljevita faza i prihvaća se v^L kao molarni volumen kapljevine. Ako je $|w_{\text{real}}| < |w_{\text{SRK}}|$, stabilna je parna faza, i prihvaća se v^V kao molarni volumen pare.

Pedagoški je možda jasnije podijeliti interval integracije na dva dijela, prema slici 2.24. Površina A izračunava se prema:

$$A = p(v^* - v^L) - \int_{v^L}^{v^*} p dv, \quad (2.143)$$

a površina B prema:

$$B = \int_{v^*}^{v^V} p dv - p(v^V - v^*). \quad (2.144)$$

Ako je $|A| > |B|$ stabilna je kapljevina, ako je $|A| < |B|$ stabilna je para, a ako je $|A| = |B|$ stabilne su i parna i kapljevita faza i nalaze se u međusobnoj ravnoteži.

2.18. Usporedba jednadžbi stanja

U tablici 2.4 prikazana je usporedba nekih jednadžbi stanja primjenjivanih u kemijskome inženjerstvu s općom plinskom jednadžbom. Dok je opća plinska jednadžba primjenjiva samo za uvjete niskih tlakova i visokih temperatura, dakle za uvjete daleko od binodalne krivulje, jednadžba stanja vdW ima nešto šire područje primjene, što je posljedica uvođenja korekcije tlaka zbog međudjelovanja čestica i korekcije volumena uslijed konačnih dimenzija čestica plina. Ipak, zbog postojanja znatno boljih jednadžbi stanja, jednadžba vdW ima samo povijesno značenje.

Dvočlanu virijalnu jednadžbu moguće je primjenjivati pri uvjetima kada je molarni volumen plina barem dvostruko veći od kritičnoga. Pri još višim tlakovima, ali ne višim od 50 bar, može se primjenjivati tročlana virijalna jednadžba. Iako tročlana virijalna jednadžba omogućuje izračunavanje molarnoga volumena kapljevine, zbog razmjerno se loših rezultata primjenjuje isključivo za plinsku fazu. Kako je vidljivo iz tablice, drugi virijalni koeficijent može se formalno usporediti s van der Waalsovom korekcijom volumena, iako je po fizičkom smislu znatno bliži korekciji tlaka. Kod tročlane virijalne jednadžbe, drugi i treći virijalni koeficijent su temperaturno ovisne korekcije tlaka uslijed međudjelovanja čestica plina. Uspješna primjena virijalne jednadžbe zahtijeva poznavanje većeg broja parametara, tj. svojstava pojedinih tvari: kritičnih parametara, Pitzerova koeficijenta acentričnosti za nesferične čestice, dipolnoga momenta za polarne čestice, itd.

Clausiusova, Berthelotova i jednadžba stanja RK zadržavaju temperaturno neovisni oblik van der Waalsove korekcije volumena, dok u korekciju tlaka uvode temperaturnu ovisnost, što im proširuje područje primjene u odnosu na jednadžbu vdW. Od spomenutih, najbolje rezultate daje jednadžba RK.

SRK i PR moderne su troparametarske jednadžbe stanja široke primjene u suvremenom kemijskom inženjerstvu. Usporedive su točnosti, iako jednadžba PR daje nešto bolje rezultate za molarne volumene kapljevite faze. Niti jedna od jednadžbi ne zadovoljava u kritičnome području, jer predviđaju kritični koeficijent kompresibilnosti jednak za sve fluide (treba se

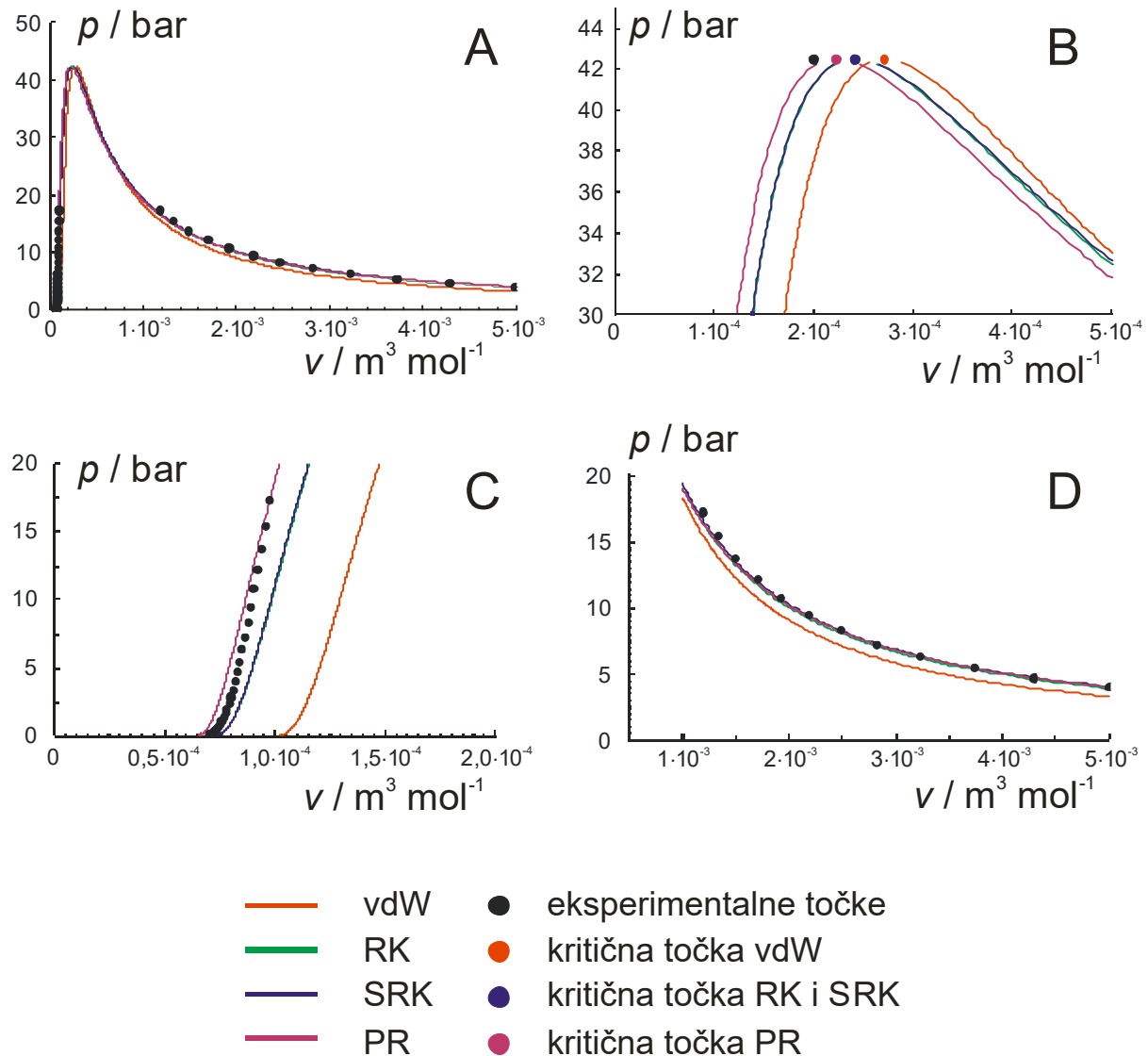
sjetiti da SRK i PR daju kritični koeficijent kompresibilnosti z_K od 0,3333 i 0,3074 za sve fluide, dok eksperimentalni z_K za većinu realnih fluida iznosi 0,23 – 0,31). Jednadžbe su razvijene za primjenu u podkritičnome području, pa treba biti oprezan pri njihovoj primjeni za visoke temperature, iznad $T_r \sim 2$.

Tablica 2.4 Usporedba nekih jednadžbi stanja primjenjivanih u kemijskome inženjerstvu s jednadžbom stanja idealnoga plina. Prikazani su i parametri, svojstva pojedinih tvari, potrebni da se odgovarajuća jednadžba stanja može primijeniti za izračunavanje volumetrijskih svojstava realnoga fluida.

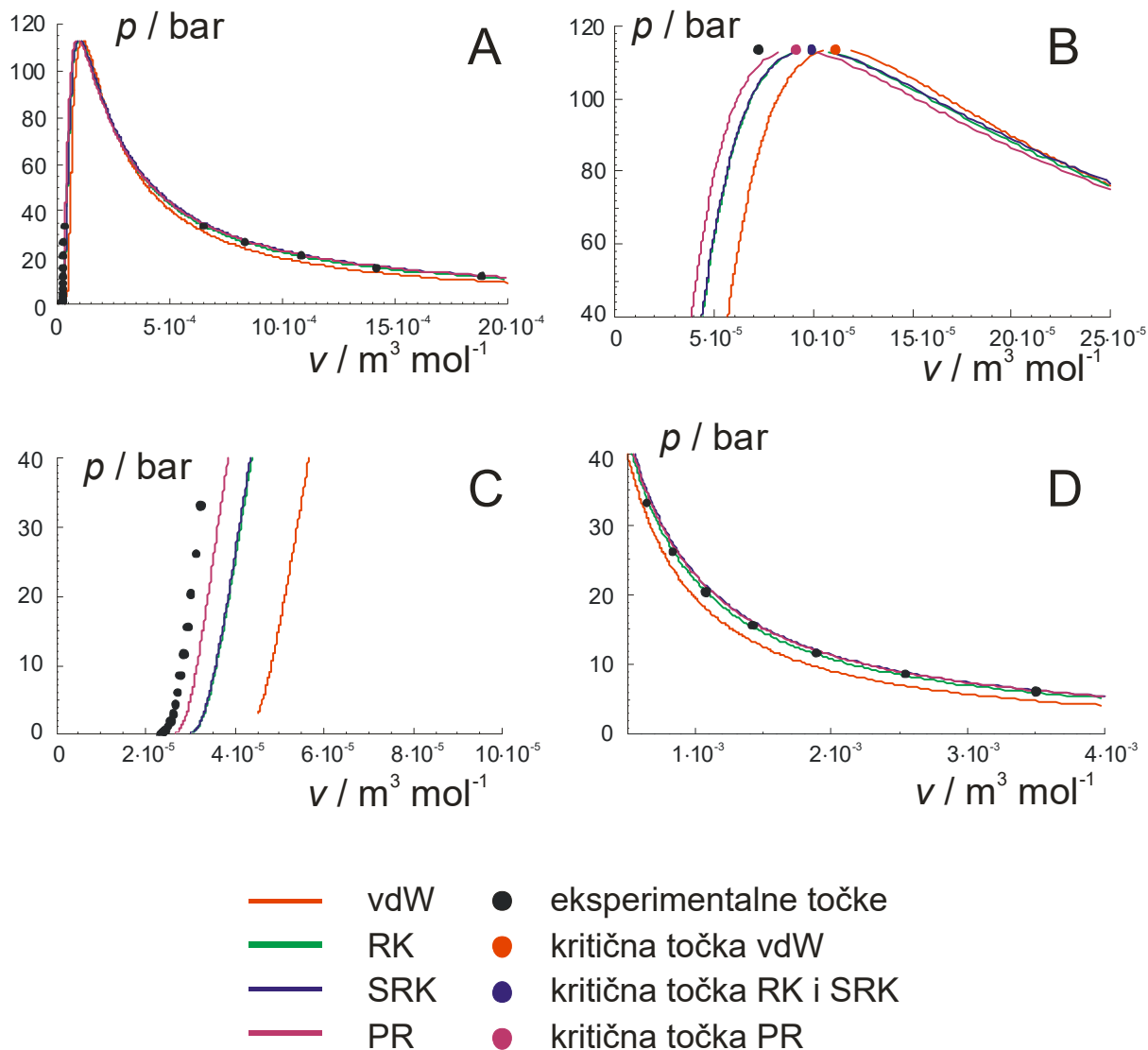
naziv	formalni prikaz	parametri
opća plinska jednadžba	$pv = RT$	-
van der Waals	$\left[p + \frac{a}{v^2} \right] (v - b) = RT$	T_K, p_K
virijalna jednadžba stanja, dvočlana	$p[v - B(T)] = RT$ ili $\left[p - \frac{RTB(T)}{v^2} \right] v = RT$	$T_K, p_K(v_K), \omega, \mu, a_3, \dots$
virijalna jednadžba stanja, tročlana	$\left[p - \frac{RTvB(T) + RTC(T)}{v^3} \right] v = RT$	$T_K, p_K(v_K), \omega, \mu, a_3, \dots$
Clausius	$\left[p + \frac{a}{T(v+c)^2} \right] (v-b) = RT$	T_K, p_K, v_K
Berthelot	$\left(p + \frac{a}{Tv^2} \right) (v-b) = RT$	a, b
Redlich-Kwong	$\left[p + \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)} \right] (v-b) = RT$	T_K, p_K
Soave-Redlich-Kwong	$\left[p + \frac{a\alpha(T)}{v(v+b)} \right] (v-b) = RT$	T_K, p_K, ω
Peng-Robinson	$\left[p + \frac{a\alpha(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \right] (v-b) = RT$	T_K, p_K, ω
Patel-Teja	$\left[p + \frac{a\alpha(T)}{v(v+b) + c(v-b)} \right] (v-b) = RT$	T_K, p_K, ω
Stryjek-Vera-Peng-Robinson	$\left[p + \frac{a\alpha(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \right] (v-b) = RT$	$T_K, p_K, \omega, \kappa_1$
Trebble-Bishnoi	$\left\{ p + \frac{a\alpha(T)}{v^2 + [b(T) + c]v - b(T)c + d^2} \right\} [v - b(T)] = RT$	$T_K, p_K, z_K(v_K), \omega$

Izjednačavanjem realnoga rada ukapljivanja, w_{real} s radom ukapljivanja pojedinih jednadžbi, w_{RK} , w_{SRK} ili w_{PR} , jednadžbe (2.140–142), dobivaju se izrazi iz kojih se može izračunati ravnotežni tlak kao funkcija temperature i konstruirati binodalna krivulja. Postupak izračunavanja sličan je onome opisanome u odjeljku 2.8 za jednadžbu vdW. Na slikama 2.25 i 2.26 uspoređena je eksperimentalna binodalna krivulja za propan i amonijak s krivuljama

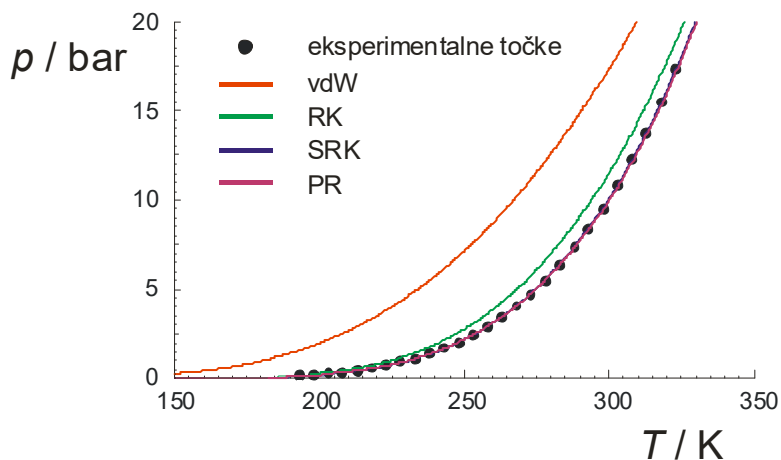
izračunatima iz jednadžbi stanja vdW, RK, SRK i PR. Na slikama 2.27 i 2.28 krivulje isparavanja za propan i amonijak, izračunate iz jednadžbi stanja vdW, RK, SRK i PR uspoređene su s eksperimentalnim podacima. Rezultati potvrđuju da jednadžbe stanja SRK i PR ne prikazuju na zadovoljavajući način kritično područje, iako je jednadžba PR u pravilu nešto bolja. Također, ustanovljeno je da PR daje bolje rezultate za ravnotežni molarni volumen kapljevite faze obje komponente, dok je za ravnotežni molarni volumen pare amonijaka od prikazanih najbolja jednadžba RK. Što se tiče ovisnosti ravnotežnoga tlaka o temperaturi, jednadžbe PR i SRK daju izvrsne rezultate u prikazanome području tlakova, jer obje uključuju parametar ω koji se izravno povezuje s eksperimentalnom krivuljom isparavanja.



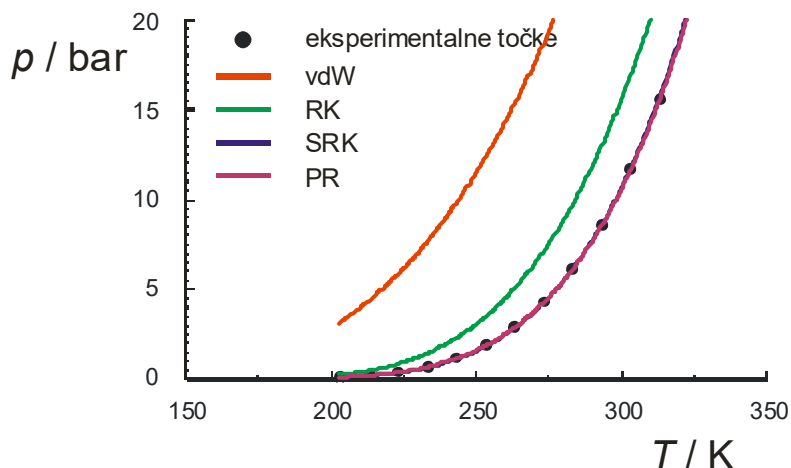
Slika 2.25 Usporedba binodalnih krivulja izračunatih pomoću van der Waalsove (vdW), Redlich-Kwongove (RK), Soave-Redlich-Kwongove (SRK) i Peng-Robinsonove (PR) jednadžbe stanja s eksperimentalnim podacima za propan. A – cijela krivulja. B – kritično područje: kritičnu točku najbolje procjenjuje PR. C – ravnotežni molarni volumeni kapljevine: najbolji opis daje PR. D – ravnotežni molarni volumeni pare: pri nižim tlakovima PR i SRK daju usporedive rezultate, pri višim tlakovima bolje rezultate daje SRK.



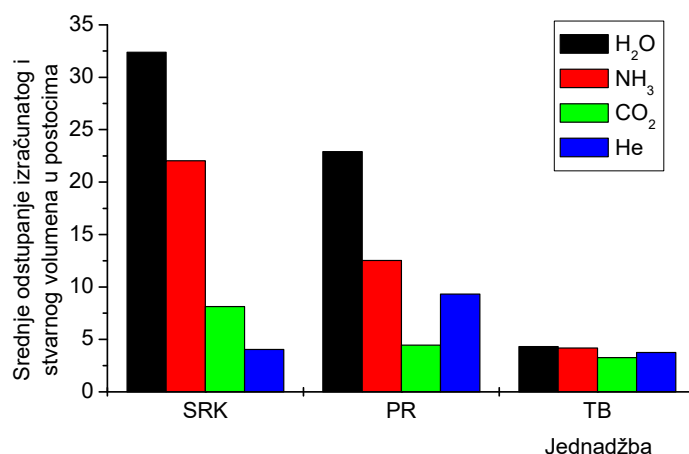
Slika 2.26 Usporedba binodalnih krivulja izračunatih pomoću van der Waalsove (vdW), Redlich-Kwongove (RK), Soave-Redlich-Kwongove (SRK) i Peng-Robinsonove (PR) jednačbe stanja s eksperimentalnim podacima za amonijak. A – cijela krivulja. B – kritično područje: kritičnu točku najbolje procjenjuje PR. C – ravnotežni molarni volumeni kapljevine: nijedna od jednačbi ne zadovoljava, najmanja odstupanja daje PR. D – ravnotežni molarni volumeni pare: najbolje rezultate daje RK.



Slika 2.27 Usporedba krivulja isparavanja izračunatih pomoću van der Waalsove (vdW), Redlich-Kwongove (RK), Soave-Redlich-Kwongove (SRK) i Peng-Robinsonove (PR) jednačbe stanja s eksperimentalnim podacima za propan. PR i SRK zadovoljavajuće opisuju krivulje isparavanja.



Slika 2.28 Usporedba krivulja isparavanja izračunatih pomoću van der Waalsove (vdW), Redlich-Kwongove (RK), Soave-Redlich-Kwongove (SRK) i Peng-Robinsonove (PR) jednačbe stanja s eksperimentalnim podacima za amonijak. PR i SRK zadovoljavajuće opisuju krivulje isparavanja.



Slika 2.29 Srednje odstupanje izračunatoga i eksperimentalnoga molarnoga volumena za Soave-Redlich-Kwongovu (SRK), Peng-Robinsonovu (PR) i Trebble-Bishnoijevu (TB) jednačbu stanja. Prikazani su rezultati za polarne fluide: H₂O, NH₃, kvadrupolarni CO₂, te za plin malih, kvantnih čestica – He. Rezultati pokazuju da jednačba TB daje zadovoljavajuće rezultate za sve prikazane fluide. Odstupanja jednačbi SRK i PR razmjerno su velika; jednačbe daju znatno bolje rezultate za manje polarne ili nepolarne fluide iz skupine ugljikovodika ili uobičajenih tehničkih plinova (O₂, N₂, Ar...).

Općenito, jednačbe stanja trećega stupnja poput PR ili SRK daju izvrsne rezultate za nepolarne spojeve pri visokim tlakovima (GMEHLING, 2019.). Ravnotežne tlakove procjenjuju razmjerno dobro, ali ipak s točnošću nedovoljnom za zahtjevnije kemijsko-inženjerske proračune. Također, izračunate ravnotežne gustoće kapljevite faze znatno se razlikuju od eksperimentalnih. Kako je već rečeno, treba biti oprezan pri njihovoj primjeni kod vrlo visokih temperatura, iznad $T_r \sim 2$.

Za polarne spojeve, te u području visokih temperatura i tlakova, znatno bolje rezultate od jednačbi SRK i PR daje Trebble-Bishnoijeva jednačba stanja. Na slici 2.29 prikazana su odstupanja izračunatih od eksperimentalnih molarnih volumena za nekoliko široko primjenjivanih jednačbi stanja i nekoliko fluida.

Za još bolje rezultate potrebno je provesti daljnje korekcije. Tako, primjerice, prediktivna inačica jednadžbe SRK (PSRK) koju su razvili Holderbaum i Gmehling (HOLDERBAUM, 1991.) uzima sljedeću funkciju za parametar α :

$$\alpha = \left(1 + c_1 (1 - \sqrt{T_r}) + c_2 (1 - \sqrt{T_r})^2 + c_3 (1 - \sqrt{T_r})^3 \right)^2 \quad (2.145)$$

Razmatrano je i uvođenje funkcije po Twuu (TWU, 1991.):

$$\alpha = T_r^{N(M-1)} \exp \left[L(1 - T_r^{MN}) \right]. \quad (2.146)$$

Pritom su c_1 , c_2 i c_3 te M , N i L ugodivi parametri različiti za pojedine tvari. Parametri M , N i L određuju se na osnovi eksperimentalnih podataka u podkritičnome području, a u najvećemu broju slučajeva daju odlične rezultate i u nadkritičnome području, proširujući područje primjenjivosti jednadžbe stanja. Obje funkcije, međutim, uvode dodatne parametre u odnosu na originalnu jednadžbu SRK. Slovo P u PSRK označuje da se pravila miješanja (vidi odjeljak 2.19) zasnivaju na načelima sličnima onima iz odjeljka 8.4 uz primjenu prediktivnoga modela koeficijenta aktivnosti UNIFAC (vidi odjeljak 5.11).

Zanimljivo je i proširenje jednadžbe PR u smislu uvođenja dodatnoga parametra c koji ima fizički smisao translacije rješenja za ravnotežni molarni volumen kapljevine kako bi ono bolje odgovaralo eksperimentalnim vrijednostima (AHLERS, 2004.). Jednadžba ima oznaku VTPR (engl. *volume translated Peng-Robinson*). Pritom se za isti apsolutni, ali znatno manji relativni iznos translacija i rješenje za ravnotežni molarni volumen pare. Jednadžba glasi:

$$p = \frac{RT}{v+c-b} - \frac{a\alpha}{(v+c)(v+c+b)+b(v+c-b)}. \quad (2.147)$$

Parametar c određuje se kao razlika ravnotežnoga molarnoga volumena kapljevine izračunatoga uobičajeno jednadžbom PR i odgovarajuće eksperimentalne vrijednosti pri $T_r = 0,7$ ili primjenom poopćene funkcije:

$$c = -0,252 \frac{RT_K}{P_K} (1,5448z_K) - 0,4024. \quad (2.148)$$

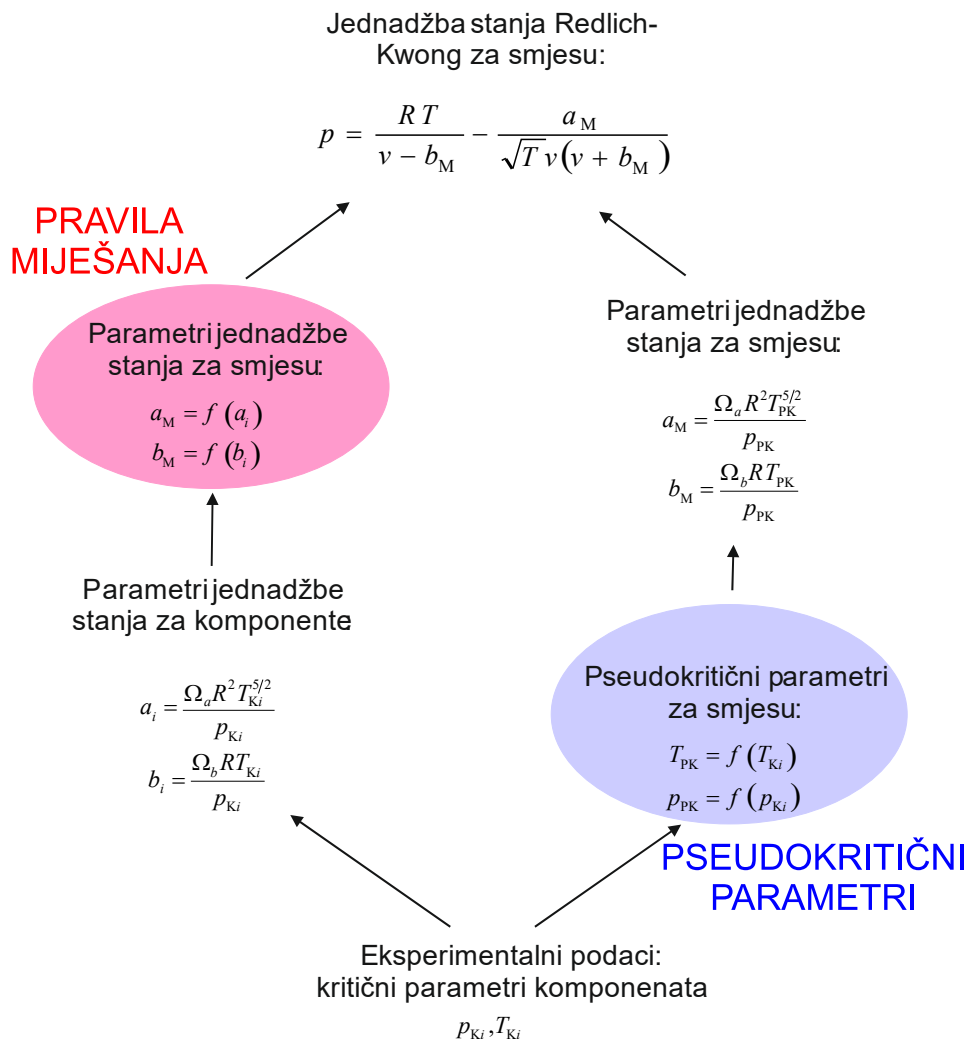
Na taj se način dobije znatno bolji opis termodinamičkih svojstava, prvenstveno molarnoga volumena kapljevine faze. Kao i PSRK, i VTPR uključuje pravila miješanja slična onima iz odjeljka 8.4 uz primjenu modela koeficijenta aktivnosti UNIFAC.

Kao još bolja opcija za procjenu volumetrijskih svojstava realnih plinova u širokome području temperatura i tlakova nameću se empirijski proširene jednadžbe virijalnoga tipa, poput BWR, SBWR ili sličnih jednadžbi. Međutim, njihova primjena je računski nešto zahtjevnija, nisu prikladne za procjenu svojstava kapljevine faze, te su manje prikladne za procjenu svojstava plinskih smjesa.

Na kraju, tijekom 1990. razvijene su i tzv. referentne jednadžbe stanja visoke preciznosti. (SPAN, 2000., SPAN, 2001.) Radi se o 12-parametarskim jednadžbama koje na vrlo zadovoljavajući način opisuju volumen, ali i druga termodinamička svojstva (entalpiju, entropiju itd.) i važne parcijalne diferencijalne kvocijente (specifični toplinski kapacitet pri stalnome tlaku, Joule-Thomsonov koeficijent itd.) u širokom području temperatura i tlakova. Parametri su dostupni za 27 nepolarnih i 19 polarnih fluida, uključujući sve tehnički važne plinove, pri čemu se oblik jednadžbe za nepolarne i polarne fluide razlikuje. Prema recentnom priručniku (GMEHLING, 2019.) to su najbolje dostupne jednadžbe stanja, međutim s vrlo ograničenom mogućnošću primjene na plinske smjese.

2.19. Plinske smjese

Pokuša li se neka od jednadžbi stanja trećeg stupnja primijeniti na plinsku smjesu, odmah se uočava glavni problem: kako s pomoću jednoga skupa parametara opisati višekomponentni sustav. Plinsku smjesu sačinjavaju barem dvije komponente, svaka sa svojim molekulskim i makroskopskim parametrima i potrebno je pronaći način kako parametre smjese na jednostavan i po mogućnosti termodinamički korektan način povezati s parametrima komponenata. U kemijsko inženjerskoj praksi postoje dva osnovna pristupa, ilustrirana slikom 2.30 na primjeru jednadžbe stanja RK.



Slika 2.30 Dva osnovna pristupa primjeni jednadžbi stanja na plinske smjese: preko pravila miješanja ili preko pseudokritičnih parametara.

Pristup preko pseudokritičnih parametara sastoji se u sljedećem. Iz eksperimentalnih se podataka za kritične parametre komponenata izračunavaju tzv. **pseudokritični parametri** za plinske smjese. Prvi takav skup pravila za izračunavanje predložio je za svoju jednadžbu van der Waals. Pseudokritični molarni volumen izračunava se prema:

$$v_{PK} = \sum y_i v_{Ki}, \quad (2.149)$$

a pseudokritični tlak i temperatura rješavanjem sustava dviju jednadžbi s dvije nepoznanice:

$$\frac{T_{PK}}{\sqrt{p_{PK}}} = \sum \frac{y_i T_{Ki}}{\sqrt{p_{Ki}}}. \quad (2.150)$$

$$\frac{T_{PK}}{p_{PK}} = \sum \frac{y_i T_{Ki}}{p_{Ki}}. \quad (2.151)$$

Sastav smjese definiran je molarnim udjelima, prema konvenciji za plinsku fazu označenima slovom y .

Nešto su jednostavnija Kayeva pravila iz 1936. (KAY, 1936.) Izraz za pseudokritični molarni volumen jednak je van der Waalsovom, a pseudokritična temperatura i tlak izračunavaju se prema:

$$T_{PK} = \sum y_i T_{Ki}. \quad (2.152)$$

$$p_{PK} = \sum y_i p_{Ki}. \quad (2.153)$$

Treći skup pravila koji se ovdje spominje je Prausnitz-Gunnov skup iz 1958. (PRAUSNITZ, 1958.) Jednadžbe za pseudokritičnu temperaturu i pseudokritični molarni volumen iste su kao i kod Kaya. Novi su izrazi za pseudokritični koeficijent kompresibilnosti:

$$z_{PK} = \sum y_i z_{Ki}, \quad (2.154)$$

te pseudokritični tlak:

$$p_{PK} = \frac{z_{PK} R T_{PK}}{v_{PK}}. \quad (2.155)$$

Tlak se ne izračunava neovisno, već tako da zadovolji termodinamičku definiciju: $z = pv/RT$. Prausnitz-Gunnov skup termodinamički je, dakle, konzistentniji od Kayeva skupa i češće se primjenjuje.

Bolji se rezultati, međutim, postižu s **pravilima miješanja**. Parametri jednadžbe stanja, npr. a , zatim produkt $a\alpha$ ili b izračunavaju se za svaku komponentu plinske smjese zasebno, a zatim se izračunavaju parametri za smjesu. Za jednadžbe stanja trećega stupnja, poput RK, SRK ili PR, odgovarajući izrazi za dimenzijske (volumne) parametre su:

$$b_M = \sum y_i b_i, \quad (2.156)$$

$$B_M = \sum y_i B_i. \quad (2.157)$$

Dimenzijski parametri smjese linearna su kombinacija dimenzijskih parametara komponenata. Za dvokomponentnu smjesu izraz glasi:

$$b_M = y_1 b_1 + y_2 b_2. \quad (2.158)$$

Posebno, za ekvimolarnu dvokomponentnu smjesu parametar smjese je aritmetička sredina parametara komponenata:

$$b_M = 0,5b_1 + 0,5b_2 = \frac{b_1 + b_2}{2}. \quad (2.159)$$

Za interakcijske se parametre primjenjuju u pravilu dvostruke sume:

$$(a\alpha)_M = \sum \sum y_i y_j (a\alpha)_{ij}, \quad (2.160)$$

$$A_M = \sum \sum y_i y_j A_{ij}. \quad (2.161)$$

jer interakcija dviju čestica ovisi o molarnom udjelu svake od njih. Za Redlich-Kwongovu jednadžbu parametar α nije definiran pa vrijedi:

$$a_M = \sum \sum y_i y_j a_{ij}. \quad (2.162)$$

Kod dvokomponentne smjese raspis dvostruke sume glasi:

$$a_M = y_1^2 a_1 + 2y_1 y_2 a_{12} + y_2^2 a_2, \quad (2.163)$$

$$(a\alpha)_M = y_1^2 (a\alpha)_1 + 2y_1 y_2 (a\alpha)_{12} + y_2^2 (a\alpha)_2. \quad (2.164)$$

a_{ij} je tzv. ukršteni parametar; kod jednadžbe RK izračunava se kao geometrijska sredina parametara komponenata:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}. \quad (2.165)$$

Kod jednadžbi SRK i PR, izraz za ukršteni parametar je:

$$(a\alpha)_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j}. \quad (2.166)$$

k_{ij} je ovdje empirijski parametar prilagodbe modela eksperimentalnim volumetrijskim podacima. Postojanje takvog parametra upućuje na veću fleksibilnost modela, pa jednadžbe SRK i PR mogu uspješnije opisati volumetrijska svojstva višekomponentnih plinskih smjesa od jednadžbe RK.

U novije se vrijeme ponekad primjenjuju složenija, termodinamički dosljedna pravila miješanja, poput Huron-Vidalovih ili Wong-Sandlerovih pravila, o kojima će biti više riječi pri opisu ravnoteže para kapljevine (poglavlje 8).

I virijalna se jednadžba stanja može primjenjivati za plinske smjese. Pravila miješanja za virijalne koeficijente su:

$$B_M = \sum \sum y_i y_j B_{ij}, \quad (2.167)$$

$$C_M = \sum \sum \sum y_i y_j y_k C_{ijk}. \quad (2.168)$$

Izrazi za ukrštene parametre drugoga virijalnoga koeficijenta izvode se na osnovi troparametarske reducirane virijalne jednadžbe. Naime, dvočlana virijalna jednadžba (izraz 2.44) lako se prevodi u reducirani oblik:

$$z = 1 + \frac{B(T)}{R} \cdot \frac{p_K p_r}{T_K T_r} = 1 + B_r(T) \frac{p_r}{T_r}. \quad (2.169)$$

$B_r(T) = B(T)p_K/(rT_K)$ je reducirani drugi virijalni koeficijent, čija se temperaturna ovisnost daje empirijskim funkcijama Pitzerova tipa, poput:

$$B_r = B_r^{(0)}(T_r) + \omega B_r^{(1)}(T_r), \quad (2.170)$$

$$B_r^{(0)} = 0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}}, \quad (2.171)$$

$$B_r^{(1)} = 0,139 - \frac{0,172}{T_r^{4,2}}. \quad (2.172)$$

Kod primjene na plinske smjese vrijedi izraz:

$$B_{rij} = B_r^{(0)}(T_{rij}) + \omega_{ij} B_r^{(1)}(T_{rij}). \quad (2.173)$$

Ukršteni Pitzerov koeficijent acentričnosti je:

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2}. \quad (2.174)$$

Temperatura se reducira s obzirom na pseudokritični parametar:

$$T_{Kij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{T_{K1} T_{K2}}, \quad (2.175)$$

gdje je k_{ij} najčešće empirijska konstanta za par komponenata.

Ukršteni drugi virijalni koeficijent tada se izračunava prema:

$$B_{ij} = \frac{RT_{Kij}}{p_{Kij}} B_{rij}, \quad (2.176)$$

uz:

$$p_{Kij} = \frac{z_{Kij} RT_{Kij}}{v_{Kij}}, \quad (2.177)$$

$$v_{Kij} = \left(\frac{\sqrt[3]{v_{Ki}} + \sqrt[3]{v_{Kj}}}{2} \right)^3, \quad (2.178)$$

$$z_{ij} = \frac{z_i + z_j}{2}. \quad (2.179)$$

Kako je već spomenuto, BWR i srodne jednadžbe stanja su dobar izbor za procjenu volumetrijskih svojstava čistih tvari u plinskoj fazi. Nisu sasvim prikladne za opis svojstava plinskih smjesa, iako postoje pravila miješanja za parametre tih jednadžbi stanja. Problem je u brojnost samih parametara. Slično kao što je za određivanje parametara BWR jednadžbe stanja potreban velik broj eksperimentalnih molarnih volumena u širokome području temperatura i tlakova, tako je i za verifikaciju pravila miješanja potreban velik broj eksperimenata za plinske smjese, a takvi podaci razmjerno su rijetki.

Lee-Keslerov postupak određivanja koeficijenta kompresibilnosti realnog plina zahtijeva poznavanje kritične temperature, kritičnoga tlaka i Pitzerova koeficijenta acentričnosti. Primjenu na plinske smjese omogućuje konzistentan skup pravila kojim se određuju potrebne pseudokritične veličine. Prvo se izračunava kritični koeficijent kompresibilnosti komponenata:

$$z_{Ki} = 0,2905 - 0,085\omega_i. \quad (2.180)$$

Jednadžba pravca sukladna je empirijskoj ovisnosti koeficijenta kompresibilnosti o Pitzerovu koeficijentu acentričnosti. Zatim se izračunava kritični molarni volumen komponenata:

$$v_{Ki} = \frac{z_{Ki} RT_{Ki}}{p_{Ki}}. \quad (2.181)$$

Pseudokritični molarni volumen računa se prema:

$$v_{\text{PK}} = \frac{1}{8} \sum_i \sum_j y_i y_j (v_{\text{Ki}}^{1/3} + v_{\text{Kj}}^{1/3})^3, \quad (2.182)$$

a pseudokritična temperatura prema:

$$T_{\text{PK}} = \frac{1}{8v_{\text{PK}}} \sum_i \sum_j y_i y_j (v_{\text{Ki}}^{1/3} + v_{\text{Kj}}^{1/3})^3 \sqrt{T_{\text{Ki}} T_{\text{Kj}}}, \quad (2.183)$$

Slijedi izračunavanje Pitzerova koeficijenta acentričnosti smjese, jednostavnim izrazom:

$$\omega_{\text{M}} = \sum y_i \omega_i, \quad (2.184)$$

Na kraju, izračunava se i pseudokritični tlak, izrazom (2.155) identičnim onome iz skupa Prausnitz-Gunnovih pravila:

$$p_{\text{PK}} = \frac{z_{\text{PK}} R T_{\text{PK}}}{v_{\text{PK}}}.$$

2.20. Literatura

(AHLERS, 2004.) Jens Ahlers, Tomohiko Yamaguchi, Jürgen Gmehling, *Development of a Universal Group Contribution Equation of State. 5. Prediction of the Solubility of High-boiling Compounds in Supercritical Gases with the Group Contribution Equation of State Volume-translated Peng-Robinson*, Industrial & Engineering Chemistry Research **43** (2004) 6569–6576.

(BENEDICT, 1940.) Manson Benedict, George B. Webb, Louis C. Rubin, *An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and Their Mixtures I. Methane, Ethane, Propane and n-Butane*, The Journal of Chemical Physics **8** (1940) 747–758.

(BERTHELOT, 1899.) Daniel J. Berthelot, *Sur une méthode purement physique pour la détermination des poids moléculaires des gaz et des poids atomiques de leurs éléments*, Journal de Physique **8** (1899) 263–274.

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

(CLAPEYRON, 1834.) Benoît Paul Émile Clapeyron, *Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur*. Journal de l'École polytechnique **23** (1834) 153–190.

(CLAUSIUS, 1850.) Rudolf Clausius, *Über die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen*. Annalen der Physik **155** (1850) 500–524.

(CLAUSIUS, 1870.) Rudolf Clausius, *On a Mechanical Theorem Applicable to Heat*, Philosophical Magazine Ser. 4 **40** (1870) 122–127.

(CLAUSIUS, 1880.) Rudolf Clausius, *Über das Verhalten der Kohlensäure in Bezug auf Druck, Volumen und Temperatur*. Annalen der Physik und Chemie **9** (1880) 337–357.

(EISENSCHITZ, 1930.) Robert K. Eisenschitz, Fritz London, *Über das Verhältnis der van der Waalsschenkräfte zu den homoopolaren Bindungskräften*, Zeitschrift für Physik **60** (1930) 491–527.

(GAY-LUSSAC, 1802.) Joseph Louis Gay-Lussac, *Recherches sur la dilatation des gaz et des vapeurs*, Annales de chimie **XLIII** (1802) 137.

(GMEHLING, 2019.) Jürgen Gmehling, Michael Kleiber, Bärbel Kolbe, Jürgen Rarey, *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*, Wiley-VCH, Weinheim, 2019.

(HOLDERBAUM, 1991.) Thomas Holderbaum, Jürgen Gmehling, *PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC*, Fluid Phase Equilibria **70** (1991) 251–265.

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

(KAMMERLINGH ONNES, 1901.) Heike Kammerlingh Onnes, *Expression of the Equation of State of Gases and Liquids by Means of Series*, Communications from the Physical Laboratory of the University of Leiden **71** (1901) 3–25

-
- (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.
- (LENNARD-JONES, 1924.) John E. Lennard-Jones, *On the Determination of Molecular Fields*, Proceedings of the Royal Society of London **A 106** (1924) 463–477.
- (PATEL, 1982.) Navin C. Patel, Aryn S. Teja, *A New Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures*, Chemical Engineering Science **37** (1982) 463–473.
- (PENG, 1976.) Ding-Yu Peng, Donald B. Robinson, *A New Two-Constant Equation of State*, Industrial and Engineering Chemistry: Fundamentals **15** (1976) 59–64.
- (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.
- (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.
- (SMITH, 1996.) Joseph M. Smith, Hendrick C. Van Ness, Michael M. Abbott, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 6. izd., McGraw-Hill, New York, 2001.
- (SOAVE, 1972.) Giorgio Soave, *Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State*, Chemical Engineering Science **27** (1972) 1197–1203.
- (SPAN, 2000.) Roland Span, *Multiparameter Equations of State – An Accurate Source of Thermodynamic Property Data*, Springer, Berlin, 2000.
- (SPAN, 2001.) Roland Span, W. Wagner, E.W. Lemmon, R.T. Jacobsen, *Multiparameter equations of state – recent trends and future challenges*, Fluid Phase Equilibria **183–184** (2001) 1–20.
- (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.
- (STARLING, 1973.) Kenneth E. Starling, *Fluid Thermodynamic Properties for Light Petroleum Systems*, Gulf Publishing Co., Houston, 1973.
- (STRYJEK, 1986.) Roman Stryjek, Juan H. Vera, *An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Components and for Mixtures*, Canadian Journal of Chemical Engineering **64** (1986) 323–333.
- (SU, 1946.) Gour-Jen Su, *Lectures Modified Law of Corresponding States*, Industrial and Engineering Chemistry **38** (1946) 803–806.
- (TREBBLE, 1987.) Mark A. Trebble, P. Raj Bishnoi, *Development of a New Four-Parameter Cubic Equation of State*, Fluid Phase Equilibria **35** (1987) 1–18.
- (TSONOPOULOS, 1974.) Constantine Tsonopoulos, *An Empirical Correlation of Second Virial Coefficients* American Institute of Chemical Engineers Journal **20** (1974) 263–272.
- (TWU, 1991.) Chorngh H. Twu, David Bluck, John R. Cunningham, John E. Coon, *A Cubic Equation of State With a New Alpha Function and a New Mixing Rule*, Fluid Phase Equilibria **69** (1991) 33–50.
- (VAN DER WAALS, 1873.) Johannes D. van der Waals, *Over de Continuïteit van den Gas en Vloeistoftoestand*, Disertacija, Leiden University, 1873.
- (WALAS, 1985.) Stanley M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth, Boston, 1985.
- (WEST, 2005.) John B. West, *Robert Boyle's Landmark Book of 1660 with the First Experiments on Rarefied Air*, Journal of Applied Physiology **98** (2005) 31–39.
-

3. Toplinska svojstva realnih fluida

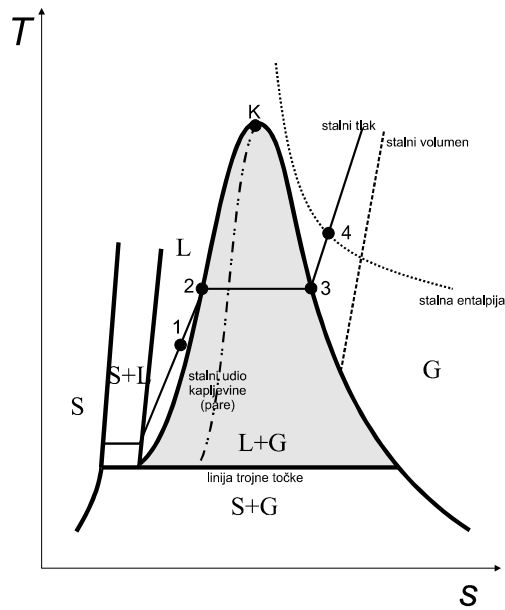
Definiranjem dvaju termodinamičkih parametara jednodimenzionalnog realnog fluida (u kemijskom inženjerstvu uobičajeno tlaka i temperature) u potpunosti je određeno njegovo stanje, tj. definirana su sva njegova termodinamička svojstva. Tako se npr. molarni volumen, kao funkcija tlaka i temperature, može jednoznačno izračunati primjenom jednadžbi stanja u užem smislu, kako je opisano u prethodnom poglavlju. U ovome će se poglavlju govoriti o funkcijskome opisu ovisnosti drugih termodinamičkih svojstava (entalpija, entropija, itd.) o tlaku i temperaturi. Dobiveni se rezultati mogu formalno nazvati jednadžbama stanja u širem smislu, iako se u literaturi znatno češće nazivaju drugim imenima.

3.1. Toplinske tablice i dijagrami

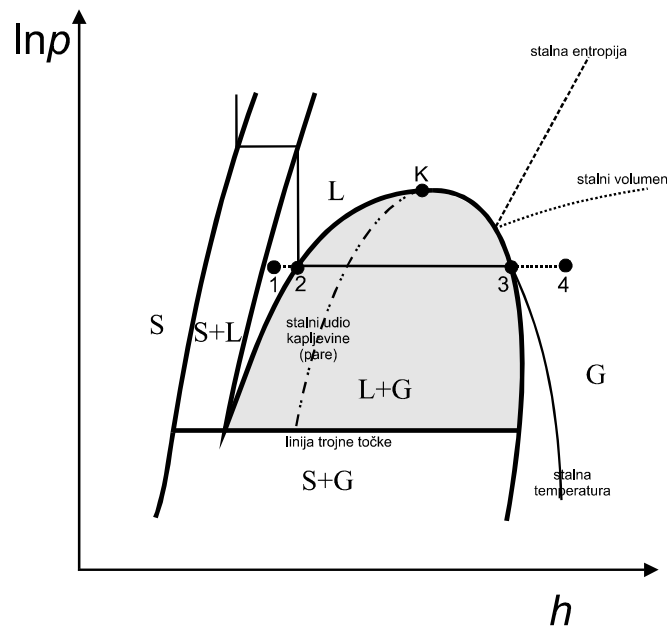
Termodinamička se svojstva u tehničkoj (gotovo uvijek) i kemijsko-inženjerskoj termodinamici (rjeđe) tradicionalno prikazuju termodinamičkim tablicama i dijagramima. Termodinamičke tablice, npr. (RAŽNJEVIĆ, 1989.), najčešće sadrže eksperimentalno određene vrijednosti molarnoga ili specifičnoga volumena, entalpije i entropije pri različitim temperaturama i tlakovima. Uz pretpostavku kvalitetnih eksperimentalnih mjerenja, takvi su podaci točniji od postojećih korelacija i trebaju biti prvi izbor kemijskoga inženjera. Tablice su često dostupne i u elektronskome obliku i ugrađene kao baze podataka u brojne kemijsko-inženjerske programske pakete. Nažalost, broj fluida za koje postoje odgovarajući eksperimentalni podaci u širokome rasponu temperatura i tlakova ograničen je na mali broj tehnički važnih fluida (H₂O, CO₂, CO, zrak, NH₃, freoni...).

Tablice se zbog opsežnosti često zamjenjuju grafičkim prikazima, toplinskim dijagramima. Jedan od takvih dijagrama je već poznati i detaljno raspravljeni *p-v*-dijagram, iz kojeg se, na osnovi ucrtanih izoterma, mogu za zadani tlak i temperaturu očitati vrijednosti molarnoga volumena plina i kapljevine. U *p-v*-dijagramu mogu se ucrtati i linije konstantne molarne entalpije i entropije fluida za kasnije očitavanje. Ipak, za pojedine tehničke namjene prikladnijim su se pokazali dijagrami s drugačijim izborom glavnih koordinatnih osi. U skupu termodinamičkih veličina što se uobičajeno prikazuju na toplinskim dijagramima (tlak, temperatura, molarni volumen, molarna entalpija i entropija), odabiru se dvije za koordinatne osi, a ostale se veličine ucrtavaju kao skup krivulja s odgovarajućim oznakama ili ljestvicama. Dijagrami se nazivaju prema odabranim osima, pa su tako poznati *T-s*, *p-h* te *h-s* ili tzv. Mollierov dijagram. Dijagrami su shematski prikazani na slikama 3.1–3. Osim spomenutih termodinamičkih veličina, uobičajeno se prikazuje i obitelj krivulja tzv. „kvalitete“, koje označavaju stalni udio parne i kapljevine ili krute faze u nestabilnome području ispod binodalne krivulje.

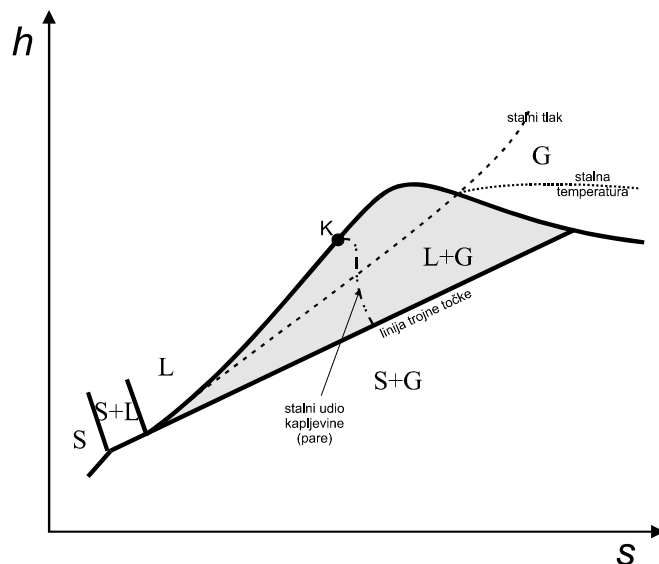
I za dijagrame vrijedi ono što je rečeno za tablice: dostupni su za razmjerno mali broj realnih fluida od posebne tehničke važnosti. Tako npr. Termodinamički atlas I. Kolina (KOLIN, 1967.) sadrži *T-s*-dijagrame za zrak (smjesu od 79% N₂ i 21% O₂), vodu, amonijak, CF₂Cl₂, CO i CO₂. Nažalost, za velik broj čistih fluida, a posebice smjesa koje se susreću u suvremenoj industrijskoj praksi, nema razmjerno kvalitetnih eksperimentalnih podataka (*h*, *s*, *v* u širokome području *p* i *T*), pa se za procjenu termodinamičkih svojstava sustavno razvijaju i primjenjuju različite približne metode i korelacije. Takve su korelacije posebno važne pri ugradnji u složene kemijsko-inženjerske proračune ili programske pakete CAD-tipa za kemijsko inženjerstvo (CHEMCAD, 2012., ASPEN PLUS, 2012.) To međutim ne znači da eksperimentalni rad gubi na važnosti, jer treba uvijek imati na umu da nema dobre korelacije (npr. jednadžbe stanja) bez eksperimentalnih podataka.



Slika 3.1 T - s -dijagram čiste tvari, shematski prikaz, molarna entalpija kao funkcija temperature. Dijagram sadrži krivulje stalnoga tlaka, molarne entalpije i molarnoga volumena, te stalnoga udjela pare i kapljevine u odgovarajućoj dvofaznoj smjesi. Deblje linije odjeljuju područja čiste pare, kapljevine i krutine (G, L i S) od odgovarajućih dvofaznih područja. Ucrтана je i kritična točka, K, te linija trojne točke. Brojevima od 1–4 označen je proces zagrijavanja kapljevine, isparavanja i zagrijavanja nastale pare pri stalnome tlaku, prema (SMITH 1996.).



Slika 3.2 p - h -dijagram čiste tvari, shematski prikaz, molarna entalpija kao funkcija tlaka. Dijagram sadrži krivulje stalne temperature, molarne entropije i molarnoga volumena, te stalnoga udjela pare i kapljevine u odgovarajućoj dvofaznoj smjesi. Deblje linije odjeljuju područja čiste pare, kapljevine i krutine (G, L i S) od odgovarajućih dvofaznih područja. Ucrтана je i kritična točka, K, te linija trojne točke. Brojevima od 1–4 označen je proces zagrijavanja kapljevine, isparavanja i zagrijavanja nastale pare pri stalnome tlaku, prema (SMITH 1996.).



Slika 3.3 Mollierov h - s -dijagram čiste tvari, shematski prikaz, molarna entalpija kao funkcija molarne entropije. Dijagram sadrži krivulje stalne temperature i stalnoga tlaka, te stalnoga udjela pare i kapljevine u odgovarajućoj dvofaznoj smjesi. Deblje linije odjeljuju područja čiste pare, kapljevine i krutine (G, L i S) od odgovarajućih dvofaznih područja. Ucrтана je i kritična točka, K, te linija trojne točke, prema (SMITH 1996.).

3.2. Konstrukcija toplinskih dijagrama na osnovi jednadžbi stanja

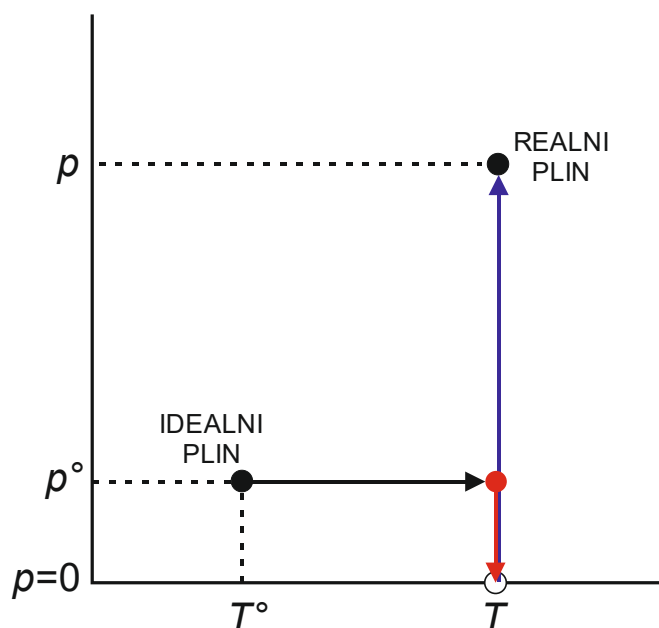
Postoji li kvalitetna jednadžba stanja koja na zadovoljavajući način opisuje volumetrijska svojstva fluida, tada se iz takve jednadžbe, uz poznavanje još nekih eksperimentalnih podataka, na zadovoljavajući način mogu procijeniti termodinamička svojstva fluida poput entalpije, entropije, itd. Procijenjene se vrijednosti mogu prikazati u obliku tablice, dijagrama, ili se mogu ugraditi u suvremene kemijsko-inženjerske programske pakete. U ovom će se odjeljku prikazati osnovna načela primjene jednadžbi stanja pri određivanju toplinskih veličina realnih fluida.

Kako je poznato iz opće termodinamike, nije moguće odrediti apsolutni iznos entalpije, već jedino iznose entalpijskih promjena. Stoga se iznos entalpije prikazuje u odnosu na odabrano referentno stanje. Kao referentno stanje ovdje će se odabrati stanje idealnoga plina pri odabranoj referentnoj temperaturi T° i referentnome tlaku p° , i pridružiti će mu se prikladan referentni iznos entalpije h_{ref} , najčešće $h_{\text{ref}} = 0$. Iznos entalpije realnoga plina pri tlaku p i temperaturi T tada se može izračunati razmatranjem zamišljenoga termodinamičkog procesa shematski prikazanoga na slici 3.4.

Budući da je entalpija veličina stanja, razlika entalpija $\Delta h = h_1 - h_{\text{ref}}$ ne ovisi o putu kojim se fluid prevodi iz referentnog u konačno stanje. Stoga se proces prevođenja fluida može podijeliti na bilo kakav prikladan način i zasebno se mogu analizirati entalpijske promjene pojedinih stupnjeva procesa. Ukupna entalpijska promjena jednaka je zbroju entalpijskih promjena pojedinih stupnjeva. U ovom se slučaju proces dijeli na:

1. izobarno zagrijavanje idealnog plina od T° do T pri referentnom tlaku p° ,
2. izotermnu ekspanziju idealnoga plina od referentnoga tlaka, p° , do nultoga tlaka pri konačnoj temperaturi, T .
3. pretvorbu idealnoga u realni plin pri nultome tlaku
4. izotermnu kompresiju realnoga plina od nultoga tlaka do konačnoga tlaka, p , pri konačnoj temperaturi, T .

Sličan će termodinamički proces poslužiti i za određivanje entropijske promjene $\Delta s = s_1 - s_{\text{ref}}$. Iako se, u skladu s trećim zakonom termodinamike, apsolutni iznos entropije fluida može odrediti, ovdje je prikladnije entropiji u referentnome stanju s_0 pridružiti neki referentni iznos, npr. $s_{\text{ref}} = 0$, umjesto apsolutnoga.



Slika 3.4 Shematski prikaz termodinamičkoga procesa prevođenja fluida (plina) iz referentnoga stanja idealnog plina (p° , T°) u stanje realnog plina pri (p , T).

3.3. Izračunavanje entalpijske promjene

Promjena entalpije idealnoga plina pri izobarnom zagrijavanju od T° do T može se izračunati pomoću relacije iz opće termodinamike (1.64) koja daje ovisnost entalpije o temperaturi i definira molarni toplinski kapacitet idealnoga plina pri stalnome tlaku kao:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = c_p^{\text{id}} \quad (3.1)$$

Promjena entalpije za promatrani prvi stupanj zamišljenoga procesa je:

$$\Delta_1 h = \int_{T^\circ}^T c_p^{\text{id}} dT \quad (3.2)$$

Jednadžba pokazuje da je za izračunavanje entalpijske promjene potrebno imati eksperimentalne podatke o toplinskome kapacitetu idealnoga plina pri stalnome tlaku u ovisnosti o temperaturi. Toplinski kapaciteti fluida najčešće se ne mjere izravno, kalorimetrijskim mjerenjima, već se mnogo točnije izračunavaju iz eksperimentalnih spektroskopskih podataka (ATKINS, 2002.). Eksperimentalno određena temperaturna ovisnost toplinskoga kapaciteta pri stalome tlaku uobičajeno se u kemijskoinženjerskim priručnicima prikazuje polinomnom funkcijom tipa:

$$c_p^{\text{id}} = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots \quad (3.3)$$

s tabeliranim koeficijentima, npr. (POLING, 2000.), ili nekom sličnom empirijskom funkcijom.

Za drugi stupanj procesa, izotermnu ekspanziju idealnoga plina, treba primijeniti relaciju iz opće termodinamike (1.79) koja definira ovisnost entalpije o tlaku:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (3.4)$$

Odgovarajuća entalpijska promjena jest:

$$\Delta_2 h = \int_{p^\circ}^0 \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] dp. \quad (3.5)$$

Iz opće plinske jednadžbe poznato je da vrijedi $v = RT/p$ i $(\partial v/\partial T)_p = R/p$. Stoga je integral na desnoj strani jednak nuli, $\Delta_2 h = 0$, tj. dolazi se do poznatoga rezultata da entalpija idealnog plina ne ovisi o tlaku.

Treći stupanj je pretvorba idealnoga u realni plin pri nultome tlaku; entalpijska promjena također je nula, $\Delta_3 h = 0$. Naime, realni se plinovi pri nultome tlaku, odnosno beskonačnome volumenu, moraju vladati idealno sukladno definiciji idealnoga plina kao skupa čestica u kojem se mogu zanemariti međudjelovanja i u kojem se volumen čestica može zanemariti u odnosu na volumen plina.

Četvrti stupanj je kompresija realnoga plina od nultoga do konačnoga tlaka:

$$\Delta_4 h = \int_0^p \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] dp, \quad (3.6)$$

Zbroj drugoga, trećega i četvrtoga člana naziva se **entalpijskom funkcijom odstupanja**, jer govori o tome koliko entalpija realnoga plina pri nekoj temperaturi i tlaku odstupa od entalpije idealnoga plina pri istoj temperaturi i referentnome tlaku p° . Označava se uobičajeno s $h-h^\circ$:

$$h - h^\circ = \Delta_2 h + \Delta_3 h + \Delta_4 h. \quad (3.7)$$

Budući da je $\Delta_2 h = 0$ i $\Delta_3 h = 0$, vrijedi:

$$h - h^\circ = \int_0^p \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] dp, \quad (3.8)$$

Izraz pokazuje da entalpijska funkcija odstupanja ovisi samo o volumetrijskim svojstvima realnoga fluida, tj. o v i $(\partial v/\partial T)_p$. Budući da se volumetrijska svojstva realnog plina mogu opisati jednadžbom stanja, proizlazi da je iz jednadžbe stanja moguće izračunati i entalpijsku funkciju odstupanja. Da bi se takav proračun mogao provesti, potrebno je eksplicitno izraziti volumen plina kao funkciju tlaka i temperature. Međutim, jednadžbe stanja u kemijskom inženjerstvu, poput jednadžbi SRK ili PR te empirijskih jednadžbi stanja BWR-tipa eksplicitne su po tlaku. Stoga izraze za $\Delta_2 h$ i funkciju odstupanja $h-h^\circ$ treba prilagoditi za takve jednadžbe.

Polazi se od jednadžbe (3.4). Podintegralni član vdp preoblikuje se u član koji sadrži pdv primjenom pravila o diferenciranju produkta:

$$d(pv) = pdv + vdp, \quad (3.9)$$

iz kojeg slijedi:

$$vdp = d(pv) - pdv. \quad (3.10)$$

Drugi podintegralni član jednadžbe (3.4) koji sadrži $(\partial v/\partial T)_p dp$ preoblikuje se u odgovarajući oblik primjenom pravila iz opće termodinamike o trostrukome umnošku (1.28) diferencijala:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = -1, \quad (3.11)$$

iz čega slijedi:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp|_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv|_T. \quad (3.12)$$

Uvrštavanjem izraza (3.12) i (3.10) u podintegralni član jednadžbe (3.8) dobiva se:

$$\left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] dp = d(pv) + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \right] dv. \quad (3.13)$$

Prilikom integriranja novoga izraza treba prilagoditi granice integracije. Slijedi:

$$h - h^\circ = \int_{pv(p=0)}^{pv} d(pv) + \int_{v^\circ}^v \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \right] dv. \quad (3.14)$$

U drugome integralu na desnoj strani, nultome tlaku odgovara beskonačni volumen. Prvi integral na desnoj strani kao donju granicu integracije sadrži produkt tlaka i volumena idealnoga plina pri nultome tlaku, koji, prema jednadžbi stanja idealnoga plina iznosi RT . Stoga vrijedi:

$$h - h^\circ = (pv - RT) + \int_{v^\circ}^v \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \right] dv, \quad (3.15)$$

te, nakon izlučivanja RT :

$$h - h^\circ = RT(z - 1) + \int_{v^\circ}^v \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p \right] dv. \quad (3.16)$$

Dobiva se, dakle, jednadžba za entalpijsku funkciju odstupanja prikladna za uvrštavanje jednadžbi stanja eksplicitnih po tlaku.

Željeni izraz za ukupnu entalpijsku promjenu dobiva se sumiranjem $\Delta_1 h$ i $(\Delta_2 h + \Delta_3 h + \Delta_4 h)$ pri čemu je zbroj tri člana u zagradama jednak entalpijskoj funkciji odstupanja. Dobiva se, dakle:

$$\Delta h = h - h_{\text{ref}} = \int_{T^\circ}^T c_p^{\text{id}} dT + (h - h^\circ). \quad (3.17)$$

Konačno, izraz za izračunavanje entalpije realnog fluida pri tlaku p i temperaturi T , glasi:

$$h = h_{\text{ref}} + \int_{T^\circ}^T c_p^{\text{id}} dT + \int_0^p \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right] dp, \quad (3.18)$$

za jednadžbe stanja eksplicitne po volumenu te:

$$h = h_{\text{ref}} + \int_{T^{\circ}}^T c_p^{\text{id}} dT + RT(z-1) + \int_{\infty}^v \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv, \quad (3.19)$$

za jednačbe stanja eksplicitne po tlaku.

3.4. Izračunavanje entropijske promjene

Entropijska promjena pri izobarnome zagrijavanju idealnoga plina izračunava se primjenom relacije iz opće termodinamike (1.74) koja daje ovisnost entropije o temperaturi:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{c_p^{\text{id}}}{T}. \quad (3.20)$$

Promjena entropije je:

$$\Delta_1 s = \int_{T^{\circ}}^T \frac{c_p^{\text{id}}}{T} dT. \quad (3.21)$$

Ovisnost entropije o tlaku, u skladu s (1.75), izračunava se prema:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (3.22)$$

Za drugi stupanj procesa, izotermnu ekspanziju idealnoga plina, odgovarajuća promjena entropije je:

$$\Delta_2 s = - \int_{p^{\circ}}^0 \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp. \quad (3.23)$$

Za idealni plin vrijedi $(\partial v / \partial T)_p = R/p$ pa slijedi:

$$\Delta_2 s = - \int_{p^{\circ}}^0 \frac{R}{p} dp. \quad (3.24)$$

Jednačba se neće odmah integrirati jer logaritam nultoga tlaka matematički nije definiran.

Treći stupanj je pretvorba idealnoga u realni plin pri nultome tlaku; entropijska promjena je nula, $\Delta_3 s = 0$, iz razloga koji su već definirani za entalpiju.

Četvrti stupanj je kompresija realnoga plina od nultoga do konačnoga tlaka, p . Integral glasi:

$$\Delta_4 s = - \int_0^p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp, \quad (3.25)$$

pri čemu se podintegralni diferencijalni kvocijent odnosi na realni plin. Označava se uobičajeno s $s-s^{\circ}$ i vrijedi:

$$s - s^{\circ} = \Delta_2 s + \Delta_3 s + \Delta_4 s. \quad (3.26)$$

Nakon uvrštavanja prethodnih dviju jednačbi i $\Delta_3 s = 0$ dobiva se:

$$s - s^{\circ} = - \int_{p^{\circ}}^0 \frac{R}{p} dp - \int_0^p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp. \quad (3.27)$$

Sada se desnoj strani jednadžbe istodobno dodaje i oduzima član koji opisuje promjenu entropije idealnoga plina od nultoga do tlaka sustava:

$$s - s^\circ = - \int_{p^\circ}^0 \frac{R}{P} dp - \int_0^p \frac{R}{P} dp + \int_0^p \frac{R}{P} dp - \int_0^p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp. \quad (3.28)$$

Dobiveni se izraz pojednostavljuje do:

$$s - s^\circ = - \int_{p^\circ}^p \frac{R}{P} dp + \int_0^p \left[\frac{R}{P} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp, \quad (3.29)$$

a prvi član na desnoj strani još se i integrira, dajući logaritamsku ovisnost entropije idealnog plina o tlaku:

$$s - s^\circ = -R \ln \frac{p}{p^\circ} + \int_0^p \left[\frac{R}{P} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp. \quad (3.30)$$

Prema prikazanome, entropijska se funkcija odstupanja može podijeliti na dva dijela. Prvi član karakterističan je za idealni plin, a drugi je posljedica neidealnosti i ovisi o volumetrijskim svojstvima realnoga fluida, tj. o diferencijalnom kvocijentu $(\partial v / \partial T)_p$.

Prilagodba prethodnoga izraza za izračunavanje entropijske funkcije odstupanja iz jednadžbi stanja eksplicitnih po tlaku slijedi poznatu metodologiju. Krenut će se od izraza (3.12) koji podintegralni član $(\partial v / \partial T)_p dp$ preoblikuje u $(\partial p / \partial T)_p dv$. Transformacija će se primijeniti na izraz (3.25); dobiva se, uz prilagodbu granica integracije:

$$\Delta_4 s = \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv. \quad (3.31)$$

Nadalje, izraz (3.10) transformirat će se u:

$$\frac{dp}{p} = \frac{d(pv)}{pv} - \frac{dv}{v} \quad (3.32)$$

i primijeniti na jednadžbu (3.24). Uz prilagodbu granica integracije dobiva se:

$$\Delta_2 s = \int_{pv(p=0)}^{p^\circ} R \frac{d(pv)}{pv} - \int_{\infty}^{v^\circ} R \frac{dv}{v}. \quad (3.33)$$

Jednadžba se odnosi na ekspanziju idealnoga plina pri stalnoj temperaturi. Kako je poznato, produkt pv kod idealnoga plina je stalan, tj. ne ovisi o tlaku ili volumenu, pa je prvi integral jednak nuli. Preostaje:

$$\Delta_2 s = - \int_{\infty}^{v^\circ} R \frac{dv}{v}. \quad (3.34)$$

Zbrajanjem triju doprinosa sukladno jednadžbi (3.26) uz $\Delta_3 s = 0$ dobiva se:

$$s - s^\circ = - \int_{\infty}^{v^\circ} R \frac{dv}{v} + \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv. \quad (3.35)$$

Sada će se desnoj strani jednadžbe istodobno dodati i oduzeti član koji opisuje promjenu entropije idealnoga plina od beskonačnoga do volumena sustava:

$$s - s^\circ = - \int_{\infty}^{v^\circ} R \frac{dv}{v} + \int_{\infty}^v R \frac{dv}{v} - \int_{\infty}^v R \frac{dv}{v} + \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv. \quad (3.36)$$

Pojednostavljanjem se dolazi do:

$$s - s^\circ = \int_{v^\circ}^v R \frac{dv}{v} + \int_{\infty}^v \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{v} \right] dv, \quad (3.37)$$

Nakon integriranja prvoga člana na desnoj strani dobiva se:

$$s - s^\circ = R \ln \frac{v}{v^\circ} + \int_{\infty}^v \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{v} \right] dv. \quad (3.38)$$

To je entropijska funkcija odstupanja, prikladna za uvrštavanje jednadžbi stanja eksplicitnih po tlaku.

Konačno, izraz za izračunavanje entropije realnoga fluida pri tlaku p i temperaturi T glasi:

$$s = s_{\text{ref}} + \int_{T^\circ}^T \frac{c_p^{\text{id}}}{T} dT - R \ln \frac{p}{p^\circ} + \int_0^p \left[\frac{R}{p} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp. \quad (3.39)$$

za jednadžbe stanja eksplicitne po volumenu te:

$$s = s_{\text{ref}} + \int_{T^\circ}^T \frac{c_p^{\text{id}}}{T} dT + R \ln \frac{v}{v^\circ} + \int_{\infty}^v \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{v} \right] dv. \quad (3.40)$$

za jednadžbe stanja eksplicitne po tlaku.

PRIMJER 3.1: Na osnovi van der Waalsove jednadžbe stanja treba prirediti i raspraviti dijagrame koji prikazuju ovisnost entalpijske i entropijske funkcije odstupanja etana (C_2H_6) o tlaku i temperaturi. Makroskopski parametri vdW-jednadžbe stanja za etan su: $T_K = 305,32 \text{ K}$, $p_K = 48,72 \text{ bar}$.

RJEŠENJE: Van der Waalsova jednadžba stanja dvoparametarska je jednadžba eksplicitna po tlaku. Odgovarajuća jednadžba za izračunavanje entalpijske funkcije (3.18) je:

$$h - h^\circ = RT(z - 1) + \int_{\infty}^v \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv.$$

Izračunavanje prvoga člana na desnoj strani jednadžbe zahtijeva poznavanje vrijednosti molarnog volumena v ili koeficijenta kompresibilnosti z . To znači da prvo treba izračunati molarni volumen realnoga plina postupkom opisanim u odgovarajućem poglavlju. U području u blizini binodalne krivulje pojaviti će se dva moguća rješenja za molarni volumen, pa treba testirati koja je od dviju faza stabilna pri zadanim uvjetima tlaka i temperature, parna ili kapljevita. Nakon toga izračunava se z stabilne faze i uvrštava u jednadžbu.

Što se tiče entropijske funkcije odstupanja (izraz 3.38):

$$s - s^\circ = R \ln \frac{v}{v^\circ} + \int_{\infty}^v \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{v} \right] dv,$$

njezin iznos ovisi o odabranome referentnome tlaku p° , jer se v° izračunava prema:

$$v^\circ = \frac{RT}{p^\circ}. \quad (3.41)$$

Slijedi:

$$s - s^\circ = R \ln \frac{p^\circ v}{RT} + \int_{\infty}^v \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{v} \right] dv. \quad (3.42)$$

Ovdje se desnoj strani jednadžbe može istodobno dodati i oduzeti $R \ln p$. Nakon sređivanja dobiva se:

$$s - s^\circ = R \ln \frac{p^\circ}{p} + R \ln z + \int_{\infty}^v \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{v} \right] dv. \quad (3.43)$$

Prvi član na desnoj strani daje promjenu entropije idealnoga plina s tlakom. Drugi i treći član su posljedica neidealnosti i ne ovise o odabranome referentnome tlaku. Stoga će se prirediti samo dijagram funkcije:

$$\left[s - s^\circ - R \ln \frac{p^\circ}{p} \right] = R \ln z + \int_{\infty}^v \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{v} \right] dv. \quad (3.44)$$

Kod integralnih članova, prije same integracije potrebno je uvrstiti izraz za p iz van der Waalsove jednadžbe stanja (2.57):

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2},$$

te izraz za odgovarajući diferencijalni kvocijent $(\partial p / \partial T)_v$:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b}. \quad (3.45)$$

Integrali na desnoj strani jednadžbi za $h-h^\circ$ i $s-s^\circ$ su:

$$\int_{\infty}^v \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv = \int_{\infty}^v \frac{a}{v^2} dv, \quad (3.46)$$

$$\int_{\infty}^v \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{v} \right] dv = \int_{\infty}^v \frac{Rb}{v(v-b)} dv, \quad (3.47)$$

što nakon analitičke integracije daje:

$$\int_{\infty}^v \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv = -\frac{a}{v}, \quad (3.48)$$

$$\int_{\infty}^v \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{v} \right] dv = R \ln \frac{v-b}{v}. \quad (3.49)$$

Dakle, prije određivanja integralnoga člana treba izračunati molarni volumen fluida (plina, ili kapljevine, ovisno o uvjetima p i T).

Konačni izraz za entalpijsku funkciju odstupanja prema vdW-jednadžbi stanja je:

$$h - h^\circ = RT(z-1) - \frac{a}{v}. \quad (3.50)$$

Dio entropijske funkcije odstupanja koji se pripisuje neidealnosti plina izračunava se prema:

$$s - s^\circ - R \ln \frac{p^\circ}{p} = R \ln \frac{z(v-b)}{v}. \quad (3.51)$$

Na slikama 3.5 i 3.6 prikazane su izračunate funkcije za etan u području temperatura od 0 do 100 °C i području tlakova od 10^5 do 10^9 Pa (1 do 10000 bar). Iz prikazanih krivulja vidljivo je da se neidealnost i funkcije odstupanja općenito smanjuju s povišenjem temperature, jer se svojstva realnoga fluida s povišenjem temperature približavaju svojstvima idealnoga plina. Funkcije odstupanja u području ukapljivanja imaju skok – iz odgovarajućih vrijednosti mogu se procijeniti entalpija i entropija isparavanja.

Neidealnost entalpije i entropije općenito se smanjuje kad $p \rightarrow 0$, tj. svojstva realnoga fluida približavaju se idealnome:

$$\lim_{p \rightarrow 0} z = 1, \quad (3.52)$$

$$\lim_{p \rightarrow 0} v = \infty, \quad (3.53)$$

$$\lim_{p \rightarrow 0} (h - h^\circ) = \lim_{p \rightarrow 0} \left[RT(z-1) - \frac{a}{v} \right] = 0, \quad (3.54)$$

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left(s - s^\circ - R \ln \frac{p^\circ}{p} \right) = \lim_{p \rightarrow 0} \left[R \ln \frac{z(v-b)}{v} \right] = \lim_{p \rightarrow 0} \left[R \ln \left(z - \frac{pb}{RT} \right) \right] = 0. \quad (3.55)$$

Entalpijska funkcija odstupanja uglavnom je negativna; entalpije realnoga fluida niže su od entalpija idealnoga što je posljedica privlačnih međudjelovanja čestica. U području vrlo visokih tlakova entalpija linearno raste s tlakom:

$$\lim_{p \rightarrow \infty} z = B = \frac{pb}{RT}, \quad (3.56)$$

$$\lim_{p \rightarrow \infty} v = b, \quad (3.57)$$

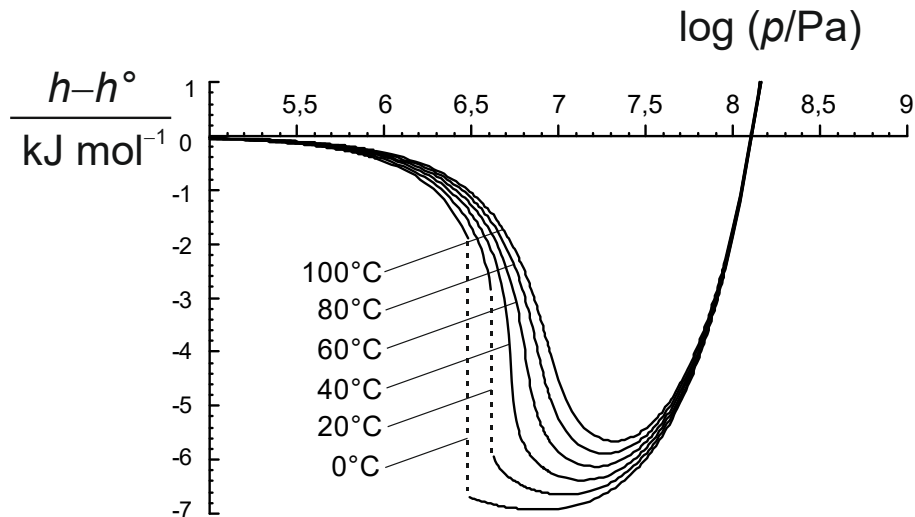
$$\lim_{p \rightarrow \infty} (h - h^\circ) = \lim_{p \rightarrow \infty} \left[RT(z-1) - \frac{a}{v} \right] = pb - RT - \frac{a}{b}, \quad (3.58)$$

i poprima pozitivne vrijednosti. Na entalpiju u tom području odlučujuće utječu odbojna međudjelovanja čestica na vrlo maloj udaljenosti.

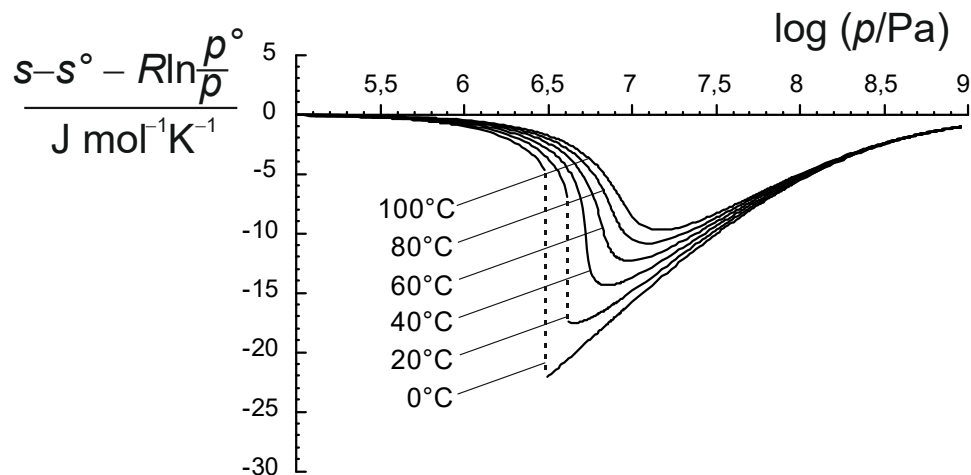
Dio entropijske funkcije odstupanja uslijed neidealnosti plina uvijek je negativan. Granična vrijednost neidealnosti u području visokih tlakova je 0:

$$\begin{aligned}
\lim_{p \rightarrow \infty} \left(s - s^\circ - R \ln \frac{p^\circ}{p} \right) &= \lim_{p \rightarrow \infty} \left[R \ln \frac{z(v-b)}{v} \right] = \\
&= \lim_{p \rightarrow \infty} \left[R \ln \frac{p(v-b)}{RT} \right] = \\
&= \lim_{p \rightarrow \infty} \left\{ R \ln \left[\left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right) \frac{v-b}{RT} \right] \right\} = . \quad (3.59) \\
&= \lim_{p \rightarrow \infty} \left\{ R \ln \left[1 - \frac{a(v-b)}{v^2 RT} \right] \right\} = \\
&= R \ln \left[1 - \frac{a(b-b)}{b^2 RT} \right] = 0
\end{aligned}$$

Rezultat odražava činjenicu da su pri vrlo malim volumenima (vrlo gustom pakovanju čestica) svi razmještaji čestica energijski jednakovrijedni, pa entropija ne ovisi o međudjelovanjima čestica.



Slika 3.5 Entalpijska funkcija odstupanja, $h-h^\circ$, u ovisnosti o tlaku i temperaturi, izračunata za etan pomoću van der Waalsove jednadžbe stanja.



Slika 3.6 Dio entropijske funkcije odstupanja koji je posljedica neidealnosti sustava, $s-s^\circ - R \ln(p^\circ/p)$, u ovisnosti o tlaku i temperaturi, izračunat za etan pomoću van der Waalsove jednadžbe stanja.

3.5. Jednostavna shema za izvođenje funkcija odstupanja

Analitički izrazi za funkcije odstupanja mogu se najjednostavnije izvesti iz jednadžbi stanja primjenom sheme opisane u ovom odjeljku.

Kod jednadžbi stanja eksplicitnih po volumenu, polazi se od osnovnoga termodinamičkoga izraza (1.35) za diferencijal Gibbsove energije:

$$dg = vdp - sdT$$

Funkcija odstupanja je, po definiciji, razlika iznosa termodinamičke veličine realnoga plina pri nekoj temperaturi i tlaku, u odnosu na termodinamičku veličinu idealnoga plina pri istoj temperaturi i referentnom tlaku. Funkcija odstupanja odnosi se, dakle, na stalnu temperaturu, pa vrijedi:

$$(dg)_T = vdp. \quad (3.60)$$

Funkcija odstupanja Gibbsove energije stoga se može izračunati prema:

$$g - g^\circ = \int_{p^\circ}^p vdp. \quad (3.61)$$

Budući da se granice integracije odnose na različita stanja plina, gornja na realno, a donja na idealno, integral se cijepa na dva dijela. To se provodi uvođenjem granice integracije pri nultom tlaku, gdje su oba stanja identična:

$$g - g^\circ = \int_0^p vdp + \int_{p^\circ}^0 vdp. \quad (3.62)$$

Sada se desnoj strani jednadžbe može dodati i oduzeti integral koji opisuje promjenu Gibbsove energije idealnoga plina od nultoga do tlaka sustava:

$$g - g^\circ = \int_0^p vdp - \int_0^p \frac{RT}{p} dp + \int_{p^\circ}^0 vdp + \int_0^p \frac{RT}{p} dp. \quad (3.63)$$

Nakon pojednostavljivanja dolazi se do relacije:

$$\begin{aligned} g - g^\circ &= \int_0^p \left(v - \frac{RT}{p} \right) dp + RT \ln \frac{p}{p^\circ} = \\ &= RT \int_0^p (z - 1) d \ln p + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \end{aligned} \quad (3.64)$$

iz koje se jednostavnim uvrštavanjem v ili z iz jednadžbe stanja eksplicitne po volumenu može odrediti analitički izraz za funkciju odstupanja Gibbsove energije.

Izrazi za ostale funkcije odstupanja izvode se primjenom relacija analognih onima iz opće termodinamike:

$$\begin{aligned} s - s^\circ &= - \left[\frac{\partial (g - g^\circ)}{\partial T} \right]_p = \\ &= R \int_0^p \left[1 - z - T \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_p \right] d \ln p - R \ln \frac{p}{p^\circ} \end{aligned} \quad (3.65)$$

$$h - h^\circ = (g - g^\circ) + T(s - s^\circ), \quad (3.66)$$

$$u - u^\circ = (g - g^\circ) + T(s - s^\circ) - RT(z - 1), \quad (3.67)$$

$$a - a^\circ = (g - g^\circ) - RT(z - 1). \quad (3.68)$$

PRIMJER 3.2: Treba prirediti analitičke izraze za funkcije odstupanja na osnovi dvočlane virijalne jednadžbe stanja eksplicitne po volumenu.

RJEŠENJE: Dvočlana virijalna jednadžba stanja plina eksplicitna po volumenu prikazuje se izrazom (2.37):

$$z = \frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v}.$$

Uvrštavanjem u jednadžbu (3.65) i pojednostavljivanjem dobije se izraz za funkciju odstupanja Gibbsove energije:

$$g - g^\circ = \int_0^p B dp + RT \ln \frac{p}{p^\circ}. \quad (3.69)$$

Slijedi analitička integracija. Konačni izraz za funkciju odstupanja Gibbsove energije je:

$$g - g^\circ = Bp + RT \ln \frac{p}{p^\circ}. \quad (3.70)$$

Entropijska funkcija odstupanja je:

$$s - s^\circ = R \int_0^p \left\{ 1 - \left(1 + B \frac{p}{RT} \right) - T \left[\partial \left(1 + B \frac{p}{RT} \right) / \partial T \right]_p \right\} \frac{dp}{p} - R \ln \frac{p}{p^\circ}. \quad (3.71)$$

Nakon pojednostavljivanja slijedi:

$$s - s^\circ = R \int_0^p \left[-\frac{1}{R} \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_p \right] dp - R \ln \frac{p}{p^\circ}, \quad (3.72)$$

i:

$$s - s^\circ = -p \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_p - R \ln \frac{p}{p^\circ}. \quad (3.73)$$

Odgovarajuće funkcije odstupanja za entalpiju, unutarnju energiju i Helmholtzovu energiju su:

$$h - h^\circ = p \left[B - T \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_p \right], \quad (3.74)$$

$$u - u^\circ = -pT \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_p, \quad (3.75)$$

$$a - a^\circ = RT \ln \frac{p}{p^\circ}. \quad (3.76)$$

Kod jednađzbi stanja eksplicitnih po tlaku, posebice važnih u kemijskom inženjerstvu, umjesto od Gibbsove, polazi se od Helmholtzove energije. Termodinamički izraz za diferencijal (1.34) je:

$$da = -pdv - sdT$$

Funkcija odstupanja odnosi se na stalnu temperaturu, pa vrijedi:

$$(da)_T = -pdv. \quad (3.77)$$

Integralni izraz za funkciju odstupanja Helmholtzove energije glasi:

$$a - a^\circ = -\int_{v^\circ}^v pdv. \quad (3.78)$$

I ovdje se granice integracije odnose na različita stanja plina, gornja na realno, a donja na idealno. Integral se lomi na dva dijela, što se provodi uvođenjem granice integracije pri nultom tlaku, koji odgovara beskonačnom volumenu plina. U takvim su uvjetima iznosi termodinamičkih veličina realnog i idealnog plina jednaki:

$$a - a^\circ = -\int_{\infty}^v pdv - \int_{v^\circ}^{\infty} pdv. \quad (3.79)$$

Desnoj se strani jednađzbe dodaje i oduzima integral koji opisuje promjenu Helmholtzove energije idealnog plina od stanja beskonačnog volumena do volumena sustava:

$$a - a^\circ = -\int_{\infty}^v pdv + \int_{\infty}^v \frac{RT}{v} dv - \int_{v^\circ}^{\infty} pdv - \int_{\infty}^v \frac{RT}{v} dv. \quad (3.80)$$

Nakon pojednostavljivanja dolazi se do izraza:

$$a - a^\circ = -\int_{\infty}^v \left(p - \frac{RT}{v} \right) dv - RT \ln \frac{v}{v^\circ}. \quad (3.81)$$

Uvrštavanjem p iz jednađzbe stanja eksplicitne po tlaku određuje se analitički izraz za funkciju odstupanja Helmholtzove energije.

Izrazi za ostale funkcije odstupanja su:

$$s - s^\circ = -\left[\frac{\partial (a - a^\circ)}{\partial T} \right]_v = \int_{\infty}^v \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{v} \right] dv + R \ln \frac{v}{v^\circ}, \quad (3.82)$$

$$h - h^\circ = (a - a^\circ) + T(s - s^\circ) + RT(z - 1), \quad (3.83)$$

$$u - u^\circ = (a - a^\circ) + T(s - s^\circ), \quad (3.84)$$

$$g - g^\circ = (a - a^\circ) + RT(z - 1). \quad (3.85)$$

PRIMJER 3.3: Treba prirediti analitičke izraze za funkcije odstupanja na osnovi jednačbe stanja RK, SRK i PR.

RJEŠENJE: *Redlich-Kwongova* (RK) jednačba stanja prikazuje se izrazom (2.98):

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

Funkcija odstupanja za Helmholtzovu energiju je:

$$a - a^\circ = - \int_{\infty}^v \left[\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)} - \frac{RT}{v} \right] dv - RT \ln \frac{v}{v^\circ}. \quad (3.86)$$

Nakon integriranja i pojednostavlivanja dobiva se:

$$a - a^\circ = RT \ln \frac{v^\circ}{v-b} + \frac{a}{b\sqrt{T}} \ln \frac{v}{v+b}. \quad (3.87)$$

Entropijska funkcija odstupanja je:

$$\begin{aligned} s - s^\circ &= - \left[\partial \left(RT \ln \frac{v^\circ}{v-b} + \frac{a}{b\sqrt{T}} \ln \frac{v}{v+b} \right) / \partial T \right]_v = \\ &= -R \ln \frac{v^\circ}{v-b} + \frac{a}{2bT^{3/2}} \ln \frac{v}{v+b} \end{aligned} \quad (3.88)$$

Ostale funkcije odstupanja su:

$$h - h^\circ = \frac{3a}{2b\sqrt{T}} \ln \frac{v}{v+b} + RT(z-1), \quad (3.89)$$

$$u - u^\circ = \frac{3a}{2b\sqrt{T}} \ln \frac{v}{v+b}, \quad (3.90)$$

$$g - g^\circ = RT \ln \frac{v^\circ}{v-b} + \frac{a}{b\sqrt{T}} \ln \frac{v}{v+b} + RT(z-1). \quad (3.91)$$

Soave-Redlich-Kwongova (SRK) jednačba stanja prikazuje se izrazom (2.112):

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

Funkcija odstupanja za Helmholtzovu energiju je:

$$a - a^\circ = - \int_{\infty}^v \left[\frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)} - \frac{RT}{v} \right] dv - RT \ln \frac{v}{v^\circ}. \quad (3.92)$$

Nakon integriranja i pojednostavlivanja dobiva se:

$$a - a^\circ = RT \ln \frac{v^\circ}{v-b} + \frac{a\alpha}{b} \ln \frac{v}{v+b}. \quad (3.93)$$

Entropijska funkcija odstupanja je:

$$s - s^\circ = - \left[\partial \left(RT \ln \frac{v^\circ}{v-b} + \frac{a\alpha}{b} \ln \frac{v}{v+b} \right) / \partial T \right]_v =$$

$$= -R \ln \frac{v^\circ}{v-b} - \frac{a}{b} \ln \frac{v}{v+b} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_v \quad (3.94)$$

Ostale funkcije odstupanja su:

$$h - h^\circ = \frac{a}{b} \ln \frac{v}{v+b} \left\{ \alpha - T \left[\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right]_v \right\} + RT(z-1), \quad (3.95)$$

$$u - u^\circ = \frac{a}{b} \ln \frac{v}{v+b} \left\{ \alpha - T \left[\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right]_v \right\}, \quad (3.96)$$

$$g - g^\circ = RT \ln \frac{v^\circ}{v-b} + \frac{a\alpha}{b} \ln \frac{v}{v+b} + RT(z-1). \quad (3.97)$$

Peng-Robinsonova (PR) jednažba stanja prikazuje se izrazom (2.120):

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v^2 + 2bv - b^2}.$$

Funkcija odstupanja za Helmholtzovu energiju je:

$$a - a^\circ = - \int_{v^\circ}^v \left[\frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v^2 + 2bv - b^2} - \frac{RT}{v} \right] dv - RT \ln \frac{v}{v^\circ}. \quad (3.98)$$

Nakon integriranja i pojednostavlivanja dobiva se:

$$a - a^\circ = RT \ln \frac{v^\circ}{v-b} - \frac{a\alpha}{b 2\sqrt{2}} \ln \frac{v+b(1+\sqrt{2})}{v+b(1-\sqrt{2})}. \quad (3.99)$$

Entropijska funkcija odstupanja je:

$$s - s^\circ = - \left\{ \partial \left[RT \ln \frac{v^\circ}{v-b} - \frac{a\alpha}{b 2\sqrt{2}} \ln \frac{v+b(1+\sqrt{2})}{v+b(1-\sqrt{2})} \right] / \partial T \right\}_v =$$

$$= -R \ln \frac{v^\circ}{v-b} + \frac{a}{b 2\sqrt{2}} \ln \frac{v+b(1+\sqrt{2})}{v+b(1-\sqrt{2})} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_v \quad (3.100)$$

Ostale funkcije odstupanja su:

$$h - h^\circ = \frac{a}{b 2\sqrt{2}} \ln \frac{v+b(1+\sqrt{2})}{v+b(1-\sqrt{2})} \left[T \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_v - \alpha \right] + RT(z-1), \quad (3.101)$$

$$u - u^\circ = \frac{a}{b 2\sqrt{2}} \ln \frac{v+b(1+\sqrt{2})}{v+b(1-\sqrt{2})} \left[T \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_v - \alpha \right], \quad (3.102)$$

$$g - g^\circ = RT \ln \frac{v^\circ}{v-b} - \frac{a\alpha}{b2\sqrt{2}} \ln \frac{v+b(1+\sqrt{2})}{v+b(1-\sqrt{2})} + RT(z-1). \quad (3.103)$$

PRIMJER 3.4: Treba prirediti T - s i p - h -dijagrame za etan u širokome području temperatura i tlakova na osnovi Peng-Robinsonove jednačbe stanja. Parametri PR-jednačbe stanja su: $T_K = 305,32$ K, $p_K = 48,72$ bar, $\omega = 0,099$. Od podataka potrebna je još ovisnost toplinskoga kapaciteta idealnoga plina o temperaturi:

$$\frac{c_p^{\text{id}}}{R} = 4,178 - 4,427 \cdot 10^{-3} \frac{T}{\text{K}} + 5,660 \cdot 10^{-5} \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^2 - 6,651 \cdot 10^{-8} \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^3 + 2,487 \cdot 10^{-11} \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^4. \quad (3.104)$$

koja vrijedi u temperaturnome području od 50 do 1000 K.

RJEŠENJE: Peng-Robinsonova jednačba stanja troparametarska je jednačba eksplicitna po tlaku. Iz odgovarajuće jednačbe (3.19) slijedi:

$$h_1 = h_{\text{ref}} + \int_{T^\circ}^T c_p^{\text{id}} dT + (h - h^\circ). \quad (3.105)$$

Uvrštavanjem jednačbe (3.102) dobiva se:

$$h_1 = h_{\text{ref}} + \int_{T^\circ}^T c_p^{\text{id}} dT + RT(z-1) + \frac{a}{b2\sqrt{2}} \ln \frac{v+b(1+\sqrt{2})}{v+b(1-\sqrt{2})} \left[T \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_v - \alpha \right]. \quad (3.106)$$

Kao referentno stanje odabire se stanje idealnog plina pri 25 °C i tlaku od 1 bar i pridružuje mu se iznos entalpije $h_{\text{ref}} = 0$.

Drugi član na desnoj strani jednačbe izračunava se iz temperaturne ovisnosti toplinskoga kapaciteta.

Izračunavanje trećega člana zahtijeva poznavanje vrijednosti koeficijenta kompresibilnosti z . To znači da prvo treba izračunati molarni volumen realnoga plina postupkom opisanim u odjeljku 2.17. U području u blizini binodalne krivulje pojavit će se dva moguća rješenja za molarni volumen, pa treba testirati koja je od dviju faza stabilna pri zadanim uvjetima tlaka i temperature, parna ili kapljevit. Nakon toga izračunava se z stabilne faze i uvrštava u prethodni izraz. Slično vrijedi i za četvrti član. Potreban izraz za diferencijal α po temperaturi je:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_v = -\kappa \sqrt{\frac{\alpha}{TT_K}}. \quad (3.107)$$

Izrazi za izračunavanje entropije realnoga fluida su:

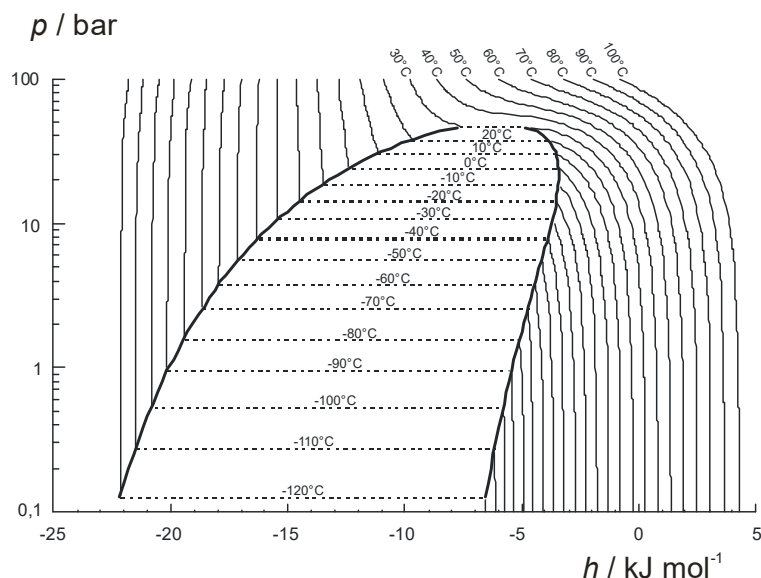
$$s = s_{\text{ref}} + \int_{T^\circ}^T \frac{c_p^{\text{id}}}{T} dT + (s - s^\circ), \quad (3.108)$$

$$s = s_{\text{ref}} + \int_{T^\circ}^T \frac{c_p^{\text{id}}}{T} dT - R \ln \frac{v^\circ}{v-b} + \frac{a}{b2\sqrt{2}} \ln \frac{v+b(1+\sqrt{2})}{v+b(1-\sqrt{2})} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_v. \quad (3.109)$$

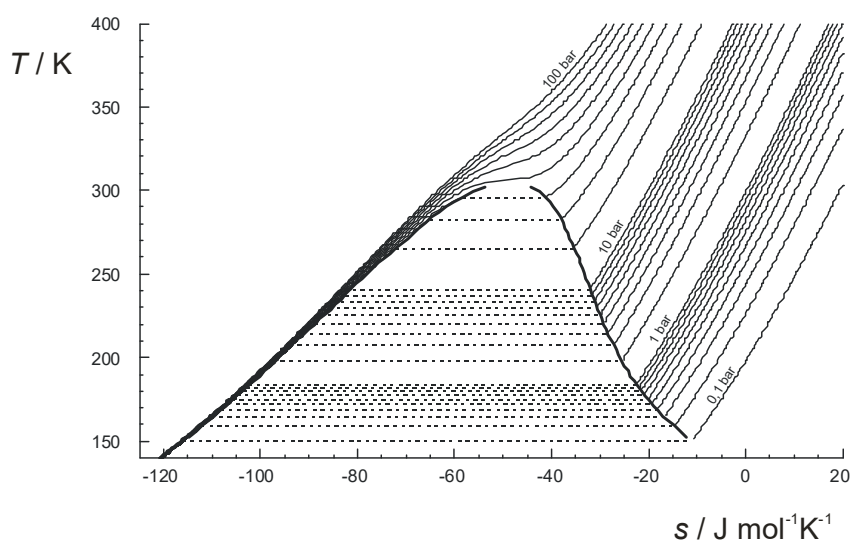
Entropiji referentnoga stanja pridružuje se iznos $s_{\text{ref}} = 0$. Molarni volumen idealnoga plina pri referentnome tlaku izračunava se prema (3.41):

$$v^{\circ} = \frac{RT}{p^{\circ}}$$

Na slikama 3.7 i 3.8 prikazani su izračunati p - h i T - s -dijagrami za etan:



Slika 3.7 Entalpija etana kao funkcija tlaka i temperature, izračunata pomoću Peng-Robinsonove jednadžbe stanja. Referentno je stanje idealnoga plina pri 1 bar i 25°C s entalpijom 0 kJ/mol .



Slika 3.8 Entropija etana kao funkcija tlaka i temperature, izračunata pomoću Peng-Robinsonove jednadžbe stanja. Referentno je stanje idealnoga plina pri 1 bar i 25°C s entropijom 0 $\text{J}/(\text{mol K})$.

3.6. Načela korespondentnih stanja i termodinamičke sličnosti

U prethodnom su poglavlju raspravljene osnove načela korespondentnih stanja, koje pretpostavlja da će fluidi pri istim uvjetima reduciranog tlaka i temperature imati isti reducirani molarni volumen i isti koeficijent kompresibilnosti, $z = f(T_r, p_r)$. Budući da funkcije odstupanja termodinamičkih veličina ovise jedino o volumetrijskim svojstvima, i za njih vrijedi načelo korespondentnih stanja. Tako se npr. izraz za funkciju odstupanja za entalpiju, jednadžba (3.8):

$$h - h^\circ = \int_0^p \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp,$$

može prevesti u reducirani oblik uvođenjem zamjene:

$$v = \frac{RT}{p} z, \quad (3.110)$$

i:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} z + \frac{RT}{p} \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_p. \quad (3.111)$$

Nakon uvrštavanja i pojednostavljivanja dobiva se:

$$h - h^\circ = \int_0^p \left[-\frac{RT^2}{p} \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_p \right] dp. \quad (3.112)$$

Sada se tlak i temperatura mogu zamijeniti odgovarajućim reduciranim veličinama. Uređivanjem jednačbe dolazi se do izraza:

$$\frac{h - h^\circ}{RT_K} = -T_r^2 \int_0^{p_r} \left[\frac{1}{p_r} \left(\frac{\partial z}{\partial T_r} \right)_{p_r} \right] dp_r; \quad (3.113)$$

lijeva strana izraza je reducirana entalpijska funkcija odstupanja, a integral na desnoj strani pokazuje da njezin iznos ne ovisi o svojstvima svakog pojedinog fluida, tj. o p_K i T_K . Slično vrijedi i za entropijsku funkciju odstupanja. Izraz:

$$s - s^\circ = \int_0^p \left[\frac{R}{p} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp, \quad (3.114)$$

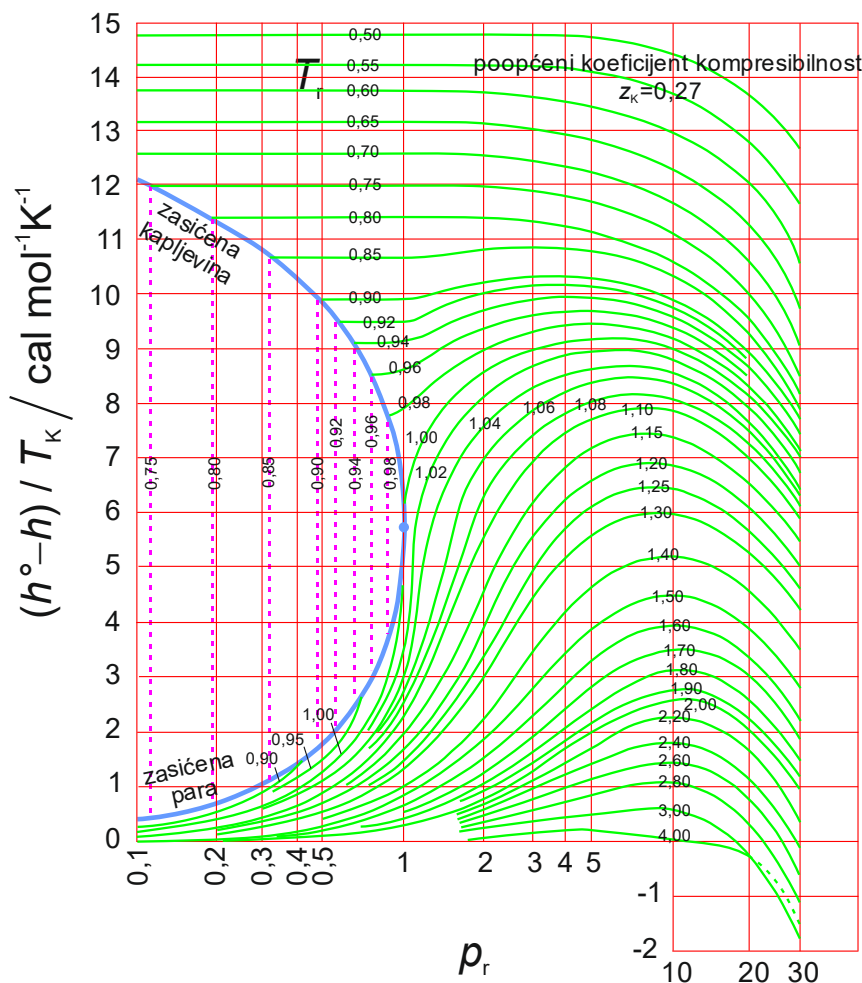
kao dio entropijske funkcije odstupanja entropije koji potječe od neidealnosti plina, prevodi se u:

$$\frac{s - s^\circ}{R} = \int_0^{p_r} \left[\frac{1 - z}{p_r} - \frac{T_r}{p_r} \left(\frac{\partial z}{\partial T_r} \right)_{p_r} \right] dp_r. \quad (3.115)$$

Prikazani izrazi pokazuju da se entalpijska i entropijska funkcija odstupanja mogu, u načelu, prikazati na poopćenome dijagramu u ovisnosti o reduciranom tlaku i temperaturi koji vrijedi, s manjom ili većom točnošću, za sve fluide. Da bi se povećala točnost grafičkih korelacija, funkcije odstupanja češće se prikazuju na dijagramima po Hougenu i Watsonu (HOUGEN, 1964.) koji vrijede za fluid određenoga kritičnoga koeficijenta kompresibilnosti, z_K . Na taj se način prelazi od načela korespondentnih stanja na načelo termodinamičke sličnosti. Funkcije odstupanja tada su troparametarske veličine i ovise o p_r , T_r i z_K . Kao primjer, na slikama 3.9 i 3.10 prikazane su grafičke korelacije koje povezuju entalpijsku i entropijsku funkciju odstupanja s reduciranim tlakom i temperaturom, za fluide kritičnoga koeficijenta kompresibilnosti $z_K = 0,27$. Slični su dijagrami priređeni i za druge z_K .

U ovom je poglavlju već pokazano da se funkcije odstupanja mogu izračunati iz jednačbi stanja eksplicitnih po volumenu, poput jednačbi vdW, RK, SRK ili PR. Posljednje dvije su troparametarske jednačbe koje volumetrijska svojstva realnoga fluida povezuju s iznosima

T_K , p_K i ω . Dakle, u okviru načela termodinamičke sličnosti kritični koeficijent kompresibilnosti može se zamijeniti s Pitzerovim koeficijentom acentričnosti.



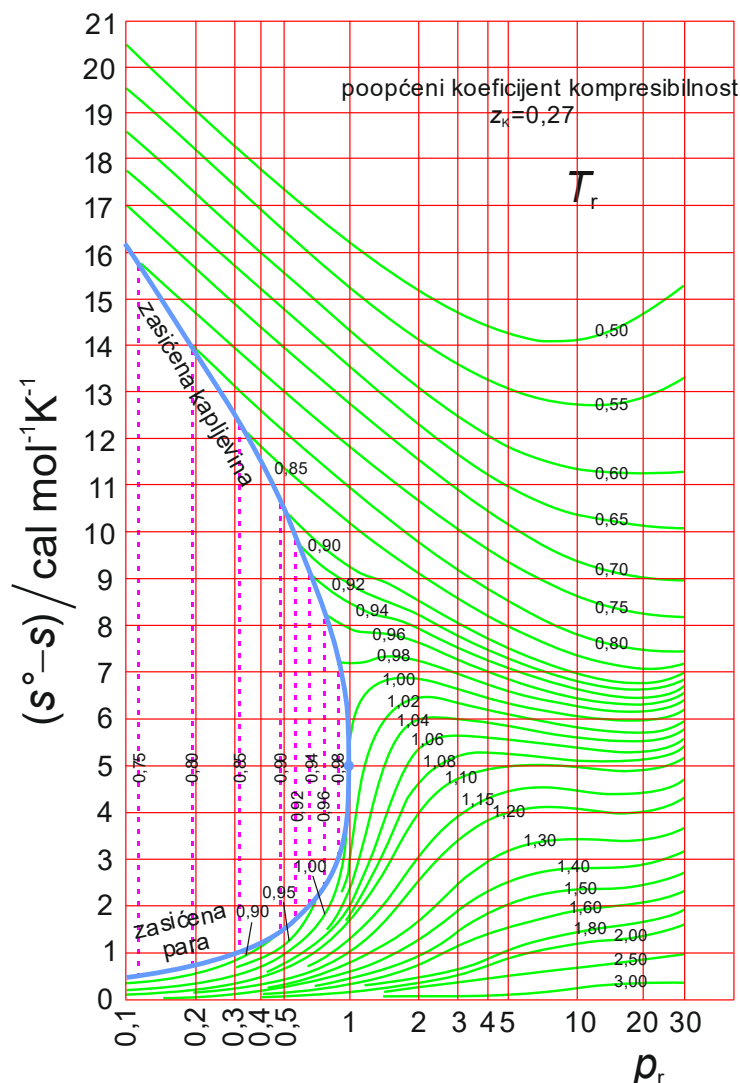
Slika 3.9 Entalpijska funkcija odstupanja u ovisnosti o reduciranoj tlaku i temperaturi. Krivulje su konstruirane na osnovi usrednjenih eksperimentalnih podataka za plinove kritičnoga koeficijenta kompresibilnosti $z_K = 0,27$. Treba obratiti pozornost na to da su podaci prikazani u obliku $(h^\circ - h)/T_K$ umjesto $(h - h^\circ)/T_K$ da bi se izbjegle negativne vrijednosti ordinat. Prema (HOUGEN, 1964.).

Jedan od najšire prihvaćenih postupaka izračunavanja funkcija odstupanja je Lee-Keslerov. Detaljno je opisan u prethodnome poglavlju, u raspravi o koeficijentu kompresibilnosti. Izračunavanje se provodi linearnim interpolacijsko-ekstrapolacijskim formulama za entalpiju:

$$\left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right) = \left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right)^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(R)}} \left[\left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right)^{(R)} - \left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right)^{(0)} \right], \quad (3.116)$$

i entropiju:

$$\left(\frac{s^\circ - s}{R}\right) = \left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(R)}} \left[\left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(R)} - \left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(0)} \right] - \ln \frac{p^\circ}{p}. \quad (3.117)$$



Slika 3.10 Entropijska funkcija odstupanja u ovisnosti o reduciranom tlaku i temperaturi. Krivulje su konstruirane na osnovi usrednjenih eksperimentalnih podataka za plinove kritičnoga koeficijenta kompresibilnosti $z_K = 0,27$. Treba obratiti pozornost na to da su podaci prikazani u obliku $(s^\circ - s)$ umjesto $(s - s^\circ)$ da bi se izbjegle negativne vrijednosti ordinate. Prema (HOUGEN, 1964.).

U prethodnim izrazima, $(h^\circ - h)/(RT_K)$ je reducirana entalpijska funkcija odstupanja, a $(s^\circ - s)/R$ reducirana entropijska funkcija odstupanja. Gornji indeks ⁽⁰⁾ označava argon, fluid sferičnih čestica, $\omega = -0,002$, a gornji indeks ^(R) *n*-oktan, fluid izduljenih čestica, $\omega = 0,399$. Lee i Kesler izračunavali su reducirane funkcije odstupanja pomoću Starlingove modifikacije Benedict-Webb-Rubinove jednadžbe stanja (eksplicitne po tlaku) i tabelirali ih za različite vrijednosti reduciranoga tlaka i temperature. Radi jednostavnosti, umjesto tabeliranja svojstava *n*-oktana izravno su tabelirane vrijednosti označene gornjim indeksom⁽¹⁾:

$$\left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right)^{(1)} = \frac{1}{\omega^{(R)}} \left[\left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right)^{(R)} - \left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right)^{(0)} \right], \quad (3.118)$$

$$\left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(1)} = \frac{1}{\omega^{(R)}} \left[\left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(R)} - \left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(0)} \right], \quad (3.119)$$

pa jednačbe (3.116) i (3.117) prelaze u oblik:

$$\left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right) = \left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right)^{(0)} + \omega \left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right)^{(1)}, \quad (3.120)$$

$$\left(\frac{s^\circ - s}{R}\right) = \left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(0)} + \omega \left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(1)} - \ln \frac{p^\circ}{p}. \quad (3.121)$$

PRIMJER 3.5: Treba procijeniti entalpiju i entropiju etena pri temperaturi od 12 °C i tlaku od 74,6 atm u odnosu na referentni tlak od 1 bar i 298,15 °C, prema Lee-Keslerovu postupku. Termodinamički podaci za eten su: $T_K = 282,4$ K, $p_K = 49,7$ atm, $\omega = 0,085$, $M = 28,05$ g/mol. Molarni toplinski kapacitet idealnoga plina izračunava se po formuli: $(c_p^{\text{id}}/R) = a_0 + a_1(T/K) + a_2(T/K)^2 + a_3(T/K)^3 + a_4(T/K)^4$, uz $a_0 = 4,221$; $a_1 = -8,782 \times 10^{-3}$; $a_2 = 5,795 \times 10^{-5}$; $a_3 = -6,729 \times 10^{-8}$; $a_4 = 2,511 \times 10^{-11}$ koja vrijedi u području temperatura od 50 do 1000 K.

RJEŠENJE: Entalpija se izračunava prema:

$$h_1 = h_{\text{ref}} + \int_{T^\circ}^T c_p^{\text{id}} dT + (h - h^\circ)$$

Entalpiji idealnog plina pri referentnim uvjetima pridružiti će se iznos: $h_{\text{ref}} = 0$. Entalpijska promjena uslijed temperaturne razlike jest, prema (3.2):

$$\begin{aligned} \Delta_1 h &= \int_{T^\circ}^T c_p^{\text{id}} dT \\ &= R \int_{T^\circ}^T \left[a_0 + a_1(T/K) + a_2(T/K)^2 + a_3(T/K)^3 + a_4(T/K)^4 \right] dT = \\ &= 8,314 \int_{298,15}^{285,15} \left[4,221 - \frac{8,782}{10^3} \cdot T + \frac{5,795}{10^5} \cdot T^2 - \frac{6,729}{10^8} \cdot T^3 + \frac{2,511}{10^{11}} \cdot T^4 \right] dT = \\ &= -551,378 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

Funkcija odstupanja odredit će se na osnovi Lee-Keslerova postupka. Reducirani su parametri:

$$T_r = \frac{T}{T_K} = \frac{12 + 273,15}{282,4} = 1,009,$$

$$p_r = \frac{p}{p_K} = \frac{74,6}{49,7} = 1,501 \approx 1,50.$$

Podaci za izračunavanje funkcije odstupanja za entalpiju uzimaju se iz Lee-Keslerovih tablica; u ovom je slučaju dovoljno provesti interpolaciju po temperaturi:

$$\left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right)^{(0)} (T_r = 1,009) = 3,598 + \frac{3,516 - 3,598}{1,01 - 1,00} (1,009 - 1,00) = 3,5242,$$

$$\left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right)^{(1)} (T_r = 1,009) = 3,065 + \frac{2,880 - 3,065}{1,01 - 1,00} (1,009 - 1,00) = 2,8985.$$

Ukupna funkcija odstupanja je:

$$\left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right) = \left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right)^{(0)} + \omega \left(\frac{h^\circ - h_1}{RT_K}\right)^{(1)} = 3,5242 + 0,085 \cdot 2,8985 = 3,77057.$$

Treba pripaziti na predznak! Naime, iz tablica se određuje vrijednost $(h^\circ - h)$, a za proračun treba: $(h - h^\circ)$. Slijedi:

$$h - h^\circ = -(3,77057 RT_K) = -3,77057 \cdot 8,314 \cdot 282,4 = -8852,83 \text{ J mol}^{-1}.$$

Entalpija je, dakle:

$$h_1 = 0 - 551,378 - 8852,83 = -9404,21 \text{ J mol}^{-1}.$$

Entropija je:

$$s_1 = s_{\text{ref}} + \int_{T^\circ}^T \frac{c_p^{\text{id}}}{T} dT + (s - s^\circ)$$

Entropiji idealnoga plina pri referentnim uvjetima pridružiti će se iznos: $s_{\text{ref}} = 0$, premda je načelno moguće izračunati apsolutni iznos entropije. Entropijska promjena uslijed temperaturne razlike jest, prema (3.23):

$$\begin{aligned} \Delta_1 s &= \int_{T^\circ}^T \frac{c_p^{\text{id}}}{T} dT \\ &= R \int_{T^\circ}^T \left[\frac{a_0}{(T/K)} + a_1 + a_2 (T/K) + a_3 (T/K)^2 + a_4 (T/K)^3 \right] dT = \\ &= 8,314 \int_{298,15}^{285,15} \left[\frac{4,221}{T} - \frac{8,782}{10^3} + \frac{5,795}{10^5} \cdot T - \frac{6,729}{10^8} \cdot T^2 + \frac{2,511}{10^{11}} \cdot T^3 \right] dT = \\ &= -1,89067 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Iz Lee-Keslerovih tablica dobiva se:

$$\left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(0)} (T_r = 1,009) = 2,879 + \frac{2,798 - 2,879}{1,01 - 1,00} (1,009 - 1,00) = 2,8061,$$

$$\left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(1)} (T_r = 1,009) = 2,967 + \frac{2,784 - 2,967}{1,01 - 1,00} (1,009 - 1,00) = 2,8023.$$

Izraz za izračunavanje funkcije odstupanja za entropiju je:

$$\begin{aligned} \left(\frac{s^\circ - s}{R}\right) &= \left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(0)} + \omega \left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(1)} - \ln \frac{p^\circ}{p} = \\ &= 2,8061 + 0,085 \cdot 2,8023 - \ln \frac{100000}{74,6 \cdot 101325} = 7,3696 \end{aligned}$$

I ovdje treba paziti na predznak! Naime izračunata je vrijednost ($s^\circ - s$), a za proračun treba: ($s - s^\circ$). Slijedi:

$$s - s^\circ = -(7,3696 \cdot R) = -7,3696 \cdot 8,314 = -61,2708 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}.$$

Entropija je, dakle:

$$s_1 = 0 - 1,89067 - 61,2708 = -63,1615 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}.$$

3.7. Fugacitivnost

U zatvorenim sustavima pri konstantnom tlaku i temperaturi, mjera odstupanja od ravnotežnoga stanja je Gibbsova energija, prema (1.13) i (1.5):

$$g = h - Ts = u + pv - Ts. \quad (3.122)$$

Ovisnost Gibbsove energije o tlaku i temperaturi dana je diferencijalnim izrazom (1.35):

$$dg = vdp - sdT.$$

koji pri uvjetima konstantne temperature prelazi u (3.61):

$$(dg)_T = vdp.$$

Diferencijalni izraz za ovisnost Gibbsove energije idealnoga plina o tlaku pri konstantnoj temperaturi posebice je jednostavan i glasi:

$$(dg)_T^{\text{id}} = \frac{RT}{p} dp = RT d \ln p. \quad (3.123)$$

jer je $v(p) = RT/p$.

Da bi zadržao matematičku jednostavnost prethodne formule pri izračunavanju ovisnosti Gibbsove energije realnih plinova o tlaku, Gilbert N. Lewis je 1901. (LEWIS, 1901.) uveo fugacitivnost, f , definirajući je prema:

$$(dg)_T = vdp = RT d \ln f. \quad (3.124)$$

Diferencijalni oblik ove jednadžbe ne dopušta izračunavanje apsolutnoga iznosa fugacitivnosti. Stoga je definiciju fugacitivnosti potrebno upotpuniti graničnom vrijednošću. Prikladna granična vrijednost:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1 \quad (3.125)$$

izvodi se iz spoznaje da se realni plin vlada praktički idealno pri vrlo niskim tlakovima. Omjer f/p naziva se **koeficijentom fugacitivnosti**:

$$\varphi = \frac{f}{p}. \quad (3.126)$$

Fugacitivnost je, dakle, veličina izvedena da bi se olakšalo izračunavanje Gibbsove energije sustava kao središnje veličine kemijske i kemijsko-inženjerske termodinamike.

Ovdje definirane veličine fugacitivnost i koeficijent fugacitivnosti mogu se izračunati iz jednadžbe stanja, ali nisu volumetrijska svojstva. Nadalje, strogo govoreći, nisu niti toplinske funkcije, iako se s njima mogu povezati. Iz pedagoških razloga obrađuju se na ovome mjestu

3.8. Izračunavanje fugacitivnosti iz jednačbe stanja

Prema definicijskome izrazu (3.126) očito je da se fugacitivnost realnoga fluida može izračunati iz volumetrijskih svojstava. Definijski je izraz potrebno prilagoditi za uvrštavanje jednačbi stanja eksplicitnih po volumenu ili tlaku. Polazi se od preuređene definicijske jednačbe:

$$RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T = v. \quad (3.127)$$

Objema stranama jednačbe može se oduzeti član $RT(\partial \ln p / \partial p)$:

$$RT \left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T - RT \left(\frac{\partial \ln p}{\partial p} \right)_T = v - RT \left(\frac{\partial \ln p}{\partial p} \right)_T. \quad (3.128)$$

Pojednostavljenjem, uz $\partial \ln p / \partial p = 1/p$ i $\varphi = f/p$, dolazi se do:

$$RT \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial p} \right)_T = v - \frac{RT}{p}. \quad (3.129)$$

Slijedi integriranje:

$$RT \int_0^{\ln \varphi} \partial \ln \varphi = \int_0^p \left(v - \frac{RT}{p} \right) dp, \quad (3.130)$$

pri čemu se dolazi do:

$$RT \ln \varphi = \int_0^p \left(v - \frac{RT}{p} \right) dp, \quad (3.131)$$

te, nakon antilogaritmiranja i uz (3.128), do:

$$f = p \exp \left[\frac{1}{RT} \int_0^p \left(v - \frac{RT}{p} \right) dp \right], \quad (3.132)$$

Prethodni izraz omogućuje izračunavanje fugacitivnosti realnoga plina iz jednačbe stanja eksplicitne po volumenu. Za jednačbe stanja eksplicitne po tlaku podintegralni se izraz razlaže na dva člana koji odgovaraju realnome i idealnome plinu:

$$f = p \exp \left[\frac{1}{RT} \left(\int_0^p v dp - \int_0^p \frac{RT}{p} dp \right) \right]. \quad (3.133)$$

Prijelaz prvoga integralnoga člana s oblika $v dp$ na oblik $p dv$ rješava se jednačbom (3.10). Prijelaz drugoga integralnoga člana s oblika dp/p na oblik dv/v rješava se jednačbom (3.32). Njihovim uvrštavanjem u (3.133), uz prilagođavanje granica integracije, dobiva se:

$$f = p \exp \left\{ \frac{1}{RT} \left[\int_{RT}^{pv} d(pv) - \int_{\infty}^v p dv - RT \int_{RT}^{pv} \frac{d(pv)}{pv} + \int_{\infty}^v \frac{RT}{v} dv \right] \right\}, \quad (3.134)$$

što se pojednostavljuje do:

$$f = p \exp \left[(z-1) - \ln z + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^v \left(\frac{RT}{v} - p \right) dv \right]. \quad (3.135)$$

Ovaj je izraz prikladan za izračunavanje fugacitivnosti iz jednadžbi stanja eksplicitnih po tlaku, poput jednadžbe vdW, RK, SRK ili PR.

Odgovarajući se izrazi mogu izvesti i kao nastavak jednostavne sheme za izračunavanje funkcija odstupanja. Za jednadžbe stanja eksplicitne po volumenu, koeficijent fugacitivnosti izračunava se prema:

$$\ln \varphi = \frac{g - g^\circ}{RT} - \ln \frac{p}{p^\circ} = \frac{1}{RT} \int_0^p \left(v - \frac{RT}{p} \right) dp = \int_0^p (z - 1) d \ln p, \quad (3.136)$$

a za jednadžbe stanja eksplicitne po tlaku, prema:

$$\ln \varphi = \frac{a - a^\circ}{RT} + \ln \frac{v}{v^\circ} + (z - 1) - \ln z = \frac{1}{RT} \int_\infty^v \left(\frac{RT}{v} - p \right) dp + (z - 1) - \ln z. \quad (3.137)$$

PRIMJER 3.6: Treba prirediti analitičke izraze za logaritam koeficijenta fugacitivnosti na osnovi jednadžbe stanja RK, SRK i PR.

Kod *Redlich-Kwongove* (RK) jednadžbe stanja, funkcija odstupanja za Helmholtzovu energiju dana je izrazom (3.87):

$$a - a^\circ = RT \ln \frac{v^\circ}{v - b} + \frac{a}{b\sqrt{T}} \ln \frac{v}{v + b}.$$

Uvrštavanjem u (3.137) i pojednostavljivanjem dobiva se:

$$\ln \varphi = \ln \frac{v}{v - b} + \frac{a}{bRT^{3/2}} \ln \frac{v}{v + b} + (z - 1) - \ln z. \quad (3.138)$$

Za *Soave-Redlich-Kwongovu* (SRK) jednadžbu odstupanje Helmholtzove energije je (3.93):

$$a - a^\circ = RT \ln \frac{v^\circ}{v - b} + \frac{a\alpha}{b} \ln \frac{v}{v + b}.$$

Uvrštavanjem u (3.137), te nakon pojednostavljivanja dobiva se:

$$\ln \varphi = \ln \frac{v}{v - b} + \frac{a\alpha}{bRT} \ln \frac{v}{v + b} + (z - 1) - \ln z. \quad (3.139)$$

Za *Peng-Robinsonovu* (PR) jednadžbu funkcija odstupanja

Peng-Robinsonova jednadžba:

Funkcija odstupanja (3.99) za Helmholtzovu energiju je:

$$a - a^\circ = RT \ln \frac{v^\circ}{v - b} - \frac{a\alpha}{b 2\sqrt{2}} \ln \frac{v + b(1 + \sqrt{2})}{v + b(1 - \sqrt{2})}. \quad (3.140)$$

Uvrštavanjem u (3.137), te nakon pojednostavljivanja dobiva se:

$$\ln \varphi = \ln \frac{v}{v - b} - \frac{a\alpha}{bRT 2\sqrt{2}} \ln \frac{v + b(1 + \sqrt{2})}{v + b(1 - \sqrt{2})} + (z - 1) - \ln z. \quad (3.141)$$

3.9. Izračunavanje Gibbsove energije iz fugacitivnosti

Iz definicije fugacitivnosti postavljene u prethodnom odjeljku još uvijek se ne može izračunati iznos Gibbsove energije realnoga plina, g , jer nije definirana njezina bilo referentna g_{ref} , bilo standardna vrijednost g° .

Kao referentno stanje fluida odabrat će se stanje idealnoga plina pri tlaku p° (najčešće 1 atm ili 1 bar) i temperaturi T° (najčešće 25 °C) i tome će se stanju pridružiti referentne vrijednosti entalpije, h_{ref} (najčešće 0) i entropije, s_{ref} (najčešće 0, ili pak apsolutni iznos entropije). Gibbsova energija referentnoga stanja tada je:

$$g_{\text{ref}} = h_{\text{ref}} - Ts_{\text{ref}}, \quad (3.142)$$

a standardna Gibbsova energija:

$$g^\circ = h^\circ - Ts^\circ. \quad (3.143)$$

Pritom, naravno, vrijede izrazi:

$$h^\circ = h_{\text{ref}} + \int_{T^\circ}^T c_p^{\text{id}} dT, \quad (3.144)$$

$$s^\circ = s_{\text{ref}} + \int_{T^\circ}^T \frac{c_p^{\text{id}}}{T} dT. \quad (3.145)$$

Sada je moguće izračunati Gibbsovu energiju bilo kojega realnoga fluida u odnosu na standardnu Gibbsovu energiju g° (što je zapravo funkcija odstupanja Gibbsove energije) ili pak u odnosu na Gibbsovu energiju referentnoga stanja (idealni plin pri T° i p°). Tako postavljene izrazi sukladni su onima pri raspravi o funkcijama odstupanja.

Gibbsova energija realnoga fluida izračunava se prema:

$$g = \left(h_{\text{ref}} + \int_{T^\circ}^T c_p^{\text{id}} dT \right) - T \left(s_{\text{ref}} + \int_{T^\circ}^T \frac{c_p^{\text{id}}}{T} dT \right) + \int_{p^\circ}^p v dp. \quad (3.146)$$

Granice integracije zadnjega člana na desnoj strani prethodne jednadžbe odgovaraju različitim stanjima plina, donja idealnom, a gornja realnom. Stanje realnoga i idealnoga plina identično je pri nultom tlaku pa se integral može podijeliti na dva dijela:

$$\int_{p^\circ}^p v dp = \int_{p^\circ}^0 v dp + \int_0^p v dp. \quad (3.147)$$

Prvi integralni član opisuje vladanje idealnog plina, pa se može pisati:

$$\int_{p^\circ}^0 v dp = \int_{p^\circ}^0 \frac{RT}{p} dp + \int_0^p v dp. \quad (3.148)$$

Sada se desnoj strani jednadžbe može dodati i oduzeti integral $(RT/p)dp$ u granicama od nultoga do tlaka sustava. Rezultat nakon pojednostavlivanja glasi:

$$\int_{p^\circ}^p v dp = RT \ln \frac{p}{p^\circ} + \int_0^p \left(v - \frac{RT}{p} \right) dp. \quad (3.149)$$

Treba prepoznati da je integral na desnoj strani prethodnoga izraza prema jednadžbi (3.131) jednak $RT \ln \phi$ ili $RT \ln(f/p)$ pa slijedi:

$$\int_{p^\circ}^p v dp = RT \ln \frac{p}{p^\circ} + RT \ln \frac{f}{p}, \quad (3.150)$$

i:

$$\int_{p^\circ}^p v dp = RT \ln \frac{f}{p^\circ}. \quad (3.151)$$

Uvrštavanjem u (3.149) dobiva se izraz za izračunavanje Gibbsove energije realnoga fluida preko fugacitivnosti:

$$g = \left(h_{\text{ref}} + \int_{T^\circ}^T c_p^{\text{id}} dT \right) - T \left(s_{\text{ref}} + \int_{T^\circ}^T \frac{c_p^{\text{id}}}{T} dT \right) + RT \ln \frac{f}{p^\circ}. \quad (3.152)$$

Izraz za izračunavanje Gibbsove energije idealnoga fluida može se dobiti izravnim integriranjem jednadžbe (3.123), prema:

$$g = g^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ}. \quad (3.153)$$

Usporedbom prethodnih dviju jednadžbi pokazuje se da se one razlikuju jedino u tome što je kod izraza za realni fluid p zamijenjen sa f . Standardno stanje identično je za obje jednadžbe, pa se može, prema potrebi, uvesti zamjena:

$$f^\circ = p^\circ = 1 \text{ atm (1 bar)}. \quad (3.154)$$

K tome, usporedba može poslužiti za postavljanje intuitivne definicije fugacitivnosti: fugacitivnost je tlak koji bi imao realni fluid kada bi se vladao idealno. Puno preciznija definicija glasi: fugacitivnost realnoga plina definirane Gibbsove energije jednaka je tlaku idealnog plina iste Gibbsove energije. Da bi zorno prikazali tu definiciju, odabran je sljedeći primjer.

PRIMJER 3.7: Dušik (N_2 , $T_K = 126,20 \text{ K}$, $p_K = 33,98 \text{ bar}$, $\omega = 0,037$) se nalazi pri temperaturi od 128 K , dakle iznad kritične temperature i ne može se ukapljiti. Referentni tlak je 1 atm . Treba grafički prikazati fizički smisao fugacitivnosti primjenom SRK-jednadžbe stanja realnog plina.

Gibbsova energija kao funkcija tlaka se za idealni plin računa prema:

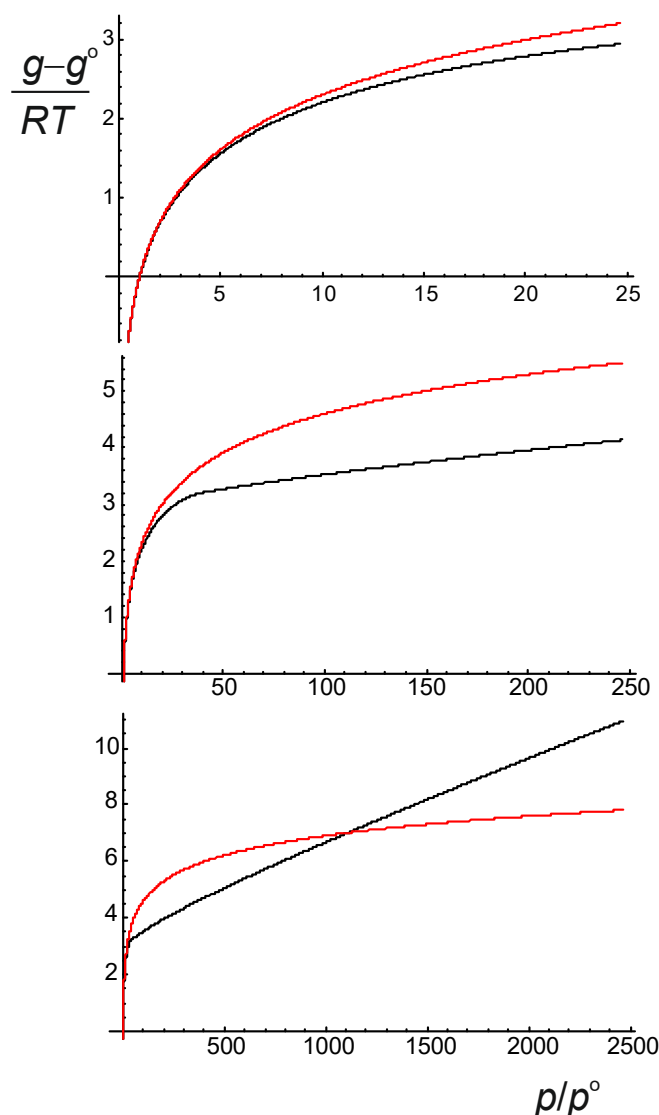
$$\frac{(g - g^\circ)^{\text{id}}}{RT} = \ln \frac{p}{p^\circ}. \quad (3.155)$$

Prema izrazu (3.97), jednadžba za izračunavanje ovisnosti Gibbsove energije realnoga plina opisanoga SRK-jednadžbom o tlaku jest:

$$\frac{g - g^\circ}{RT} = \ln \frac{v^\circ}{v - b} + \frac{a\alpha}{RTb} \ln \frac{v}{v + b} + (z - 1). \quad (3.156)$$

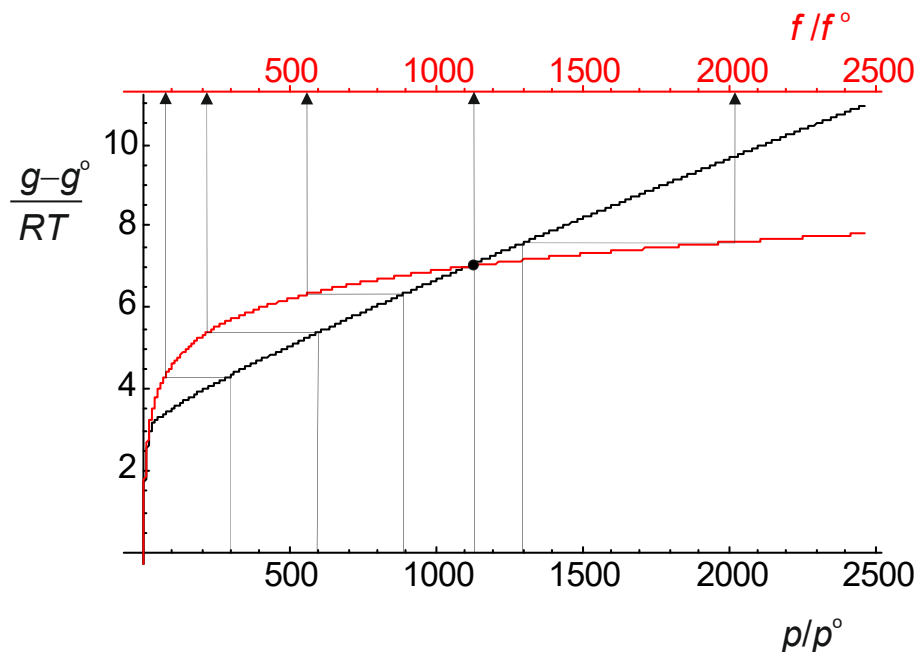
U prethodnome izrazu, v je funkcija p , i izračunava se iz SRK-jednadžbe, rješavanjem polinoma trećega stupnja (izraz 2.113), z se izračunava prema $z=pv/(RT)$, a v° je referentni volumen, koji se računa prema $v^\circ=RT/p^\circ$.

Na slici 3.11 uspoređena je Gibbsova energija idealnoga i realnoga plina (dušika pri 128 K) u različitim područjima tlakova. Pri vrlo niskim tlakovima izračunate Gibbsove energije praktički su jednake, tj. realni plin se vlada poput idealnog. U srednjem području tlakova Gibbsova energija realnoga plina manja je od energije idealnoga (dominiraju privlačna međudjelovanja čestica), dok je u području visokih tlakova situacija obrnuta (dominiraju odbojna međudjelovanja čestica).



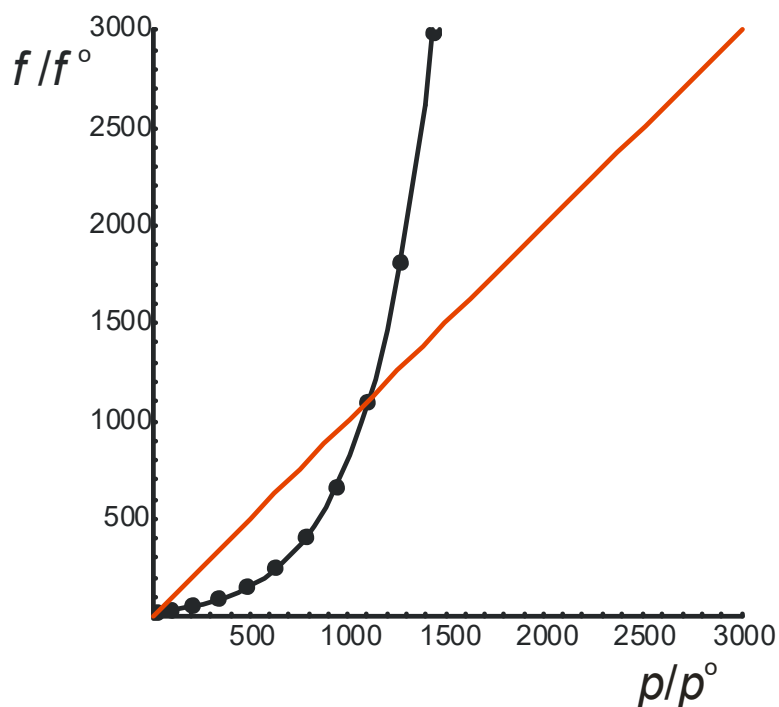
Slika 3.11 Gibbsova energija realnoga (crno) i idealnoga (crveno) plina kao funkcija tlaka. Dijagrami su izračunati za dušik pri 128 K, za realni plin iz Soave-Redlich-Kwongove jednadžbe stanja. Referentni tlak je 1 atm.

Na slici 3.12 uvećano je prikazana ista ovisnost kao na prethodnoj slici. Za zadani tlak realnoga plina, p , grafički je moguće odrediti odgovarajuću Gibbsovu energiju. Istu Gibbsovu energiju (istu ordinatu) idealni plin ima pri nekome drugome tlaku. Upravo se taj tlak naziva fugacitivnošću realnoga plina i grafički se može odrediti na gornjoj apscisi dijagrama. (Gornja apscisa identična je donjoj i ucrтана je samo radi preglednosti.)



Slika 3.12 Grafički prikaz fugacitivnosti; Gibbsova energija realnoga (crno) i idealnoga (crveno) plina kao funkcija tlaka. Dijagrami su izračunati za dušik pri 128 K, za realni plin iz Soave-Redlich-Kwongove jednadžbe stanja. Referentni tlak je 1 atm. Slika ilustrira grafičko određivanje fugacitivnosti realnoga plina za zadani tlak.

Isti se rezultati mogu prikazati i kao ovisnost fugacitivnosti realnoga plina o tlaku. Slika 3.13 prikazuje f - p -dijagram za opisani sustav.



Slika 3.13 Fugacitivnost realnoga plina kao funkcija tlaka. Dijagram je izračunat za dušik pri 128 K, pomoću Soave-Redlich-Kwongove jednadžbe stanja. Točke označavaju realni plin pri $(g-g^{\circ}/RT) = \{3; 3,5; 4; 4,5; 5; 5,5; 6; 6,5; 7; 7,5; 8\}$. Krivulja je interpolacijska funkcija, a dijagram sadrži i dijagonalu svojstvenu idealnome plinu. Referentni tlak je 1 atm.

3.10. Ovisnost fugacitivnosti o temperaturi

Kao početna jednadžba za izračunavanje ovisnosti fugacitivnosti o temperaturi može poslužiti jednadžba koja povezuje Gibbsovu energiju realnoga plina pri tlaku p i temperaturi T s Gibbsovom energijom idealnoga plina pri istoj temperaturi i referentnome tlaku p° :

$$g = g^\circ + RT \ln \frac{f}{p^\circ}. \quad (3.157)$$

Diferenciranjem prethodne jednadžbe po temperaturi dobiva se:

$$\frac{\partial(g/T)}{\partial T} - \frac{\partial(g^\circ/T)}{\partial T} = R \frac{\partial \ln(f/p^\circ)}{\partial T}. \quad (3.158)$$

Diferencijali na lijevoj strani povezuju se s entalpijom preko Gibbs-Helmholtzove jednadžbe (1.80):

$$\frac{\partial}{\partial T} \left| \frac{g}{T} \right|_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p - \frac{g}{T^2} = -\frac{s}{T} - \frac{h-Ts}{T^2} = -\frac{h}{T^2}. \quad (3.159)$$

Slijedi:

$$\frac{\partial \ln(f/p^\circ)}{\partial T} = \frac{h^\circ - h}{RT^2}. \quad (3.160)$$

Entalpija idealnoga plina h° ne ovisi o tlaku i jednaka je entalpiji realnoga plina kada $p \rightarrow 0$, pa se može reći da je gradijent logaritma fugacitivnosti s temperaturom određen promjenom molarne entalpije realnog plina pri ekspanziji u vakuum. Jednadžba će svoju izravnu primjenu naći kod izračunavanja fugacitivnosti kondenziranih faza (kapljevine i krutine) pri nekoj temperaturi na osnovi poznatih (eksperimentalno određenih ili modelom izračunatih) fugacitivnosti pri drugoj temperaturi:

PRIMJER 3.8: Ovisnost fugacitivnosti realnoga plina o temperaturi prikazat će se na primjeru ugljikova dioksida (CO_2 , $T_K = 304,12 \text{ K}$, $p_K = 73,74 \text{ bar}$, $\omega = 0,225$) za nekoliko karakterističnih tlakova.

Izraz u brojniku desne strane jednadžbe (3.160) je negativna funkcija odstupanja entalpije, i prema izrazu za SRK-jednadžbu (3.95) vrijedi:

$$h^\circ - h = \frac{a}{b} \ln \frac{v+b}{v} \left[\alpha - T \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_v \right] + RT(1-z). \quad (3.161)$$

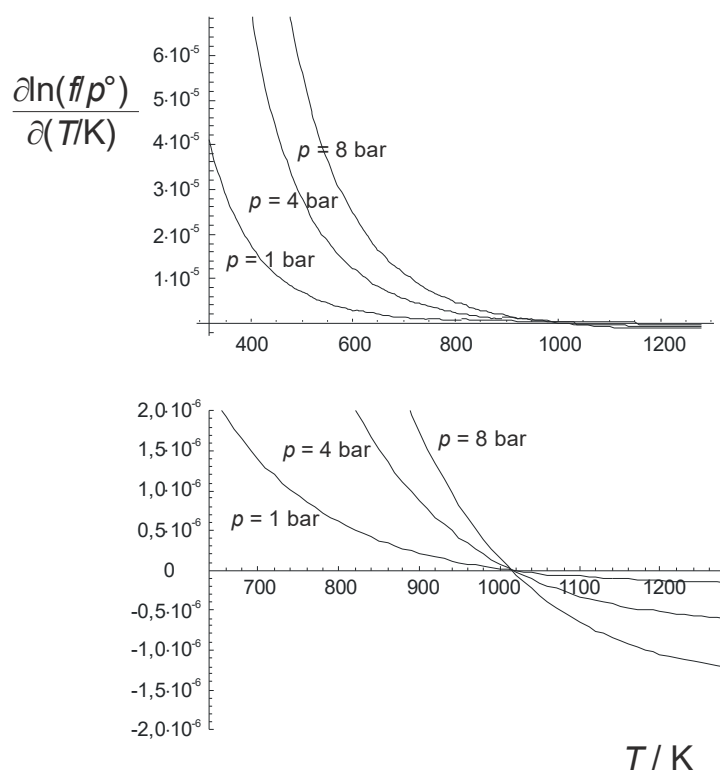
U skladu s izrazom (3.160), temperaturni gradijent fugacitivnosti stoga se izračunava prema:

$$\frac{\partial \ln(f/p^\circ)}{\partial T} = \frac{a}{bRT^2} \ln \frac{v+b}{v} \left[\alpha - T \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_v \right] + \frac{1-z}{T}. \quad (3.162)$$

U prethodnom izrazu, v i z su funkcije p , i izračunavaju se iz SRK-jednadžbe. Potreban diferencijal α po temperaturi izračunava se na osnovi izraza (3.107).

Na slici 3.14 prikazan je temperaturni gradijent logaritma fugacitivnosti realnoga plina (ugljikova dioksida) u ovisnosti o temperaturi, pri stalnim tlakovima od 1, 4, i 8 bar. Slika pokazuje da je gradijent u području niskih tlakova pozitivna, padajuća funkcija temperature.

Stoga fugacitivnost raste s temperaturom pri konstantnome tlaku ali njezin porast biva sve sporijim; fugacitivnost u području visokih temperatura (iznad 1000 K) postaje praktički stalna.



Slika 3.14 Temperaturni gradijent logaritma fugacitivnosti realnoga plina kao funkcija temperature. Dijagram je izračunat za ugljikov dioksid pri tlakovima od 1, 4 i 8 bar iz Soave-Redlich-Kwongove jednadžbe stanja.

3.11. Ovisnost fugacitivnosti o tlaku

Jednadžba za izračunavanje ovisnosti fugacitivnosti o tlaku pri stalnoj temperaturi:

$$\left(\frac{d \ln f}{dp} \right)_T = \frac{v}{RT}, \quad (3.163)$$

izvodi se izravno iz definicijskoga izraza za fugacitivnost (3.126). Treba primijetiti da je fugacitivnost u ovoj jednadžbi bez dimenzije, jer $d \ln f$ potječe od df/f .

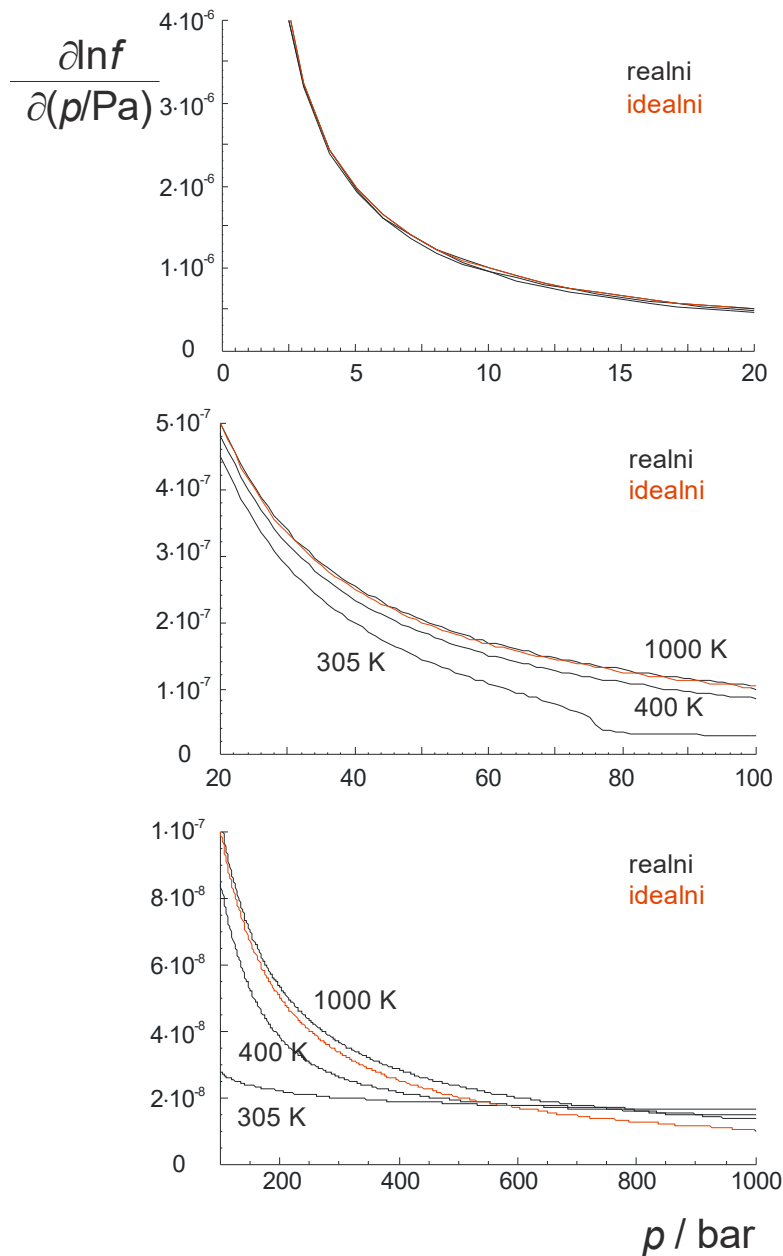
Za idealni plin vrijedi:

$$\left(\frac{d \ln f}{dp} \right)_T = \frac{1}{p}. \quad (3.164)$$

PRIMJER 3.9: Ovisnost fugacitivnosti realnoga plina o tlaku prikazat će se na primjeru ugljikova dioksida (CO_2 , $T_K = 304,12$ K, $p_K = 73,74$ bar, $\omega = 0,225$) za nekoliko karakterističnih temperatura.

Molarni se volumen realnog plina na desnoj strani izraza (3.163) može izračunati kao funkcija tlaka iz npr. SRK-jednadžbe stanja.

Na slici 3.15 prikazani su rezultati. Vidi se da se pri niskim tlakovima (do 20 bar) realni plin vlada približno kao idealan. U području srednjih tlakova realni se plin vlada približno idealnomu tek pri vrlo visokim temperaturama (1000 K). Snižanjem temperature smanjuje se i gradijent logaritma fugacitivnosti realnoga plina s tlakom, a pri temperaturi bliskoj kritičnoj opaža se i karakteristična zakrivljenost krivulje u blizini kritične točke. Pri vrlo visokim tlakovima (1000 bar) vladanje plina pri svim temperaturama odstupa od idealnoga, a gradijent logaritma fugacitivnosti realnoga plina s tlakom raste sa sniženjem temperature.



Slika 3.15 Gradijent logaritma fugacitivnosti realnoga plina s tlakom kao funkcija temperature, usporedba s idealnim plinom. Dijagram je izračunat za ugljikov dioksid pri temperaturama od 305, 400 i 1000 K iz Soave-Redlich-Kwongove jednadžbe stanja.

3.12. Fugacitivnost i načela korespondentnih stanja i termodinamičke sličnosti

Izrazi za izračunavanje koeficijenta fugacitivnosti iz jednadžbi stanja pokazuju da je fugacitivnost funkcija isključivo volumetrijskih svojstava realnih fluida, pa se stoga u principu može izračunati u skladu s načelima korespondentnih stanja ili termodinamičke sličnosti. Jednadžba (3.133) može se preurediti do:

$$\ln \varphi = \int_0^p \frac{(z-1)}{p} dp. \quad (3.165)$$

Dobiveni se izraz može preurediti u oblik neovisan o svojstvima svake pojedine tvari, uvođenjem zamjene $p=p_r p_K$:

$$\ln \varphi = \int_0^p \frac{(z-1)}{p_r} dp_r. \quad (3.166)$$

To znači da je moguće prirediti univerzalni dijagram ovisnosti koeficijenta fugacitivnosti o reduciranom tlaku i temperaturi ili pak skup dijagrama za različite vrijednosti kritičnoga koeficijenta kompresibilnosti (troparametarske korelacije), poput onih prikazanih na slikama 2.18, 3.9 i 3.10 za koeficijent kompresibilnosti, entalpijsku funkciju odstupanja entalpije i entropijsku funkciju odstupanja.

Osim kritičnoga koeficijenta kompresibilnosti, kao treći se parametar često upotrebljava Pitzerov koeficijent acentričnosti. Ovdje se ponovo susreće već poznati Lee-Keslerov postupak linearne interpolacije ili ekstrapolacije. Odgovarajući izraz za koeficijent fugacitivnosti je:

$$\ln \varphi = \ln \varphi^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(R)}} \left(\ln \varphi^{(R)} - \ln \varphi^{(0)} \right). \quad (3.167)$$

$\varphi^{(0)}$ je koeficijent fugacitivnosti argona, izračunat pomoću Starlingove modifikacije Benedict-Webb-Rubinove jednadžbe stanja; tabeliran je za različite vrijednosti reduciranoga tlaka i temperature. $\varphi^{(R)}$ je koeficijent aktivnosti n -oktana izračunat na isti način – tabeliraju se vrijednosti označene gornjim indeksom ⁽¹⁾, sukladno izrazu:

$$\ln \varphi = \ln \varphi^{(0)} + \omega \ln \varphi^{(1)}. \quad (3.168)$$



Gilbert Newton Lewis (1875. – 1946.)

3.13. Literatura

(ASPEN PLUS, 2012.) AspenTech AspenPlus®, <http://www.aspentech.com/core/aspen-plus.aspx> (pristup 11. veljače 2021.)

(ATKINS, 2002.) Peter Atkins, Julio de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 7. izd., Oxford University Press, Oxford 2002.

(CHEMCAD, 2012.) Chemstations™ ChemCAD®, <http://www.chemstations.com/Products/> (pristup 11. veljače 2021.)

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

(KOLIN, 1967.) Ivo Kolin, *Thermodynamics, Atlas 1*, Longmans, London, 1967.

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

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

(RAŽNJEVIĆ, 1989.) Kuzma Ražnjević, *Termodinamičke tablice*, Narodna Tehnika Hrvatske, Zagreb, Svjetlost, Sarajevo, 1989.

(SMITH, 1996.) Joseph M. Smith, Hendrick C. Van Ness, Michael M. Abbott, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 6. izd., McGraw-Hill, New York, 2001.

Equation Section 44. Osnove termodinamike realnih otopina

Prema jednostavnoj definiciji, otopine su višekomponentni homogeni kondenzirani sustavi. Premda kondenzirani sustavi obuhvaćaju i kapljevitost i čvrsto agregatno stanje tvari, ovdje će se govoriti uglavnom o kapljevitim otopinama. Pokazat će se da je za termodinamički opis realnih otopina potrebno razviti cijeli skup „novih“ termodinamičkih veličina, posve drugačiji od onoga koji se primjenjuje za čiste plinove i plinske smjese.

4.1. Definicija idealne otopine u simetričnim sustavima

Idealne otopine su kapljevite (ili čvrste) smjese, dakle višekomponentni sustavi koji se vladaju na određeni, zamišljen ili dogovoren, idealni način. Izbor idealnoga vladanja podlozan je, dakle, dogovoru ili konvenciji i ne mora uvijek biti jednak, ali uvijek mora biti dobro definiran i dokumentiran, radi kasnije interpretacije odstupanja od idealnosti. Idealna otopina u skladu s jednom konvencijom ne mora biti idealna u skladu s drugom, ali se iznosi termodinamičkih veličina iste realne otopine moraju podudarati bez obzira na izabranu točku promatranja ili model idealne otopine. Neke su se od konvencija idealnog vladanja ipak pokazale prikladnijima od drugih i pretežito se primjenjuju.

U nastavku će se intuitivno definirati idealna otopina u dvo- i višekomponentnim **simetričnim sustavima**. To su sustavi u kojem se sve komponente prije pokušaja miješanja nalaze u istome agregatnome stanju, prvenstveno u kapljevitoj te znatno rjeđe u krutoj. Zatim će se, sasvim kvalitativno, na molekulskoj razini interpretirati mogući uzroci odstupanja od idealnosti.

Volumen idealne otopine. Postupak nastajanja otopine iz čistih komponenata naziva se miješanje. Pomiješa li se npr. 50 L vode i 50 L etanola, intuitivno se očekuje da će se dobiti 100 L smjese etanol-voda, pa se takav proces dogovorno može proglasiti idealnim. Idealno se miješanje, dakle, može opisati izrazom:

$$V^{\text{id}} = V_1 + V_2, \quad (4.1)$$

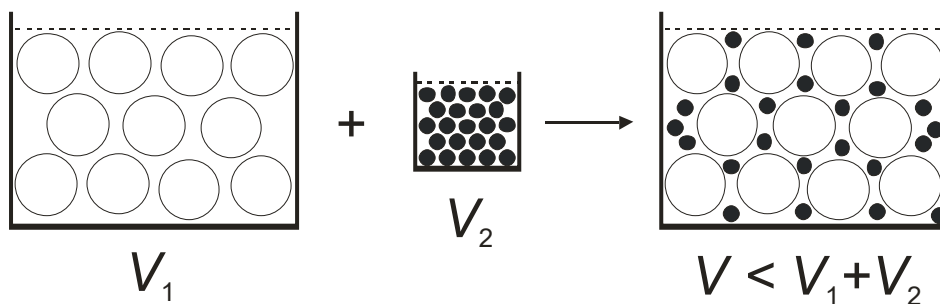
ili, prelaskom na molarne veličine, jednadžbom:

$$v^{\text{id}} = x_1 v_1 + x_2 v_2. \quad (4.2)$$

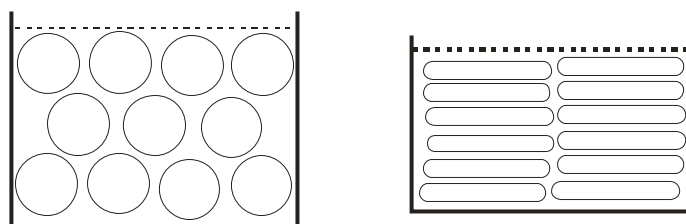
Brojevi u indeksu označuju odgovarajuću čistu komponentu.

Odstupanje volumena od idealnosti u načelu je posljedica razlika u veličini i obliku čestica kapljevina koje tvore otopinu, te neidealnosti molekulskih međudjelovanja u sustavu. (Ovdje treba primijetiti bitnu razliku u odnosu na stanje idealnoga plina; dok je stanje idealnoga plina određeno nepostojanjem molekulskih međudjelovanja, stanje idealne otopine određeno je postojanjem „idealnih“ međudjelovanja. Naime, bez privlačnih međudjelovanja nema kapljevine, tj. čestice se ne mogu držati na okupu i tvoriti faznu granicu.)

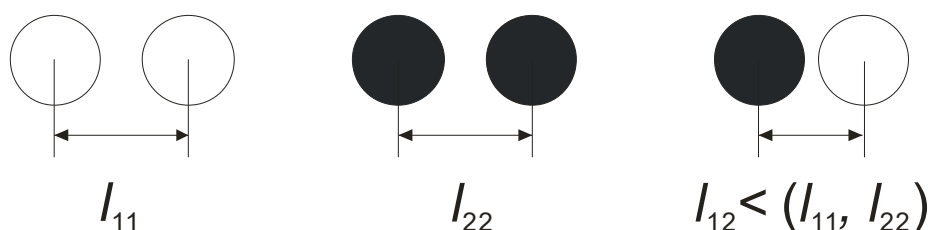
Kao sasvim kvalitativna ilustracija mogućega utjecaja razlike u veličini čestica na volumen miješanja može poslužiti slika 4.1. Uzrok neidealnosti je razlika u tzv. **slobodnome volumenu** komponenti, tj. u onome dijelu ukupnoga volumena koji nije zauzet samim česticama. Na sličan način na volumen miješanja može utjecati i oblik čestica, slika 4.2. Utjecaj molekulskih međudjelovanja na volumen otopine shematski je prikazan na slici 4.3.



Slika 4.1 Ilustracija utjecaja razlike u veličini čestica na neidealnost volumena pri miješanju. Ukupni volumen svake od komponenata zbroj je volumena samih čestica i tzv. slobodnoga volumena kapljevine, koji ovisi uglavnom o temperaturi, a znatno manje o tlaku. Sitne čestice komponente 2 smještaju se unutar slobodnoga volumena komponente 1 i tako ne doprinose znatno porastu ukupnoga volumena pri miješanju.



Slika 4.2 Ilustracija utjecaja razlike u obliku čestica na slobodni volumen kapljevine. Ukručene štapićaste čestice mogu imati znatno manji slobodni volumen u odnosu na sferične čestice istoga volumena. Inače, ukručeni se štapići u talini ili otopini mogu orijentirati i slagati u pravilne strukture, tzv. kapljevite (tekuće) kristale. Takva talina ili otopina je anizotropna, tj. svojstva joj se mijenjaju ovisno o smjeru promatranja. Dakle, vrlo je neidealna. Miješanje štapićastih i sferičnih čestica znatno će poremetiti odnose slobodnoga i ukupnoga volumena u sustavu i pridonijeti neidealnosti volumena miješanja.



Slika 4.3 Ilustracija mogućega utjecaja međudjelovanja na neidealnost volumena miješanja. Proces miješanja može se opisati zamjenom određenoga broja homogenih kontakata čestica, označenih s 11 i 22, heterogenima, s oznakom 12. Ako su heterogena privlačna međudjelovanja jača od homogenih, ravnotežna udaljenost čestica l_{12} manja je od srednje udaljenosti l_{11} i l_{22} što za posljedicu ima manji volumen otopine od idealnoga.

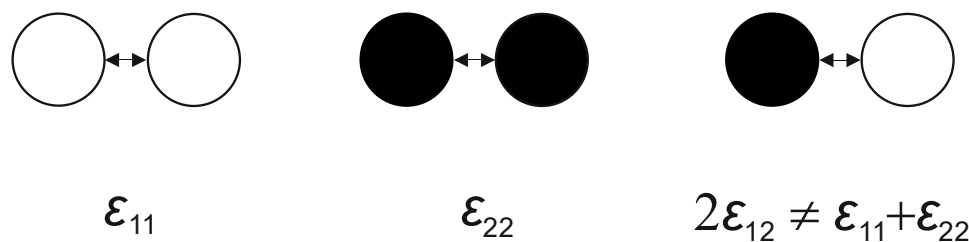
Entalpija idealne otopine. Postupak idealnoga miješanja može se razmatrati i s gledišta entalpijske bilance. Ako je ukupna entalpija prve komponente H_1 , a ukupna entalpija druge komponente H_2 , tada bi entalpija idealne otopine intuitivno iznosila:

$$H^{\text{id}} = H_1 + H_2. \quad (4.3)$$

Uzimajući u obzir gustoće i molarne mase komponenata, uz pretpostavku idealnoga volumena miješanja, molarna entalpija otopine izračunava se kao:

$$h^{\text{id}} = x_1 h_1 + x_2 h_2. \quad (4.4)$$

Glavni doprinos neidealnosti entalpije potječe od molekulskih međudjelovanja, slika 4.4. Ne treba, međutim, smetnuti s uma da neidealnost volumena uobičajeno vodi i do neidealnosti entalpije, jer jakost molekulskih međudjelovanja u načelu ovisi o volumenu.



Slika 4.4 Ilustracija mogućega utjecaja međudjelovanja na neidealnost entalpije pri miješanju. Proces miješanja može se opisati zamjenom određenoga broja homogenih kontakata čestica, označenih s 11 i 22, heterogenima, s oznakom 12. Ako su heterogena privlačna međudjelovanja entalpijski povoljnija od homogenih, ukupna entalpija sustava smanjit će se pri miješanju i obratno, što će se opaziti po zagrijavanju ili hlađenju otopine pri miješanju. Oznake na slici podrazumijevaju da je entalpija idealnoga heterogenoga kontakta $\epsilon_{12} = (\epsilon_{11} + \epsilon_{22})/2$. Međutim, primjenjuju se i drugačije definicije.

Entropija idealne otopine. Ako su čestice kapljevina sličnoga volumena i oblika, te ako su slične kemijske prirode, očekuje se da će promjene volumena i entalpije pri miješanju biti zanemarive. Praktički idealne otopine tvore npr. benzen i toluen ili H_2O i D_2O . Kako je poznato iz opće termodinamike, spontanost procesa miješanja u zatvorenome sustavu pri stalnome tlaku i temperaturi opisuje se negativnom promjenom Gibbsove energije pri miješanju. Stoga mora vrijediti:

$$G^{\text{id}} < G_1 + G_2. \quad (4.5)$$

Uz:

$$G^{\text{id}} = H^{\text{id}} - TS^{\text{id}}, \quad (4.6)$$

slijedi:

$$S^{\text{id}} > S_1 + S_2. \quad (4.7)$$

Dakle, pri idealnome miješanju Gibbsova energija sustava se smanjuje, a entropija raste. Miješanje povećava „nered“ u sustavu što se očituje u povećanju entropije kao „mjere nereda“ u sustavu.

Iznos prirasta entropije pri idealnome miješanju izvodi se iz statističkih razmatranja. Entropija idealne dvokomponentne otopine može se prikazati izrazima:

$$S^{\text{id}} = S_1 + S_2 - R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2), \quad (4.8)$$

$$s^{\text{id}} = x_1 s_1 + x_2 s_2 - R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (4.9)$$

a posljedično se za Gibbsovu energiju dvokomponentne idealne otopine dobiva:

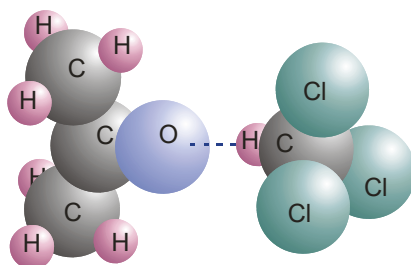
$$G^{\text{id}} = G_1 + G_2 + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2), \quad (4.10)$$

$$g^{\text{id}} = x_1 g_1 + x_2 g_2 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (4.11)$$

Negativan predznak zadnjega člana na desnoj strani jednadžbi (4.8) i (4.9) ne treba zavaravati. Naime, logaritam molarnoga udjela također je negativan broj pa se uistinu radi o prirastu entropije pri idealnome miješanju.

Neidealnost entropije miješanja posljedica je prvenstveno razlika u veličini i obliku čestica. Osobito je to očito iz razmatranja slike 4.1. Razlika u veličini čestica komponenata koje tvore otopinu za posljedicu ima razmjerno pravilan razmještaj nakupina čestica komponente 2 unutar slobodnog volumena komponente 1. Stoga raspored čestica u otopini nije sasvim slučajan i prirast entropije uslijed miješanja manji je od očekivanoga, idealnoga.

Na entropiju miješanja mogu utjecati i osobito snažna međudjelovanja čestica. Međudjelovanja raznorodnih čestica mogu biti dovoljno jaka da prilikom miješanja nastaju dimeri, kao što je slučaj u otopini acetona i kloroforma, slika 4.5. Efektivni broj čestica u otopini nakon miješanja manji je od broja čestica prije miješanja, što znači da je entropija miješanja manja od očekivane, idealne. S druge strane, moguće je zamisliti i proces miješanja pri kojem se razbijaju nakupine čestica (dimeri, trimeri, oligomeri) prisutne u čistim komponentama. Efektivan broj čestica nakon miješanja tada je veći od broja čestica prije miješanja i entropija miješanja biva većom od idealne.



Slika 4.5 Vodikova veza u otopini acetona i kloroforma. U čistim komponentama nema vodikovih veza. Međutim, elektron-odvlačeći klorovi atomi povećavaju sklonost elektron-akceptorskoga vodika prema tvorbi vodikove veze s elektron-donorskim kisikom u molekuli acetona. Jakost vodikove veze očituje se u nastajanju mjerljive količine dimera. Kloroform se slično vlada i u sustavima s drugim ketonima ili eterima.

Zaključno, idealno miješanje je proces nastajanja idealne otopine. Idealne će otopine nastati miješanjem komponenata čije su molekule slične veličine, sličnoga oblika i sličnih međudjelovanja. Dakle, slično se otapa u sličnome i u nekim slučajevima tvori pritom idealnu otopinu.

Na kraju odjeljka, pretpostavlja se da je jasno zašto se sve dosada prikazane jednadžbe primjenjuju jedino na simetrične sustave. Već iz definicije idealne otopine vidljivo je da nema previše smisla jednostavno zbrajati volumene kapljevine i plina ili volumene kapljevine i krutine. Za takve, asimetrične sustave osmislić se drugačija definicija idealnosti.

4.2. Opis otopina jednadžbama stanja

U poglavlju 2 i 3 razmatrana su volumetrijska i toplinska svojstva realnih plinova i plinskih smjesa. Pokazalo se, između ostalog, da se s pomoću nekih jednadžbi stanja primjenjivanih u kemijskom inženjerstvu mogu procijeniti termodinamička svojstva kapljevitih sustava, npr. ravnotežni molarni volumen kapljevine, funkcija odstupanja entalpije i entropije za kapljevinu, fugacitivnost, itd.

Volumen kapljevine se tako može izračunati kao najmanje realno rješenje polinoma trećega stupnja koji je za npr. Soave-Redlich-Kwongovu jednadžbu definiran izrazom (2.113):

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

Sasvim općenito, entalpija i entropija kapljevine može se izračunati iz jednadžbi stanja trećega stupnja eksplicitnih po tlaku primjenom izraza (3.19) i (3.40):

$$h = h_{\text{ref}} + \int_{T^{\circ}}^T c_p^{\text{id}} dT + RT(z-1) + \int_{\infty}^v \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv,$$

$$s = s_{\text{ref}} + \int_{T^{\circ}}^T \frac{c_p^{\text{id}}}{T} dT + R \ln \frac{v}{v^{\circ}} + \int_{\infty}^v \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{v} \right] dv.$$

Cijeli je postupak izračunavanja ilustriran primjerom 3.4.

Iskustvo, međutim, pokazuje da su dobivene procjene često nedovoljno točne u sustavima koji znatnije odstupaju od idealnosti, dakle u sustavima koje sadrže polarne tvari. K tome, procjene termodinamičkih veličina u svim sustavima gube na vrijednosti s udaljavanjem od stanja ravnoteže, tj. kako se sustav pomiče „dublje“ u kapljevito stanje. Sve navedeno posebice vrijedi za višekomponentne sustave.

Uzroci opaženih odstupanja mogu postati jasniji analiziraju li se npr. van der Waalsova razmatranja pri razvoju jednadžbe stanja. Van der Waals je, kako je već opisano, zamišljeni model idealnoga ponašanja – jednadžbu stanja idealnoga plina – modificirao razmatranjima na razini čestica. Uzeo je u obzir konačne dimenzije čestica (parametar b) i njihova međudjelovanja (parametar a). Drugi su autori uključili još i oblik čestica kao uzrok odstupanja fluida od idealnosti, primjerice preko Pitzerova koeficijenta acentričnosti. Dok se god realni fluid nalazi u plinovitome stanju, sva odstupanja od idealnosti razmjerno su malena. Međutim, ukapljivanjem fluida dolazi do drastičnih, skokovitih promjena u termodinamičkim veličinama, pa se npr. koeficijent kompresibilnosti može promijeniti za nekoliko redova veličine. U kapljevitome stanju dimenzije i oblik čestica te njihova međudjelovanja postaju dominantan čimbenik koji određuje svojstva tvari. To znači da izbor idealnoga plina kao reference za opis termodinamičkih svojstava kapljevine uopće nije prikladan, već treba pronaći adekvatnije referentno stanje, po svojstvima bliže realnoj kapljevinu ili kapljevitom smjesi.

Do istoga se zaključka može doći i drugačijim razmatranjem. Promjene termodinamičkih svojstava kapljevine s temperaturom i posebice s tlakom u relativnome su iznosu znatno manje nego istovrsne promjene u plinovitome stanju tvari. Stoga bi postavljanje idealnoga plina kao reference značilo da se razmjerno male promjene promatraju s relativno velike udaljenosti (figurativno, mjere se milimetarske promjene s kilometarske udaljenosti). Stoga točku promatranja treba pomaknuti bliže sustavu (drugačije osmisliti i definirati idealno vladanje), uzeti drugačiji mjerni uređaj (drugačije zamisliti eksperimente) i drugačijim mjerilom (drugim termodinamičkim veličinama) iskazivati rezultate.

No, pritom treba imati na umu da se uzroci odstupanja od idealnosti na molekulskoj razini (konačni volumen čestica, njihov oblik i međudjelovanja) nisu u svojoj naravi izmijenili prelaskom iz plinovitoga u kapljevito stanje tvari. Također, mora se osigurati kompatibilnost (mogućnost preračunavanja) između dvaju skupova termodinamičkih veličina kojima se iskazuju svojstva kapljevine i pare, u onim slučajevima kada se u sustavu nalaze istodobno obje faze.

Na tragu navedene rasprave, termodinamička svojstva realnih otopina opisuju se trima skupinama veličina: veličinama (realnoga) miješanja, ekscesnim veličinama i parcijalnim molarnim veličinama.

4.3. Veličine miješanja u realnim otopinama

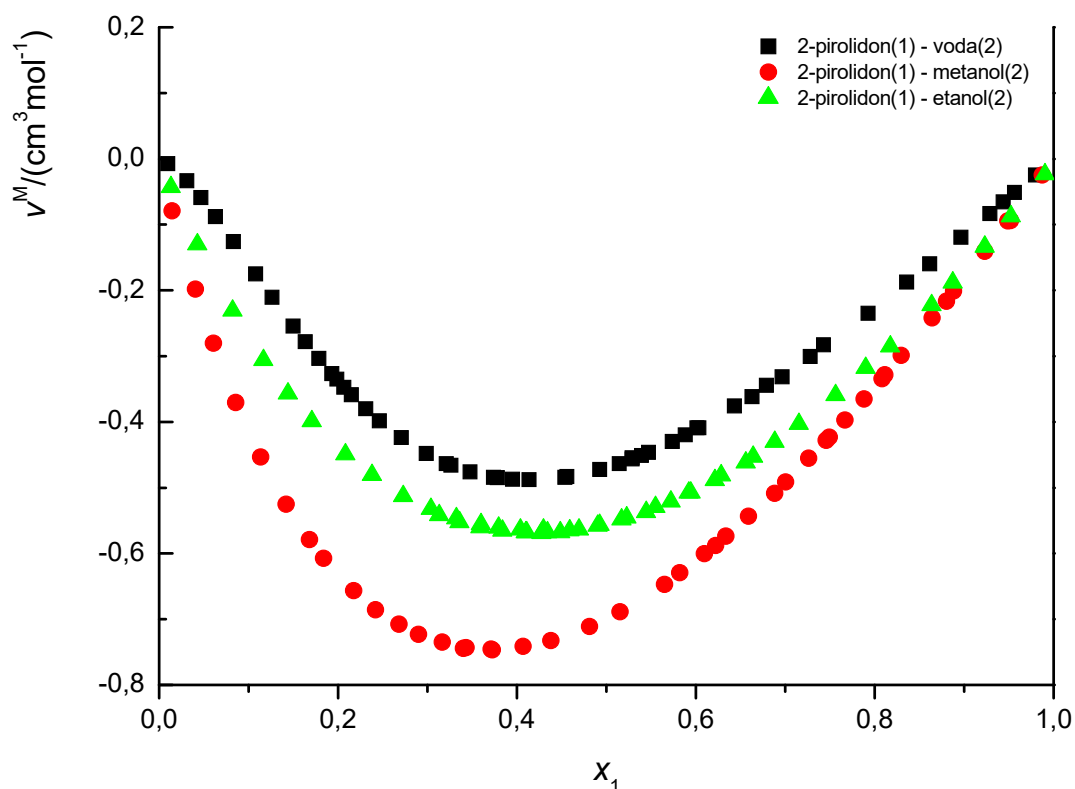
Veličine miješanja određuju se eksperimentom. Stanje sustava određuje se (mjeri) prije i nakon miješanja, a veličine miješanja se – vrlo jednostavno – definiraju kao razlike stanja sustava nakon miješanja i onoga prije miješanja.

Tako se npr. volumen miješanja (ili promjena volumena pri miješanju, V^M) u dvokomponentnome sustavu definira izrazima:

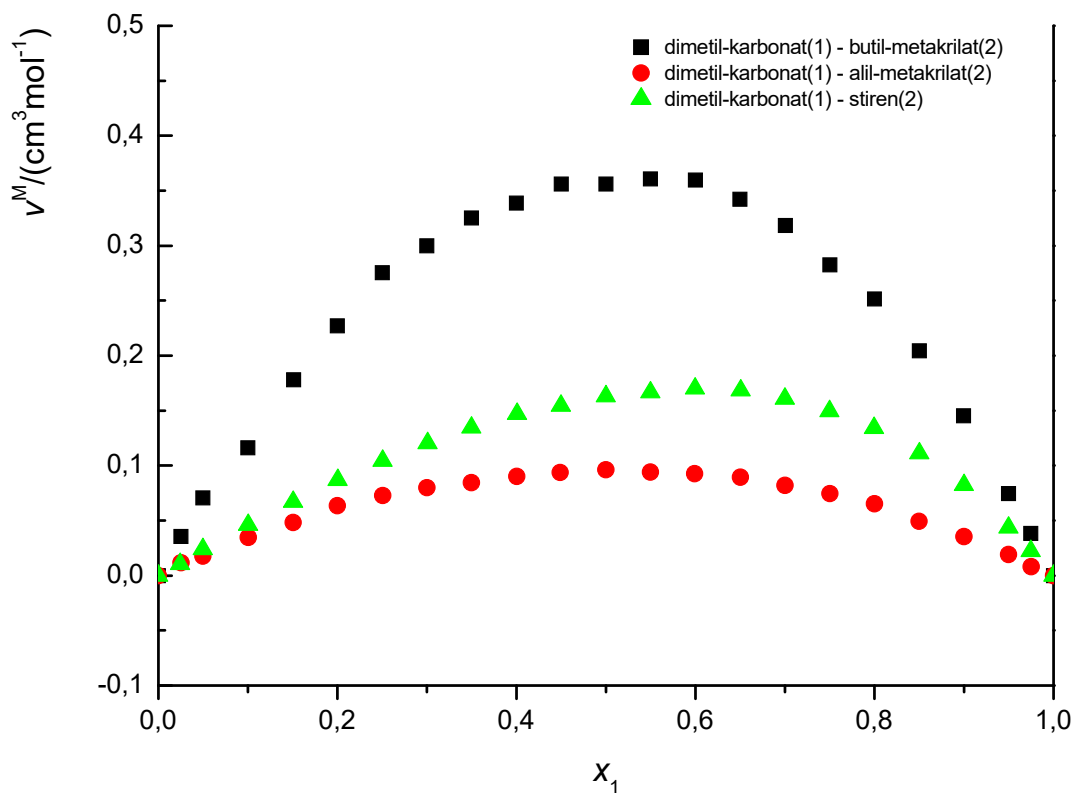
$$V^M = V - (V_1 + V_2), \quad (4.12)$$

$$v^M = v - (x_1 v_1 + x_2 v_2). \quad (4.13)$$

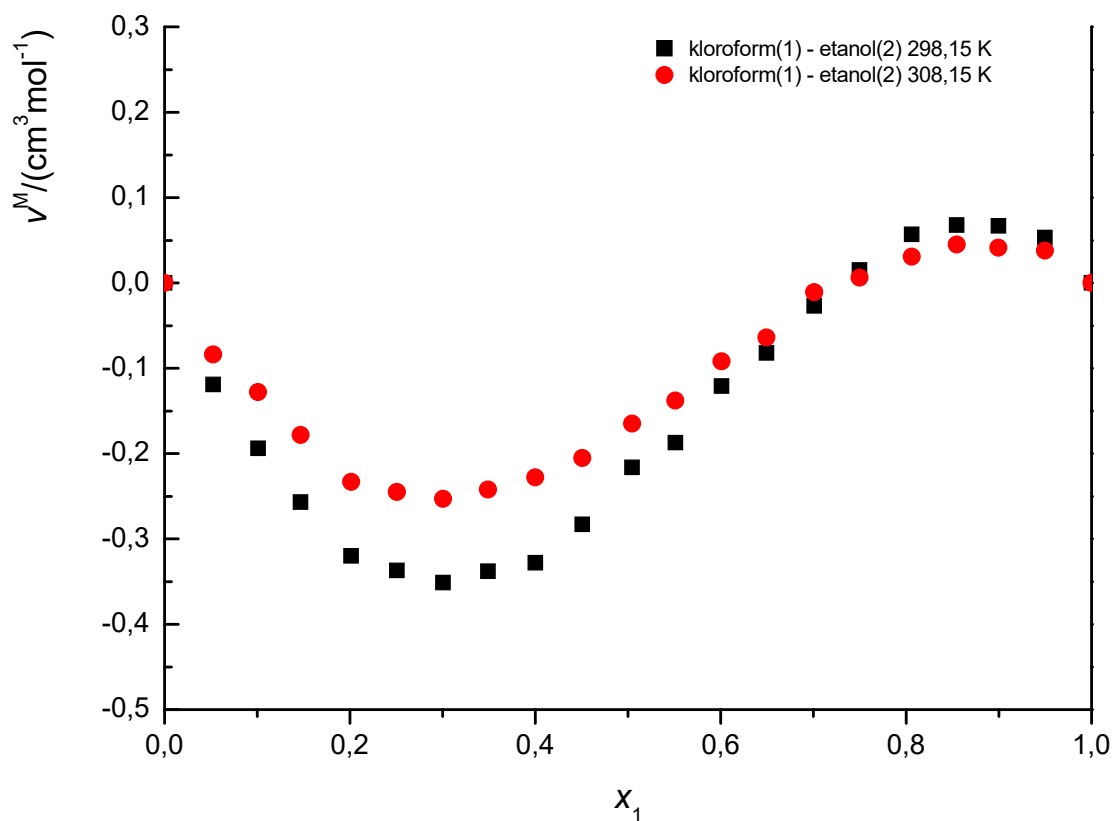
Realni (molarni) volumen miješanja načelno je različit od nule, može poprimiti i pozitivne i negativne vrijednosti ili čak mijenjati predznak u istome sustavu zavisno od sastava. Primjeri volumena miješanja u dvokomponentnim sustavima nalaze se na slikama 4.6–4.8.



Slika 4.6 Negativni volumen miješanja u sustavima 2-pirolidon(1) – voda(2); 2-pirolidon(1) – metanol(2) i 2-pirolidon(1) – etanol(2) pri temperaturi od 313,15 K, prema (ZIELKIEWICZ 2002.).



Slika 4.7 Pozitivni volumen miješanja u sustavima dimetil-karbonat(1) – butil-metakrilat(2); dimetil-karbonat(1) – alil-metakrilat (2) i dimetil-karbonat(1) – stiren(2) pri temperaturi od 293,15 K, prema (WISNIAK 2008.).



Slika 4.8 Volumen miješanja promjenjiva predznaka u sustavu kloroform(1) – etanol(2) pri temperaturama od 298,15 K i 308,15 K, prema (KADAM 2006.).

Slično vrijedi i za druge termodinamičke veličine. Opća definicija veličina miješanja u realnim dvokomponentnim otopinama može se iskazati izrazima:

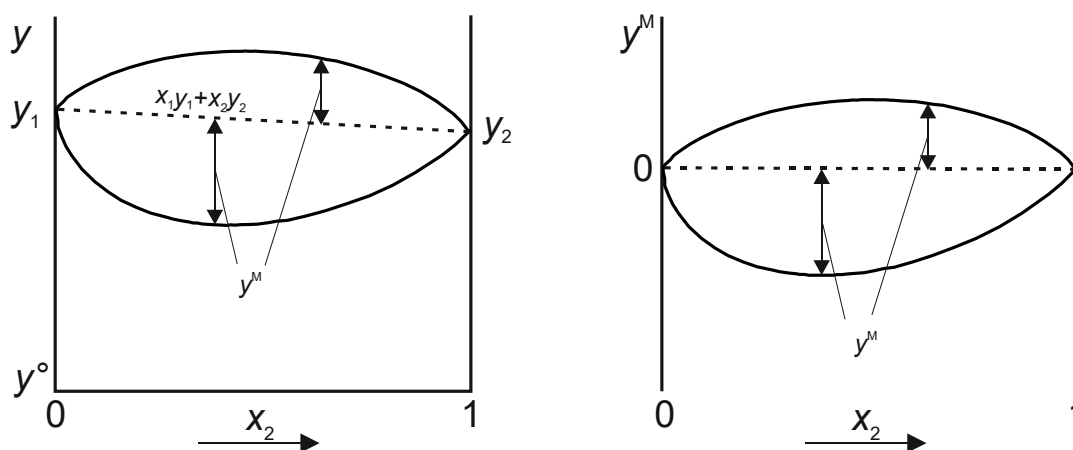
$$Y^M = Y - (Y_1 + Y_2), \quad (4.14)$$

$$y^M = y - (x_1 y_1 + x_2 y_2), \quad (4.15)$$

a u višekomponentnima izrazom:

$$y^M = y - \sum x_i y_i. \quad (4.16)$$

Na slici 4.9 shematski je prikazana ovisnost veličina miješanja o sastavu za dvokomponentne realne otopine.



Slika 4.9 Veličine miješanja u dvokomponentnim realnim otopinama. Na lijevoj je slici shematski prikazana ovisnost termodinamičke veličine y o sastavu prije miješanja (crtkano) i poslije miješanja (punom linijom). Prikazana su dva slučaja – pozitivna i negativna promjena veličine pri miješanju. Na desnoj su slici isti slučajevi prikazani kao ovisnost veličine miješanja y^M o sastavu.

4.4. Veličine miješanja u idealnim otopinama

Usporedbom izraza (4.2) i (4.13), za proces idealnoga miješanja (nastajanja idealne otopine) dobiva se:

$$v^{M,id} = x_1 v_1 + x_2 v_2 - (x_1 v_1 + x_2 v_2) = 0. \quad (4.17)$$

Dakle, idealni (molarni) volumen miješanja jednak je nuli.

U općenitome slučaju višekomponentne smjese vrijedi izraz:

$$v^{M,id} = v^{id} - \sum x_i v_i = 0. \quad (4.18)$$

I ekstenzivni volumen miješanja jednak je nuli:

$$V^{M,id} = 0. \quad (4.19)$$

Slično se za entalpiju dobiva:

$$h^{M,id} = x_1 h_1 + x_2 h_2 - (x_1 h_1 + x_2 h_2) = 0, \quad (4.20)$$

$$h^{M,id} = h^{id} - \sum x_i h_i = 0, \quad (4.21)$$

$$H^{M,id} = 0. \quad (4.22)$$

Uzimajući u obzir nejednadžbu (4.5), za Gibbsovu energiju dvokomponentne idealne otopine vrijedi:

$$G^{M,id} = G - (G_1 + G_2) < 0, \quad (4.23)$$

a prema nejednadžbi (4.7) za entropiju dvokomponentne idealne otopine dobiva se:

$$S^{M,id} > 0. \quad (4.24)$$

Kako je već navedeno, entropija pri idealnome miješanju raste, što je i intuitivno razumljivo shvati li se entropija kao „mjera nereda“ u sustavu.

Budući da se entropija idealne otopine može prikazati jednadžbom (4.9), molarna entropija idealnoga miješanja iznosi:

$$s^{M,id} = s^{id} - \sum x_i s_i = -R \sum x_i \ln x_i. \quad (4.25)$$

Također, prikazuju se i izrazi za Gibbsovu i Helmholtzovu energiju idealnoga miješanja:

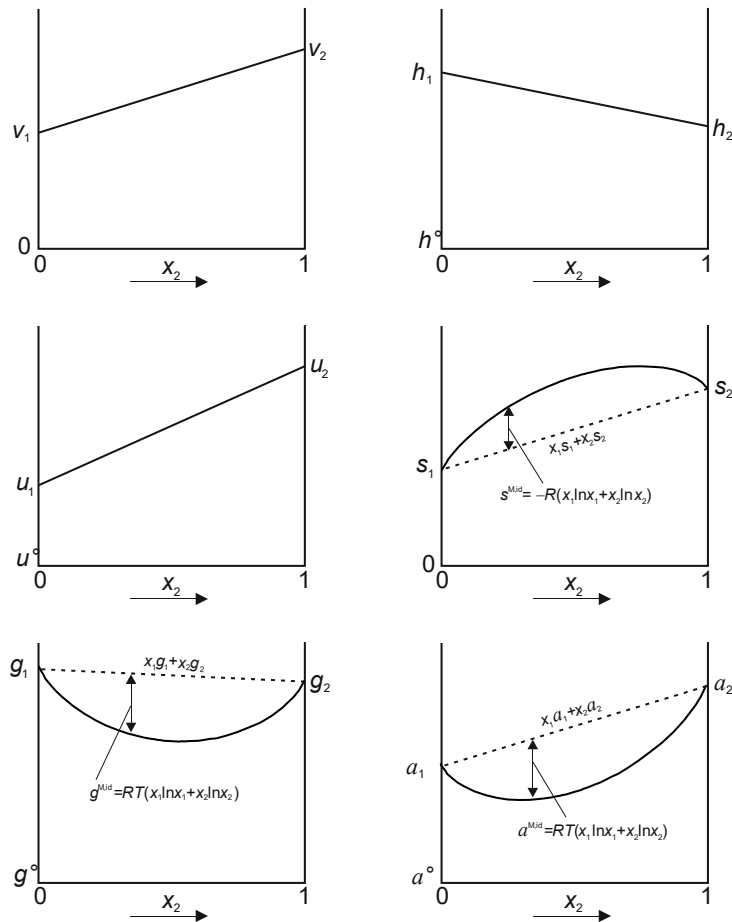
$$g^{M,id} = g^{id} - \sum x_i g_i = RT \sum x_i \ln x_i, \quad (4.26)$$

$$a^{M,id} = a^{id} - \sum x_i a_i = RT \sum x_i \ln x_i. \quad (4.27)$$

U tablici 4.1 sabrani su iznosi veličina miješanja u idealnim otopinama. Na slici 4.10 shematski je prikazana ovisnost termodinamičkih veličina o sastavu za dvokomponentne idealne otopine.

Tablica 4.1 Promjena termodinamičkih veličina pri idealnome miješanju, tj. pri nastajanju idealne otopine.

Veličina	Iznos promjene
Molarni volumen, $v^{M,id}$	0
Molarna unutarnja energija, $u^{M,id}$	0
Molarna entalpija, $h^{M,id}$	0
Molarna entropija, $s^{M,id}$	$-R \sum x_i \ln x_i$
Molarna Gibbsova energija, $g^{M,id}$	$RT \sum x_i \ln x_i$
Molarna Helmholtzova energija, $a^{M,id}$	$RT \sum x_i \ln x_i$



Slika 4.10 Shematski prikaz ovisnosti termodinamičkih veličina idealnih dvokomponentnih otopina o sastavu.

4.5. Ekscesne veličine

Kako je već navedeno, iznos termodinamičkih veličina u realnim otopinama može se iskazivati u odnosu na stanje prije miješanja, tj. veličinama miješanja. Međutim, kao referentno stanje sustava može se uzeti i idealna otopina. Na taj se način definiraju tzv. ekscesne veličine kao razlike iznosa termodinamičke veličine u realnoj otopini i iznosa termodinamičke veličine u idealnoj otopini istoga sastava.

Tako npr. za ekscesni volumen vrijedi:

$$V^{\text{ex}} = V - V^{\text{id}}, \tag{4.28}$$

$$v^{\text{ex}} = v - v^{\text{id}}. \tag{4.29}$$

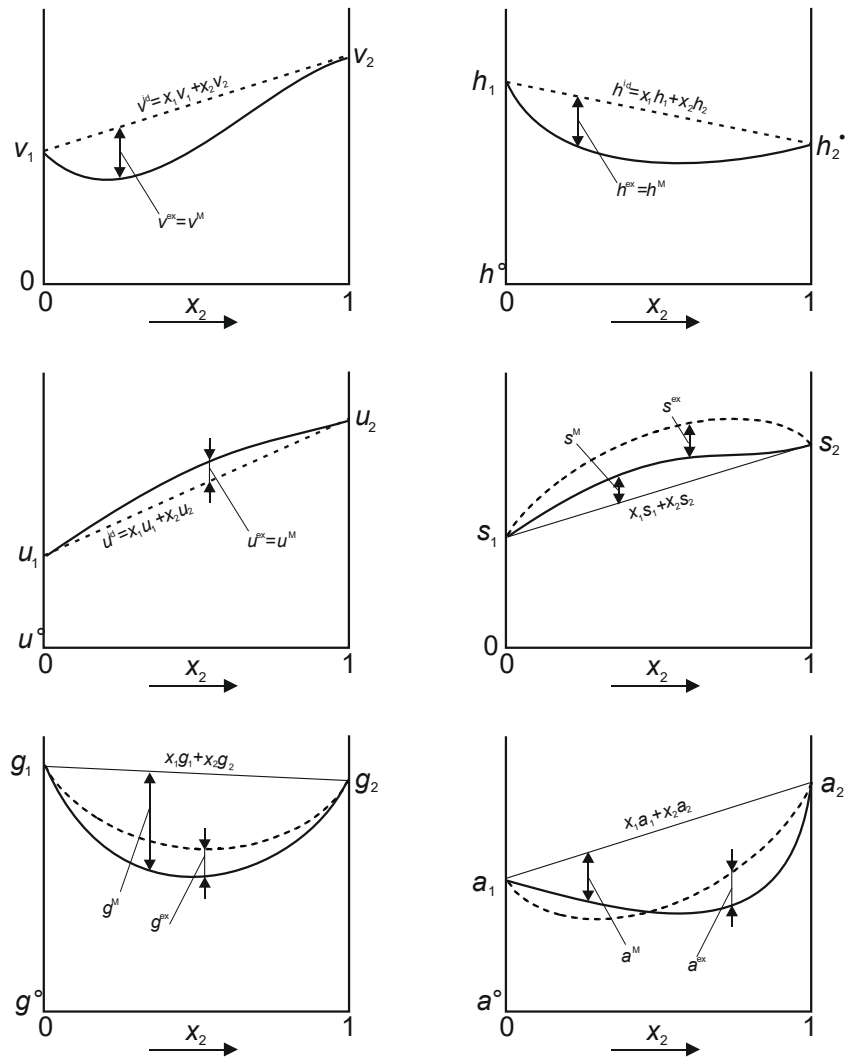
Općenito, za ekscesnu veličinu u višekomponentnoj otopini vrijedi:

$$Y^{\text{ex}} = Y - Y^{\text{id}}, \tag{4.30}$$

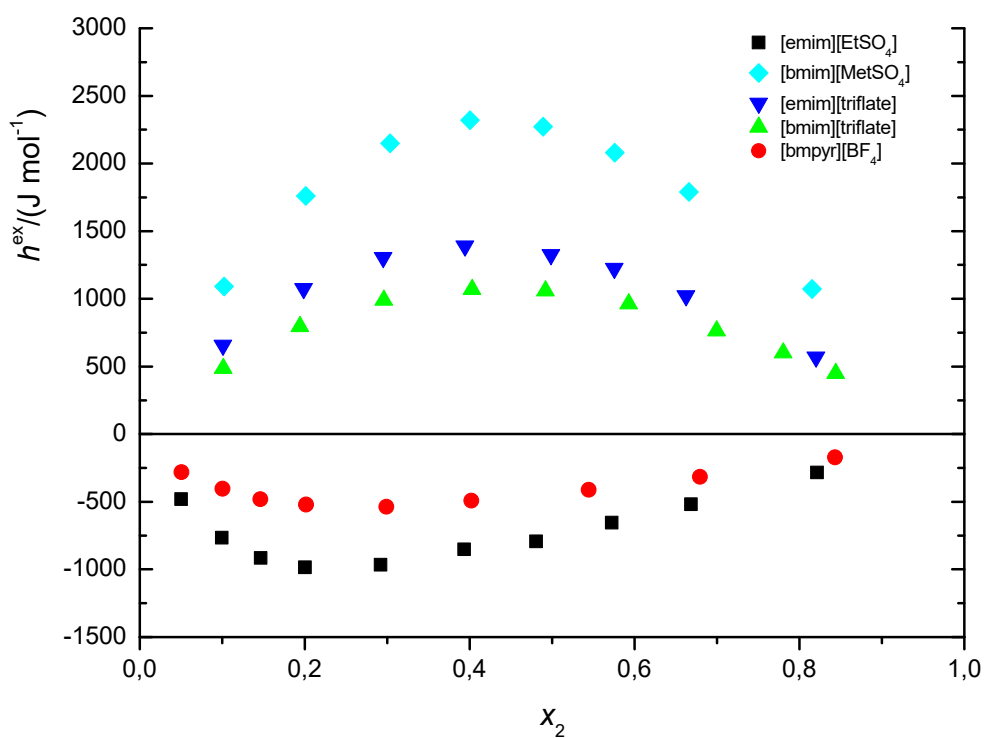
$$y^{\text{ex}} = y - y^{\text{id}}. \tag{4.31}$$

Iznosi ekscesnih veličina, za razliku od veličina miješanja, ovise o izboru konvencije idealnoga miješanja. Ukoliko se prihvati konvencija idealne otopine opisana u odjeljku 4.1., tada se slikom 4.11 shematski može prikazati ovisnost veličina miješanja i ekscesnih veličina o sastavu za dvokomponentne realne otopine. Treba primijetiti da su ekscesni volumen, entalpija i unutarnja energija po iznosu jednaki volumenu, entalpiji i unutarnjoj energiji

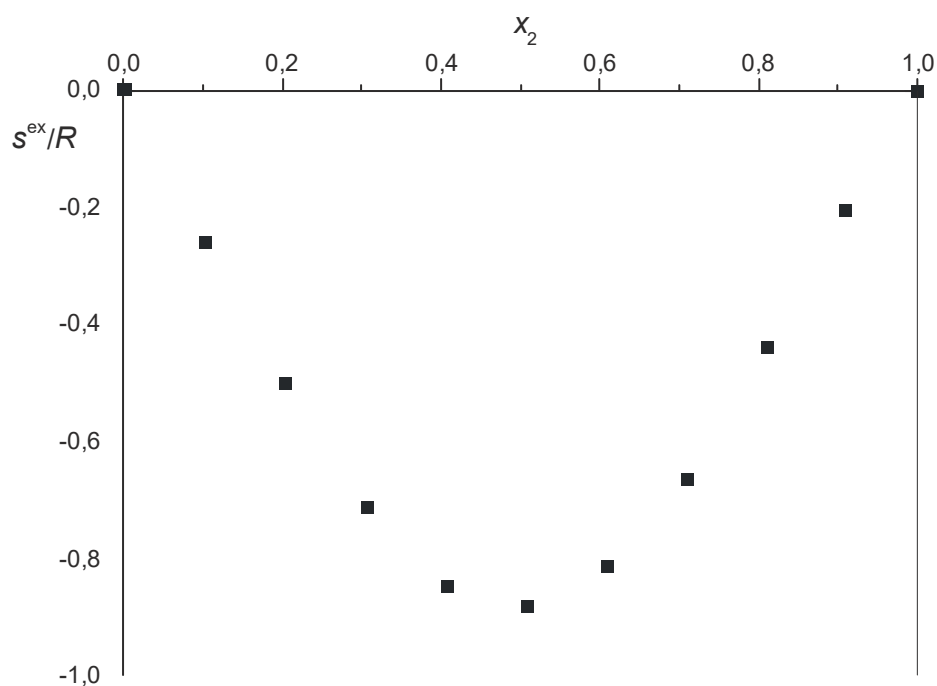
miješanja. Na slikama 4.12 i 4.13 prikazane su ekscesne entalpije i entropije odabranih sustava.



Slika 4.11 Shematski prikaz ovisnosti termodinamičkih veličina realnih dvokomponentnih otopina o sastavu. Tankom punom crtom označeno je stanje sustava prije miješanja, isprekidanom crtom stanje idealne, a debljom punom crtom realne otopine. Ilustrirana je razlika u veličinama miješanja i ekscesnim veličinama.



Slika 4.12 Ekscesna entalpija u sustavima voda(1) – ionska kapljevina(2) pri temperaturi od 303,15 K, prema (GARCÍA-MIAJA 2009.).



Slika 4.13 Ekscesna entropija (reducirana) u sustavu silicij(1) – željezo(2) pri temperaturi od 1873 K, prema (KUMAR 2011.).

4.6. Parcijalne molarne veličine

Definiranje parcijalnih molarnih veličina početak će formalnim izvedom. Promjena stanja dvokomponentne otopine može se ostvariti promjenom tlaka, temperature ili množine svake od komponenata. Totalni diferencijal je stoga:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2} dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1} dn_2. \quad (4.32)$$

U uvjetima stalnoga tlaka i temperature izraz prelazi u:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1} dn_2. \quad (4.33)$$

Diferencijali u prethodnoj jednadžbi govore o promjeni ukupnoga volumena otopine s infinitezimalnom promjenom množine tvari pojedine komponente, nazivaju se parcijalni molarni volumeni i označavaju se uobičajeno nadvlakom iznad simbola:

$$\bar{v}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2}. \quad (4.34)$$

$$\bar{v}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1}. \quad (4.35)$$

Označi li se brojem 1 npr. voda, a brojem 2 npr. etanol, izraz (4.34) govorio bi o tome koliko se promijeni (poveća) volumen otopine dodatkom beskonačno malo etanola, a izraz (4.35) dodatkom beskonačno malo vode. Budući da se radi o diferencijalu, promjena volumena otopine podijeljena je s množinom dodane tvari. Stoga se parcijalni molarni volumen zapravo može interpretirati kao molarni volumen komponente u realnoj otopini. Parcijalni molarni volumen u realnim otopinama razlikuje se od molarnoga volumena čiste komponente pri istim uvjetima tlaka i temperature. Slično vrijedi i za druge termodinamičke veličine, primjerice entalpiju.

Treba primijetiti da definicijski izrazi drže stalnima tlak, temperaturu i množinu druge tvari, što može poslužiti za osmišljavanje prikladnoga eksperimentalnoga postupka određivanja parcijalnih molarnih veličina.

4.7. Metoda tangente

Eksperimentiranje s beskonačno malim dodacima tvari nije praktično. Umjesto toga, radi se s konačnim dodacima. Primjer takvoga postupka je kalorimetrijsko određivanje parcijalne molarne entalpije. U kalorimetar se stavi stalna, poznata masa otapala (komponenta 1), u obrocima poznate mase dodaje se otopljeni tvar (komponenta 2), mjeri se temperaturna promjena i preračunava u odgovarajuću entalpijsku promjenu pri stalnome tlaku i temperaturi. Rezultat takvoga eksperimenta je ovisnost entalpije o masi ili množini otopljene tvari, svedena na stalnu masu ili množinu otapala i shematski prikazana na slici 4.14.

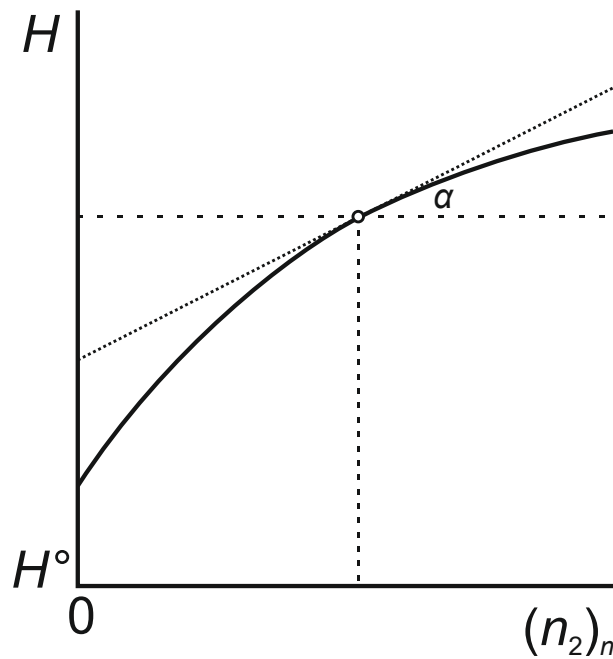
Slika ujedno ilustrira i metodu tangente za određivanje parcijalne molarne entalpije otopljene tvari. Polazi se od odgovarajuće definicijske jednadžbe, u prikazanome slučaju za parcijalnu molarnu entalpiju:

$$\bar{h}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} . \quad (4.36)$$

Za otopljenu tvar 2 u dvokomponentnoj otopini piše se:

$$\bar{h}_2 = \left(\frac{\partial H}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1} . \quad (4.37)$$

Sukladno definiciji, parcijalna molarna entalpija komponente 2 odabranoga sastava određuje se kao nagib tangente na prikazanoj eksperimentalnoj krivulji. Kako se mijenja odabrani sastav, mijenja se i nagib tangente i odgovarajuća parcijalna molarna entalpija komponente 2.



Slika 4.14. Primjena metode tangente. Na slici je prikazana ovisnost ukupne entalpije otopine H o množini komponente 2, n_2 , pri stalnome tlaku, temperaturi i množini komponente 1, n_1 . Parcijalna molarna entalpija je nagib tangente, $\text{tg}\alpha$, prema slici. Ukupna entalpija otopine izražena je relativno, u odnosu na referentnu entalpiju H° .

Metoda tangente može se primijeniti za određivanje parcijalne molarne entalpije otopljene tvari neovisno o njenome agregatnome stanju, tj. u otapalo se može dodavati plin, kapljevine ili krutina. Međutim, parcijalnu molarnu entalpiju otapala može se sličnim eksperimentom, uz obrtanje uloga komponenata, odrediti samo kad su obje komponente kapljevine.

4.8. Usporedba parcijalnih molarnih s molarnim veličinama

Razmotrit će se proces u kojem se otopini ukupnoga volumena V sastavljenoj od komponenata 1 i 2 u množinama n_1 i n_2 uzastopno dodaju vrlo male množine komponenata Δn_1 i Δn_2 tako da vrijedi:

$$\frac{\Delta n_1}{\Delta n_2} = \frac{n_1}{n_2} . \quad (4.38)$$

Iako parcijalni molarni volumeni načelno ovise o sastavu, u opisanome se procesu mogu smatrati konstantnima zbog zanemarive promjene sastava pri malim iznosima Δn_1 i Δn_2 . Stoga se ukupna promjena volumena u procesu može izračunati prema:

$$\Delta V = \bar{v}_1 \int_0^{\Delta n_1} dn_1 + \bar{v}_2 \int_0^{\Delta n_2} dn_2 = \bar{v}_1 \Delta n_1 + \bar{v}_2 \Delta n_2. \quad (4.39)$$

Podijeli li se sada prethodni izraz s ukupnom množinom dodanih komponenata $\Delta n_1 + \Delta n_2$, na lijevoj strani pojavljuje se molarni volumen, a na desnoj strani molarni udjeli:

$$v = x_1 \bar{v}_1 + x_2 \bar{v}_2. \quad (4.40)$$

No, ΔV se može smatrati uzorkom ukupnoga volumena, jer se ukupni sastav, zbog uvjeta (4.38) nije promijenio. Budući da je otopina homogena (iznosi intenzivnih termodinamičkih veličina i sastavi jednaki su u svakome djeliću), množenjem s množinom tvari n dobiva se izraz za ukupni (ekstenzivni) volumen realne otopine:

$$V = n_1 \bar{v}_1 + n_2 \bar{v}_2. \quad (4.41)$$

Jednadžba (4.40) slična je izrazu (4.2) za idealne otopine. Nadalje, množenjem jednadžbe (4.2) s ukupnom množinom tvari dobiva se ukupni volumen idealne dvokomponentne otopine:

$$V^{\text{id}} = n_1 v_1 + n_2 v_2, \quad (4.42)$$

opet formalno analogan izrazu (4.41). Dakle, parcijalne molarne veličine (u prikazanome slučaju volumeni), formalno izražavaju doprinose pojedinih komponenata iznosu odgovarajuće termodinamičke veličine u realnim otopinama.

4.9. Metoda odsječka

Izrazi slični jednadžbi (4.40) temelj su eksperimentalnoga određivanja parcijalnih molarnih veličina metodom odsječka. Primjer će ponovo biti entalpija. Za molarnu entalpiju dvokomponentnoga sustava može se pisati:

$$h = x_1 \bar{h}_1 + x_2 \bar{h}_2. \quad (4.43)$$

Budući da vrijedi:

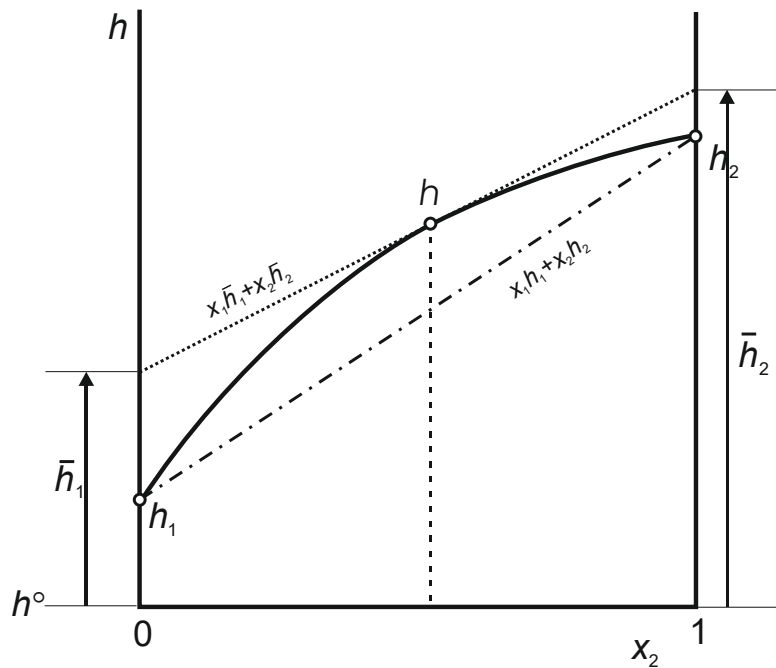
$$x_1 = 1 - x_2, \quad (4.44)$$

jednadžba (4.125) prelazi u:

$$h = \bar{h}_1 + x_2 (\bar{h}_2 - \bar{h}_1), \quad (4.45)$$

što je očito jednadžba pravca u h - x_2 -dijagramu.

Prikazane jednadžbe osnova su postupka određivanja parcijalnih molarnih veličina metodom odsječka (intercepta). Naime, tangenta na krivulju ovisnosti molarne veličine o sastavu na osima čistih komponenata odsijeca odgovarajuće iznose parcijalnih molarnih veličina. Metoda je ilustrirana slikom 4.15, na primjeru entalpije. Dakle, potrebno je kalorimetrijski izmjeriti entalpije dvokomponentnih otopina (dvokomponentne kapljevitih smjesa) različita sastava i zatim rezultate prikazati kao ovisnost molarne entalpije sustava o molarnome udjelu komponente 2.



Slika 4.15. Metoda odsječka – određivanje parcijalnih molarnih veličina iz eksperimentalne ovisnosti molarne veličine o sastavu za dvokomponentnu otopinu. Prikazani se primjer odnosi na određivanje parcijalnih molarnih entalpija. Entalpije se iskazuju relativno, prema odabranoj referentnoj vrijednosti h° . Pravac s točkama i crticama prikazuje entalpiju idealne otopine: $h^{\text{id}} = x_1 h_1 + x_2 h_2 = h_1 + (h_2 - h_1)x_2$. Odsječci tangente na pravac (identične samome pravcu) na osima čistih komponenata su molarne entalpije čistih komponenata. Puna krivulja je izmjerena entalpija realne otopine. Vertikalnom crtkanom linijom prikazan je promatrani sastav realne otopine, a točkastom linijom odgovarajuća tangenta na krivulju. Njena je jednadžba $h = x_1 \bar{h}_1 + x_2 \bar{h}_2 = \bar{h}_1 + (\bar{h}_2 - \bar{h}_1)x_2$. Po analogiji s idealnom otopinom, odsječci tangente na krivulju na osima čistih komponenata su parcijalne molarne entalpije čistih komponenata. Promijeni li se promatrani sastav, promijeni se i tangenta te odgovarajući odsječci. Dakle, parcijalne molarne entalpije ovise o sastavu.

4.10. Parcijalne molarne veličine u dvo- i višekomponentnim sustavima

Definicijski izrazi mogu poslužiti za izravno izračunavanje parcijalnih molarnih veličina iz ovisnosti ekstenzivnih veličina o sastavu, kako je ilustrirano metodom tangente na slici 4.14. Traži se, međutim, znatno prikladnija relacija koja omogućuje izračunavanje parcijalnih molarnih iz intenzivnih veličina, sukladna metodi odsječka na slici 4.15. Da bi je izveli (za dvokomponentne sustave), prvo treba izračunati infinitezimalnu promjenu dx_2 kao posljedicu infinitezimalne promjene dn_2 . Molarni udio komponente 2 definira se s:

$$x_2 = \frac{n_2}{n} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}. \quad (4.46)$$

Diferenciranjem izraza dobije se:

$$dx_2 = d\left(\frac{n_2}{n}\right) = \frac{dn_2}{n} - \frac{n_2 dn}{n^2}. \quad (4.47)$$

No, budući da je n_2/n po definiciji molarni udio komponente 2, a promjena dn ostvaruje se jedino promjenom dn_2 :

$$dn = dn_2, \quad (4.48)$$

slijedi:

$$dx_2 = \frac{dn_2}{n} - \frac{x_2 dn_2}{n}, \quad (4.49)$$

i:

$$dn_2 = \frac{ndx_2}{1-x_2}. \quad (4.50)$$

U drugome se koraku izvoda razmatra definicijski izraz (4.35) za parcijalni molarni volumen komponente 2. Iz definicije slijedi:

$$\bar{v}_2 = \left[\frac{\partial(nv)}{\partial n_2} \right]_{p,T,n_1} = v + n \left(\frac{\partial v}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1}. \quad (4.51)$$

Zamijeni li se sad na desnoj strani $n/\partial n_2$ omjerom izvedenim iz jednadžbe (4.50), dobiva se željena relacija za izračunavanje parcijalnoga molarnoga volumena iz ovisnosti molarnoga volumena o sastavu:

$$\bar{v}_2 = v + (1-x_2) \left(\frac{\partial v}{\partial x_2} \right)_{p,T}. \quad (4.52)$$

Za komponentu 1 simetrično vrijedi:

$$\bar{v}_1 = v + (1-x_1) \left(\frac{\partial v}{\partial x_1} \right)_{p,T}. \quad (4.53)$$

ili:

$$\bar{v}_1 = v - x_2 \left(\frac{\partial v}{\partial x_2} \right)_{p,T}, \quad (4.54)$$

jer je $dx_2 = -dx_1$.

Na sličan se način za entalpiju dobiva:

$$\bar{h}_1 = h - x_2 \left(\frac{\partial h}{\partial x_2} \right)_{p,T}. \quad (4.55)$$

Jednadžbu treba usporediti s izrazom (4.45); odmah se vidi da vrijedi:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial x_2} \right)_{p,T} = \frac{\bar{h}_2 - \bar{h}_1}{1-0}, \quad (4.56)$$

pa izraz (4.55) također može poslužiti za ilustraciju metode odsječka. Nadalje, metoda odsječka opisana je za dvokomponentne otopine u odjeljku 4.9, ali je sasvim općenita. Sastav u nk -komponentnom sustavu potpuno je određen s $nk-1$ molarnih udjela komponenata ($x_1 \dots x_{nk-1}$). U višekomponentnim se otopinama krivulja ovisnosti npr. entalpije o sastavu zamjenjuje odgovarajućom plohom:

$$h = h(x_1, \dots, x_{nk-1}), \quad (4.57)$$

a tangentni pravac tangentnom ravninom. Jednadžba tangentne ravnine u točki sastava ($x_i, 0 \dots x_{nk-1}, 0$) jest:

$$z = h(x_{10}, \dots, x_{nk-1,0}) + \sum_{i=1}^{nk-1} (x_i - x_{i0}) \frac{\partial h}{\partial x_i}. \quad (4.58)$$

Odsječci tangentne ravnine na osima čistih komponenata su parcijalne molarne veličine i određuju se uvrštavanjem sastava čiste komponente u prethodnu jednadžbu. Za nk -tu komponentu vrijedi $x_1 \dots x_{nk-1} = 0$ i $x_{nk} = 1$, pa slijedi:

$$\bar{h}_{nk}(x_{10}, \dots, x_{nk-1,0}) = h(x_{10}, \dots, x_{nk-1,0}) - \sum_{i=1}^{nk-1} \frac{\partial h}{\partial x_i} x_{i0}. \quad (4.59)$$

ili sasvim općenito:

$$\bar{h}_k = h - \sum_{i \neq k} \frac{\partial h}{\partial x_i} x_{i,0}. \quad (4.60)$$

Pri diferenciranju po sastavu stalni su tlak, temperatura, te sastavi ostalih komponenata ($j \neq i, k$).

Izrazi u ovome odjeljku izvedeni su za dvo- ili višekomponentne sustave na primjeru volumena ili entalpije, ali vrijede sasvim općenito i za druge termodinamičke veličine te višekomponentne sustave. U tablici 4.2 prikazane su osnovne jednadžbe koje se odnose na parcijalne molarne veličine u višekomponentnim sustavima.

Tablica 4.2 Osnovne relacije s parcijalnim molarnim veličinama u višekomponentnim sustavima.

Relacija	Jednadžba
Definicijski izraz	$y_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}}$
Veza ekstenzivnih i parcijalnih molarnih veličina	$Y = \sum n_i \bar{y}_i$
Veza intenzivnih i parcijalnih molarnih veličina	$y = \sum x_i \bar{y}_i$
Izračunavanje parcijalnih molarnih veličina iz koncentracijske ovisnosti odgovarajuće molarne veličine	$\bar{y}_i = y - \sum_{k \neq i} x_k \left(\frac{\partial y}{\partial x_k} \right)_{p,T,x_{j \neq i,k}}$

Nadalje, termodinamički izrazi koji vrijede za „matične“ termodinamičke veličine vrijede i za odgovarajuće parcijalne molarne veličine. Tako se, npr. može pisati:

$$\bar{h}_i = \bar{u}_i + p\bar{v}_i, \quad (4.61)$$

$$\bar{g}_i = \bar{h}_i - T\bar{s}_i, \quad (4.62)$$

$$\frac{\partial(\bar{g}_i/T)}{\partial T} = -\frac{\bar{h}_i}{T^2}, \quad (4.63)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{h}_i}{\partial T} \right)_p = \bar{c}_{p,i}, \quad (4.64)$$

itd.

4.11. Parcijalne molarne veličine miješanja i parcijalne molarne ekscesne veličine

Za molarni volumen miješanja u dvokomponentnim sustavima vrijedi izraz (4.13):

$$v^M = v - (x_1 v_1 + x_2 v_2).$$

Nadalje, volumen realne dvokomponentne otopinu povezuje se preko izraza (4.40) s parcijalnim molarnim volumenima:

$$v = x_1 \bar{v}_1 + x_2 \bar{v}_2.$$

Slijedi:

$$v^M = x_1 \bar{v}_1 + x_2 \bar{v}_2 - (x_1 v_1 + x_2 v_2), \quad (4.65)$$

i:

$$v^M = x_1 (\bar{v}_1 - v_1) + x_2 (\bar{v}_2 - v_2). \quad (4.66)$$

Za višekomponentnu se otopinu može pisati:

$$v^M = \sum x_i (\bar{v}_i - v_i). \quad (4.67)$$

Prethodni je izraz usporediv s jednadžbom iz tablice 4.2 koja daje vezu intenzivnih i parcijalnih molarnih veličina:

$$y = \sum x_i \bar{y}_i. \quad (4.68)$$

To znači da je dvočlani izraz u zagradi jednadžbe (4.66) zapravo parcijalna molarna veličina intenzivne veličine na lijevoj strani. Može se stoga zamjenom simbola uvesti tzv. parcijalni molarni volumen miješanja:

$$\bar{v}^M = \bar{v}_i - v_i, \quad (4.69)$$

$$v^M = \sum x_i \bar{v}_i^M. \quad (4.70)$$

Izrazi su sasvim općeniti i vrijede za sve termodinamičke veličine. U općem obliku, za termodinamičku veličinu y glase:

$$\bar{y}^M = \bar{y}_i - y_i, \quad (4.71)$$

$$y^M = \sum x_i \bar{y}_i^M. \quad (4.72)$$

Može se dakle govoriti o parcijalnoj molarnoj entalpiji, entropiji, unutarnjoj energiji... miješanja.

Slično prethodnome razmatranju, krene li se od definicije ekscesnoga molarnoga volumena prema jednadžbi (4.29):

$$v^{\text{ex}} = v - v^{\text{id}},$$

te molarnoga volumena idealne otopine prema dogovorenoj konvenciji iz jednadžbe (4.2):

$$v^{\text{id}} = x_1 v_1 + x_2 v_2,$$

slijedi niz izraza:

$$v^{\text{ex}} = x_1 \bar{v}_1 + x_2 \bar{v}_2 - (x_1 v_1 + x_2 v_2), \quad (4.73)$$

$$v^{\text{ex}} = x_1(\bar{v}_1 - v_1) + x_2(\bar{v}_2 - v_2), \quad (4.74)$$

$$v^{\text{ex}} = \sum x_i(\bar{v}_i - v_i), \quad (4.75)$$

$$\bar{v}^{\text{ex}} = \bar{v}_i - v_i, \quad (4.76)$$

$$v^{\text{ex}} = \sum x_i \bar{v}_i^{\text{ex}}. \quad (4.77)$$

Izrazi definiraju parcijalni molarni ekscesni volumen komponente u otopini.

Za razliku od jednadžbi (4.69) i (4.70) koje se daju poopćiti, ovdje to nije slučaj. Naime, kod dogovorene definicije idealne otopine aditivni su volumen, entalpija i unutarnja energija, ali entropija raste pri idealnom miješanju, dok se Gibbsova i Helmholtzova energija smanjuju, pa su izrazi drugačiji. Veze ekscesnih veličina i odgovarajućih parcijalnih molarnih ekscesnih veličina pregledno su prikazane u tablici 3.

Tablica 4.3 Jednadžbe za izračunavanje ekscesnih veličina realnih otopina; idealna otopina opisana je aditivnošću volumena i entalpija, te entropijom idealnog miješanja u iznosu $-R\sum x_i \ln x_i$.

Veličina	Izraz
Ekscesni volumen, v^{ex}	$\sum x_i(\bar{v}_i - v_i) = \sum x_i \bar{v}_i^{\text{ex}} = v^{\text{M}}$
Ekscesna unutarnja energija, u^{ex}	$\sum x_i(\bar{u}_i - u_i) = \sum x_i \bar{u}_i^{\text{ex}} = u^{\text{M}}$
Ekscesna entalpija, h^{ex}	$\sum x_i(\bar{h}_i - h_i) = \sum x_i \bar{h}_i^{\text{ex}} = h^{\text{M}}$
Ekscesna entropija, s^{ex}	$\sum x_i(\bar{s}_i - s_i + R \ln x_i) = \sum x_i \bar{s}_i^{\text{ex}} \neq s^{\text{M}}$
Ekscesna Gibbsova energija, g^{ex}	$\sum x_i(\bar{g}_i - g_i - RT \ln x_i) = \sum x_i \bar{g}_i^{\text{ex}} \neq g^{\text{M}}$
Ekscesna Helmholtzova energija, a^{ex}	$\sum x_i(\bar{a}_i - a_i - RT \ln x_i) = \sum x_i \bar{a}_i^{\text{ex}} \neq a^{\text{M}}$

4.12. Metoda odsječka i veličine miješanja

Grafičko određivanje parcijalnih molarnih veličina puno je preglednije prikazuju li se na ordinati iznosi veličina miješanja ili pak ekscesnih veličina. Tako se npr. za molarni volumen miješanja (identičan po iznosu ekscesnomu volumenu uz simetričnu definiciju idealne otopine) u dvokomponentnoj realnoj otopini može pisati:

$$v^{\text{M}} = x_1(\bar{v}_1 - v_1) + x_2(\bar{v}_2 - v_2). \quad (4.78)$$

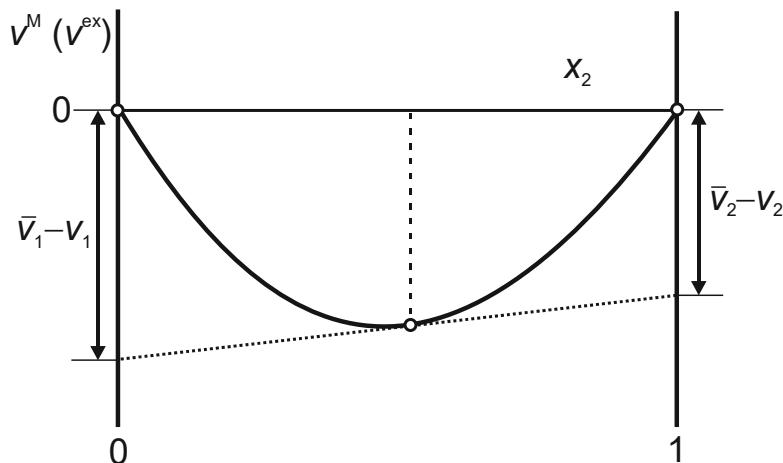
Po analogiji s izrazima (4.43) i (4.45), (4.55) i (4.69) slijedi:

$$v^{\text{M}} = (\bar{v}_1 - v_1) + x_2[(\bar{v}_2 - v_2) - (\bar{v}_1 - v_1)], \quad (4.79)$$

$$v^{\text{M}} = (\bar{v}_1 - v_1) + x_2 \left(\frac{\partial v^{\text{M}}}{\partial x_2} \right)_{p,T}, \quad (4.80)$$

$$v^{\text{M}} = \bar{v}_1^{\text{M}} + x_2 \left(\frac{\partial v^{\text{M}}}{\partial x_2} \right)_{p,T}. \quad (4.81)$$

Primjena metode odsječka ilustrirana je slikom 4.16.



Slika 4.16. Metoda odsječka – određivanje parcijalnih molarnih veličina iz eksperimentalne ovisnosti veličine miješanja o sastavu za dvokomponentnu otopinu. Prikazani se primjer odnosi na određivanje parcijalnih molarnih volumena. Izračunavanje parcijalnih molarnih volumena podrazumijeva poznavanje molarnih volumena čistih komponenata, v_1 i v_2 .

4.13. Gibbs-Duhemova jednadžba

Promjene parcijalnih molarnih veličina komponenata u višekomponentnome sustavu međusobno su ovisne. Na primjeru jednadžbe (4.41) za ukupni volumen dvokomponentnog sustava može se raspisati totalni diferencijal:

$$dV = n_1 d\bar{v}_1 + n_2 d\bar{v}_2 + \bar{v}_1 dn_1 + \bar{v}_2 dn_2. \quad (4.82)$$

No, jednadžba (4.33) i definicijski izrazi (4.34) i (4.35) daju, za dV :

$$dV = \bar{v}_1 dn_1 + \bar{v}_2 dn_2. \quad (4.83)$$

Oduzimanjem dviju jednadžbi dobiva se:

$$n_1 d\bar{v}_1 + n_2 d\bar{v}_2 = 0. \quad (4.84)$$

Na sličan se način može izvesti i izraz:

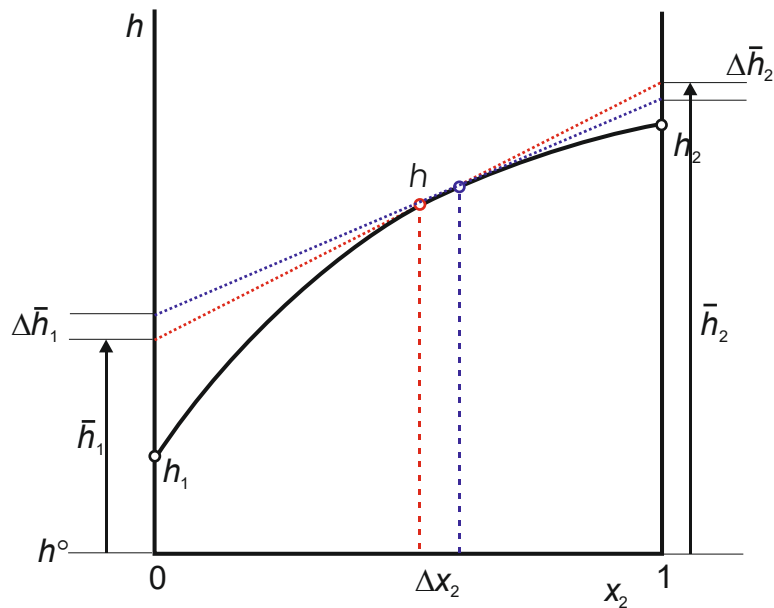
$$x_1 d\bar{v}_1 + x_2 d\bar{v}_2 = 0, \quad (4.85)$$

Jednadžbe (4.84) i (4.85) posebni su slučajevi tzv. Gibbs-Duhemove jednadžbe koja opisuje međuovisnost parcijalnih molarnih veličina u višekomponentnim sustavima i iskazuje se općim izrazima:

$$\sum n_i d\bar{y}_i = 0, \quad (4.86)$$

$$\sum x_i d\bar{y}_i = 0. \quad (4.87)$$

Međuovisnost parcijalnih molarnih veličina u dvokomponentnom sustavu može se ilustrirati slikom 4.17.



Slika 4.17. Ilustracija međuovisnosti parcijalnih molarnih veličina. Punom je krivuljom prikazana (eksperimentom određena) ovisnost molarne entalpije o sastavu za dvokomponentnu otopinu. Dvije tangente na krivulju, prikazane crvenom i plavom crtkanom linijom, određuju dva para parcijalnih molarnih entalpija kao odsječke na osima čistih komponenata. Nakon prelaska s prirasta na diferencijale, vidljivo je da infinitezimalna promjena npr. $\partial \bar{h}_2$ automatski određuje i odgovarajuću promjenu $\partial \bar{h}_1$. Ako jedna od parcijalnih molarnih veličina raste, druga mora padati. Tako Gibbs-Duhemova jednadžba, na neki način, opisuje „valjanje“ tangente po krivulji.

Gibbs-Duhemova jednadžba izravnu primjenu nalazi u testiranju eksperimentalnih termodinamičkih podataka tzv. testovima konzistentnosti (odjeljak 7.7). Nadalje, omogućuje izračunavanje parcijalnih molarnih veličina komponenata koje se ne mogu izravno izmjeriti eksperimentom. Primjer je metoda tangente (odjeljak 4.7) u asimetričnim sustavima. U takvim se sustavima eksperimentalno može odrediti samo parcijalna molarna veličina otopljene tvari (oznaka 2), a Gibbs-Duhemova jednadžba omogućuje izračunavanje parcijalne molarne veličine otapala (oznaka 1).

Postupak će se ilustrirati na primjeru određivanja parcijalnoga molarnoga volumena otapala. Izraz (4.85) može se preurediti u:

$$d\bar{v}_1 = -\frac{x_2}{x_1} d\bar{v}_2. \quad (4.88)$$

Očito je da su diferencijali parcijalnih molarnih volumena u dvokomponentnome sustavu međusobno ovisni i suprotnoga predznaka. Integriranjem izraza u granicama od čistoga otapala (komponente 1) do nekoga sastava otopine dobiva se:

$$\bar{v}_1 = v_1 - \int_{\bar{v}_2(x_2=0)}^{\bar{v}_2} \frac{x_2}{x_1} d\bar{v}_2. \quad (4.89)$$

Rezultat pokazuje da se parcijalni molarni volumen otapala može izračunati iz poznate ovisnosti parcijalnoga molarnoga volumena otopljene tvari o sastavu. Znači, u dvokomponentnom je sustavu dovoljno poznavati jednu od parcijalnih molarnih veličina. Pri integriranju lijeve strane jednadžbe (4.88) uzeta je u obzir relacija:

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \bar{v}_1 = v_1. \quad (4.90)$$

koja govori o tome da se u rubnome području sastava iznos parcijalne molarne veličine približava iznosu molarne veličine čiste komponente.

4.14. Aktivnost i standardno stanje čistoga plina

Premda se u ovome poglavlju uglavnom raspravlja o kapljevitim otopinama, iz pedagoških je razloga pri tumačenju pojma aktivnosti važno početi s čistim plinovima. Aktivnost (djelovanje) plina povezuje se intuitivno s djelovanjem njegovih molekula na stijenku posude, tj. s tlakom ili s njim povezanim veličinama.

U poglavlju o toplinskim svojstvima realnih fluida, preko Gibbsove energije uveden je pojam fugacitivnosti (3.124):

$$(dg)_T = vdp = RTd \ln f .$$

Kao što je poznato iz opće termodinamike, Gibbsova energija ne može se iskazati u apsolutnome iznosu, već razlikom u odnosu na dogovorom prihvaćeno, standardno stanje:

$$g = g^\circ + RT \ln \frac{f}{f^\circ} . \quad (4.91)$$

Kao **standardno stanje plina** pri nekoj temperaturi najčešće se odabire stanje idealnoga plina pri referentnome tlaku p° (nekad 1 atm, danas obično 1 bar). Definicija standardnoga stanja pritom se upotpunjuje odgovarajućim iznosom entalpije standardnoga stanja, uzimajući u obzir entalpiju idealnoga plina kao funkciju temperature. Pri takvome izboru standardnoga stanja vrijedi $f^\circ = p^\circ$, jer je fugacitivnost idealnoga plina po iznosu jednaka tlaku.

Aktivnost čistoga realnoga plina zatim se definira kao omjer fugacitivnosti i fugacitivnosti u standardnome stanju:

$$a = \frac{f}{f^\circ} . \quad (4.92)$$

Budući da je f° uobičajeno 1 bar, aktivnost plina je po iznosu jednaka fugacitivnosti iskazanoj u barima, ali je bezdimenzijska veličina.

Po analogiji, uzimajući u obzir jednadžbu (3.153), aktivnost idealnoga plina definira se prema:

$$a = \frac{p}{p^\circ} . \quad (4.93)$$

Ovisnost aktivnosti o temperaturi izravno slijedi iz jednadžbe (3.160) i dana je izrazom:

$$\frac{\partial \ln a}{\partial T} = \frac{h^\circ - h}{RT^2} . \quad (4.94)$$

Ovisnost aktivnosti o tlaku slijedi iz jednadžbe (3.163). Vrijedi:

$$\left(\frac{d \ln a}{dp} \right)_T = \frac{v}{RT} . \quad (4.95)$$

Vrativši se na „intuitivni“ uvod, aktivnost idealnoga plina može se shvatiti kao bezdimenzijski tlak, a aktivnost realnoga plina kao bezdimenzijska fugacitivnost.

4.15. Parcijalne fugacitivnosti i parcijalni koeficijenti fugacitivnosti

Prije definiranja aktivnosti komponente u plinskoj smjesi i odgovarajućega standardnoga stanja, potrebno je uvesti pojmove parcijalne fugacitivnosti i parcijalnoga koeficijenta fugacitivnosti. Oni će se uvesti razmatranjem realnih plinskih smjesa. Dobiveni će izrazi, međutim, biti sasvim općeniti i nalaziti će primjenu i za druga agregatna stanja, posebice pri termodinamičkome opisu faznih ravnoteža.

Na početku je potrebno definirati **idealnu plinsku smjesu** kao smjesu u kojoj se mogu zanemariti međudjelovanja čestica plina. Tome će se uvjetu približavati plinske smjese pri niskim tlakovima, tj. malim gustoćama te pri visokim temperaturama. Vladanje idealnih plinskih smjesa može se opisati jednadžbom stanja idealnoga plina (2.21), ovdje napisanom s indeksom idealnoga volumena:

$$pV^{\text{id}} = nRT. \quad (4.96)$$

n je ukupna množina tvari, zbroj množina prisutnih nk komponenata:

$$n = \sum_{i=1}^{nk} n_i. \quad (4.97)$$

Budući da se međudjelovanja čestica mogu zanemariti, unutarnjoj energiji idealne plinske smjese doprinosit će samo energije izoliranih čestica komponenata. Svaka se od komponenata vlada idealno, pa vrijedi:

$$U^{\text{id}} = \sum_{i=1}^{nk} n_i u_i^{\text{id}}. \quad (4.98)$$

Izraz za parcijalnu molarnu unutarnju energiju komponente u idealnoj plinskoj smjesi dobiva se primjenom definicijske jednadžbe:

$$\bar{u}_i^{\text{id}} = \left(\frac{\partial U^{\text{id}}}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\sum_{k=1}^{nk} n_k u_k^{\text{id}} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} = u_i^{\text{id}}. \quad (4.99)$$

Slično se za parcijalni molarni volumen komponente dobiva:

$$\bar{v}_i^{\text{id}} = \left(\frac{\partial V^{\text{id}}}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left(\sum_{k=1}^{nk} n_k \frac{RT}{p} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} = \frac{RT}{p} = v_i^{\text{id}}. \quad (4.100)$$

Parcijalni molarni volumen i parcijalna molarna unutarnja energija u idealnoj plinskoj smjesi jednaki su odgovarajućim molarnim veličinama „čistih“ komponenti.

Parcijalni tlak komponente u plinskoj smjesi definira se jednadžbom:

$$p_i = y_i p, \quad (4.101)$$

gdje je y_i molarni udio komponente u plinu. Za idealnu plinsku smjesu vrijedi:

$$p_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{nk} n_i} \left(\sum_{k=1}^{nk} n_k \frac{RT}{V^{\text{id}}} \right) = \frac{n_i RT}{V^{\text{id}}}. \quad (4.102)$$

Parcijalni tlakovi komponenata u idealnoj plinskoj smjesi jednaki su tlakovima koje bi komponente imale da se same nalaze u idealnome stanju, u istome volumenu i pri istoj temperaturi kao i smjesa.

Ovisnost entropije idealnoga plina o tlaku daje diferencijalni izraz iz opće termodinamike, vidi primjerice jednadžbu (3.24):

$$ds^{\text{id}} = -Rd \ln p. \quad (4.103)$$

Budući da se razmatra idealna plinska smjesa bez međudjelovanja čestica, proces miješanja se, s gledišta svake pojedine komponente, zapravo može opisati kao proces ekspanzije praćen smanjenjem tlaka s p na parcijalni tlak p_i . Odgovarajuća entropijska promjena je:

$$\bar{s}_i^{\text{id}} - s_i^{\text{id}} = -Rd \ln \frac{p_i}{p}. \quad (4.104)$$

Nakon uvođenja definicije parcijalnoga tlaka (4.101), slijedi:

$$\bar{s}_i^{\text{id}} - s_i^{\text{id}} = -Rd \ln y_i. \quad (4.105)$$

Entropija miješanja za idealnu plinsku smjesu tada je:

$$s^{\text{M,id}} = \sum_{k=1}^{nk} y_k \bar{s}_k^{\text{id}} - \sum_{k=1}^{nk} y_k s_k^{\text{id}} = -R \sum y_i \ln y_i, \quad (4.106)$$

što je analogno izrazu koji je već prikazan, bez izvoda, za idealnu kapljevitou otopinu, jednadžba (4.25).

Primjenom relacija iz opće termodinamike sada je moguće izvesti i izraze za parcijalnu molarnu entalpiju, Gibbsovu i Helmholtzovu energiju, te odgovarajuće veličine miješanja idealne plinske smjese. Svi izrazi za veličine miješanja analogni su izrazima za idealne kapljevite otopine, prikazanima u tablici 4.1.

Posebice je zanimljiva jednadžba za parcijalnu molarnu Gibbsovu energiju idealne plinske smjese. Razlika parcijalne molarne Gibbsove energije komponente u idealnoj plinskoj smjesi i molarne Gibbsove energije komponente pri istim uvjetima tlaka i temperature je:

$$\bar{g}_i^{\text{id}} - g_i^{\text{id}} = RTd \ln y_i. \quad (4.107)$$

Gibbsova energija miješanja za idealnu plinsku smjesu je:

$$g^{\text{M,id}} = \sum_{k=1}^{nk} y_k \bar{g}_k^{\text{id}} - \sum_{k=1}^{nk} y_k g_k^{\text{id}} = RT \sum y_i \ln y_i. \quad (4.108)$$

Prethodna će jednadžba poslužiti za definiranje parcijalne fugacitivnosti i parcijalnoga koeficijenta fugacitivnosti. Treba se podsjetiti definicijskoga izraza za fugacitivnost plina, koji se, prema (3.124), može pisati kao:

$$RTd \ln f = dg = vdp. \quad (4.109)$$

Jednadžbu je, kako je pokazano izrazom (3.132), moguće prikazati u odgovarajućem integralnom obliku:

$$\cdot \quad (4.110)$$

Kao referentno stanje za realni plin odabire se stanje idealnoga plina pri odabranoj temperaturi i referentnome tlaku, Gibbsove energije g° . Po analogiji, kao referentno stanje za realnu plinsku smjesu može se odabrati stanje idealne plinske smjese pri odabranoj temperaturi i referentnome tlaku. Pomoću toga referentnoga stanja definira se parcijalna fugacitivnost:

$$\ln \frac{\hat{f}_i}{p_i} = \frac{(\bar{g}_i - \bar{g}_i^{\text{id}})}{RT} = \frac{1}{RT} \int_0^p (\bar{v}_i - \bar{v}_i^{\text{id}}) dp. \quad (4.111)$$

Parcijalni molarni volumen komponente u idealnoj plinskoj smjesi jednak je molarnomu volumenu idealne komponente, a parcijalni tlak produkt je molarnoga udjela i ukupnoga tlaka. Slijedi:

$$\ln \frac{\hat{f}_i}{y_i p} = \frac{(\bar{g}_i - \bar{g}_i^{\text{id}})}{RT} = \frac{1}{RT} \int_0^p \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{p} \right) dp. \quad (4.112)$$

Omjer pod logaritmom na lijevoj strani jednadžbe jest parcijalni koeficijent fugacitivnosti:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{y_i p}, \quad (4.113)$$

pa se može pisati:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_0^p \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{p} \right) dp. \quad (4.114)$$

Veza između fugacitivnosti kapljevine otopine ili plinske smjese i parcijalnih fugacitivnosti komponenata prikazuje se bez izvoda u obliku sume ili produkta:

$$\ln f = \sum x_i \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i}, \quad (4.115)$$

$$f = \prod \left(\frac{\hat{f}_i}{x_i} \right)^{x_i}. \quad (4.116)$$

Odgovarajući izrazi za koeficijent fugacitivnosti su:

$$\ln \varphi = \sum x_i \ln \hat{\phi}_i, \quad (4.117)$$

$$\varphi = \prod \hat{\phi}_i^{x_i}. \quad (4.118)$$

Iz prethodnih je izraza vidljivo da parcijalna fugacitivnost i parcijalni koeficijent fugacitivnosti nisu parcijalne molarne veličine u klasičnome smislu riječi, jer za njih ne vrijedi izraz sumiranja koji povezuje intenzivne i parcijalne molarne veličine (vidi tablicu 4.2). Da bi se istaknula ta distinkcija, umjesto simbola nadvlake uobičajeno se rabi simbol \wedge iznad oznake parcijalne veličine.

4.16. Aktivnost i standardno stanje komponente u plinskoj smjesi

Ako se primijeni isto razmatranje kao na početku odjeljka 4.14, aktivnost (djelovanje) komponente u plinskoj smjesi može se intuitivno povezati s djelovanjem molekula te komponente na stijenku posude, tj. s parcijalnim tlakom ili s njim povezanim veličinama.

Jednostavnom analogijom s izrazima (3.123) i (3.124) dolazi se direktno do odgovarajućih jednadžbi za idealne i realne plinske smjese:

$$(d\bar{g}_i)_T = RT d \ln p_i, \quad (4.119)$$

$$(d\bar{g}_i)_T = RT d \ln \hat{f}_i. \quad (4.120)$$

Nakon integriranja slijedi:

$$\bar{g}_i = g_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ}, \quad (4.121)$$

$$\bar{g}_i = g_i^\circ + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f^\circ}, \quad (4.122)$$

Slijedi definiranje aktivnosti komponente u idealnoj ili realnoj plinskoj smjesi:

$$a_i = \frac{p_i}{p^\circ}, \quad (4.123)$$

$$a_i = \frac{\hat{f}_i}{f^\circ}, \quad (4.124)$$

te nakon zamjene, bilo u (4.121) bilo u (4.122):

$$\bar{g}_i = g_i^\circ + RT \ln a_i. \quad (4.125)$$

Na kraju, potrebno je još definirati i standardno stanje. Kao **standardno stanje komponente u plinskoj smjesi** pri nekoj temperaturi najčešće se odabire stanje čiste komponente kao idealnoga plina pri referentnome tlaku p° (nekad 1 atm, danas obično 1 bar). Kao i kod čistih plinova, definicija standardnoga stanja pritom se upotpunjuje odgovarajućim iznosom entalpije standardnoga stanja, uzimajući u obzir entalpiju idealnoga plina kao funkciju temperature. Ponovo vrijedi $f^\circ = p^\circ$, jer je fugacitivnost idealnoga plina po iznosu jednaka tlaku.

Odjeljak će se zaključiti vraćanjem na „intuitivni“ uvod. Aktivnost komponente u idealnoj plinskoj smjesi može se shvatiti kao bezdimenzijski parcijalni tlak, a aktivnost komponente u realnoj plinskoj smjesi kao bezdimenzijska parcijalna fugacitivnost.

4.17. Standardno stanje čiste kapljevine ili krutine

Kako je već raspravljeno u odjeljku 4.2, definirati standardno stanje preko idealnoga plina nema previše smisla kada se govori o kapljevina ili krutinama. Termodinamička svojstva komponenata u kapljevitim ili čvrstim otopinama uobičajeno se uspoređuju sa svojstvima istih tih komponenata (pri istim uvjetima tlaka i temperature) u čistome stanju. Dakle, kao standardno stanje uobičajeno se odabire stanje čiste kapljevine ili krutine pri temperaturi i tlaku sustava, T i p . Dakle, ne postoji problem izračunavanja aktivnosti čiste kapljevine ili krutine jer je ona sukladno navedenome i jednadžbi (4.92) jednaka 1:

$$a = \frac{f^\circ}{f^\circ} = 1. \quad (4.126)$$

Međutim, to u isto vrijeme znači da je čistoj kapljevini ili krutini pridružen neki, zasada nepoznat, standardni iznos fugacitivnosti f° , koji mora biti u suglasju s fugacitivnosti plina postoje li u sustavu istodobno kapljevit ili čvrsta faza u ravnoteži s plinovitom. Iz kemijske termodinamike poznato je da se stanje ravnoteže pri stalnome tlaku i temperaturi može opisati jednakošću Gibbsove energije u svim djelićima sustava, pa tako Gibbsova energija plina mora biti jednaka Gibbsvoj energiji kapljevine kod ravnoteže para-kapljevina, odnosno Gibbsvoj

energiji krutine kod ravnoteže para-krutina. (Za više detalja, pogledati odjeljak 6.2 i cijelo poglavlje 7.):

$$g^L = g^V, \quad (4.127)$$

$$g^S = g^V. \quad (4.128)$$

Stoga, iz definicijskoga izraza (4.109) za fugacitivnost slijedi da se uvjet ravnoteže može iskazati i kao:

$$f^L = f^V = f^\bullet, \quad (4.129)$$

$$f^S = f^V = f^{S^\bullet}. \quad (4.130)$$

L, S i V ovdje označavaju kapljevitu (lat. *liquidus*), čvrstu (lat. *solidus*) i parnu fazu (lat. *vaporus*). S f^\bullet označava se ravnotežna fugacitivnost čiste tvari (a crnom točkom općenito ravnotežno stanje). Fazna se ravnoteža para-kapljevine pri temperaturi T ostvaruje jedino pri ravnotežnome tlaku čiste tvari, p^\bullet , tj. na krivulji isparavanja u p - T -dijagramu. Izračunavanje promjene fugacitivnosti od ravnotežne, f^\bullet , do standardne, f° , provodi se na osnovi već izvedene jednadžbe za ovisnost fugacitivnosti (kapljevine ili krutine) o tlaku. Tlak se mijenja od ravnotežnoga, p^\bullet , do tlaka sustava, p .

$$\int_{f^\bullet}^{f^\circ} d \ln f = \frac{1}{RT} \int_{p^\bullet}^p v^L dp. \quad (4.131)$$

Nakon integracije lijeve strane dobiva se:

$$f^\circ = f^\bullet \exp \left(\frac{1}{RT} \int_{p^\bullet}^p v^L dp \right). \quad (4.132)$$

Ravnotežna fugacitivnost f^\bullet pri temperaturi sustava T može se izračunati analitički, iz jednadžbe stanja realnoga fluida, ili pak iz grafičkih ili tabličnih korelacija za koeficijent fugacitivnosti, uzimajući u obzir:

$$f^\bullet = \varphi^\bullet p^\bullet. \quad (4.133)$$

Ravnotežni tlak p^\bullet također se može izračunati iz jednadžbe stanja realnoga fluida, iako se zbog znatno veće točnosti obično primjenjuju empirijske korelacije eksperimentalnih podataka, poput Antoineove ili Wagnerove. Eksponencijalni član na desnoj strani jednadžbe (4.132) naziva se Poyntingov faktor i iskazuje promjenu fugacitivnosti čiste kapljevine s tlakom. Često se označava simbolom PF . Poyntingov se faktor pri umjerenim tlakovima sustava ne razlikuje znatno od jedinice. U podintegralnome izrazu jednadžbe (4.132) pojavljuje se v^L . To je molarni volumen čiste kapljevine. I njega je moguće izračunati jednadžbom stanja, ali je zbog male točnosti tih podataka bolje uvrstiti eksperimentalnu vrijednost (izračunatu primjerice iz gustoće prema $v^L = 1/\rho^L$). Budući da su kapljevine praktički nestlačive, osim u blizini kritične točke, s velikom se točnošću može pisati:

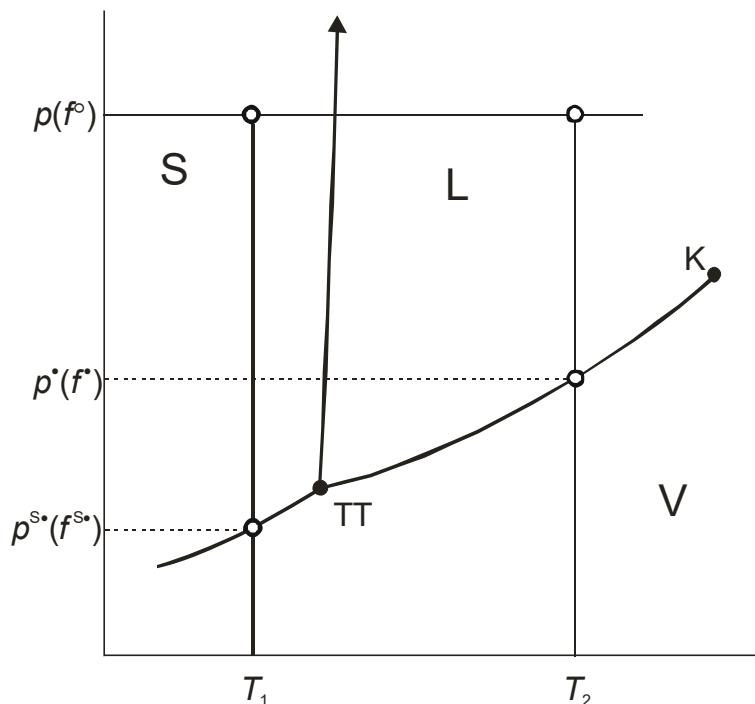
$$PF = \exp \left[\frac{v^L (p - p^\bullet)}{RT} \right]. \quad (4.134)$$

Standardna fugacitivnost krutine izračunava se analognim izrazima, npr. prema:

$$f^\circ = f^{S^\bullet} \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{p^{S^\bullet}}^p v^S dp\right) = \varphi^{S^\bullet} p^{S^\bullet} \exp\left[\frac{v^S(p - p^{S^\bullet})}{RT}\right]. \quad (4.135)$$

Oznaka S uz crnu točku znači da se veličine odnose na stanje ravnoteže para-krutina, tj. na krivulju sublimacije; v^S je molarni volumen krutine.

Izračunavanje standardne fugacitivnosti čiste kapljevine i krutine shematski je prikazano na slici 4.18, na p - T -dijagramu čiste tvari.



Slika 4.18 Shematski prikaz izračunavanja standardne fugacitivnosti čiste kapljevine i krutine na p - T -dijagramu čiste tvari. Kao standardno stanje za krutinu izabire se stanje pri tlaku i temperaturi sustava, p i T_1 . Fugacitivnost u standardnome stanju f° jednaka je produktu ravnotežne fugacitivnosti f^{S^\bullet} i Poyntingova faktora za krutinu, kojim se izračunava razlika fugacitivnosti pri promjeni tlaka od ravnotežnoga p^{S^\bullet} (ravnoteža para-krutina, krivulja sublimacije) do p . Standardno stanje za kapljevinu također je stanje pri tlaku i temperaturi sustava, p i T_2 . Ravnotežni tlak p° nalazi se na krivulji isparavanja. Fugacitivnost u standardnome stanju f° jednaka je produktu ravnotežne fugacitivnosti f° i Poyntingova faktora za kapljevinu.

4.18. Aktivnost i standardno stanje komponente u smjesi kapljevine ili krutina (otopini)

I ovaj odjeljak započet će kratkom intuitivnom raspravom. Aktivnost komponente trebala bi označavati neko (mjerljivo) djelovanje čestica komponente u kapljevitij ili čvrstoj otopini. Tu se može raditi o aktivnosti pri kemijskoj reakciji u homogeni sustavu, aktivnosti pri elektrodoj kemijskoj reakciji i s time povezanim elektrodnim potencijalom, aktivnosti pri prolasku molekula otapala kroz polupropusnu membranu i s time povezanim osmotskim tlakom, aktivnosti pri isparavanju, tj. doprinosu komponente tlaku para iznad otopine itd. Kod idealnih otopina, u jednadžbama za elektrojni potencijal, tlak para, osmotski tlak, povišenje vrelišta, sniženje ledišta... kao mjera koncentracije (sastava otopine) pojavljuje se množinski udio komponente. U istim tim jednadžbama u realnim otopinama stoji aktivnost. To znači da je aktivnost u tijesnome odnosu s množinskim udjelom te da ima slično značenje. Aktivnosti

čiste komponente po definiciji je pridružena vrijednost 1, a aktivnost komponente koje uopće nema u otopini iznosi 0, što definira granične vrijednosti prema:

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} a_i = \lim_{x_i \rightarrow 1} x_i = 1, \quad (4.136)$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} a_i = \lim_{x_i \rightarrow 0} x_i = 0. \quad (4.137)$$

Formalni izrazi za aktivnost komponente u kapljevitaj ili čvrstoj otopini identični su onima iskazanima jednadžbama (4.122) i (4.124) za plinovite smjese:

$$\bar{g}_i = g_i^\circ + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ},$$

$$a_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ}.$$

Sukladno svemu navedenome, aktivnost komponente je – na neki način – mjera djelatne koncentracije tvari u kapljevitaj otopini. Ako je aktivnost veća od množinskoga udjela, komponenta pridonosi mjerenoj svojstvu više od očekivanoga sukladno definiciji idealne otopine, a ako je manja od množinskoga udjela, pridonosi manje od očekivanoga. Dakle, aktivnost uvijek treba usporediti s množinskim udjelom komponente, prema:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}, \quad (4.138)$$

što je definicijski izraz za koeficijent aktivnosti komponente γ_i . Koeficijent aktivnosti veći od jedan znači pozitivno odstupanje mjenoga svojstva od idealnosti uslijed djelovanja komponente, a koeficijent aktivnosti manji od jedan negativno odstupanje mjenoga svojstva.

Iz (4.138) i (4.124) slijedi:

$$\hat{f}_i = \gamma_i x_i f_i^\circ. \quad (4.139)$$

Na ovom će se mjestu redefinirati idealne otopine kao otopine za koje vrijedi $\gamma_i = 1$ u cijelom području sastava. Kada je otopina idealna, koeficijent aktivnosti jednak je jedan, a aktivnost je jednaka molarnomu udjelu. Formalni iskaz idealnoga ponašanja tada je:

$$\hat{f}_i = x_i f_i^\circ. \quad (4.140)$$

i naziva se Lewis-Randallovo pravilo. Alternativno, Lewis-Randallovo pravilo može se iskazati i jednadžbom:

$$\hat{\phi}_i = \phi_i^\circ. \quad (4.141)$$

Budući da su fugacitivnost i koeficijent fugacitivnosti svojstva koja se izračunavaju na osnovi eksperimentalnih p - v - T -podataka, termodinamičkih p - v - T -korelacija ili izravno iz jednadžbi stanja, jednadžba (4.136) implicitno povezuje volumen smjese s volumenom čistih komponenata. Eksplicitni iskaz slijedi iz definicijskih jednadžbi za fugacitivnost čiste tvari:

$$RTd \ln f_i^\circ = v_i^\circ dp, \quad (4.142)$$

i parcijalnu fugacitivnost:

$$RTd \ln \hat{f}_i = \bar{v}_i dp, \quad (4.143)$$

Oduzimanjem dviju jednadžbi dobiva se:

$$RTd \ln \frac{f_i^\circ}{\hat{f}_i} = (v_i^\circ - \bar{v}_i) dp. \quad (4.144)$$

Integriranjem lijeve strane u granicama tlakova od 0 do tlaka sustava p dobiva se:

$$RT \ln \frac{f_i^\circ}{\hat{f}_i} - RT \ln \frac{f_{p \rightarrow 0}}{\hat{f}_{i,p \rightarrow 0}} = \int_0^p (v_i^\circ - \bar{v}_i) dp. \quad (4.145)$$

Kada tlak teži nuli, fugacitivnost teži tlaku, p , a parcijalna fugacitivnost parcijalnom tlaku, $p_i = x_i p$; stoga slijedi:

$$RT \ln \frac{x_i f_i^\circ}{\hat{f}_i} = \int_0^p (v_i^\circ - \bar{v}_i) dp. \quad (4.146)$$

U razlomku pod logaritmom na lijevoj strani jednadžbe prepoznaje se Lewis-Randallovo pravilo, koje vrijedi samo ako je na desnoj strani:

$$\int_0^p (v_i^\circ - \bar{v}_i) dp = 0. \quad (4.147)$$

To znači da parcijalni molarni volumen komponente i mora biti jednak molarnom volumenu čiste tvari (standardno stanje) u cijelom području tlakova od 0 do p . Mora, dakle, vrijediti pravilo o aditivnosti volumena pri miješanju u cijelom području tlakova, tj.:

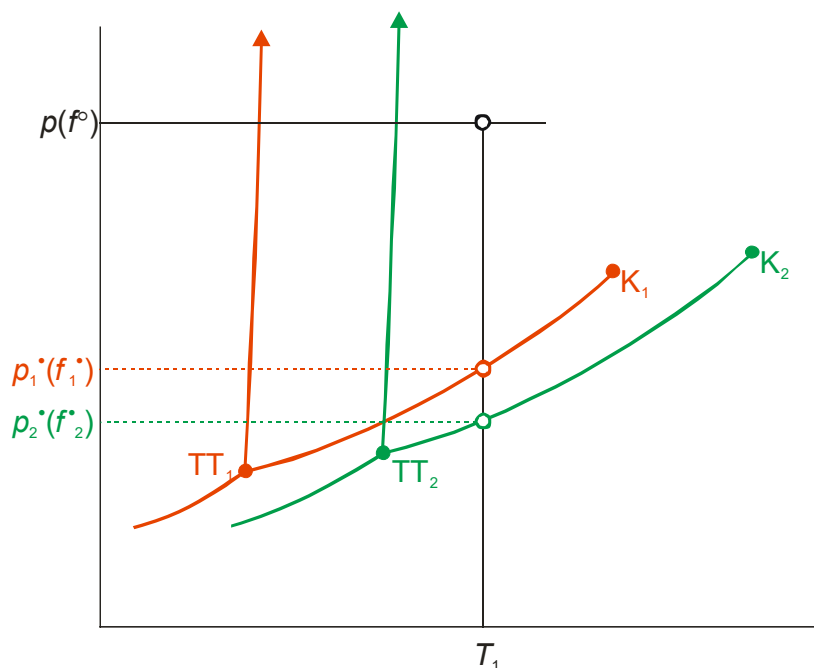
$$v^M = v^{\text{ex}} = 0. \quad (4.148)$$

Na prikazani se način neidealnost sustava, plinovite ili kapljevite smjese, dijeli na dva dijela. Prvi dio je posljedica neidealnosti samih komponenata i karakterizira se fugacitivnošću ili koeficijentom fugacitivnosti komponenata. Takve neidealne komponente mogu tvoriti idealnu otopinu prema Lewis-Randallovu pravilu. Drugi dio neidealnosti sustava posljedica je miješanja i karakterizira se koeficijentom aktivnosti.

Izračunavanje standardnih fugacitivnosti komponenata u smjesama kapljevina provodi se pomoću Poyntingova faktora, slično kao kod čistih kapljevina:

$$f_i^\circ = f_i^\bullet \exp \left(\frac{1}{RT} \int_{p_i^\bullet}^p v_i^L dp \right). \quad (4.149)$$

Izračunavanje je (za dvokomponentni sustav) shematski prikazano na slici 4.18, na p - T -dijagramu.



Slika 4.19 Shematski prikaz izračunavanja standardnih fugacitivnosti komponenata u kapljevitj dvokomponentnoj smjesi na p - T -dijagramu. Kao standardna stanja izabiru se stanja čistih komponenata pri tlaku i temperaturi sustava, p i T . Pri odabranim uvjetima obje komponente mogu postojati kao čiste kapljevine. Fugacitivnost komponente i u standardnom stanju, f_i° , jednaka je produktu ravnotežne fugacitivnosti, f_i^* , i Poyntingova faktora kojim se izračunava razlika fugacitivnosti pri promjeni tlaka od ravnotežnog p_i^* do p . Ravnotežni tlakovi komponenata međusobno se razlikuju.

Iz jednadžbe (4.139) i (4.149) slijedi:

$$\hat{f}_i = \gamma_i x_i f_i^\circ \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{p_i^*}^p v_i^L dp\right). \quad (4.150)$$

Ako se tlak sustava ne razlikuje bitno od ravnotežnoga tlaka komponente (tj. kada je mali raspon vrelišta komponenata), integral na desnoj strani poprima mali iznos u odnosu na nazivnik RT . Posljedično, Poyntingov faktor približava se jedinici. Slijedi:

$$\hat{f}_i = \gamma_i x_i f_i^\circ. \quad (4.151)$$

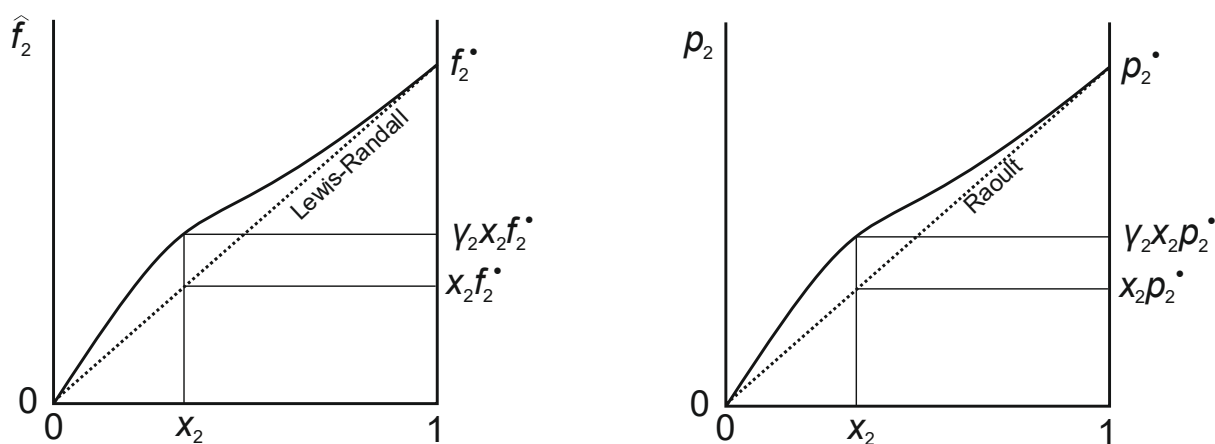
i

$$\hat{f}_i = x_i f_i^\circ. \quad (4.152)$$

za realne i idealne otopine. U graničnom slučaju niskih tlakova posljednja jednadžba prelazi u

$$p_i = x_i p_i^\circ, \quad (4.153)$$

što je matematički iskaz Raoultova zakona (RAOULT, 1882.). Raoultov zakon vrijedi za niske tlakove i daje ovisnost tlaka para komponente o njezinu molarnome udjelu u idealnoj otopini. Oblikom je analogan Lewis-Randallovu pravilu. Može se stoga reći da je Lewis-Randallovo pravilo na neki način ekstrapolacija Raoultova zakona u područje viših tlakova, gdje se svaka od komponenata plinske smjese ili smjese kapljevine vlada neidealno, ali se međusobno idealno miješaju. Na slici 4.20 ilustrirana je primjena Raoultova zakona i Lewis-Randallova pravila za određivanje koeficijenta aktivnosti.



Slika 4.20. Usporedba Raoultova zakona i Lewis-Randallova pravila pri određivanju koeficijenta aktivnosti. Punom linijom su shematski prikazane realne, a crtkanom idealne koncentracijske ovisnosti.

4.19. Otopine plinova ili krutina u kapljevinama

U kemijsko-inženjerskoj praksi, osim smjesa dviju ili više kapljevinama, vrlo često se susreću i otopine plinova ili krutina u kapljevinama. Tako se npr. u procesnim tokovima rafinerijskih postrojenja pojavljuju otopine vodika u ugljikovodičnim smjesama, pri pročišćavanju otpadnih plinova sagorijevanja u apsorpcijskim kolonama susreću se otopine različitih plinova u kapljevinama za ispiranje, otopine krutina u kapljevinama susreću se u svim kristalizacijskim procesima, procesima ekstrakcije iz krutina, itd.

U ovom će se odjeljku prvo razmatrati opći slučaj otopine plina u kapljevinama. Sustav je dvokomponentan, komponenta 1 je kapljevit otapalo, a komponenta 2 otopljeni plin. Izračunavanje fugacitivnosti i aktivnosti komponenata u otopini zahtijeva definiranje odgovarajućih standardnih stanja.

Za komponentu 1, izbor čiste tvari (čistog otapala pri temperaturi i tlaku sustava, T i p) čini se sasvim prikladnim. Pokuša li se ista konvencija primijeniti i na otopljeni plin, nailazi se na problem. Naime, kad je temperatura sustava veća od kritične temperature otopljenog plina, $T > T_{K2}$, čisti plin ne može postojati u kapljevitome stanju, tj. ne može se ukapljiti nikakvom promjenom tlaka. Stoga se takvo standardno stanje naziva hipotetskim. Jednadžba za izračunavanje fugacitivnosti otopljenoga plina:

$$f_2^o = f_2^* \exp \left(\frac{1}{RT} \int_{p_2^*}^p v_2^L dp \right), \quad (4.154)$$

nije primjenjiva zato što nisu definirani ni ravnotežni tlak, p_2^* , ni odgovarajuća ravnotežna fugacitivnost f_2^* , niti molarni volumen ukapljenog plina v_2^L .

Problem se ponekad može riješiti ekstrapolacijom, ako je temperatura sustava tek nešto iznad kritične temperature otopljenoga plina. Krivulja isparavanja može se ekstrapolirati u područje temperatura viših od kritične, i izračunati hipotetski ravnotežni tlak, p_2^{SHL} i zatim hipotetska ravnotežna fugacitivnost, f_2^{SHL} , pomoću, npr. neke od jednadžbi stanja realnih plinova. Postupak je ilustriran slikom 4.21. Neriješen, međutim, zasada ostaje problem procjene hipotetskoga molarnoga volumena otopljenoga plina u kapljevitome stanju, v_2^{SHL} , koji će biti raspravljen znatno kasnije, u odjeljku 8.5. Jednadžba 4.154 tada se može pisati kao:

$$f_2^\circ = f_2^{\text{SHL}} \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{p_2^{\text{SHL}}}^p v_2^{\text{SHL}} dp\right), \quad (4.155)$$

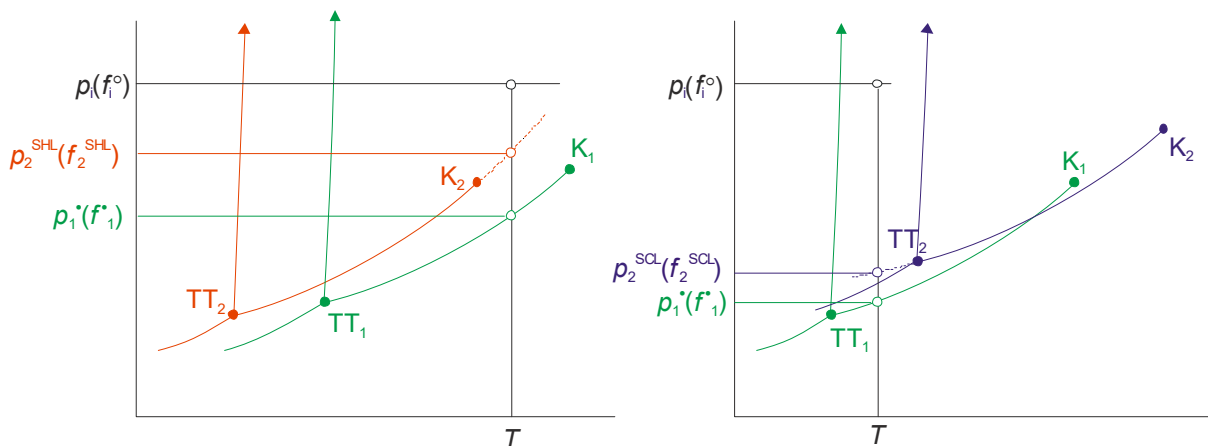
i može poslužiti za izračunavanje standardne fugacitivnosti otopljenog plina. SHL ovdje označava pregrijanu kapljevину (engl. *superheated liquid*).

Sličan se problem pojavljuje i kod otopina krutina u kapljevinama. Brojka 2 sada označava otopljenu krutinu. Krivulja taljenja u p - T -dijagramu praktički je vertikalna za većinu čistih tvari, što odražava činjenicu da se svojstva kondenziranih faza, krute i kapljevite, ne mijenjaju znatno s promjenom tlaka. To znači da čista otopljena tvar ne može postojati kao kapljevina ako je temperatura sustava T već i neznatno niža od temperature trojne točke, T_{TT} . U jednadžbi (4.154); ponovno nisu definirani ni ravnotežni tlak, p_2° , ni odgovarajuća ravnotežna fugacitivnost, f_2° , niti molarni volumen rastaljene krutine, v_2^{L} .

Moguće rješenje problema slično je kao kod otopina plinova u kapljevinama, i ilustrirano je također slikom 4.21. Ekstrapolacija krivulje isparavanja ovaj se put provodi u područje temperatura nižih od T_{TT} , izračunava se hipotetski ravnotežni tlak, p_2^{SCL} , i zatim hipotetska ravnotežna fugacitivnost, f_2^{SCL} . SCL ovdje označava pothlađenu kapljevину (engl. *subcooled liquid*). Tada jednadžba:

$$f_2^\circ = f_2^{\text{SCL}} \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{p_2^{\text{SCL}}}^p v_2^{\text{SCL}} dp\right), \quad (4.156)$$

može poslužiti za izračunavanje standardne fugacitivnosti otopljene krutine, pod uvjetom da se može procijeniti hipotetski molarni volumen otopljene tvari, v_2^{SCL} .



Slika 4.21. Ilustracija ekstrapolacijskih postupaka za izračunavanje standardne fugacitivnosti otopljene tvari. Brojkom 1 označeno je otapalo, a brojkom 2 otopljena tvar. Lijeva slika odgovara otopini plina u kapljevini; provodi se ekstrapolacija krivulje isparavanja u područje temperatura iznad T_{K2} . Desna slika odgovara otopini krutine u kapljevini; krivulja isparavanja ekstrapolira se u područje temperatura ispod T_{TT2} .

4.20. Asimetrična definicija standardnoga stanja

Opisani se ekstrapolacijski postupci ne mogu primjenjivati kada su otopljene komponente znatno udaljene od temperaturnoga područja svoga kapljevitoga stanja, tj. kada je T znatno iznad T_{K2} (za plinove) ili znatno ispod T_{TT2} (za krutine). Standardno se stanje tada može odabrati u skladu s drugačijom, prikladnijom definicijom idealnoga vladanja otopine.

Topljivost većine krutina u kapljevinama ograničena je na razmjerno usko koncentracijsko područje, od nulte koncentracije do stanja zasićene otopine i jedino je u tom području moguće mjeriti termodinamička svojstva otopina. Slično vrijedi i za plinove, s tim da je maksimalna topljivost većine plinova u kapljevinama još manja.

Primijećeno je da iznosi termodinamičkih veličina (pa tako i fugacitivnosti) za otopine plinova i krutina, kada se crtaju kao funkcija neke koncentracijske varijable (molarnoga udjela, molarne koncentracije, molalитета...) približavaju linearnome trendu kada se koncentracija otopine smanjuje. Stoga, premda se termodinamička svojstva beskonačno razrijeđenih otopina ne mogu izravno mjeriti, razmjerno se lako i precizno mogu odrediti ekstrapolacijom dostupnih eksperimentalnih podataka na beskonačno razrjeđenje. Uobičajeno je, stoga, linearni eksperimentalni trend proglasiti idealnim vladanjem, a odsječak linearnoga trenda na ordinati jedinične koncentracije (molarni udio $x_2 = 1$, molarna koncentracija $c = 1$, molalitet $m = 1$) idealnom otopinom. Premda je takva idealna otopina hipotetska, iznosi termodinamičkih veličina hipotetske otopine eksperimentalno su određivi i ponovljivi. Definicija standardnoga stanja u tom je slučaju različita za otapalo i otopljenu tvar, pa se ponekad naziva i asimetričnom definicijom standardnoga stanja. Pri beskonačnome razrjeđenju otapalo je praktički čisto, pa je standardno stanje čista tvar pri temperaturi i tlaku sustava. Za otopljenu tvar, standardno stanje je stanje beskonačnog razrjeđenja pri temperaturi i tlaku sustava, ekstrapolirano na jediničnu koncentraciju.

Koncipiranje idealne otopine na osnovi vladanja realne otopine pri beskonačnome razrjeđenju ilustrirat će se na primjeru mjerljivoga svojstva – parcijalnog tlaka plinovite komponente kao funkcije molarnoga udjela plina u otopini. Prema jednadžbi (4.140), parcijalna se fugacitivnost otopljene tvari u idealnim otopinama izračunava izrazom:

$$\hat{f}_2 = x_2 f_2^\circ \quad (4.157)$$

U realnim otopinama vrijedi, prema (4.139):

$$\hat{f}_2 = \gamma_2 x_2 f_2^\circ, \quad (4.158)$$

gdje je γ_2 koeficijent aktivnosti. U uvjetima beskonačnoga razrjeđenja on poprima graničnu vrijednost, γ_2° , pa se može pisati:

$$\hat{f}_2 = \gamma_2^\circ x_2 f_2^\circ \quad (4.159)$$

Izraz (4.157) formalno je analogan Henryjevu zakonu:

$$p_2 = x_2 k_H, \quad (4.160)$$

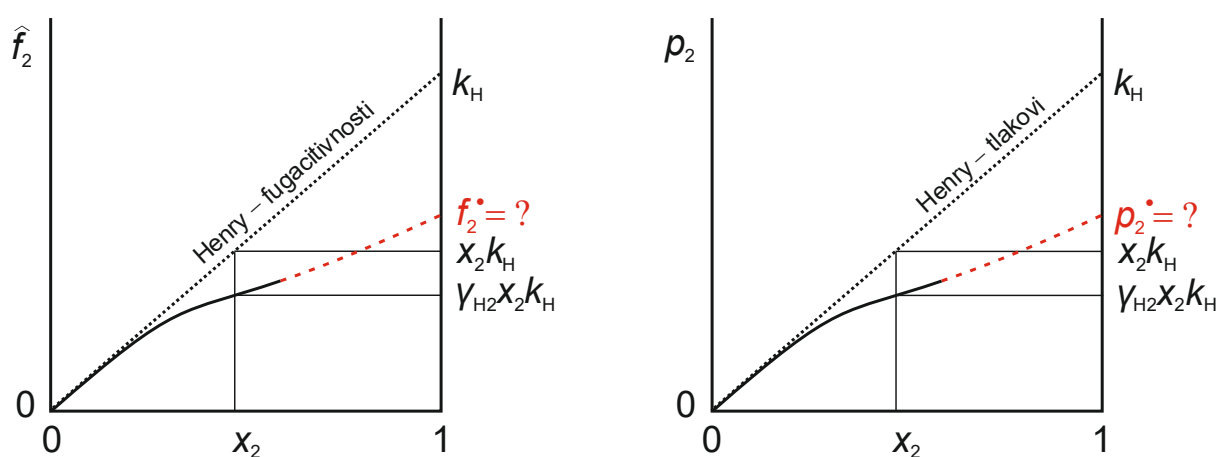
koji povezuje koncentraciju otopljenoga plina x_2 s parcijalnim tlakom plina iznad otopine, p_2 (HENRY, 1803.). Prema analogiji, Henryjev zakon za realne otopine glasi:

$$\hat{f}_2 = x_2 k_H, \quad (4.161)$$

gdje je $k_H = \gamma_2^\circ f_2^\circ$ ili, za Poyntingove faktore približne jedinici: $k_H = \gamma_2^\circ f_2^\bullet$. Odstupanja od Henryjeva zakona iskazuju se novom veličinom, koja se također naziva koeficijentom aktivnosti i označava s γ_H . Parcijalna fugacitivnost otopljene tvari je:

$$\hat{f}_2 = \gamma_{H2} x_2 k_H \quad (4.162)$$

Primjena Henryjeva zakona pri određivanju koeficijenta aktivnosti shematski je prikazana na slici 4.22.



Slika 4.22. Primjena Henryjeva zakona na određivanje koeficijenta aktivnosti γ_H . Na lijevoj je slici na ordinati parcijalni tlak, a na desnoj parcijalna fugacitivnost. Lijeva slika vrijedi za područje nižih tlakova, a desna sasvim općenito. Puna linija prelazi u isprekidanu u području gdje nije moguće pripraviti otopinu odgovarajućega sastava. Iznos Henryjeve konstante određuje se iz graničnoga nagiba krivulje: $k_H = \lim(\partial p_2 / \partial x_2)_{x_2 \rightarrow 0}$ ili $k_H = \lim(\partial f_2 / \partial x_2)_{x_2 \rightarrow 0}$.

Parcijalna fugacitivnost tvari u realnoj otopini mora biti jednaka bez obzira na izabrano standardno stanje (čista tvar ili beskonačno razrijeđena otopina) i izabranu definiciju idealnoga ponašanja. Mora stoga vrijediti:

$$\gamma_2 x_2 f_2^\circ = \gamma_{H2} x_2 k_H \quad (4.163)$$

Iz prethodne jednadžbe izravno slijede izrazi za preračunavanje aktivnosti i koeficijenta aktivnosti s jedne definicije standardnoga stanja na drugu:

$$a_2 f_2^\circ = a_{H2} k_H \quad (4.164)$$

$$\gamma_2 f_2^\circ = \gamma_{H2} k_H \quad (4.165)$$

Budući da je $k_H = \gamma_2^\infty f_2^\circ$, slijedi i:

$$\gamma_{H2} = \frac{\gamma_2}{\gamma_2^\infty} \quad (4.166)$$

Odjeljak će završiti rekapitulacijom asimetrične definicije idealne otopine. Pri takvoj definiciji, otopina se vlada idealno u vrlo razrijeđenom području, parcijalna fugacitivnost (ili parcijalni tlak otapala) razmjernan je njegovu množinskome udjelu i slijedi Raoultov zakon, a topljivost plina razmjerna je njegovu parcijalnomu tlaku iznad otopine i slijedi Henryjev zakon. Mikroskopski gledano, to znači da u idealnoj otopini otapanje molekula plina (ili krutine) ne remeti međusobne interakcije molekula otapala, dok su međusobne interakcije molekula otopljenog tvari zanemarive zbog njihove male koncentracije.

4.21. Metoda prividnih molarnih veličina

S asimetričnim otopinama povezana je još jedna metoda određivanja parcijalnih molarnih veličina. Asimetričnu otopinu tvori kapljevito otapalo i kruta ili plinovita otopljena tvar, koja ne može postojati kao čista kapljevina pri uvjetima mjerenja, temperaturi i tlaku sustava. Termodinamička svojstva otapala, međutim, obično su dobro definirana. U takvim se

slučajevima za određivanje parcijalnih molarnih veličina može primijeniti metoda prividnih molarnih veličina, ilustrirana na primjeru entalpije.

Ukupna se entalpija dvokomponentnoga sustava, sastavljenoga od otapala 1 i otopljene tvari 2 može prikazati izrazom:

$$H = n_1 h_1 + n_2 \hat{h}_2, \quad (4.167)$$

ili u intenzivnome obliku jednadžbom:

$$h = x_1 h_1 + x_2 \hat{h}_2. \quad (4.168)$$

Veličina \hat{h}_2 naziva se prividna molarna entalpija otopljene tvari. Izrazi pokazuju da se otopljena tvar, na određeni način, smatra „nositeljem“ cijele neidealnosti sustava, dok se otapalu pripisuje idealno vladanje. Primijeni li se definicijski izraz za parcijalnu molarnu entalpiju na jednadžbu (4.167), dobiva se:

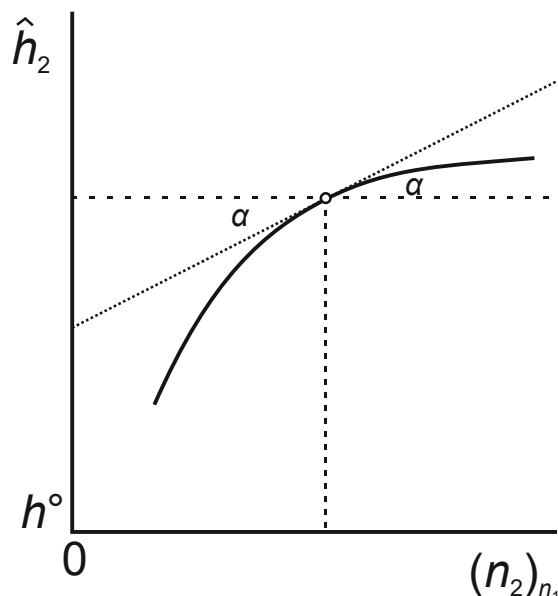
$$\bar{h}_2 = \left(\frac{\partial H}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \hat{h}_2 + n_2 \left(\frac{\partial \hat{h}_2}{\partial n_2} \right)_{n_1}, \quad (4.169)$$

pri čemu zbog konstantnosti iščezava član koji se odnosi na čisto otapalo (komponentu 1).

Jednadžba (4.169) pokazuje da je za određivanje parcijalne molarne entalpije otopljene tvari potrebno poznavati njezinu prividnu molarnu entalpiju i odgovarajuću koncentracijsku ovisnost. Prividna molarna entalpija se iz eksperimentalnih podataka može izračunati prema:

$$\hat{h}_2 = \frac{H - n_1 h_1}{n_2}, \quad (4.170)$$

Diferencijal prividne molarne entalpije po množini otopljene tvari, n_2 , može se odrediti grafički, iz odgovarajućega dijagrama shematski prikazanoga na slici 4.23.



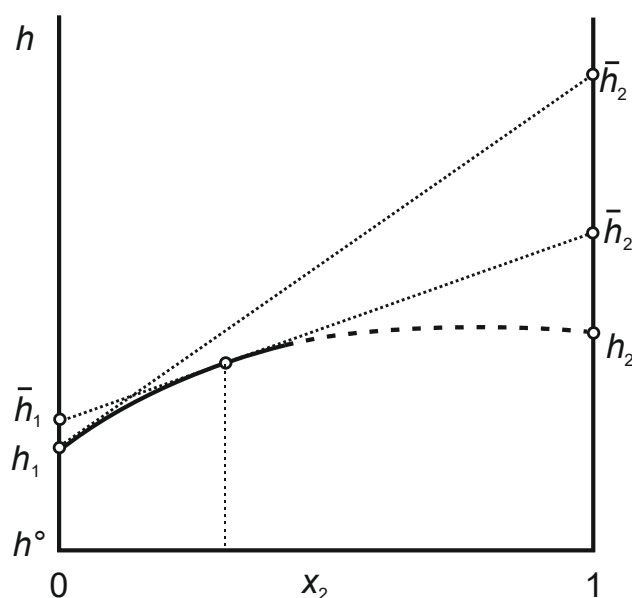
Slika 4.23. Primjena metode prividnih molarnih veličina. Na slici je prikazana ovisnost prividne molarne entalpije komponente 2, \hat{h}_2 , o množini otopljene tvari, n_2 , pri stalnome tlaku, temperaturi i množini komponente 1, n_1 . Parcijalna molarna entalpija \bar{h}_2 izračunava se iz iznosa \hat{h}_2 te nagiba tangente, $\text{tg}\alpha$, prema slici i jednadžbi (4.169). Entalpije su izražene relativno, u odnosu na referentnu entalpiju h° .

Nakon određivanja parcijalne molarne entalpije otopljene tvari, parcijalna molarna entalpija otapala lako se izračunava prema:

$$\bar{h}_1 = \frac{H - n_2 \bar{h}_2}{n_1}. \quad (4.171)$$

4.22. Metoda odsječka i asimetrična definicija standardnoga stanja

U odjeljku 4.12 opisano je kako odrediti parcijalne molarne veličine iz poznate ovisnosti ekscesne veličine ili veličine miješanja o sastavu. Primjena takve inačice metode odsječka zahtijeva poznavanje iznosa molarnih veličina čistih komponenti. Standardno stanje za obje komponente je, dakle, čista kapljevinna. Ukoliko otopljena tvar ne može postojati kao čista kapljevinna pri uvjetima eksperimenta (otopine plinova ili krutina), potrebno je drugačije definirati idealnu otopinu i odgovarajuće standardno stanje, kako je već spomenuto u odjeljku 4.20. Definicija standardnoga stanja razlikuje se za otapalo i otopljenu tvar, pa se govori o asimetričnoj definiciji. Problem je ilustriran slikom 4.24.



Slika 4.24. Primjena metode odsječka kod asimetrične definicije standardnoga stanja. Na slici je prikazana ovisnost molarne entalpije sustava o molarnome udjelu otopljene tvari – komponente 2. Isprekidana linija pokazuje hipotetsku entalpiju sustava – otopine tih sastava ne mogu se pripraviti. Parcijalne molarne entalpije otapala, \bar{h}_1 , mogu se iskazivati relativno, u odnosu na referentnu entalpiju h° , ili bolje, u odnosu na molarnu entalpiju čiste tvari, h_1 . Parcijalna molarna entalpija otopljene tvari, \bar{h}_2 , ne može se iskazivati u odnosu na h_2 , jer se radi o hipotetskom, eksperimentalno nedostupnom stanju. Umjesto toga, primjenjuje se granični nagib krivulje $\partial h / \partial x_2$ kad $x_2 \rightarrow 0$ (stanje beskonačnog razrjeđenja). Odsječak koji granična tangenta tvori na jediničnoj koncentracijskoj osi $x_2 = 1$ je eksperimentalno dostupna fiksna točka h_2^\square . Entalpije h_2^\square iskazuju se relativno prema h_2^\square .

Uobičajena definicija entalpije miješanja u dvokomponentnom sustavu je:

$$h^M = h - (x_1 h_1 + x_2 h_2). \quad (4.172)$$

Primijeni li se asimetrična definicija standardnog stanja, može se pisati:

$$l = h - (x_1 h_1 + x_2 \bar{h}_2^\square). \quad (4.173)$$

l je ovdje **relativna molarna entalpija**. Uzevši da vrijedi:

$$h = x_1 \bar{h}_1 + x_2 \bar{h}_2, \quad (4.174)$$

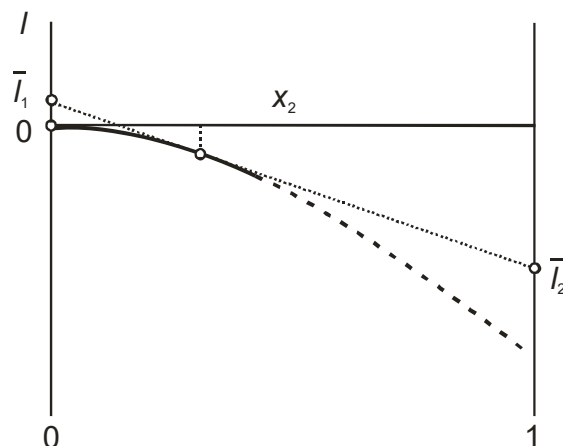
slijedi:

$$l = x_1 (\bar{h}_1 - h_1) + x_2 (\bar{h}_2 - h_2). \quad (4.175)$$

Veličine u zagradama nazivaju se još i **relativne parcijalne molarne entalpije**, i označavaju se s \bar{l} :

$$l = x_1 \bar{l}_1 + x_2 \bar{l}_2. \quad (4.176)$$

Relativne parcijalne molarne entalpije mogu se odrediti metodom odsječka, prema slici 4.25:



Slika 4.25. Primjena metode odsječka kod asimetrične definicije standardnoga stanja. Na slici je prikazana ovisnost relativne molarne entalpije sustava o molarnome udjelu otopljene tvari – komponente 2. Isprekidana linija pokazuje hipotetsku entalpiju sustava – otopine tih sastava ne mogu se pripraviti. Relativne parcijalne molarne entalpije dobiju se kao odsječci koje na ordinatama čistih komponenti (od kojih je jedna u realnome, a druga u hipotetskome stanju) tvori tangenta na eksperimentalnu krivulju.

4.23. Kemijski potencijal

Zbog svoga središnjega mjesta u kemijskoj i kemijsko-inženjerskoj termodinamici, parcijalna molarna Gibbsova energija komponente u plinskoj smjesi ili kapljevitoy i čvrstoy otopini ima zaseban simbol, μ , i ime – kemijski potencijal. Vrijedi stoga definicija:

$$\mu_i \equiv \bar{g}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}. \quad (4.177)$$

Tako definiran kemijski potencijal služi kao mjera odstupanja višekomponentnoga sustava od ravnotežnoga stanja uz ograničenje stalnoga tlaka i temperature. Tvar će „putovati“ s mjesta višega na mjesto nižega kemijskog potencijala do njihova izjednačavanja u cijelome sustavu, o čemu će se više raspravljati u poglavljima 6 i 12. Pri ograničenjima sustava različitim od navedenih (stalan tlak i temperatura), drugačije se definiraju i kemijski potencijali:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{s, v, n_{j \neq i}}, \quad (4.178)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{s, p, n_{j \neq i}}, \quad (4.179)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, v, n_{j \neq i}} . \quad (4.180)$$

Međutim, oni nisu ujedno i parcijalne molarne veličine, jer se one definiraju isključivo pri uvjetima stalnoga tlaka i temperature.

Nakon definiranja kemijskoga potencijala jednostavnom zamjenom simbola u izrazima (4.119) i (4.120) dolazi se do:

$$(d\mu_i)_T = RT d \ln p_i , \quad (4.181)$$

$$(d\mu_i)_T = RT d \ln \hat{f}_i , \quad (4.182)$$

4.24. Metoda odsječka i Gibbsova energija

Posebice se zanimljivi i u kemijsko-inženjerskoj termodinamici važni izrazi dobiju pri određivanju parcijalnih molarnih Gibbsovih energija. Nakon uvođenja kemijskih potencijala, Gibbsova energija realne dvokomponentne otopine prikazuje se izrazom:

$$g = x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2 . \quad (4.183)$$

Iz jednadžbe (4.125) slijedi:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i . \quad (4.184)$$

Odabere li se stanje čiste komponente pri temperaturi i tlaku sustava kao standardno stanje, slijedi:

$$\mu_i = g_i^\bullet + RT \ln a_i . \quad (4.185)$$

Gibbsova energija miješanja u dvokomponentnome sustavu tada je:

$$\begin{aligned} g^M &= g - x_1 g_1 - x_2 g_2 = \\ &= x_1 (g_1 + RT \ln a_1) + x_2 (g_2 + RT \ln a_2) - x_1 g_1 - x_2 g_2 = . \\ &= RT (x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2) \end{aligned} \quad (4.186)$$

Prethodna jednadžba za višekomponentne sustave glasi:

$$g^M = RT \sum x_i \ln a_i . \quad (4.187)$$

ili:

$$g^M = RT \sum x_i \ln (x_i \gamma_i) . \quad (4.188)$$

Iz posljednje se jednadžbe može izvesti promjena Gibbsove energije pri idealnome miješanju, budući da za idealne otopine vrijedi $\gamma_i = 1$ za cijelo područje sastava:

$$g^{M, id} = RT \sum x_i \ln x_i . \quad (4.189)$$

Također, prema diferencijalnome izrazu iz opće termodinamike (1.43) slijedi:

$$s^{M, id} = - \left(\frac{\partial g^{M, id}}{\partial T} \right)_p . \quad (4.190)$$

$$s^{M,id} = -R \sum x_i \ln x_i . \quad (4.191)$$

Izrazi (4.146) i (4.156) već su bili prikazani bez izvoda, kao (4.25) i (4.26), u odjeljku 4.4.

Jednadžba (4.187) može se prikazati u obliku:

$$\frac{g^M}{RT} = \sum x_i \ln a_i , \quad (4.192)$$

iz kojega je vidljivo da se logaritam koeficijenta aktivnosti može smatrati parcijalnom molarnom veličinom matične veličine – **reducirane Gibbsove energije miješanja**. (Energijske se veličine u kemiji i kemijskom inženjerstvu vrlo često reduciraju na relativnu ljestvicu dijeljenjem s umnoškom RT .) Stoga se logaritam koeficijenta aktivnosti može odrediti iz grafičkog prikaza ovisnosti $g^M/(RT)$ o sastavu, metodom odsječka. Postupak je ilustriran slikom 4.26.

Ekscesna Gibbsova energija razlika je Gibbsove energije realne i idealne otopine. Budući da je standardno stanje čiste komponente jednako za obje vrste otopina, ekscesna Gibbsova energija može se izračunati i kao razlika Gibbsovih energija miješanja za realnu i idealnu otopinu:

$$g^{ex} = g^M - g^{id} , \quad (4.193)$$

Nakon uvrštavanja odgovarajućih izraza dobije se:

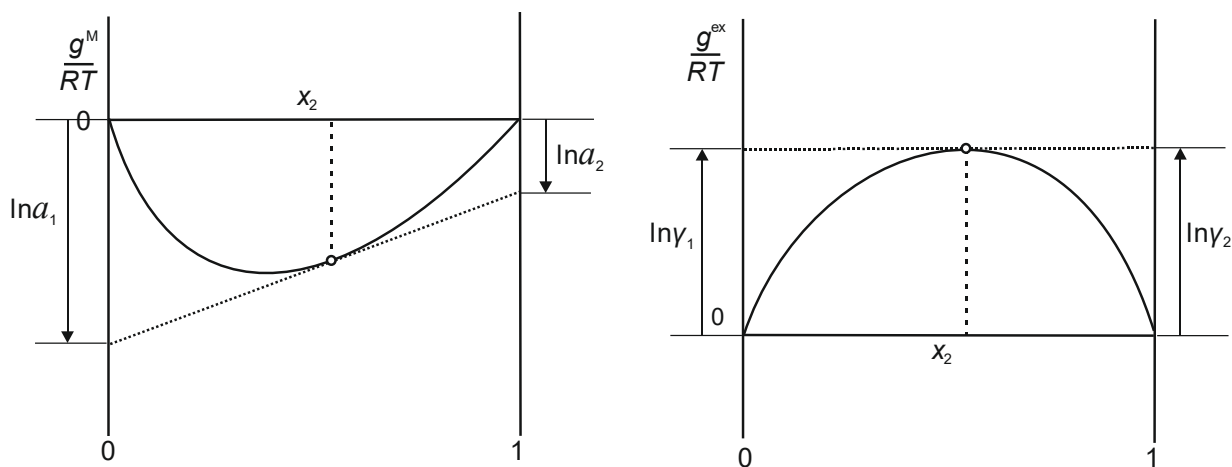
$$g^{ex} = RT \sum x_i \ln(x_i \gamma_i) - RT \sum x_i \ln x_i , \quad (4.194)$$

$$g^{ex} = RT \sum x_i \ln \gamma_i . \quad (4.195)$$

Prethodna jednadžba daje vrlo važnu vezu koeficijenta aktivnosti komponenata i ekscesne Gibbsove energije višekomponentnoga realnoga sustava. Iz:

$$\frac{g^{ex}}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i , \quad (4.196)$$

vidljivo je da je logaritam koeficijenta aktivnosti parcijalna molarna veličina **reducirane ekscesne Gibbsove energije**. Stoga se načelno može odrediti metodom odsječka, prema slici (4.26).



Slika 4.26. Primjena metode odsječka na određivanje aktivnosti i koeficijenta aktivnosti za dvokomponentnu otopinu.

Osim toga, opiše li se kakvim modelom eksperimentalna ovisnost ekscesne Gibbsove energije višekomponentnoga sustava o sastavu, primjenom jednadžbe:

$$\ln \gamma_i = \frac{g^{\text{ex}}}{RT} - \sum_{k \neq i} x_k \left[\frac{\partial (g^{\text{ex}}/RT)}{\partial x_k} \right]_{p,T,x_{j \neq i,k}}, \quad (4.197)$$

mogu se izračunati izrazi za koeficijent aktivnosti; jednadžba je poseban slučaj općega izraza prikazanoga u tablici 4.2.

4.25. Određivanje aktivnosti i koeficijenta aktivnosti iz Gibbs-Duhemove jednadžbe

Kako je već navedeno u odjeljku 4.13, u dvokomponentnome je sustavu dovoljno poznavati ovisnost parcijalne molarne veličine jedne od komponenata o sastavu. Parcijalna molarna veličina druge komponente tada se može izračunati na osnovi Gibbs-Duhemove jednadžbe. Tako se npr. parcijalni molarni volumen komponente 1 može izračunati prema jednadžbi (4.89).

Posebice su važni izrazi za aktivnost i koeficijent aktivnosti. Gibbs-Duhemova jednadžba za aktivnost izvodi se iz jednadžbe za kemijski potencijal:

$$\sum x_i d\mu_i = 0. \quad (4.198)$$

Uvrštavanjem jednadžbe (4.184) dolazi se do:

$$\sum x_i d(\mu_i^\circ + RT \ln a_i) = 0, \quad (4.199)$$

$$\sum x_i d \ln a_i = 0, \quad (4.200)$$

što je Gibbs-Duhemova jednadžba za aktivnost. U dvokomponentnome sustavu vrijedi:

$$x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0, \quad (4.201)$$

Prema analogiji s jednadžbom (4.89) slijedi

$$d \ln a_1 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln a_2, \quad (4.202)$$

i u integralnome obliku:

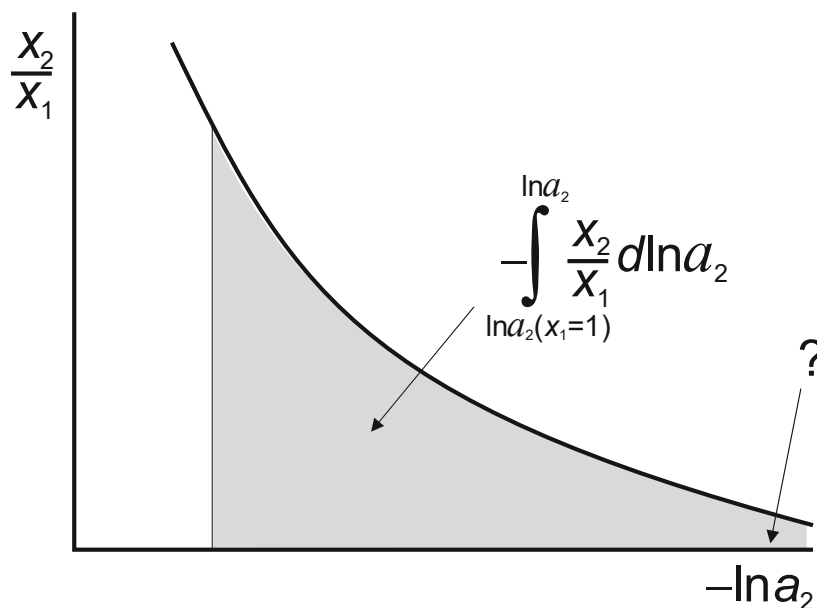
$$\int_{\ln a_1(x_1=1)}^{\ln a_1} d \ln a_1 = - \int_{\ln a_2(x_1=1)}^{\ln a_2} \frac{x_2}{x_1} d \ln a_2. \quad (4.203)$$

Nakon integriranja lijeve strane dobije se:

$$\ln a_1 = - \int_{\ln a_2(x_1=1)}^{\ln a_2} \frac{x_2}{x_1} d \ln a_2. \quad (4.204)$$

Logaritam aktivnosti u donjoj granici integracije jednak je nuli, jer se radi o standardnome stanju – čistoj komponenti 1; za $x_1 = 1$ vrijedi $a_1 = 1$ i $\ln a_1 = 0$.

Prethodna jednadžba služi za grafičko ili numeričko određivanje aktivnosti jedne od komponenata na osnovi poznate koncentracijske ovisnosti aktivnosti druge komponente, slika (4.27).



Slika 4.27. Primjena Gibbs-Duhemove jednadžbe pri grafičkome ili numeričkome određivanju aktivnosti. Aktivnost komponente 1 je zasjenjena površina. Problem predstavlja ekstrapolacija eksperimentalnih podataka do sjecišta s apscisom, prije samoga grafičkoga ili numeričkoga integriranja.

Gibbs-Duhemova jednadžba za koeficijent aktivnosti izvodi se iz izraza

$$\sum x_i d \ln(x_i \gamma_i) = 0. \quad (4.205)$$

Slijedi:

$$\sum x_i d \ln x_i + \sum x_i d \ln \gamma_i = 0. \quad (4.206)$$

Prva se suma na lijevoj strani pojednostavljuje. Budući je $d \ln x_i = dx_i/x_i$, vrijedi:

$$\sum x_i d \ln x_i = \sum dx_i = d(\sum x_i) = d(1) = 0. \quad (4.207)$$

Konačni izraz Gibbs-Duhemove jednadžbe za koeficijent aktivnosti stoga je:

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = 0. \quad (4.208)$$

Za dvokomponentnu otopinu vrijedi:

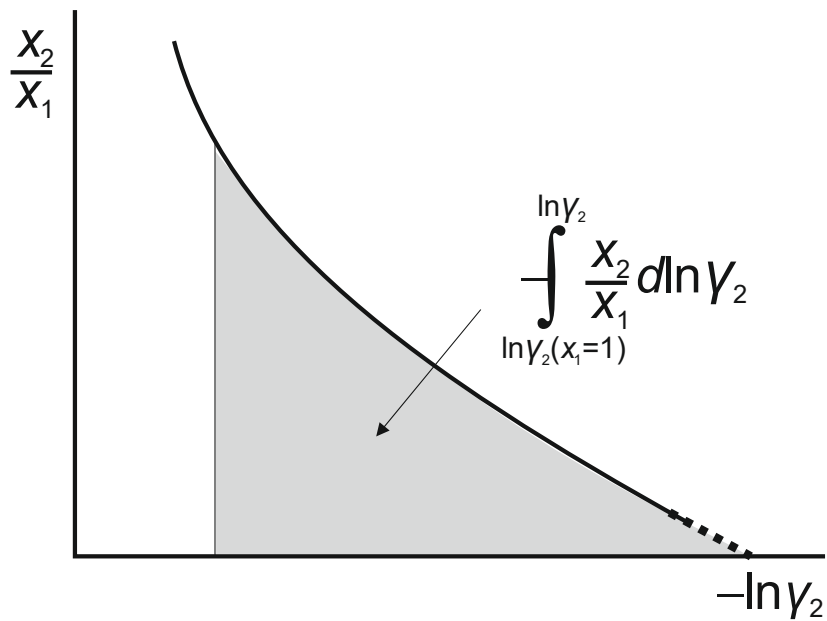
$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0, \quad (4.209)$$

$$d \ln \gamma_1 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln \gamma_2, \quad (4.210)$$

$$\int_{\ln \gamma_1(x_1=1)}^{\ln \gamma_1} d \ln \gamma_1 = - \int_{\ln \gamma_2(x_1=1)}^{\ln \gamma_2} \frac{x_2}{x_1} d \ln \gamma_2, \quad (4.211)$$

$$\ln \gamma_1 = - \int_{\ln \gamma_2(x_1=1)}^{\ln \gamma_2} \frac{x_2}{x_1} d \ln \gamma_2. \quad (4.212)$$

I ova se jednadžba može primijeniti za grafičko ili numeričko određivanje koeficijenta aktivnosti i , naknadno, aktivnosti jedne od komponenata na osnovi poznate koncentracijske ovisnosti koeficijenta aktivnosti druge komponente, slika 4.28.



Slika 4.28. Primjena Gibbs-Duhemove jednadžbe pri grafičkome ili numeričkome određivanju koeficijenta aktivnosti. Koeficijent aktivnosti komponente 1 je zasjenjena površina. Ekstrapolacija eksperimentalnih podataka do sjecišta s apscisom mnogo je jednostavnija nego na slici 4.25.



John Henry Poynting (1852. – 1914.)



William Henry (1774. – 1836.)

4.26. Literatura

(GARCÍA-MIAJA, 2009.) Gonzalo García-Miaja, Jacobo Troncoso, Luis Romani, *Excess Enthalpy, Density, and Heat Capacity for Binary Systems of Alkylimidazolium-Based Ionic Liquids + Water*, The Journal of Chemical Thermodynamics **41** (2009) 161–166.

(HENRY, 1803.) William Henry, *Experiments on the Quantity of Gases Absorbed by Water, at Different Temperatures, and under Different Pressures*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London **93** (1803) 29–42 i 274–276.

(KADAM, 2006.) Ujjan B. Kadam, Apoorva P. Hiray, Arun B. Sawant, Mehdi Hasan, *Densities, Viscosities, and Ultrasonic Velocity Studies of Binary Mixtures of Trichloromethane with Methanol, Ethanol, Propan-1-ol, and Butan-1-ol at $T = (298.15 \text{ and } 308.15) \text{ K}$* , The Journal of Chemical Thermodynamics **38** (2006) 1675–1683.

(KUMAR, 2011.) A. Kumar, I. S. Jha, B. P. Singh, *Quasi-lattice Model for the Thermodynamic Properties and Microscopic Structure of Molten Fe–Si Alloy*, Physica B: Condensed Matter **406** (2011) 4338–4341.

(RAOULT, 1882) François-Marie Raoult, *Loi générale de congélation des dissolvants*, Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de L'Academie des Sciences, **95** (1882) 1030–1033.

(WISNIAK, 2008.) Jaime Wisniak, Gladis Cortez, René D. Peralta, Ramiro Infante, Luis E. Elizalde, Tlálac A. Amaro, Omar García, Homero Soto, *Density, Excess Volume, and Excess Coefficient of Thermal Expansion of the Binary Systems of Dimethyl Carbonate with Butyl Methacrylate, Allyl Methacrylate, Styrene, and Vinyl Acetate at $T = (293,15, 303,15, \text{ and } 313,15) \text{ K}$* , The Journal of Chemical Thermodynamics **40** (2008) 1671–1683.

(ZIELKIEWICZ, 2002.) Jan Zielkiewicz, *Excess Gibbs Energies and Excess Molar Volumes for Binary Mixtures: (2-Pyrrolidone + Water), (2-Pyrrolidone + Methanol), and (2-Pyrrolidone + Ethanol) at the Temperature 313,15 K*, The Journal of Chemical Thermodynamics **34** (2002) 1693–1701.

5. Modeli koeficijenta aktivnosti

U prethodnome su poglavlju uvedene termodinamičke veličine prikladne za opis neidealnosti kapljevitih višekomponentnih sustava – otopina, raspravljeno je njihovo značenje i izvedene su osnovne termodinamičke relacije koje ih povezuju. U ovome će se poglavlju uvesti modeli koeficijenta aktivnosti. Oni igraju sličnu ulogu kao jednadžbe stanja kod realnih plinova – to su prikladne matematičke funkcije koje opisuju ovisnost termodinamičkih svojstava otopina o temperaturi, tlaku i sastavu. Cilj uvođenja modela koeficijenta aktivnosti jasan je – eksperimentalne podatke u obliku tablica ili dijagrama treba zamijeniti skupom funkcija pogodnim za ugradnju u numeričke kemijsko-inženjerske proračune.

Modeli koeficijenta aktivnosti mogu se, ali i ne moraju, zasnivati na određenome fizičkome modelu kapljevine, baš kao što se i jednadžbe stanja mogu izvesti na osnovi zamišljene fizičke slike o vladanju realnoga plina, ali mogu biti i potpuno empirijske prirode. No, dok se kod jednadžbi stanja uvijek mora razmatrati ovisnost termodinamičkih veličina o tlaku, ta se ovisnost kod realnih otopina često zanemaruje, jer su kapljevine u pravilu nestlačive.

Kao što sam naziv kaže, modeli opisuju u prvome redu koeficijente aktivnosti, te s njima izravno povezanu ekscesnu Gibbsovu energiju, jednadžba (4.195):

$$g^{\text{ex}} = RT \sum x_i \ln \gamma_i .$$

Treba se podsjetiti da ekscesne veličine iskazuju razliku termodinamičke veličine idealne i realne otopine, npr:

$$g^{\text{ex}} = g - g^{\text{id}} . \quad (5.1)$$

Dakle, iznos koeficijenta aktivnosti ovisit će o odabranoj definiciji idealnoga vladanja. Prema najčešćoj definiciji, idealna otopina imat će volumen:

$$v^{\text{id}} = \sum x_i v_i , \quad (5.2)$$

entalpiju:

$$h^{\text{id}} = \sum x_i h_i , \quad (5.3)$$

i entropiju:

$$s^{\text{id}} = \sum x_i s_i - R \sum x_i \ln x_i . \quad (5.4)$$

Gibbsova energija idealne otopine tada je:

$$g^{\text{id}} = \sum x_i g_i + RT \sum x_i \ln x_i . \quad (5.5)$$

Iznos Gibbsove energije realne otopine računa se prema:

$$g = g^{\text{id}} + g^{\text{ex}} . \quad (5.6)$$

tj. prema:

$$g = \sum x_i g_i + RT \sum x_i \ln x_i + RT \sum x_i \ln \gamma_i . \quad (5.7)$$

U skladu s prethodnim izrazom, za potpuno definiranje Gibbsove energije otopine nije dovoljno poznavati samo koeficijente aktivnosti (ili odgovarajući model), već još i iznose Gibbsovih energija čistih komponenata. Oni se, pak, moraju odrediti eksperimentalno ili na neki drugi način, prikladnim korelacijama. Koeficijenti aktivnosti opisuju jedino neidealnost otopine.

Odjeljak 4.24 i slika 4.26 prikazuju način određivanja koeficijenta aktivnosti iz eksperimentalnih podataka o eksczesnoj Gibbsovoj energiji, metodom odsječka. Odjeljak 4.25 sa slikom 4.28 prikazuje određivanje koeficijenta aktivnosti jedne komponente na osnovi poznate koncentracijske ovisnosti koeficijenta aktivnosti druge komponente u dvokomponentnome sustavu. Niti jedna od prikazanih metoda, međutim, ne govori ništa o samim eksperimentalnim postupcima. Koeficijenti aktivnosti i eksczesne Gibbsove energije eksperimentalno se mogu odrediti na brojne načine. Ovdje će biti opisani samo neki.

5.1. Koeficijenti aktivnosti iz koligativnih svojstava

Kao što je poznato iz opće termodinamike (fizikalne kemije), koligativna svojstva otopina ovise o brojnosti čestica otopljene tvari u otapalu, i mogu poslužiti za određivanje aktivnosti komponenata u otopinama.

Jedno od koligativnih svojstava je **povišenje vrelišta** otapala. Kao sustav odabire se dvokomponentna otopina pri standardnome tlaku od 1 atm (1 bar). Otapalo, komponenta 1, prisutno je u većoj količini i razmjerno je hlapivo. Otopljena tvar, komponenta 2, ima zanemariv ravnotežni tlak para pri atmosferskome vrelištu otapala, tj. praktički je nehlapiva. Stanje termodinamičke ravnoteže pri vrenju određeno je jednakošću kemijskih potencijala komponenata u parnoj (V) i kapljevitog (L) fazi. Za otapalo vrijedi:

$$\mu_1^V = \mu_1^L, \quad (5.8)$$

$$\mu_1^{V^\circ} + RT \ln a_1^V = \mu_1^{L^\circ} + RT \ln a_1^L. \quad (5.9)$$

No, budući da je parna faza čisto otapalo pri tlaku od 1 atm (1 bar), tj. radi se o plinu u standardnome stanju, vrijedi $a_1^V = 1$, pa se može pisati:

$$\mu_1^{V^\circ} = \mu_1^{L^\circ} + RT \ln a_1^L. \quad (5.10)$$

Nakon zamjena $a_1^L = x_1 \gamma_1$ i $x_1 = 1 - x_2$ i preuređenja izraza dobiva se:

$$\ln[(1 - x_2) \gamma_1] = \frac{\mu_1^{V^\circ} - \mu_1^{L^\circ}}{RT}. \quad (5.11)$$

Razlika standardnih kemijskih potencijala u brojniku desne strane prethodne jednadžbe zapravo je razlika Gibbsovih energija pare i kapljevine ili Gibbsova energija isparavanja čistog otapala, Δg^{LV} , pri standardnome tlaku. Uvođenjem $\Delta g^{LV} = \Delta h^{LV} - T \Delta s^{LV}$ i zanemarivanjem temperaturene ovisnosti entalpije i entropije isparavanja dobiva se:

$$\ln[(1 - x_2) \gamma_1] = \frac{\Delta h^{LV}}{RT} - \frac{\Delta s^{LV}}{R}. \quad (5.12)$$

Za čisto otapalo vrijedi analogno:

$$\ln[(1 - 0) \cdot 1] = \frac{\Delta h^{LV}}{RT^\bullet} - \frac{\Delta s^{LV}}{R}. \quad (5.13)$$

gdje je T^\bullet vrelište čistog otapala pri 1 atm (1 bar). Nakon oduzimanja prethodnih dviju jednadžbi i preuređenja dobiva se:

$$\ln \gamma_1^L = \frac{\Delta h^{LV}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\bullet} \right) - \ln(1 - x_2^L), \quad (5.14)$$

jednadžba koja može poslužiti za određivanje koeficijenta aktivnosti iz poznatoga molarnoga udjela otopljene tvari, entalpije isparavanja i izmjerenoga vrelišta otopine. U idealnim, vrlo razrijeđenim otopinama, gdje se uobičajeno primjenjuje asimetrična definicija standardnoga stanja, vrijedi $\gamma_1 = 1$ te $\ln(1-x_2) \approx -x_2$. K tome, može se pisati:

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} = \frac{T^* - T}{TT^*} \approx \frac{-\Delta T}{T^2}. \quad (5.15)$$

Izraz (5.7) tada prelazi u:

$$\Delta T = \frac{RT^2}{\Delta h^{LV}} x_2^L, \quad (5.16)$$

i dalje:

$$\Delta T = K^{LV} x_2, \quad (5.17)$$

gdje je K^{LV} empirijska ebullioskopska konstanta otapala, a ΔT povišenje vrelišta otopine u odnosu na čisto otapalo ($T-T^*$).

Drugo od koligativnih svojstava je **sniženje ledišta** otapala. Sustav se ponovo sastoji od otapala, komponente 1 i otopljene tvari, komponente 2. Čisto otapalo u čvrstome agregatnome stanju (S) u ravnoteži je s kapljevitom (L) otopinom, opet pri 1 atm (1 bar). Uvjet ravnoteže je:

$$\mu_1^S + RT \ln a_1^S = \mu_1^L + RT \ln a_1^L. \quad (5.18)$$

Daljnji izvod je potpuno analogan onome kod povišenja vrelišta. Koeficijent aktivnosti otapala može se izračunati prema:

$$\ln \gamma_1 = \frac{\Delta h^{LS}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) - \ln(1-x_2). \quad (5.19)$$

T^* je ovdje ledište (točka taljenja, točka kristalizacije) čistoga otapala pri tlaku od 1 atm (1 bar). Treba primijetiti da Δh^{LS} ovdje odgovara prijelazu otapala iz kapljevine u krutinu, dakle radi se o veličini s negativnim predznakom. U idealnim (vrlo razrijeđenim) otopinama vrijedi:

$$\Delta T = \frac{RT^2}{\Delta h^{SL}} x_2. \quad (5.20)$$

Ovdje je umjesto Δh^{LS} uvršteno $\Delta h^{SL} = -\Delta h^{LS}$. ΔT je sniženje ledišta otopine u odnosu na čisto otapalo (T^*-T). Izraz se može pisati i kao:

$$\Delta T = K^{SL} x_2; \quad (5.21)$$

K^{SL} je empirijska krioskopska konstanta za promatrano otapalo.

Kao treće koligativno svojstvo razmatra se tzv. **osmotski tlak** otopine. Otopinu sačinjava otapalo, komponenta 1, i otopljena tvar, komponenta 2. Dovede li se otopina u kontakt s čistim otapalom preko polupropusne membrane (membrane nepropusne za otopljenu tvar, a propusne za otapalo), otapalo će prolaziti kroz membranu sve do izjednačavanja njegova kemijskoga potencijala s dviju strana membrane. Pritom će se podići razina kapljevine na strani otopine. Proces se naziva osmoza. Razlika razina kapljevine s dviju strana membrane razmjerna je tzv. osmotskom tlaku, Π . Uvjet fazne ravnoteže za otapalo glasi:

$$\mu_1^{L^o}(p) = \mu_1(x_1, p + \Pi); \quad (5.22)$$

Na lijevoj strani prethodne jednadžbe je čisto otapalo, na desnoj otopina. Stoga se može pisati:

$$\mu_1^{L^\circ}(p) = \mu_1^{L^\circ}(p + \Pi) + RT \ln a_1; \quad (5.23)$$

Nakon zamjena $a_1 = x_1 \gamma_1$ i $x_1 = 1 - x_2$ i preuređenja izraza dobiva se:

$$\ln[(1 - x_2)\gamma_1] = \frac{\mu_1^{L^\circ}(p) - \mu_1^{L^\circ}(p + \Pi)}{RT}, \quad (5.24)$$

i dalje:

$$\ln \gamma_1 = \frac{\mu_1^{L^\circ}(p) - \mu_1^{L^\circ}(p + \Pi)}{RT} - \ln(1 - x_2). \quad (5.25)$$

Ovisnost kemijskoga potencijala otapala o tlaku pri stalnoj temperaturi dana je izrazom:

$$d\mu_1 = v_1 dp. \quad (5.26)$$

Stoga se može pisati:

$$\ln \gamma_1 = -\frac{1}{RT} \int_p^{p+\Pi} v_1 dp - \ln(1 - x_2), \quad (5.27)$$

a uz razumnu pretpostavku da molarni volumen kapljevine ne ovisi znatno o tlaku:

$$\ln \gamma_1 = -\frac{\Pi v_1}{RT} - \ln(1 - x_2). \quad (5.28)$$

Uz pretpostavku malih koncentracija otopljene tvari, osmotski se tlak može izračunati iz gustoće otapala ρ_1 i razlike razina s dviju strana membrane, Δz :

$$\Pi = \rho_1 g \Delta z, \quad (5.29)$$

pa vrijedi:

$$\ln \gamma_1 = -\frac{\rho_1 g \Delta z v_1}{RT} - \ln(1 - x_2). \quad (5.30)$$

Gustoća otapala je omjer njegove molarne mase i molarnog volumena, $\rho_1 = M_1/v_1$, pa vrijedi:

$$\ln \gamma_1 = -\frac{M_1 g \Delta z}{RT} - \ln(1 - x_2). \quad (5.31)$$

Jednadžba omogućuje izračunavanje koeficijenta aktivnosti otapala iz poznatoga molarnoga udjela otopljene tvari, molarne mase otapala i razlike razina s dviju strana polupropusne membrane.

U uvjetima vrlo razrijeđenih otopina, koje se mogu smatrati idealnima u smislu asimetrične definicije standardnog stanja, vrijedi $\gamma_1 = 1$ te $\ln(1 - x_2) \approx -x_2$. Jednadžba (5.21) stoga se može pisati kao:

$$x_2 = \frac{\Pi v_1}{RT}. \quad (5.32)$$

Zamjenom $x_2 \approx n_2/n_1$, koja vrijedi za vrlo razrijeđene otopine, te uz $V_1 = v_1 n_1$ dobiva se:

$$\Pi V_1 = n_2 RT. \quad (5.33)$$

jednadžba koja oblikom podsjeća na opću plinsku jednadžbu.

Mjerenjem koligativnih svojstava određuje se aktivnost i koeficijent aktivnosti otapala u razrijeđenim otopinama, a_1 i γ_1 . Međutim, neidealnost otapala češće se opisuje racionalnim osmotskim koeficijentom, φ_x , koji se definira izrazom:

$$\mu_1 = \mu_1^\circ - \varphi_x RT \ln x_1. \quad (5.34)$$

Još je uobičajenije i prikladnije kao mjeru sastava razrijeđene otopine rabiti molalitet m , množinu otopljene tvari po jediničnoj masi (kilogramu) otapala i odgovarajući osmotski koeficijent, φ_m :

$$\mu_1 = \mu_1^\circ - \varphi_m RT M_1 m. \quad (5.35)$$

Veza aktivnosti otapala i osmotskoga koeficijenta φ_m dana je izrazom:

$$\ln a_1 = -\varphi_m M_1 m. \quad (5.36)$$

Da bi izračunali aktivnost i koeficijent aktivnosti otopljene tvari, Gibbs-Duhemovu jednadžbu:

$$n_1 d \ln a_1 + n_2 d \ln a_2 = 0, \quad (5.37)$$

treba preurediti u oblik prikladan za primjenu molaliteta kao mjere sastava otopine. To se postiže dijeljenjem s n_1 i uzimanjem u obzir da je množina otapala omjer njegove mase i molarne mase. Dobiva se:

$$d \ln a_1 + M_1 m d \ln a_2 = 0. \quad (5.38)$$

Diferencijal aktivnosti otopljene tvari tada je:

$$d \ln a_2 = -\frac{1}{M_1 m} d \ln a_1. \quad (5.39)$$

Ovdje je prikladno uvesti još i molalni koeficijent aktivnosti, prema:

$$a_2 = \gamma_{m2} m. \quad (5.40)$$

Uvrštavanjem izraza (5.40) i (5.36) u (5.39) dobiva se:

$$d \ln(\gamma_{m2} m) = -\frac{1}{M_1 m} d(-\varphi_m M_1 m), \quad (5.41)$$

i nakon preuređivanja:

$$d \ln \gamma_{m2} = d\varphi_m + \frac{\varphi_m - 1}{m} dm. \quad (5.42)$$

Integriranjem izraza u željenim granicama sastava dobiva se:

$$\int_{\ln \gamma_{m2}(m=0)}^{\ln \gamma_{m2}} d \ln \gamma_{m2} = \int_{\varphi_m(m=0)}^{\varphi_m} d\varphi_m + \int_0^m \frac{\varphi_m - 1}{m} dm, \quad (5.43)$$

$$\ln \gamma_{m2} = \varphi_m - 1 + \int_0^{\ln m} (\varphi_m - 1) d \ln m. \quad (5.44)$$

Posljednji izraz može poslužiti za grafičko ili numeričko određivanje molalnoga koeficijenta aktivnosti otopljene tvari. Numeričko se integriranje može provesti bilo kojom od prikladnih

metoda (trapezna formula, Simpsonova formula). Ipak, bolje je eksperimentalne točke prije integriranja povezati prikladnom analitičkom funkcijom koja u svojoj osnovi nije ništa drugo nego empirijski model koeficijenta aktivnosti.

PRIMJER 5.1: Sardroodi i suradnici (SARDROODI, 2006.) daju ovisnost osmotskoga koeficijenta metanola (komponenta 1) o molalitetu 1-naftola (komponenta 2) pri 25 °C, tablica 5.1. Molarna masa metanola je $M_1 = 0,03204 \text{ kg mol}^{-1}$, a 1-naftola $M_2 = 0,14417 \text{ kg mol}^{-1}$. Treba izračunati aktivnost otapala i racionalni koeficijent aktivnosti otopljene tvari.

RJEŠENJE: Molarni udio 1-naftola izračunava se iz molalитета, m , izrazom:

$$x_2 = \frac{mM_1}{1 + mM_1}, \quad (5.45)$$

a molarni udio metanola prema $x_1 = 1 - x_2$. Aktivnost metanola izračunava se iz izraza (5.36), a koeficijent aktivnosti metanola prema $\gamma_1 = a_1/x_1$.

Molalni koeficijent aktivnosti 1-naftola dobiva se grafičkom ili numeričkom integracijom prema jednadžbi (5.44).

Da bi preračunali rezultate na racionalni koeficijent aktivnosti, treba izvesti odgovarajuću jednadžbu. Polazi se od definicijskoga izraza za parcijalnu molarnu Gibbsovu energiju otopljene tvari (1-naftola), koja mora biti jednaka bez obzira na to kako se izražava sastav otopine:

$$\mu_2 = \mu_{2m}^\circ + RT \ln a_m = \mu_{2x}^\circ + RT \ln a_x. \quad (5.46)$$

Uvrštavanjem odgovarajućih izraza za aktivnost dobiva se:

$$\mu_{2m}^\circ + RT \ln m + RT \ln \gamma_{m2} = \mu_{2x}^\circ + RT \ln x_2 + RT \ln \gamma_2. \quad (5.47)$$

Izraz za racionalni koeficijent aktivnosti glasi:

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_{m2} + \frac{\mu_{2m}^\circ - \mu_{2x}^\circ}{RT} + \ln \frac{m}{x_2}. \quad (5.48)$$

Razlika standardnih kemijskih potencijala određuje se iz graničnoga slučaja. Kada $x_2 \rightarrow 0$, tada vrijedi $m \rightarrow 0$, $\gamma_{m2} \rightarrow 1$ i $\gamma_2 \rightarrow 1$. Vrijedi, uz uvrštavanje izraza (5.45):

$$\frac{\mu_{2m}^\circ - \mu_{2x}^\circ}{RT} = -\lim_{m \rightarrow 0} \ln \frac{m}{x_2} = -\lim_{m \rightarrow 0} \ln \frac{m(1 + mM_1)}{mM_1} = \ln M_1. \quad (5.49)$$

Povratkom u jednadžbu (5.48), uz ponovno uvrštavanje jednadžbe (5.45), dobiva se:

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_{m2} + \ln M_1 + \ln \frac{m(1 + mM_1)}{mM_1}. \quad (5.50)$$

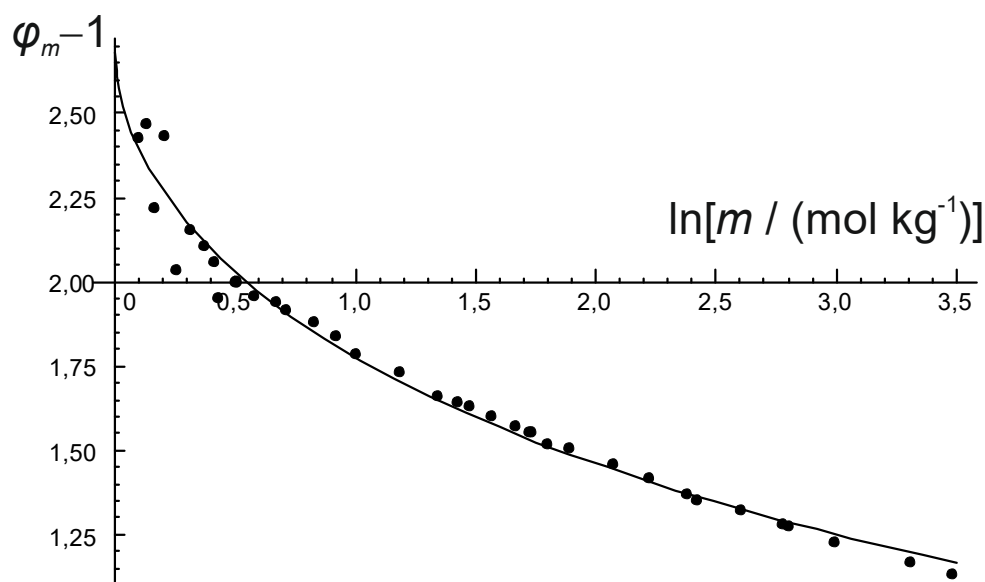
Nakon pojednostavlivanja dobiva se željena relacija:

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_{m2} + \ln(1 + mM_1). \quad (5.51)$$

Tablica 5.1 sadrži i rezultate. Na slici 5.1 je grafički prikaz ovisnosti φ_{m-1} o logaritmu molalитета, $\ln [m/(\text{kg mol}^{-1})]$ kao podloga numeričkome integriranju prema jednadžbi (5.44).

Tablica 5.1 Eksperimentalni podaci o razrijeđenim otopinama 1-naftola (komponenta 2) u metanolu (komponenta 1) prema Sardroodiju i suradnicima (SARDROODI, 2006.): molalni osmotski koeficijent φ_m kao funkcija molalитета, m . Prikazani su još i izračunata aktivnost otapala, a_1 , te logaritam racionalnoga koeficijenta aktivnosti otopljene tvari, $\ln\gamma_2$.

$m / \text{mol kg}^{-1}$	φ_m	a_1	$\ln\gamma_2$	$m / \text{mol kg}^{-1}$	φ_m	a_1	$\ln\gamma_2$
0,0936	1,227	0,9963	0,464	1,4236	3,342	0,8586	5,174
0,1291	1,319	0,9946	0,642	1,4785	3,412	0,8508	5,334
0,1654	1,367	0,9928	0,775	1,5679	3,507	0,8384	5,574
0,2016	1,490	0,9904	0,982	1,6678	3,619	0,8241	5,845
0,2578	1,524	0,9875	1,144	1,7238	3,681	0,8160	5,995
0,3112	1,670	0,9835	1,408	1,7325	3,688	0,8148	6,016
0,3678	1,774	0,9793	1,635	1,7988	3,729	0,8066	6,159
0,4142	1,852	0,9757	1,812	1,8869	3,845	0,7926	6,410
0,4262	1,832	0,9753	1,817	2,0704	4,016	0,7661	6,856
0,5066	2,012	0,9679	2,165	2,2235	4,148	0,7441	7,210
0,5787	2,131	0,9613	2,430	2,3798	4,252	0,7231	7,536
0,6671	2,292	0,9522	2,767	2,4247	4,284	0,7169	7,631
0,7081	2,356	0,9480	2,910	2,6021	4,435	0,6909	8,026
0,8269	2,556	0,9345	3,337	2,7761	4,561	0,6665	8,385
0,9221	2,697	0,9234	3,655	2,7983	4,566	0,6640	8,419
1,0031	2,790	0,9142	3,896	2,9905	4,669	0,6393	8,772
1,1882	3,058	0,8901	4,491	3,3060	4,867	0,5972	9,366
1,3417	3,227	0,8705	4,922	3,4804	4,947	0,5760	9,657



Slika 5.1 Podaci o razrijeđenim otopinama 1-naftola (komponenta 2) u metanolu (komponenta 1) prema Sardroodiju i suradnicima (SARDROODI, 2006.): ovisnost molalnoga osmotskoga koeficijenta umanjena za jedinicu, $\varphi_m - 1$, o logaritmu molalитета, $\ln m$, kao podloga za izračunavanje koeficijenta aktivnosti 1-naftola. Eksperimentalne vrijednosti, \bullet , aproksimirane su empirijskom funkcijom oblika $\varphi_m - 1 = 2,683 \text{ Exp}[-(\ln m)^{0,558}/2,421]$.

5.2. Koeficijenti aktivnosti iz ravnoteže para-kapljevina

Kao što je usput spomenuto u prethodnome odjeljku, koeficijenti aktivnosti određeni iz koligativnih svojstava odnose se obično na asimetričnu definiciju standardnoga stanja. U smjesama dviju ili više kapljevina, međutim, uobičajenija je simetrična definicija standardnoga stanja. Koeficijenti aktivnosti i ekscena Gibbsova energija tada se mogu odrediti, npr., iz podataka o ravnoteži para-kapljevina.

O ravnoteži para-kapljevina bit će više riječi u poglavlju 7. Ovdje će se, bez izvoda, prikazati jednadžba ravnoteže para-kapljevina koja se može primjenjivati u slučaju kada se para vlada

idealno. Jednadžba se prikazuje u obliku tzv. koeficijenta raspodjele ili K -vrijednosti, K_i , omjera molarnoga udjela komponente u parnoj i kapljevitoj fazi:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L p_i^\bullet}{p} \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right]. \quad (5.52)$$

Ovdje se treba podsjetiti da je eksponencijalni član na desnoj strani tzv. Poyntingov faktor, PF_i , koji daje razliku fugacitivnosti čiste kapljevine pri tlaku i temperaturi sustava i fugacitivnosti kapljevine pri istoj temperaturi i odgovarajućemu ravnotežnomu tlaku. Ravnotežni tlak čiste kapljevine p_i^\bullet određuje se iz empirijskih korelacija (jednadžbi krivulja isparavanja), npr. Antoineove ili Wagnerove. v_i^L je molarni volumen čiste kapljevine. Koeficijent aktivnosti komponente γ_i^L izračunava se iz jednadžbe:

$$\gamma_i^L = \frac{y_i p}{x_i p_i^\bullet} \cdot \frac{1}{PF_i}. \quad (5.53)$$

PRIMJER 5.2: Hanson i suradnici (HANSON, 1967.) daju podatke o ravnoteži para-kapljevina u sustavu *n*-heksan(1) – 2-butanon(2) pri temperaturi od 60 °C, u obliku ravnotežnih sastava parne i kapljevite faze i odgovarajućega ravnotežnoga tlaka. Podaci su prikazani u tablici 5.2. Treba izračunati koeficijente aktivnosti komponenata i odgovarajuće ekscerne Gibbsove energije.

Tablica 5.2 Eksperimentalni podaci o ravnoteži para-kapljevina u sustavu *n*-heksan(1) – 2-butanon(2) pri temperaturi od 60 °C prema Hansonu i suradnicima (HANSON, 1967.). Osim ravnotežnih sastava pare i kapljevine prikazani su još i izračunati koeficijenti aktivnosti komponenata te ekscerne Gibbsove energije.

x_1	y_1	p/Pa	γ_1	γ_2	g^{ex}/RT
0,0950	0,2820	66900	2,60	1,02	0,1096
0,0980	0,2880	67020	2,58	1,02	0,1086
0,1970	0,4190	75870	2,11	1,06	0,1907
0,2820	0,4840	80780	1,81	1,12	0,2469
0,3950	0,5500	84660	1,54	1,21	0,2867
0,4790	0,5970	86430	1,41	1,29	0,2949
0,5560	0,6260	87580	1,29	1,42	0,2965
0,7160	0,6970	88150	1,12	1,81	0,2508
0,8030	0,7480	87250	1,06	2,15	0,1994
0,8720	0,8040	85530	1,03	2,52	0,1452
0,9160	0,8540	83430	1,02	2,79	0,1020
0,9610	0,9170	80300	1,002	3,29	0,0488

RJEŠENJE: Molarne mase komponenata su 86,18 i 72,11 g mol⁻¹. Gustoća *n*-heksana pri 60 °C i atmosferskomu tlaku iznosi 621,1 kg m⁻³ (DARIDON, 1998.), a gustoća 2-butanona pri istim uvjetima iznosi 762,8 kg m⁻³ (FARANDA, 2004.). Molarni volumen kapljevine izračunava se iz gustoće i molarne mase prema:

$$v_i^L = \frac{M_i}{\rho_i^L}, \quad (5.54)$$

Ravnotežni tlakovi komponenata izračunavaju se prema Antoineovoj jednadžbi:

$$\log(p_i^\bullet/\text{bar}) = A_i - \frac{B_i}{T/\text{K} + C_i - 273,15}, \quad (5.55)$$

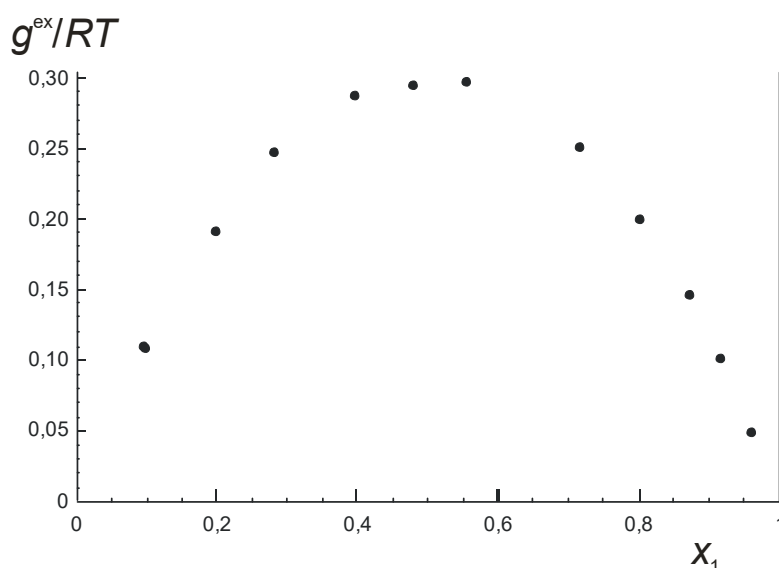
uz parametre:

	A	B	C
<i>n</i> -heksan	4,00139	1170,875	224,317
2-butanon	4,13860	1232,630	218,690

Koeficijent aktivnosti izračunava se iz jednadžbe (5.53), a reducirana ekscena Gibbsova energija prema:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2. \quad (5.56)$$

Na slici 5.1 prikazana je ovisnost ekscene Gibbsove energije o sastavu za sustav *n*-heksan(1) – 2-butanon(2) pri temperaturi od 60 °C.



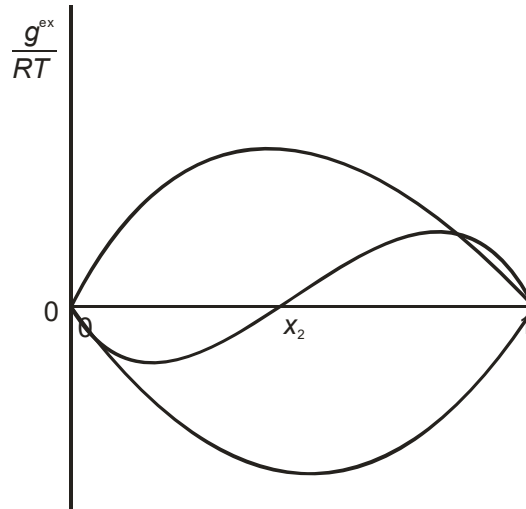
Slika 5.2 Ekscena Gibbsova energija u ovisnosti o sastavu otopine, određena iz ravnoteže para-kapljevina u sustavu *n*-heksan(1) – 2-butanon(2) pri temperaturi od 60 °C, prema (HANSON, 1967.).

5.3. Empirijski polinomni modeli koeficijenta aktivnosti

U dvokomponentnome kapljevitoj sustavu, uz simetričnu definiciju standardnoga stanja, ovisnost ekscene Gibbsove energije o sastavu shematski se može prikazati slikom 5.3.

Prema slici, ekscena Gibbsova energija može biti pozitivna, negativna, ili čak mijenjati predznak. Njezin je iznos, međutim, za čiste kapljevine uvijek jednak 0. 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 takvoga polinoma dali su Redlich i Kister (REDLICH, 1948.) za različite ekscene funkcije. Njihov izraz, ispisano za ekscenu Gibbsovu energiju, glasi:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = x_1 x_2 \left[A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + \dots \right]. \quad (5.57)$$



Slika 5.3 Shematski prikaz ekscerne Gibbsove energije u dvokomponentnim kapljevitim sustavima uz simetričnu definiciju standardnoga stanja.

Produkt x_1x_2 ispred zagrade na desnoj strani prethodne jednadžbe osigurava uvjet $g^{\text{ex}}/RT = 0$ za $x_1 = 0$ i $x_2 = 0$. Izrazi za koeficijent aktivnosti određuju se iz jednadžbe (4.162):

$$\ln \gamma_i = \frac{g^{\text{ex}}}{RT} - \sum_{k \neq i} x_k \left[\frac{\partial (g^{\text{ex}}/RT)}{\partial x_k} \right]_{p,T,x_{j \neq i,k}} .$$

Opća se jednadžba za dvokomponentni sustav svodi na:

$$\ln \gamma_1 = \frac{g^{\text{ex}}}{RT} + x_2 \frac{\partial (g^{\text{ex}}/RT)_{p,T}}{\partial x_1}, \quad (5.58)$$

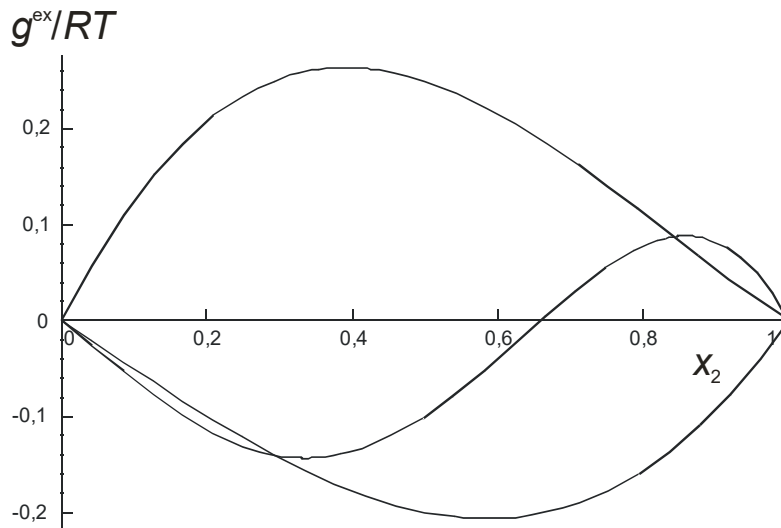
$$\ln \gamma_2 = \frac{g^{\text{ex}}}{RT} + x_1 \frac{\partial (g^{\text{ex}}/RT)_{p,T}}{\partial x_2}. \quad (5.59)$$

Za troparametarski Redlich-Kisterov model, nakon deriviranja dobiva se:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A + B(3x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)(5x_1 - x_2)], \quad (5.60)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A + B(x_1 - 3x_2) + C(x_1 - x_2)(x_1 - 5x_2)]. \quad (5.61)$$

Na slici 5.4. prikazani su različiti oblici ovisnosti ekscerne Gibbsove energije o sastavu, izračunati Redlich-Kisterovim polinomom.



Slika 5.4 Redlich-Kisterov polinomni empirijski model može opisati različite oblike ovisnosti ekscsne Gibbsove energije o sastavu. Krivulja s pozitivnim vrijednostima dobivena je uz parametre $A = 1$; $B = 0,5$; $C = 0$; krivulja s negativnim vrijednostima uz $A = -0,8$; $B = 0,3$; $C = 0$; krivulja s promjenom predznaka uz $A = -0,4$; $B = -1$; $C = 0,8$.

Iz Redlich-Kisterova polinomnoga modela, zadržavanjem samo prvoga člana reda unutar uglatih zagrada u jednadžbi (5.57), izvodi se najjednostavniji empirijski model koeficijenta aktivnosti, tzv. simetrični Margulesov model:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = Ax_1x_2. \quad (5.62)$$

Odgovarajući izrazi za koeficijente aktivnosti su:

$$\ln \gamma_1 = Ax_2^2, \quad (5.63)$$

$$\ln \gamma_2 = Ax_1^2. \quad (5.64)$$

Prema tome modelu, ekscsna Gibbsova energija dvokomponentnoga sustava poprima ekstremnu (maksimalnu ili minimalnu) vrijednost pri ekvimolarnome sastavu otopine. Graf funkcije $g^{\text{ex}}/RT = f(x_2)$ simetričan je s obzirom na os $x_2 = 0,5$.

Zadržavanjem prvih dvaju članova Redlich-Kisterova modela za ekscsnu Gibbsovu energiju dobivaju se sljedeći izrazi za koeficijent aktivnosti:

$$\ln \gamma_1 = \alpha_1 x_2^2 + \beta_1 x_2^3, \quad (5.65)$$

$$\ln \gamma_2 = \alpha_2 x_1^2 + \beta_2 x_1^3, \quad (5.66)$$

gdje su parametri α_1 , α_2 , β_1 i β_2 dani izrazima:

$$\alpha_1 = A + 3B, \quad (5.67)$$

$$\alpha_2 = A - 3B, \quad (5.68)$$

$$\beta_1 = -4B, \quad (5.69)$$

$$\beta_2 = 4B. \quad (5.70)$$

Sada je moguće rekonstruirati izraz za ekscsnu Gibbsovu energiju. Izrazi za koeficijente aktivnosti mogu se pisati kao:

$$\ln \gamma_1 = (\alpha_1 + \beta_1 - \beta_1 x_1) x_2^2, \quad (5.71)$$

$$\ln \gamma_2 = (\alpha_2 + \beta_2 - \beta_2 x_2) x_1^2. \quad (5.72)$$

Uvođenjem zamjena:

$$A' = \alpha_1 + \beta_1, \quad (5.73)$$

$$B' = \alpha_2 + \beta_2, \quad (5.74)$$

$$-\beta_1 = 2(B' - A'), \quad (5.75)$$

$$-\beta_2 = 2(A' - B'), \quad (5.76)$$

dobiva se

$$\ln \gamma_1 = [A' + 2(B' - A')x_1] x_2^2, \quad (5.77)$$

$$\ln \gamma_2 = [B' + 2(A' - B')x_2] x_1^2, \quad (5.78)$$

i, u skladu s $g^{\text{ex}}/RT = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2$, odgovarajući izraz za ekscesnu Gibbsovu energiju:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = x_1 x_2 [A' x_2 + B' x_1]. \quad (5.79)$$

Prethodna tri izraza definiraju tzv. Margulesov model koeficijenta aktivnosti u formulaciji Carlsona i Colburna (CARLSON, 1942.). Izvorno, Margulesova jednadžba potječe još iz 1895., dakle iz vremena prije nego li je Lewis osmislio koncepte fugacitivnosti i aktivnosti (MARGULES, 1895.).

Parametri A' i B' su logaritmi koeficijenta aktivnosti pri beskonačnome razrjeđenju. Tako se npr. za čistu komponentu 2, $x_2 = 1$, $x_1 = 0$ dobiva:

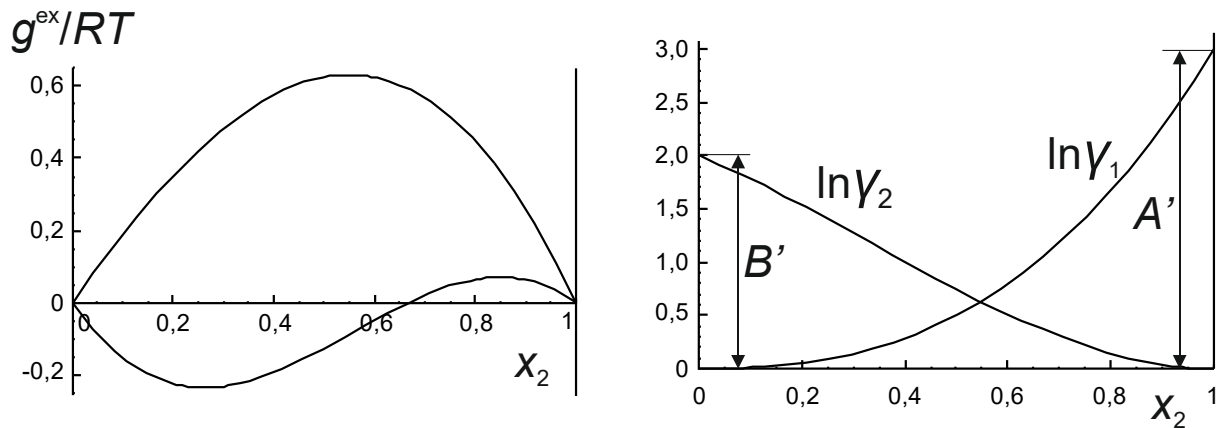
$$A' = \ln \gamma_1^\infty = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln \gamma_1. \quad (5.80)$$

Slično se za čistu komponentu 1 dobiva:

$$B' = \ln \gamma_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \ln \gamma_2. \quad (5.81)$$

Na slici 5.5 prikazani su različiti oblici ovisnosti ekscesne Gibbsove energije i koeficijenata aktivnosti o sastavu, izračunati dvoparametarskim Margulesovim modelom.

Margulesov i srodni empirijski, polinomni modeli razmjerno su fleksibilni i mogu opisati ovisnost ekscesne Gibbsove energije o sastavu u brojnim dvokomponentnim sustavima. Međutim, nemaju teorijsku utemeljenost; parametri određeni pri jednim uvjetima ne mogu se prenositi u druge, parametri iz dvokomponentnih sustava neprenosivi su u trokomponentne i sl. Stoga se u posljednje vrijeme u kemijskom inženjerstvu znatno češće primjenjuju modeli s čvršćom teorijskom podlogom.



Slika 5.5 Margulesov dvoparametarski empirijski model može opisati različite oblike ovisnosti ekscesne Gibbsove energije o sastavu (slika lijevo). Krivulja s pozitivnim vrijednostima dobivena je uz parametre $A' = 3$; $B' = 2$; krivulja s promjenom predznaka uz $A' = 1$; $B' = -2$. Na desnoj slici prikazana je ovisnost koeficijenata aktivnosti obiju komponentata o sastavu uz parametre $A' = 3$; $B' = 2$; parametri su prikazani kao odgovarajuće granične vrijednosti iznosa funkcija.

5.4. Empirijski modeli koeficijenta aktivnosti utemeljeni na virijalnoj ekspanziji

Wohl je predložio (WOHL, 1946.) općenit model koeficijenta aktivnosti izveden prema načelu virijalne ekspanzije, tj. virijalne jednadžbe stanja fluida. Wohlova jednadžba za ekscesnu Gibbsovu energiju dvokomponentne kapljevine smjese glasi:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT(x_1 r_1 + x_2 r_2)} = 2a_{12}\varphi_1\varphi_2 + 3a_{112}\varphi_1^2\varphi_2 + 3a_{122}\varphi_1\varphi_2^2 + 4a_{1112}\varphi_1^3\varphi_2 + 4a_{1222}\varphi_1\varphi_2^3 + 6a_{1122}\varphi_1^2\varphi_2^2 + \dots \quad (5.82)$$

Parametar r_i mjera je volumena čestica komponente i , npr. molarni volumen kapljevine, v^L , ili pak van der Waalsov volumen, b ; φ_i označava volumni udio komponente i :

$$\varphi_i = \frac{x_i r_i}{x_1 r_1 + x_2 r_2}. \quad (5.83)$$

Jednadžba zadovoljava uvjet $g^{\text{ex}} = 0$ za čiste kapljevine, jer se u svakome članu na desnoj strani pojavljuje produkt volumnih udjela obiju komponentata.

Parametri modela a_{ij} , a_{ijj} , ... u osnovi odgovaraju virijalnim koeficijentima dvokomponentne smjese, a_{ij} opisuju međudjelovanja dviju raznorodnih čestica, a_{ijj} triju čestica, itd. Parametri međudjelovanja istorodnih čestica (homogena međudjelovanja) ne pojavljuju se u izrazu za ekscesnu Gibbsovu energiju jer su svojstveni čistim tvarima (kao standardno stanje komponente izabire se čista tvar).

Zanemare li se doprinosi međudjelovanja triju i više čestica, Wohlov izraz svodi se na:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT(x_1 r_1 + x_2 r_2)} = 2a_{12}\varphi_1\varphi_2. \quad (5.84)$$

Uvrštavanjem izraza za φ_i dobiva se, nakon preuređenja:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = 2a_{12} \frac{x_1 r_1 x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2}. \quad (5.85)$$

Odgovarajući izrazi za koeficijente aktivnosti dobiju se izvodom u skladu s jednadžbom (4.162):

$$\ln \gamma_1 = \frac{2r_1 a_{12}}{\left(1 + \frac{x_1 r_1}{x_2 r_2}\right)^2}, \quad (5.86)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{2r_2 a_{12}}{\left(1 + \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1}\right)^2}. \quad (5.87)$$

Nakon uvođenja zamjena:

$$A' = 2r_1 a_{12}, \quad (5.88)$$

$$B' = 2r_2 a_{12}, \quad (5.89)$$

dolazi se do jednadžbi van Laarova modela koeficijenta aktivnosti:

$$\frac{RT}{g^{\text{ex}}} = \frac{1}{A'x_1} + \frac{1}{B'x_2}, \quad (5.90)$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'}{\left(1 + \frac{A'x_1}{B'x_2}\right)^2}, \quad (5.91)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{B'}{\left(1 + \frac{B'x_2}{A'x_1}\right)^2}. \quad (5.92)$$

Van Laar (VAN LAAR, 1910.) je izraze izveo iz van der Waalsove jednadžbe stanja. Jednadžbe (5.88) i (5.89) povezuju parametre modela A' i B' s van der Waalsovima ukrštenim interakcijskim parametrom a_{12} i dimenzijskim parametrima $r_1 = b_1$, $r_2 = b_2$. Ipak, izravna primjena van der Waalsovih za izračunavanje van Laarovih parametara nije dala zadovoljavajuće rezultate pri opisu ekscenih Gibbsovih energija kapljevitih smjesa, pa se parametri A' i B' određuju empirijski, usporedbom s eksperimentalnim podacima. Van Laarovi izrazi za koeficijent aktivnosti mogu se pisati i u obliku:

$$\ln \gamma_1 = A' \left[\frac{B'x_2}{A'x_1 + B'x_2} \right]^2, \quad (5.93)$$

$$\ln \gamma_2 = B' \left[\frac{A'x_1}{A'x_1 + B'x_2} \right]^2. \quad (5.94)$$

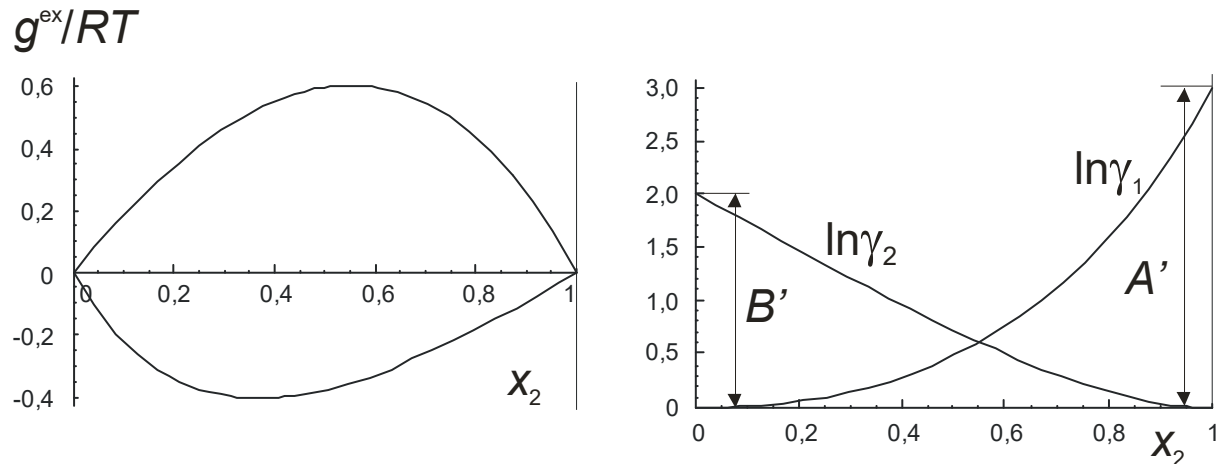
U graničnome slučaju čistih komponenti izrazi prelaze u:

$$A' = \ln \gamma_1^\infty, \quad (5.95)$$

$$B' = \ln \gamma_2^\infty. \quad (5.96)$$

Dakle, van Laarovi parametri zapravo su koeficijenti aktivnosti komponenata pri beskonačnom razrjeđenju otopine.

Na slici 5.6 prikazani su različiti oblici ovisnosti ekscesne Gibbsove energije i koeficijenata aktivnosti o sastavu, izračunati dvoparametarskim van Laarovim modelom. Van Laarovim modelom ne može se opisati neidealnost sustava u kojima ekscesna Gibbsova energija mijenja predznak.



Slika 5.6 Van Laarov dvoparametarski empirijski model opisuje ovisnost ekscesne Gibbsove energije o sastavu u sustavima kad ona ne mijenja predznak (slika lijevo). Krivulja s pozitivnim vrijednostima dobivena je uz parametre $A' = 3$; $B' = 2$; krivulja s negativnim vrijednostima uz $A' = -1$; $B' = -3$. Na desnoj slici prikazana je ovisnost koeficijenata aktivnosti objiju komponenata o sastavu uz parametre $A' = 3$; $B' = 2$; parametri su prikazani kao odgovarajuće granične vrijednosti iznosa funkcija.



Johannes Jacobus van Laar (1860. – 1938.)

5.5. Određivanje parametara modela koeficijenta aktivnosti iz eksperimentalnih podataka

Kako je već spomenuto, koeficijenti aktivnosti mogu se eksperimentalno odrediti iz npr. ravnoteže para-kapljevina. U dvokomponentnim sustavima u načelu je dovoljno izmjeriti jednu eksperimentalnu točku, tj. koeficijente aktivnosti obiju komponenata pri odabranome sastavu otopine. Tako npr. jednadžbe (5.77) i (5.78) daju koeficijente aktivnosti komponenata kao funkciju parametara A' i B' Margulesova modela. Poznaju li se eksperimentalne vrijednosti $\ln \gamma_1$ i $\ln \gamma_2$, jednadžbe tvore sustav dviju jednadžbi s dvjema nepoznicama, parametrima A' i B' . Eksplicitni izrazi za njihovo izračunavanje glase:

$$A' = \frac{2x_2^2 \ln \gamma_2 + x_1 \ln \gamma_1 (x_2 - x_1)}{x_1 x_2^2}, \quad (5.97)$$

$$B' = \frac{2x_1^2 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 (x_1 - x_2)}{x_2 x_1^2}. \quad (5.98)$$

Slično se iz jednadžbi (5.93) i (5.94) mogu izvesti izrazi za izračunavanje parametara A i B van Laarova modela:

$$A' = \ln \gamma_1 \left(1 + \frac{x_2 \ln \gamma_2}{x_1 \ln \gamma_1} \right)^2, \quad (5.99)$$

$$B' = \ln \gamma_2 \left(1 + \frac{x_1 \ln \gamma_1}{x_2 \ln \gamma_2} \right)^2. \quad (5.100)$$

Uz više eksperimentalnih točaka (koeficijenata aktivnosti komponenata pri više različitih sastava), jednadžbe modela mogu se linearizirati. Tako se npr. jednadžba za ekscesnu Gibbsovu energiju (5.79) prema Margulesovu modelu može pisati u obliku:

$$x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 = x_1 x_2 (A' x_2 + B' x_1). \quad (5.101)$$

što se preuređuje u:

$$\frac{\ln \gamma_1}{1-x_1} + \frac{\ln \gamma_2}{x_1} = A' + (B' - A') x_1. \quad (5.102)$$

Prethodni izraz jednadžba je pravca. Crtanjem ovisnosti $[\ln \gamma_1 / (1-x_1) + \ln \gamma_2 / x_1]$ o x_1 dobiva se pravac s odsječkom A' i nagibom $B' - A'$.

Na sličan se način može linearizirati i van Laarov model. Dijeljenjem jednadžbi (5.99) i (5.100) dobiva se:

$$\frac{A'}{B'} = \frac{\ln \gamma_1}{\ln \gamma_2} \left[\frac{\left(1 + \frac{x_2 \ln \gamma_2}{x_1 \ln \gamma_1} \right)}{\left(1 + \frac{x_1 \ln \gamma_1}{x_2 \ln \gamma_2} \right)} \right]^2, \quad (5.103)$$

što se preuređuje u:

$$\sqrt{\frac{A'}{B'}} = \frac{\sqrt{\ln \gamma_1}}{\sqrt{\ln \gamma_2}} \frac{x_2 \ln \gamma_2}{x_1 \ln \gamma_1}. \quad (5.104)$$

Iz jednadžbe (5.99) slijedi:

$$\frac{x_2 \ln \gamma_2}{x_1 \ln \gamma_1} = \frac{\sqrt{A'}}{\sqrt{\ln \gamma_1}} - 1. \quad (5.105)$$

Nakon uvrštavanja u (5.104) i sređivanja dobiva se linearizirani oblik van Laarove jednadžbe:

$$\sqrt{\ln \gamma_1} = \sqrt{A'} - \sqrt{\frac{A'}{B'}} \sqrt{\ln \gamma_2}. \quad (5.106)$$

Crtaњem ovisnosti $(\ln \gamma_1)^{0,5}$ o $(\ln \gamma_2)^{0,5}$ dobiva se pravac s odsječkom $A'^{0,5}$ i nagibom $(A'/B')^{0,5}$.

PRIMJER 5.3: Metodom linearne regresije treba odrediti parametre dvoparametarskoga Margulesova i van Laarova modela koeficijenta aktivnosti u sustavu cikloheksan(1) – etanol(2) pri temperaturi 25 °C. Eksperimentalni podaci o ravnoteži para-kapljevina prema Washburnu i Handorfu (WASHBURN, 1935.) prikazani su u tablici 5.3.

Tablica 5.3 Eksperimentalni podaci o ravnoteži para-kapljevina u sustavu cikloheksan(1) – etanol(2) pri temperaturi od 25 °C prema Washburnu i Handorfu (WASHBURN, 1935.). Osim ravnotežnih sastava pare i kapljevine prikazani su još i izračunati koeficijenti aktivnosti komponenata.

x_1	y_1	p/Pa	γ_1	γ_2
0,1008	0,5204	14450	5,731	0,978
0,2052	0,6304	16750	3,952	0,989
0,2902	0,6468	17680	3,027	1,117
0,4059	0,6490	18390	2,258	1,379
0,5017	0,6576	18590	1,871	1,621
0,5984	0,6632	18520	1,576	1,971
0,7013	0,6687	18550	1,358	2,612
0,7950	0,6732	18730	1,218	3,790
0,8970	0,6895	18250	1,077	6,983

RJEŠENJE: Molarni volumen kapljevitoga cikloheksana pri 25°C i atmosferskome tlaku iznosi 108,75 cm³ mol⁻¹, a kapljevitoga etanola pri istim uvjetima 58,68 cm³ mol⁻¹.

Ravnotežni tlakovi komponenata izračunavaju se prema Antoineovoj jednadžbi (5.55):

$$\log(p_i^*/\text{bar}) = A_i - \frac{B_i}{T/\text{K} + C_i - 273,15},$$

uz parametre:

	A	B	C
cikloheksan	3,93002	1182,774	220,618
etanol	5,33675	1648,220	230,918

Koeficijent aktivnosti izračunava se iz jednadžbe:

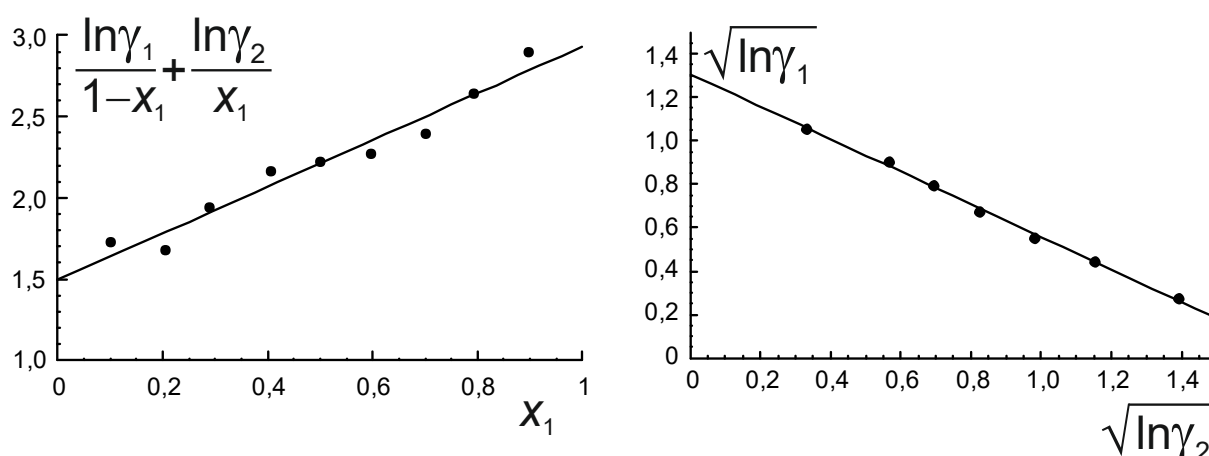
$$\gamma_i^L = \frac{y_i p}{x_i p_i^*} \cdot \frac{1}{PF_i},$$

gdje je PF_i Poyntingov faktor:

$$PF_i = \exp\left[\frac{v_i^L(p - p_i^*)}{RT}\right].$$

Rezultati su prikazani u tablici 5.3. Prethodna jednadžba podrazumijeva stalnu vrijednost molarnoga volumena čiste kapljevine, neovisnu o tlaku.

Na slici 5.7 prikazano je određivanje parametara Margulesova i van Laarova modela linearnom regresijskom analizom, u skladu s jednadžbama (5.102) i (5.105). Parametri modela prikazani su u tablici 5.4. Na dijagramu koji odgovara van Laarovu modelu ucrtano je samo sedam eksperimentalnih točaka. Dvije eksperimentalne točke su odbačene jer njihovo izračunavanje podrazumijeva vađenje kvadratnoga korijena negativnoga broja, $(\ln\gamma_2)^{0,5}$, vidi tablicu 5.3. Problem je sasvim općenit – parametri van Laarova modela ne mogu se odrediti linearnom regresijskom analizom u sustavima u kojima se pojavljuju koeficijenti aktivnosti komponenata manji od 1.



Slika 5.7 Grafički prikaz određivanja parametara Margulesova (lijevo) i van Laarova (desno) modela metodom linearne regresije. Podaci su dobiveni mjerenjem ravnoteže para-kapljevine u sustavu cikloheksan(1) – etanol(2) pri temperaturi 25 °C, prema Washburnu i Handorfu (WASHBURN, 1935.).

Tablica 5.4 Parametri Margulesova i van Laarova modela određeni metodom linearne regresije. Eksperimentalni podaci su dobiveni mjerenjem ravnoteže para-kapljevine u sustavu cikloheksan(1) – etanol(2) pri temperaturi 25 °C, prema Washburnu i Handorfu (WASHBURN, 1935.).

model	Margules	van Laar
$A' = \ln\gamma_1^\infty$	1,496	1,706
$B' = \ln\gamma_2^\infty$	2,931	3,045

Parametri modela koeficijenta aktivnosti mogu se odrediti i nelinearnom regresijskom analizom. Načelna prednost nelinearne regresije nad linearnom jest u tome da se model testira u izvornome obliku, tj. ne provode se matematičke transformacije koje mogu nekim od eksperimentalnih točaka pridružiti veću važnost od one koja im stvarno pripada.

Određivanja parametara modela koeficijenta aktivnosti nelinearnom regresijom iz podataka za ravnotežu para-kapljevine nije jednostavan problem, i o njemu će biti više riječi u odjeljku 7.6. Ovdje je dovoljno spomenuti da se kao osnovna regresijska funkcija često primjenjuje odstupanje eksperimentalne i modelne ekscerne Gibbsove energije. U dvokomponentnome sustavu, jedna eksperimentalna točka može obuhvaćati sastav kapljevine, x_1 , sastav pare, y_1 , ravnotežni tlak, p , i ravnotežnu temperaturu, T . Iz tih je podataka moguće izračunati još i koeficijente aktivnosti komponenata, npr. jednadžbom (5.53). Dakle, dobivaju se još i vrijednosti $\ln\gamma_1$ i $\ln\gamma_2$. Eksperimentalna reducirana ekscerna Gibbsova energija izračunava se prema (5.56):

$$\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT}\right)_{\text{exp}} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2. \quad (5.107)$$

Jednadžbe za modelnu ekscesnu Gibbsovu energiju daju odgovarajući modeli; za Margulesov model vrijedi:

$$\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT}\right)_{\text{mod}} = x_1 x_2 [A'x_2 + B'x_1], \quad (5.108)$$

a za van Laarov model:

$$\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT}\right)_{\text{mod}} = \frac{A'B'x_1x_2}{A'x_1 + B'x_2}. \quad (5.109)$$

Postupkom nelinearne regresijske analize traže se vrijednosti parametara za koje će odstupanje eksperimentalne i modelne ekscesne Gibbsove energije biti minimalno. Shematski je to prikazano na slici 5.8.

Odstupanje za pojedinu eksperimentalnu točku može biti pozitivno ili negativno:

$$r = \left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT}\right)_{\text{mod}} - \left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT}\right)_{\text{exp}}. \quad (5.110)$$

Kao apsolutna mjera odstupanja uzima se njegov kvadrat (uvijek pozitivan broj). Zbroj kvadrata odstupanja modela od svih eksperimentalnih točaka mora biti, kako je već rečeno, minimalan, i stoga se postupak naziva još i metoda najmanjih kvadrata. (Isto vrijedi, zapravo, i za linearnu regresiju, jedino što modelna jednadžba ima oblik pravca.) Traži se, dakle, minimum funkcije cilja (engl. *objective function*, *OF*):

$$OF = \sum_{i=1}^{nd} r_i^2 = \sum_{i=1}^{nd} \left[\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT}\right)_{\text{mod}} - \left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT}\right)_{\text{exp}} \right]_i^2. \quad (5.111)$$

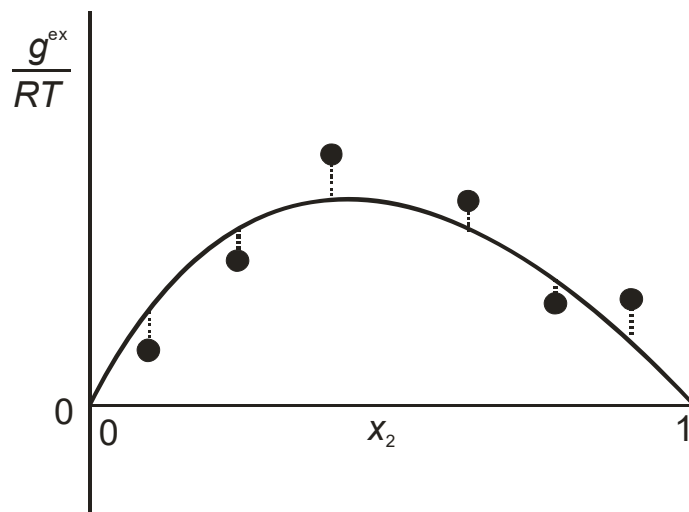
U prethodnoj jednadžbi nd je ukupan broj eksperimentalnih točaka; i označava svaku pojedinu eksperimentalnu točku.

Kod dvoparametarskih modela poput van Laarova i Margulesova, OF je funkcija dvaju parametara, A' i B' . Radi se, dakle, o traženju minimuma nelinearne funkcije dviju varijabli. U točki minimuma parcijalne derivacije izjednačuju se s nulom:

$$\left(\frac{\partial OF}{\partial A'}\right)_r = 0, \quad (5.112)$$

$$\left(\frac{\partial OF}{\partial B'}\right)_r = 0. \quad (5.113)$$

Dvije prethodne jednadžbe definiraju skup dviju nelinearnih jednadžbi s dvjema nepoznicama, A' i B' . Rješenja se mogu potražiti iterativnim postupkom, npr. Newton-Raphsonovom metodom tangente, ili bilo kojom drugom prikladnom numeričkom metodom.



Slika 5.8 Shematski prikaz određivanja parametara modela koeficijenta aktivnosti metodom nelinearne regresije. Točke prikazuju eksperimentalne podatke, puna linija model ekscesne Gibbsove energije. Isprekidane crtice prikazuju odstupanje eksperimentalnoga od modelnoga podataka za odgovarajući sastav kapljevine, x_2 .

PRIMJER 5.4: Metodom nelinearne regresije treba odrediti parametre dvoparametarskoga Margulesova i van Laarova modela koeficijenta aktivnosti u sustavu benzen(1) – etanol(2) pri temperaturi 25 °C. Eksperimentalni podaci o ravnoteži para-kapljevine prema Smithu i Robinsonu (SMITH, 1970.) prikazani su u tablici 5.5.

RJEŠENJE: Molarni volumen kapljevitoga benzena pri 25 °C i atmosferskome tlaku iznosi 89,41 cm³ mol⁻¹, a kapljevitoga etanola pri istim uvjetima 58,68 cm³ mol⁻¹.

Ravnotežni tlakovi komponenata izračunavaju se prema Antoineovoj jednadžbi:

$$\log(p_i^*/\text{bar}) = A_i - \frac{B_i}{T/\text{K} + C_i - 273,15},$$

uz parametre:

	A	B	C
benzen	3,98523	1184,240	217,572
etanol	5,33675	1648,220	230,918

Eksperimentalni koeficijent aktivnosti i -te komponente izračunava se iz jednadžbe:

$$\gamma_i^L = \frac{y_i P}{x_i p_i^*} \cdot \frac{1}{PF_i},$$

a ekscesna Gibbsova energija prema (5.107):

$$\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT}\right)_{\text{exp}} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2;$$

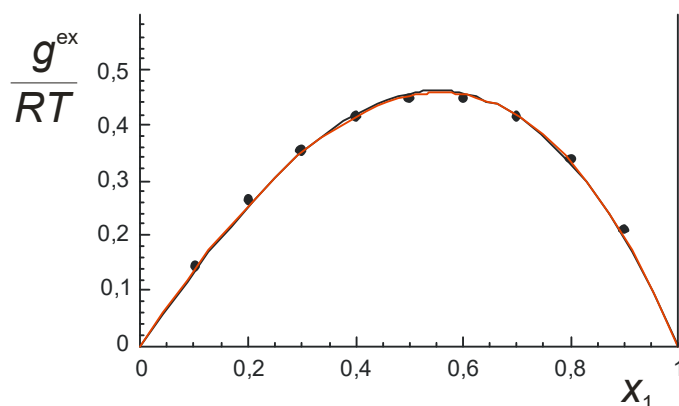
Izračunati koeficijenti aktivnosti i ekscesne Gibbsove energije uključeni su u tablicu 5.5.

Na slici 5.9 prikazana je usporedba eksperimentom određenih ekscesnih Gibbsovih energija i onih izračunatih Margulesovim i van Laarovim modelom. Na slici 5.10 prikazani su tzv. konturni dijagrami, ovisnost iznosa funkcije cilja o vrijednostima parametara modela.

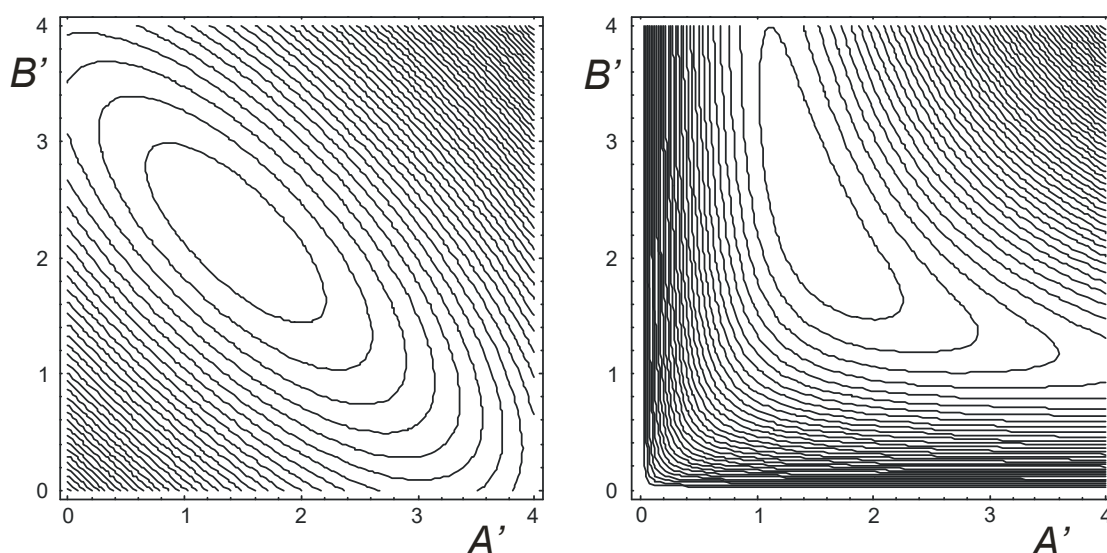
Optimalni parametri modela određeni nelinearnom regresijskom analizom prema jednadžbi (5.111) prikazani su u tablici 5.6.

Tablica 5.5 Eksperimentalni podaci o ravnoteži para-kapljevina u sustavu benzen(1) – etanol(2) pri temperaturi od 25 °C prema Smithu i Robinsonu (SMITH, 1970.). Osim ravnotežnih sastava pare i kapljevine prikazani su još i izračunati koeficijenti aktivnosti komponenata, te eksperimentom određene ekscesne Gibbsove energije.

x_1	y_1	p/Pa	γ_1	γ_2	$(g^{\text{ex}}/RT)_{\text{exp}}$
0,1000	0,3970	11930	3,734	1,015	0,145
0,2000	0,5300	14200	2,967	1,059	0,263
0,3000	0,5940	15430	2,409	1,136	0,353
0,4000	0,6320	16120	2,008	1,255	0,415
0,5000	0,6580	16470	1,709	1,430	0,447
0,6000	0,6720	16590	1,465	1,727	0,448
0,7000	0,6880	16650	1,290	2,198	0,415
0,8000	0,7000	16600	1,145	3,161	0,339
0,9000	0,7400	16160	1,048	5,333	0,209



Slika 5.9 Ovisnost ekscesne Gibbsove energije o sastavu za sustav cikloheksan(1) – etanol(2) pri temperaturi 25 °C. Eksperimentalni podaci prema Smithu i Robinsonu (SMITH, 1970.) prikazani su crnim kružićima. Crnom punom crtom prikazan je Margulesov, a crvenom van Laarov dvoparametarski model. Oba modela na približno jednak način koreliraju eksperimentalne podatke u ovome sustavu.



Slika 5.10 Konturni dijagrami – ovisnost iznosa funkcije cilja o vrijednostima parametara za sustav cikloheksan(1) – etanol(2) pri temperaturi 25 °C – eksperimentalni podaci prema Smithu i Robinsonu (SMITH, 1970.). Lijeva slika odnosi se na Margulesov, a desna na van Laarov model. Minimum funkcije cilja nalazi se u oba slučaja unutar najmanje zatvorene krivulje, pri sličnim iznosima parametara koji imaju fizički smisao logaritma koeficijenta aktivnosti komponente pri beskonačnom razrjeđenju. Međutim, postoje znatne razlike u obliku ploha.

Tablica 5.6 Parametri Margulesova i van Laarova modela određeni metodom nelinearne regresije. Eksperimentalni podaci dobiveni su mjerenjem ravnoteže para-kapljevina u sustavu benzen(1) – etanol(2) pri temperaturi 25 °C, prema Smithu i Robinsonu (SMITH, 1970.).

model	Margules	van Laar
$A' = \ln \gamma_1^\infty$	1,434	1,483
$B' = \ln \gamma_2^\infty$	2,215	2,325

5.6. Scatchard-Hildebrandov model

Kako je već napomenuto, neidealnost višekomponentnih kapljeviti sustava najčešće se opisuje ekscesnom Gibbsovom energijom. Ta se termodinamička veličina, kao izvedenica Gibbsove energije, u načelu može raščlaniti na dva neovisna doprinosa – entalpijski i entropijski:

$$g^{\text{ex}} = h^{\text{ex}} - Ts^{\text{ex}}. \quad (5.114)$$

Načelo raščlanjivanja doprinosa može se primijeniti i na koeficijente aktivnosti, kao izvedenice ekscesne Gibbsove energije:

$$\ln \gamma = \ln \gamma^h + \ln \gamma^s, \quad (5.115)$$

$$\gamma = \gamma^h \cdot \gamma^s, \quad (5.116)$$

što će se u daljnjemu tekstu vrlo često primjenjivati.

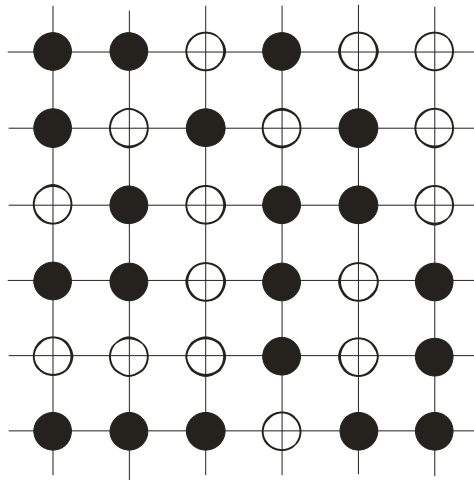
Regularne otopine su kapljeviti višekomponentni sustavi u kojima je entropijski doprinos neidealnosti zanemariv u usporedbi s entalpijskim:

$$|Ts^{\text{ex}}| \ll |h^{\text{ex}}|, \quad (5.117)$$

$$g^{\text{ex}} \approx h^{\text{ex}}. \quad (5.118)$$

Kako je opisano u prethodnome poglavlju, entropijski doprinos neidealnosti moći će se zanemariti kada su čestice komponenata koje tvore otopinu približno jednake veličine i oblika. Također, u sustavima ne smiju postojati jaka specifična međudjelovanja, poput jakih dipolnih interakcija, vodikovih ili ionskih veza, jer takva međudjelovanja mogu imati, pored entalpijskih, i snažne entropijske efekte. U praksi, regularne otopine tvorit će niskomolekulske, razmjerno nepolarne komponente, i u tim otopinama postoje isključivo disperzijska, van der Waalsova međudjelovanja.

Pojam regularnih otopina uveli su Scatchard i Hildebrand (SCATCHARD, 1935., HILDEBRAND, 1933., 1970.); njihova teorija zasniva se na tzv. rešetkastom modelu kapljevine (slika 5.11).



Slika 5.11 Shematski prikaz otopine kao trodimenzijske rešetke nepromjenjiva volumena, u kojoj čestice komponenta zauzimaju čvorišta rešetke.

Trodimenzijska rešetka je nepromjenjiva volumena, tj. prilikom miješanja komponenta ne dolazi do promjene volumena.

$$v^{\text{ex}} = 0. \quad (5.119)$$

Neidealnost entropije miješanja može biti posljedica volumnih promjena pri miješanju, ili pak specifičnih međudjelovanja (promjene efektivnoga broja čestica u sustavu pri miješanju). Isključe li se oba čimbenika, slijedi:

$$s^{\text{ex}} = 0. \quad (5.120)$$

Raspored čestica komponenta po čvorištima rešetke bit će statistički. Statističkim razmatranjima pokazuje se da vrijedi:

$$s^{\text{m}} = -R \sum_{i=1}^{nk} x_i \ln x_i. \quad (5.121)$$

Entropija miješanja, izračunata gornjim izrazom uvijek je pozitivan broj. Gibbsova energija miješanja suma je entalpijskoga i entropijskoga člana:

$$g^{\text{m}} = h^{\text{m}} - Ts^{\text{m}}. \quad (5.122)$$

Pozitivna entropija miješanja znači smanjenje Gibbsove energije miješanja, dakle promovira miješanje kao spontan proces. Da bi došlo do miješanja, iznos entalpije miješanja, ako je pozitivan, mora po apsolutnoj vrijednosti biti manji od produkta Ts^{m} .

Ekscesna entalpija, po iznosu jednaka entalpiji miješanja, određuje se također statističkim razmatranjima. Proces miješanja opisuje se zamjenom određenoga broja istородnih (homogenih) kontakata (čestica komponente 1 – čestica komponente 1, čestica komponente 2 – čestica komponente 2), heterogenim kontaktima (čestica komponente 1 – čestica komponente 2). Ukupna promjena entalpije pritom je:

$$H^{\text{ex}} = B \frac{n_1 v_1 \cdot n_2 v_2}{n_1 v_1 + n_2 v_2}. \quad (5.123)$$

B je empirijska konstanta – parametar međudjelovanja. n_i je množina tvari, a v_i molarni volumen i -te komponente. Dijeljenjem s ukupnom množinom tvari, n , dobiva se iznos molarne ekscesne entalpije:

$$h^{\text{ex}} = B \frac{n_1 v_1 \cdot n_2 v_2}{n(n_1 v_1 + n_2 v_2)}. \quad (5.124)$$

U razlomku na desnoj strani omjeri množina tvari mogu se zamijeniti molarnim udjelima:

$$h^{\text{ex}} = B \frac{x_1 v_1 \cdot x_2 v_2}{x_1 v_1 + x_2 v_2}. \quad (5.125)$$

Budući da je $s^{\text{ex}} = 0$ i $g^{\text{ex}} = h^{\text{ex}}$, koeficijenti aktivnosti mogu se izračunati prema:

$$\ln \gamma_1 = \frac{h^{\text{ex}}}{RT} + x_2 \frac{\partial (h^{\text{ex}}/RT)}{\partial x_1}, \quad (5.126)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{h^{\text{ex}}}{RT} + x_1 \frac{\partial (h^{\text{ex}}/RT)}{\partial x_2}, \quad (5.127)$$

što daje:

$$\ln \gamma_1 = \frac{Bv_1}{RT} \varphi_2^2, \quad (5.128)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{Bv_2}{RT} \varphi_1^2. \quad (5.129)$$

Rekonstrukcijom izraza za ekscenu entalpiju, preko:

$$h^{\text{ex}} = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2), \quad (5.130)$$

dobiva se ponovo jednadžba (5.125). Množenjem brojnika i nazivnika razlomka na desnoj strani s referentnim (srednjim molarnim) volumenom otopine:

$$v^{\text{ref}} = x_1 v_1 + x_2 v_2, \quad (5.131)$$

dobiva se:

$$\frac{h^{\text{ex}}}{RT} = Bv^{\text{ref}} \varphi_1 \varphi_2. \quad (5.132)$$

Treba podrobnije raspraviti značenje interakcijskoga parametra B . U prvome redu, treba primijetiti da je u slučaju regularnih otopina, zbog $v^{\text{ex}} = 0$, ekscena entalpija jednaka ekscenoj unutarnjoj energiji:

$$h^{\text{ex}} = u^{\text{ex}} + pv^{\text{ex}} = u^{\text{ex}}. \quad (5.133)$$

Stoga se entalpijske promjene pri miješanju mogu iskazivati kao odgovarajuće promjene unutarnje energije. Ona se pak sastoji od dva dijela, kinetičke energije pojedinačnih čestica i potencijalne energije međudjelovanja, tj. kohezijske energije koja drži čestice na okupu, u stanju kapljevine, u_i^{V} . Dijeljenjem u_i^{V} s molarnim volumenom definira se tzv. gustoća kohezijske energije i -te komponente:

$$c_{ii} = \frac{u_i^{\text{V}}}{v_i}, \quad (5.134)$$

tj. ukupni sadržaj kohezijske energije po jediničnome volumenu kapljevine.

Interakcijski parametar B opisuje promjenu gustoće kohezijske energije sustava pri jediničnome procesu miješanja, kada se dva homogena kontakta zamijene dvama heterogenima:

$$B = c_{11} + c_{22} - 2c_{12}. \quad (5.135)$$

Energija heterogenoga kontakta opisuje se kao geometrijska sredina energije homogenih kontakata, tj. pretpostavlja se odgovarajuće pravilo miješanja:

$$c_{12} = \sqrt{c_{11}c_{22}}. \quad (5.136)$$

Slijedi:

$$B = \left(\sqrt{c_{11}} - \sqrt{c_{22}} \right)^2. \quad (5.137)$$

Na taj se način interakcijski parametar povezuje isključivo sa svojstvima čistih komponenata.

Gustoća kohezijske energije mjerljiva je veličina, i približno odgovara energiji potrebnoj za isparavanje jediničnoga volumena kapljevina u vakuum, tj. na beskonačnu udaljenost čestica. Kvadratni korijen gustoće kohezijske energije je tzv. parametar topljivosti:

$$\delta = \sqrt{\frac{u^v}{v}}. \quad (5.138)$$

Jednadžbe za koeficijent aktivnosti Scatchard-Hildebrandova modela mogu se iskazati parametrima topljivosti:

$$\ln \gamma_1 = \frac{v_1}{RT} \varphi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (5.139)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{v_2}{RT} \varphi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2. \quad (5.140)$$

Razmatranje prethodnih dviju jednadžbi dovodi do zaključka da logaritam koeficijenta aktivnosti prema modelu regularnih otopina može poprimiti samo pozitivne vrijednosti, pa koeficijenti aktivnosti ne mogu biti manji od 1. Nadalje, to znači da su ekscesna Gibbsova energija, ekscesna entalpija i entalpija miješanja također pozitivne vrijednosti:

$$h^m = h^{ex} = g^{ex} = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) > 0. \quad (5.141)$$

Uz male razlike parametra topljivosti, entalpija miješanja razmjerno je mala pozitivna vrijednost; u izrazu (5.122) za Gibbsovu energiju miješanja preteže uvijek negativan član $-Ts^m$ i proces miješanja je spontan. Uz velike razlike parametra topljivosti, $|h^m|$ je veće od $|-Ts^m|$ i ne dolazi do spontanoga miješanja komponenata. Slične parametre topljivosti imaju komponente slične kemijske strukture i posljedično sličnih svojstava (prvenstveno slične polarnosti); teorija regularnih otopina stoga je kvantitativni iskaz poznatoga kvalitativnoga pravila: «slično se otapa u sličnome».

U načelu, parametar topljivosti ovisi o temperaturi i tlaku. U tablici 5.7 prikazani su parametri topljivosti odabranih kapljevina. Vrijednosti su dobivene eksperimentiranjem s čistim tvarima, a na osnovi tih parametara model regularnih otopina omogućuje predviđanje svojstava kapljevinih smjesa. Stoga se Scatchard-Hildebrandov model može ubrojiti u skupinu tzv. prediktivnih modela, za razliku od Margulesova ili van Laarova, te kasnije opisanih Wilsonova modela ili modela NRTL i UNIQUAC, koji omogućuju jedino koreliranje eksperimentalnih podataka dobivenih u dvo- i višekomponentnim smjesama kapljevina.

Tablica 5.7 Parametri topljivosti odabranih čistih kapljevine, δ (MPa)^{0,5} (prema GRULKE, 1999.). U pravilu, povećanje polarnosti spoja ima za posljedicu veći parametar topljivosti. Posebno visoke vrijednosti parametra topljivosti imaju tvari koje mogu tvoriti snažne vodikove veze.

Alifatski ugljikovodici		Klorirani ugljikovodici		Organske kiseline		Ostalo	
metan	11,0	klormetan	19,8	mravlja kiselina	24,8	ugljikov disulfid	20,5
etan	12,3	diklormetan	19,8	octena kiselina	20,7	nitrobenzen	20,5
propan	13,1	triklormetan (kloroform)	19,0	Alkoholi i fenoli		<i>N,N</i> -dimetilformamid	24,8
<i>n</i> -butan	13,9	tetraklormetan	17,6	metanol	29,7	dimetilsulfoksid	29,7
<i>n</i> -pentan	14,3	kloretan	18,8	etanol	26,0	amonijak	33,4
<i>n</i> -heksan	14,9	Eteri		<i>n</i> -butanol	23,3	formamid	39,3
<i>n</i> -heptan	15,3	dimetileter	18,0	2-butanol	22,1	voda	47,9
<i>n</i> -dekan	13,5	dietileter	15,1	<i>n</i> -pentanol	22,3		
cikloheksan	16,8	tetrahidrofuran	18,6	cikloheksanol	23,3		
Aromatski ugljikovodici		1,4-dioksan	20,5	etilen-glikol	29,9		
benzen	18,8	Ketoni		glicerol	33,8		
toluen	18,2	aceton	20,3	benzilni alkohol	24,8		
<i>p</i> -ksilen	18,0	metiletilketon	19,0	<i>m</i> -krezol	20,9		
stiren	19,0	metilizobutylketon	17,2	Amini			
naftalen	20,3	cikloheksanon	20,3	<i>n</i> -butilamin	17,8		
Heteroaromati		Esteri		pirolidin	30,1		
piridin	21,9	etil-acetat	18,6	anilin	21,1		
tiofen	20,1	<i>n</i> -butil-acetat	17,4				
furan	19,2						



George Scatchard (1892. – 1973.)



Joel Henry Hildebrand (1881. – 1983.)

PRIMJER 5.5: Modelom Scatcharda i Hildebranda treba predvidjeti ekscesnu Gibbsovu energiju u sustavu kloroform(1) – tetraklorugljik(2) pri temperaturi od 25 °C. Rezultate treba usporediti s eksperimentalnim podacima prema McGlashanu i suradnicima (McGLASHAN, 1954.), tablica 5.8.

RJEŠENJE: Molarni volumen kapljevitoga kloroforma pri 25 °C i atmosferskome tlaku iznosi 80,68 cm³ mol⁻¹, a kapljevitoga tetraklorugljika pri istim uvjetima 97,07 cm³ mol⁻¹.

Ravnotežni tlakovi komponenata izračunavaju se prema Antoineovoj jednadžbi:

$$\log(p_i^*/\text{bar}) = A_i - \frac{B_i}{T/\text{K} + C_i - 273,15},$$

uz parametre:

	A	B	C
kloroform	3,96288	1106,904	218,552
tetraklorugljik	4,10445	1265,632	232,148

Eksperimentalni koeficijent aktivnosti *i*-te komponente izračunava se iz jednadžbe:

$$\gamma_i^L = \frac{y_i p}{x_i p_i^*} \cdot \frac{1}{PF_i},$$

a ekscesna Gibbsova energija prema (5.107):

$$\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT}\right)_{\text{exp}} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2;$$

Izračunati koeficijenti aktivnosti i ekscesne Gibbsove energije uključeni su u tablicu 5.8.

Tablica 5.8 Eksperimentalni podaci o ravnoteži para-kapjevina u sustavu kloroform(1) – tetraklorugljik(2) pri temperaturi od 25 °C prema McGlashanu i suradnicima (McGLASHAN, 1954.). Osim ravnotežnih sastava pare i kapjevina prikazani su još i izračunati koeficijenti aktivnosti i odgovarajuće ekscesne Gibbsove energije.

x₁	y₁	p/Pa	γ₁	γ₂	(g^{ex}/RT)·10²
0,1006	0,1828	16710	1,160	0,997	1,220
0,2280	0,3545	18420	1,094	1,011	2,915
0,2731	0,4080	19030	1,086	1,018	3,521
0,3185	0,4580	19560	1,074	1,021	3,727
0,3982	0,5377	20490	1,057	1,033	4,181
0,4516	0,5869	21090	1,047	1,043	4,380
0,5006	0,6292	21600	1,037	1,053	4,393
0,5689	0,6896	22380	1,036	1,058	4,447
0,6096	0,7192	22730	1,024	1,073	4,222
0,6608	0,7603	23220	1,020	1,077	3,857
0,7133	0,7994	23750	1,017	1,091	3,668
0,7842	0,8485	24380	1,007	1,124	3,099
0,8592	0,9026	25080	1,006	1,139	2,365
0,9074	0,9331	25430	0,999	1,206	1,618
0,9488	0,9658	25840	1,005	1,133	1,069

Ekscesna Gibbsova energija izračunava se modelom Scatcharda i Hildebranda prema jednadžbi:

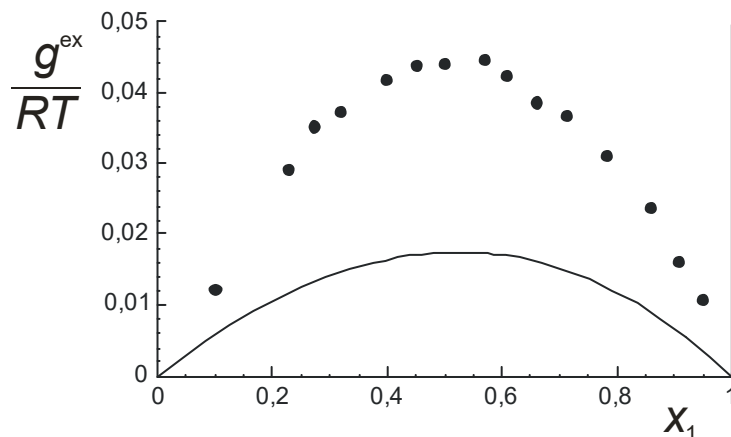
$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = \frac{h^{\text{ex}}}{RT} = \frac{B}{RT} \frac{x_1 v_1 \cdot x_2 v_2}{x_1 v_1 + x_2 v_2}.$$

Interakcijski se parametar izračunava jednadžbom:

$$B = (\delta_1 - \delta_2)^2.$$

Parametri topljivosti iznose $19,0 \text{ MPa}^{0,5}$ i $17,6 \text{ MPa}^{0,5}$ za kloroform i tetraklorugljik.

Na slici 5.12 prikazana je usporedba eksperimentom određenih ekscesnih Gibbsovih energija i onih izračunatih Scatchard-Hildebrandovim modelom.



Slika 5.12 Ovisnost ekscesne Gibbsove energije o sastavu za sustav kloroform(1) – tetraklorugljik(2) pri temperaturi od 25°C . Eksperimentalni podaci prema McGlashanu i suradnicima (McGLASHAN, 1954.) prikazani su crnim kružićima. Crnom punom crtom prikazan je Scatchard-Hildebrandov model. Primjetno je da model predviđa niže vrijednosti ekscesnih Gibbsovih energija (i koeficijenta aktivnosti) od eksperimentalnih.

PRIMJER 5.6: Modelom Scatcharda i Hildebranda treba predvidjeti međusobnu topljivost komponenata u sustavu voda(1) – metiletilketon(2) pri temperaturi od 25°C . Rezultate treba usporediti s eksperimentalnim podacima prema M. Rubelj (RUBELJ, 2004.).

RJEŠENJE: Voda i metiletilketon (butanon) tvore djelomično topljivu kapljevitu smjesu. Literaturni podaci daju maksimalnu topljivost metiletilketona (maseni udio) u vodenoj fazi od $w_2^W = 0,2559$, te maksimalnu topljivost vode u organskoj fazi od $w_1^O = 0,1300$. Molarne mase vode i metiletilketona su $18,015$ i $72,11 \text{ g mol}^{-1}$, što daje molarne udjele od: $x_1^O = 0,3743$ i $x_2^W = 0,0791$.

Da bi izračunali ravnotežne sastave modelom, uvjet ravnoteže kapljevina-kapljevina može se iskazati kao jednakost aktivnosti komponenata u objema fazama:

$$a_1^O = a_1^W,$$

$$a_2^O = a_2^W,$$

što daje:

$$x_1^O \exp \left[\frac{v_1 (\varphi_2^O)^2 (\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \right] = x_1^W \exp \left[\frac{v_1 (\varphi_2^W)^2 (\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \right],$$

$$x_2^O \exp \left[\frac{v_2 (\varphi_1^O)^2 (\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \right] = x_2^W \exp \left[\frac{v_2 (\varphi_1^W)^2 (\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \right],$$

i dalje:

$$x_1^O \exp \left[\frac{v_1 (x_2^O v_2)^2}{RT (x_1^O v_1 + x_2^O v_2)^2} (\delta_1 - \delta_2)^2 \right] = x_1^W \exp \left[\frac{v_1 (x_2^W v_2)^2}{RT (x_1^W v_1 + x_2^W v_2)^2} (\delta_1 - \delta_2)^2 \right],$$

$$x_2^O \exp \left[\frac{v_2 (x_1^O v_1)^2}{RT (x_1^O v_1 + x_2^O v_2)^2} (\delta_1 - \delta_2)^2 \right] = x_2^W \exp \left[\frac{v_2 (x_1^W v_1)^2}{RT (x_1^W v_1 + x_2^W v_2)^2} (\delta_1 - \delta_2)^2 \right].$$

Parametri topljivosti komponenata su $\delta_1 = 47,9(\text{MPa})^{0,5}$ i $\delta_2 = 19,0(\text{MPa})^{0,5}$, a molarni volumeni $v_1 = 18,07 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ i $v_2 = 90,13 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. S obzirom na to da je $x_2^O = (1-x_1^O)$ i $x_2^W = (1-x_1^W)$, prethodne dvije jednadžbe tvore sustav s dvjema nepoznicama, koji se može riješiti po x_1^O i x_1^W .

Rješenja su: $x_1^O = 2,28 \cdot 10^{-3}$ i $x_1^W \rightarrow 1$. Model, dakle, predviđa praktički potpunu nemješljivost komponenata, u suprotnosti s eksperimentalnim podacima. U sustavu voda – butanon nastaju vodikove veze koje doprinose mješljivosti, a model regularnih otopina ne može ih predvidjeti.

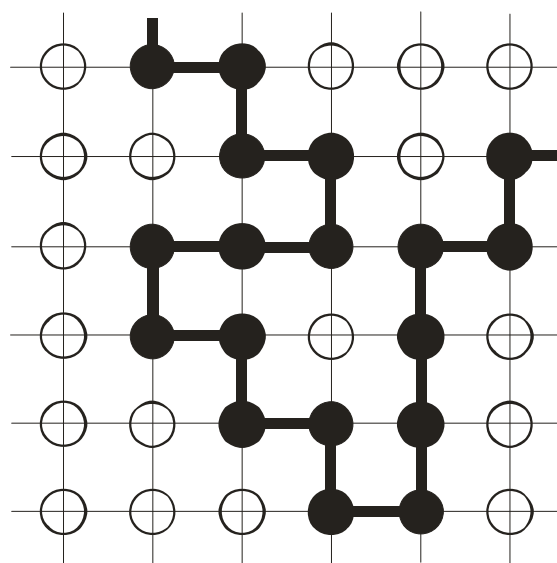
5.7. Koncept atermalnih otopina i Flory-Hugginsova teorija

Tzv. atermalne otopine komplement su regularnim otopinama. Kod atermalnih otopina, ekscesna entalpija jednaka je nuli (nema toplinskih efekata pri miješanju). Sva neidealnost otopine pripisuje se entropijskim efektima, koji su posljedica razlike u veličini čestica komponenata:

$$|T\Delta s^{\text{ex}}| \gg |h^{\text{ex}}|, \quad (5.142)$$

$$g^{\text{ex}} \approx -T\Delta s^{\text{ex}}. \quad (5.143)$$

Slijedeći zamisao K. H. Meyera (MEYER, 1940.) da se dugolančane molekule mogu razmatrati kao niz međusobno kovalentno povezanih, ali kinetički djelomično neovisnih segmenata, američki kemičari P. J. Flory (FLORY, 1941., 1942.) i M. L. Huggins (HUGGINS, 1941) su, radeći zasebno, izveli izraz za entropiju miješanja čestica nejednake veličine. Pritom su se također oslanjali na rešetkasti model kapljevine – rešetku nepromjenjiva volumena. Dugolančana molekula smješta se u rešetku na način shematski prikazan na slici 5.13.



Slika 5.13 Shematski prikaz otopine kao trodimenzijske rešetke nepromjenjiva volumena. Dugolančana molekula smješta se u rešetku na način shematski prikazan na slici 5.13.

Izraz za kombinatornu (engl. *combinatorial*, C) entropiju miješanja određuje se statističkim razmatranjima, prebrojavanjem načina smještanja N_1 «malih» i N_2 «velikih» (ulančanih) čestica u rešetku kapljevine:

$$S^C = -k \left(N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + rN_2} + N_2 \ln \frac{rN_2}{N_1 + rN_2} \right). \quad (5.144)$$

Primijeni li se umjesto brojnosti čestica množina tvari, dobiva se:

$$S^C = -R \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + rn_2} + n_2 \ln \frac{rn_2}{n_1 + rn_2} \right). \quad (5.145)$$

Dijeljenjem s ukupnom množinom tvari dobije se izraz za molarnu kombinatornu entropiju miješanja:

$$s^C = -R \left(x_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + zn_2} + x_2 \ln \frac{zn_2}{n_1 + zn_2} \right). \quad (5.146)$$

U prethodnim izrazima r označuje broj čvorišta koje zauzima ulančana čestica (broj segmenata) ili pojednostavljeno – kada se govori o polimernim molekulama – stupanj polimerizacije. Treba prepoznati da su podlogaritamski izrazi u prethodnim jednadžbama približni volumnim udjelima. Dakle, može se pisati:

$$s^C = -R(x_1 \ln \varphi_1 + x_2 \ln \varphi_2). \quad (5.147)$$

Izraz za entropiju idealnoga miješanja čestica jednake veličine jest (vidi npr. sliku 4.10):

$$s^{M,id} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (5.148)$$

Ekscesna entropija, koja je posljedica razlike u veličini čestica stoga je:

$$s^{ex} = s^C - s^{M,id}, \quad (5.149)$$

$$s^{ex} = -R \left(x_1 \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\varphi_2}{x_2} \right). \quad (5.150)$$

Napusti li se sada pretpostavka o idealnosti entalpije miješanja (koncept atermalnosti), Gibbsova energija miješanja može se prikazati kao zbroj kombinatornoga entropijskoga i entalpijskoga doprinosa:

$$g^M = h^M - Ts^C = h^{ex} - Ts^C, \quad (5.151)$$

$$\frac{g^M}{RT} = x_1 \ln \varphi_1 + x_2 \ln \varphi_2 + \chi \varphi_1 \varphi_2. \quad (5.152)$$

Jednadžbu (5.123) za ekscesnu entalpiju iz Scatchard-Hildebrandova modela moguće je modificirati uvođenjem zamjene:

$$v_2 = rv_1. \quad (5.153)$$

Nakon pojednostavlivanja slijedi:

$$H^{ex} = Bv_1 \frac{n_1 \cdot rn_2}{n_1 + rn_2}. \quad (5.154)$$

Dijeljenjem s ukupnom množinom segmenata, $n_1 + rn_2$, dobije se:

$$\frac{H^{\text{ex}}}{n_1 + rn_2} = Bv_1 \frac{n_1 \cdot rn_2}{(n_1 + rn_2)^2}. \quad (5.155)$$

Nakon uvođenja volumnih udjela, dijeljenja s RT i preuređenja slijedi:

$$\frac{H^{\text{ex}}}{RT} = \frac{Bv_1}{RT} (n_1 + rn_2) \varphi_1 \varphi_2. \quad (5.156)$$

Razlomak na desnoj strani naziva se Flory-Hugginsov parametar međudjelovanja i označava s χ :

$$\chi = \frac{Bv_1}{RT}. \quad (5.157)$$

Izraze za aktivnosti i koeficijente aktivnosti moguće je dobiti na različite načine. Ovdje je prikladno posebno izvesti entropijski i entalpijski doprinos. U prvome stupnju izvest će se izraz za parcijalnu molarnu kombinatornu entropiju, izravno iz jednadžbe (5.145), primjenom definicijskih jednadžbi. Za komponentu 1 dobiva se:

$$\bar{s}_1^{\text{C}} = \left(\frac{\partial S^{\text{C}}}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2} = -R \left[\ln \varphi_1 + \varphi_2 \left(1 - \frac{1}{r} \right) \right], \quad (5.158)$$

a za komponentu 2:

$$\bar{s}_2^{\text{C}} = \left(\frac{\partial S^{\text{C}}}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} = -R \left[(1-r) \varphi_1 + \ln \varphi_2 \right]. \quad (5.159)$$

Ukupna entalpija miješanja (ukupna ekscesna entalpija) jednaka je:

$$H^{\text{ex}} = RT (n_1 + rn_2) \chi \varphi_1 \varphi_2. \quad (5.160)$$

Uz definiciju volumnih udjela analognu onoj kod kombinatornoga entropijskoga doprinosa, nakon skraćivanja razlomka dobiva se:

$$H^{\text{ex}} = RT \chi \frac{rn_1 n_2}{n_1 + rn_2}. \quad (5.161)$$

Parcijalna molarna ekscesna entalpija komponente 1 tada je:

$$\bar{h}_1^{\text{ex}} = \left(\frac{\partial H^{\text{ex}}}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2} = RT \chi \varphi_2^2, \quad (5.162)$$

$$\bar{h}_2^{\text{ex}} = \left(\frac{\partial H^{\text{ex}}}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1} = RT \chi \varphi_1^2. \quad (5.163)$$

Prikazana rješenja podrazumijevaju vrijednost interakcijskoga parametra χ koja je stalna, tj. neovisna o sastavu.

Zbrajanjem entalpijskoga i entropijskoga člana dobiva se parcijalna molarna Gibbsova energija miješanja. Dijeljenjem s umnoškom RT dobiva se logaritam aktivnosti komponenata:

$$\ln a_1 = \ln \varphi_1 + \varphi_2 \left(1 - \frac{1}{r} \right) + \chi \varphi_2^2, \quad (5.164)$$

$$\ln a_2 = (1-r)\varphi_1 + \ln \varphi_2 + \chi\varphi_1^2. \quad (5.165)$$

Koeficijenti aktivnosti dobivaju se iz jednakosti:

$$\ln \gamma_i = \ln a_i - \ln x_i, \quad (5.166)$$

i glase:

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + \varphi_2 \left(1 - \frac{1}{r}\right) + \chi\varphi_2^2, \quad (5.167)$$

$$\ln \gamma_2 = (1-r)\varphi_1 + \ln \frac{\varphi_2}{x_2} + \chi\varphi_1^2. \quad (5.168)$$

Flory-Hugginsov izraz za ekscesnu Gibbsovu energiju je:

$$G^{\text{ex}} = H^{\text{ex}} - TS^{\text{C}} - G^{\text{id}}, \quad (5.169)$$

$$G^{\text{ex}} = RT(n_1 + rn_2)\chi\varphi_1\varphi_2 + RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) - RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2). \quad (5.170)$$

Nakon pojednostavljivanja slijedi:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = (x_1 + rx_2)\chi\varphi_1\varphi_2 + \left(x_1 \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\varphi_2}{x_2}\right). \quad (5.171)$$

Konačni izrazi za koeficijente aktivnosti i ekscesnu Gibbsovu energiju u potpunosti slijede načelo rastavljanja doprinosa. Stoga je moguće izraze za kombinatorni entropijski i entalpijski doprinos ekstrahirati i po potrebi kombinirati s drugim izrazima s ciljem boljeg opisa eksperimentalnih podataka.

Prema Floryju i Hugginsu, kako je već spomenuto, χ je empirijski parametar međudjelovanja; može se povezati sa Scatchard-Hildebrandovim parametrima topljivosti, preko izraza:

$$\chi = \chi_0 + \frac{v_1}{RT}(\delta_1 - \delta_2)^2. \quad (5.172)$$

Drugi član opisuje van der Waalsova, disperzijska međudjelovanja, ima prediktivna svojstva i uvijek poprima pozitivne vrijednosti. Prvi član je potpuno empirijski, i određuje se iz eksperimenata u svakome pojedinome sustavu. Može poprimiti i negativne vrijednosti te stoga omogućuje opis jakih specifičnih međudjelovanja u sustavima s negativnom ekscesnom entalpijom. U tome smislu Flory-Hugginsova modifikacija daje znatno fleksibilniji model u odnosu na izvorni Scatchard-Hildebrandov. Također, parametru χ_0 može se pridružiti i prikladna koncentracijska ovisnost, što još povećava fleksibilnost modela. Međutim, tada izrazi za koeficijente aktivnosti i ekscesnu Gibbsovu energiju postaju nešto složeniji. Primjena Flory-Hugginsova modela ograničena je uglavnom na dvo- i višekomponentne polimerne otopine i polimerne smjese.



Paul John Flory (1910. – 1985.)



Maurice Loyal Huggins (1881. – 1983.)

PRIMJER 5.7: Modelom Scatcharda i Hildebranda treba opisati ekscesu Gibbsovu energiju u sustavu benzen(1) – izopropanol(2) pri temperaturi od 25 °C, prema eksperimentalnim podacima Olsena i Washburna, tablica 5.9 (OLSEN, 1935.).

RJEŠENJE: Molarni volumen kapljevitozga benzena pri 25 °C i atmosferskome tlaku iznosi 89,41 cm³ mol⁻¹, a kapljevitozga izopropanola pri istim uvjetima 76,92 cm³ mol⁻¹.

Ravnotežni tlakovi komponenata izračunavaju se prema Antoineovoj jednadžbi:

$$\log(p_i^*/\text{bar}) = A_i - \frac{B_i}{T/\text{K} + C_i - 273,15}$$

uz parametre:

	A	B	C
kloroform	3,98523	1184,240	217,572
izopropanol	5,24268	1580,920	219,610

Eksperimentalni koeficijent aktivnosti *i*-te komponente izračunava se iz jednadžbe:

$$\gamma_i^L = \frac{y_i P}{x_i p_i^*} \cdot \frac{1}{PF_i}$$

a ekscesu Gibbsova energija prema:

$$\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT}\right)_{\text{exp}} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2$$

Izračunati koeficijenti aktivnosti uključeni su u tablicu 5.9.

Tablica 5.9 Eksperimentalni podaci o ravnoteži para-kapljevina u sustavu benzen(1) – izopropanol(2) pri temperaturi od 25 °C prema Olsenu i Washburnu (OLSEN, 1935.). Osim ravnotežnih sastava pare i kapljevine prikazani su još i eksperimentalni koeficijenti aktivnosti komponenata.

x_1	y_1	p/Pa	γ_1	γ_2
0,0760	0,3650	8850	3,352	1,010
0,1640	0,5300	11200	2,854	1,046
0,3000	0,6350	13310	2,221	1,152
0,4790	0,7120	14110	1,654	1,295
0,6380	0,7450	14450	1,330	1,690
0,8540	0,7950	14530	1,066	3,388
0,9410	0,8770	13930	1,024	4,822

Ekscesna Gibbsova energija izračunava se modelom Floryja i Hugginsa prema jednadžbi:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = (x_1 + rx_2) \chi \varphi_1 \varphi_2 + \left(x_1 \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\varphi_2}{x_2} \right).$$

Parametar r omjer je molarnih volumena komponenata, v_2/v_1 . Iz molarnih se volumena izračunavaju još i volumni udjeli, uz pretpostavku aditivnosti volumena ($v^{\text{ex}} = 0$). Interakcijski parametar χ sastoji se od dva dijela:

$$\chi = \chi_0 + \chi_1.$$

Scatchard-Hildebrandov doprinos, χ_1 , izračunava se iz parametara topljivosti:

$$\chi_1 = \frac{v_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2,$$

koji iznose $\delta_1 = 18,8 \text{ (MPa)}^{0,5}$ i $\delta_2 = 23,5 \text{ (MPa)}^{0,5}$.

Doprinos specifičnih međudjelovanja, χ_0 , ovdje će se tretirati kao ugodivi parametar neovisan o sastavu, koji se određuje iz prikazanih eksperimentalnih podataka. Proračun pokazuje da se minimalni iznos funkcije cilja:

$$OF = \sum_{i=1}^{nd} \left[\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{FH}} - \left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{exp}} \right]_i^2,$$

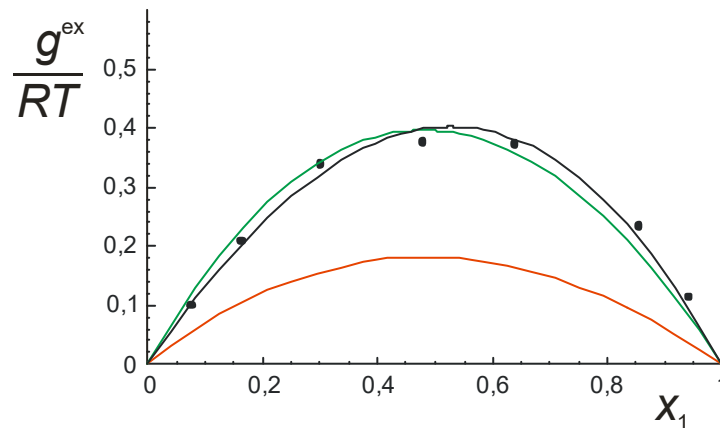
postiže uz $\chi_0 = 0,928$.

Dopusti li se još i linearna ovisnost interakcijskoga parametra χ_0 o sastavu iskazanome molarnim udjelom x_1 :

$$\chi_0 = \chi_{00} + \chi_{01} x_1,$$

postiže se još bolji opis eksperimentalnih podataka uz vrijednosti: $\chi_{00} = 0,631$ i $\chi_{01} = 0,635$.

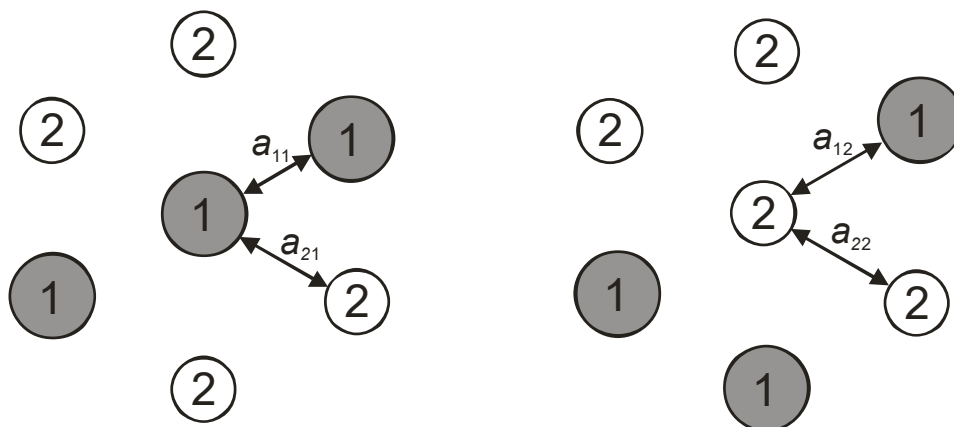
Na slici 5.14 prikazana je usporedba eksperimentom određenih ekscesnih Gibbsovih energija, onih izračunatih Scatchard-Hildebrandovim modelom, te Flory-Hugginsovom modifikacijom.



Slika 5.13 Ovisnost ekscesne Gibbsove energije o sastavu za sustav benzen(1) – izopropanol(2) pri temperaturi od 25 °C. Eksperimentalni podaci prema Olsenu i Washburnu (OLSEN, 1935.) prikazani su crnim kružićima. Linijama je prikazana Flory-Hugginsova modifikacija Scatchard-Hildebrandova modela. Crvena linija opisuje doprinos disperzijskih međudjelovanja; zelenom linijom označen je zbroj disperzijskoga doprinosa i stalnoga doprinosa specifičnih međudjelovanja; crnom linijom označen je model koji dopušta linearnu ovisnost doprinosa specifičnih međudjelovanja o molarnome udjelu x_1 .

5.8. Wilsonov model koeficijenta aktivnosti

Američki termodinamičar Grant M. Wilson objavio je (WILSON, 1964.), na osnovi istraživanja iz svoje disertacije (WILSON, 1958.), model koeficijenta aktivnosti koji se zasniva na Scottovoj teoriji dvokomponentnih kapljevitih smjesa (SCOTT, 1956.). Prema toj teoriji, dvokomponentna se kapljevitota otopina može opisati staničnim modelom. U Scottovoj kapljevitini razabiru se dvije vrste stanica, prema čestici koja zauzima središte stanice, vidi sliku 5.14. Stoga se takav model kapljevitine naziva engl. *two-liquid* ili *two-fluid* model.



Slika 5.14 Stanični model kapljevitine prema Wilsonovu modelu; lijevo je stanica sa središnjom česticom komponente 1, a desno stanica sa središnjom česticom komponente 2.

Prema slici, oko središnje čestice raspodjeljuju se istovrsne ili drugovrsne čestice. Lokalna koncentracija (lokalni molarni udio) čestica ovisit će u prvome redu o ukupnome sastavu otopine, a zatim, prema Wilsonu, i o potencijalnim energijama međudjelovanja istovrsnih, a_{ii} , i raznovrsnih čestica, a_{ij} :

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2 \exp(-a_{21}/RT)}{x_1 \exp(-a_{11}/RT)}, \quad (5.173)$$

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1 \exp(-a_{12}/RT)}{x_2 \exp(-a_{22}/RT)}. \quad (5.174)$$

Korekcijski čimbenik, omjer dviju eksponencijalnih funkcija karakterističan je za Maxwell-Boltzmannovu energijsku raspodjelu.

Prethodni izrazi omogućuju definiranje lokalnih volumnih udjela, prema:

$$\xi_1 = \frac{v_1 x_{11}}{v_1 x_{11} + v_2 x_{21}}, \quad (5.175)$$

$$\xi_2 = \frac{v_2 x_{22}}{v_1 x_{12} + v_2 x_{22}}, \quad (5.176)$$

gdje su v_i molarni volumeni čistih komponenata. Nakon uvrštavanja izraza za omjere lokalnih molarnih udjela i sređivanja, dobiva se:

$$\xi_1 = \frac{x_1}{x_1 + \Lambda_{12} x_2}, \quad (5.177)$$

$$\xi_2 = \frac{x_2}{\Lambda_{21} x_1 + x_2}. \quad (5.178)$$

Λ_{12} i Λ_{21} parametri su Wilsonova modela i uključuju geometrijska (molarne volumene komponenata) i interakcijska (potencijalne energije međudjelovanja) svojstva dvokomponentnoga sustava:

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp\left(-\frac{a_{21} - a_{11}}{RT}\right), \quad (5.179)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp\left(-\frac{a_{12} - a_{22}}{RT}\right). \quad (5.180)$$

Parametri Wilsonova modela, dakle, uključuju na prikladan način i entropijske i entalpijske efekte miješanja. Razlike interakcijskih energija, $a_{ij} - a_{jj}$, uobičajeno se prikazuju jednim simbolom:

$$\lambda_{12} = a_{21} - a_{11}, \quad (5.181)$$

$$\lambda_{21} = a_{12} - a_{22}, \quad (5.182)$$

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12}}{RT}\right), \quad (5.183)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{21}}{RT}\right). \quad (5.184)$$

Na taj se način, barem formalno, može izraziti utjecaj temperature na vladanje kapljevitih smjesa. Wilsonov model podrazumijeva simetričnost međudjelovanja, tj. vrijedi:

$$a_{12} = a_{21}. \quad (5.185)$$

Za izračunavanje Gibbsove energije miješanja, Wilson preuzima Flory-Hugginsov izraz za kombinatornu entropiju, jednačba (5.147). U tom izrazu, međutim, lokalni volumni udjeli zauzimaju mjesto ukupnih. K tomu, budući da lokalni volumni udjeli uključuju i entropijske i

entalpijske efekte, na lijevoj se strani jednadžbe umjesto kombinatorne entropije miješanja pojavljuje Gibbsova energija:

$$g^M = RT(x_1 \ln \xi_1 + x_2 \ln \xi_2). \quad (5.186)$$

U idealnim otopinama vrijedi, naravno:

$$g^{M,id} = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (5.187)$$

pa je ekscesna Gibbsova energija:

$$\frac{g^{ex}}{RT} = \frac{g^M}{RT} - \frac{g^{M,id}}{RT} = RT \left(x_1 \ln \frac{\xi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\xi_2}{x_2} \right), \quad (5.188)$$

i dalje, nakon uvrštavanja ξ_1 i ξ_2 :

$$\frac{g^{ex}}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2). \quad (5.189)$$

Tada se iz jednakosti (5.58) i (5.59):

$$\ln \gamma_1 = \frac{g^{ex}}{RT} + x_2 \frac{\partial(g^{ex}/RT)_{p,T}}{\partial x_1},$$

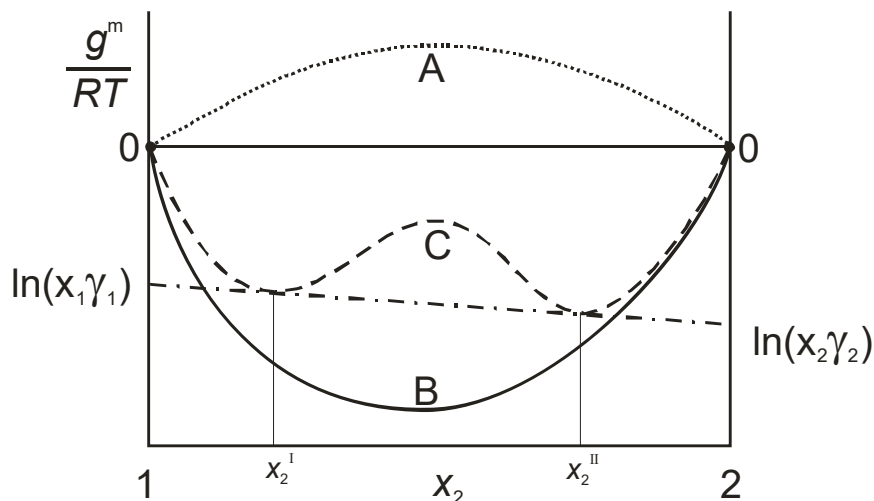
$$\ln \gamma_2 = \frac{g^{ex}}{RT} + x_1 \frac{\partial(g^{ex}/RT)_{p,T}}{\partial x_2},$$

dobivaju izrazi za koeficijente aktivnosti u dvokomponentnoj kapljevitoj otopini:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right). \quad (5.190)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right). \quad (5.191)$$

Wilsonov model primjenjiv je za opis neidealnosti kapljevih otopina vrlo različitih svojstava, uključujući sustave s polarnim komponentama. Primjenjuje se za opis ravnoteže para-kapljevina, ali ne i za opis ravnoteže kapljevina-kapljevina. Model, naime, ne može predvidjeti djelomičnu mješljivost komponenata. Ovisnost Gibbsove energije miješanja o sastavu za djelomično mješljivu otopinu mora imati oblik shematski prikazan na slici 5.15.



Slika 5.15 Shematski prikaz mogućih oblika ovisnosti Gibbsove energije miješanja o sastavu za dvokomponentne sustave. Krivulja A karakteristična je za potpuno nemješljive, a krivulja B za potpuno mješljive sustave. Oblik krivulje C svojstven je djelomično mješljivim sustavima.

Krivulja ovisnosti $g^M/RT = f(x_2)$ kod djelomično mješljivih sustava ima dvije točke infleksije. Na takvu je krivulju moguće povući dvostruku tangentu. Dirališta tangente i krivulje označavaju (na apscisi) sastave dviju kapljevitiha faza u ravnoteži (x_2^I, x_2^{II}). Općenito, odsječci koje tvori tangenta na ordinatama čistih tvari, $x_2 = 0$ i $x_2 = 1$, na sličnim dijagramima zapravo su parcijalne molarne veličine (metoda odsječka, odjeljak 4.15). U ovom slučaju, termodinamička veličina je g^M/RT , a pripadne parcijalne molarne veličine su logaritmi aktivnosti komponenata:

$$\frac{g^M}{RT} = x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2 = x_1 \ln(x_1 \gamma_1) + x_2 \ln(x_2 \gamma_2). \quad (5.192)$$

Postojanje dvostruke tangente znači da u sustavu postoje dva različita sastava otopine jednakih aktivnosti komponenata, što je zapravo uvjet fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina:

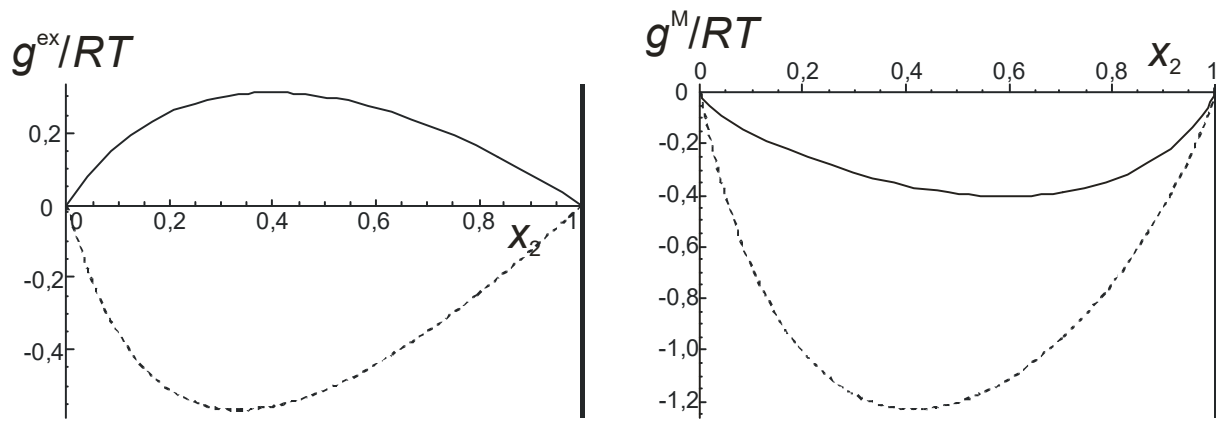
$$a_1^I = a_1^{II}, \quad (5.193)$$

$$a_2^I = a_2^{II}. \quad (5.194)$$

Izraz za g^M/RT prema Wilsonovu modelu glasi:

$$\frac{g^M}{RT} = x_1 \ln \frac{x_1}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} + x_2 \ln \frac{x_2}{\Lambda_{21} x_1 + x_2}. \quad (5.195)$$

Na slici 5.16 prikazani su različiti oblici ovisnosti ekscesne Gibbsove energije i Gibbsove energije miješanja o sastavu, izračunati dvoparametarskim Wilsonovim modelom. Parametri Wilsonova modela poprimaju samo pozitivne vrijednosti.



Slika 5.15 Wilsonov dvoparametarski empirijski model opisuje ovisnost ekscesne Gibbsove energije o sastavu u sustavima kad ona ne mijenja predznak (slika lijevo). Puna linija dobivena je uz parametre $\Lambda_{12} = 1$, $\Lambda_{21} = 0,1$; crtkana s $\Lambda_{12} = 10$, $\Lambda_{21} = 0,01$. Na desnoj slici prikazane su odgovarajuće ovisnosti Gibbsove energije miješanja o sastavu. «Wilsonove kapljevine» uvijek su potpuno mješljive.



Grant McDonald Wilson (1931. – 2012.)

Wilsonov model je dvoparametarski; parametri Λ_{12} i Λ_{21} kombinirane su entalpijsko-entropijske prirode i karakteristični su za svaki pojedini sustav (par komponenata) i temperaturu. Određuju se iz eksperimentalnih podataka (vidi sljedeći primjer). Wilsonov model opisuje isključivo binarne interakcije (interakcije dviju čestica). Stoga je načelno moguće pomoću binarnih parametara predvidjeti vladanje (neidealnost) višekomponentnih sustava. Izraz za koeficijent aktivnosti u višekomponentnim sustavima glasi:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \sum_{j=1}^{nk} x_j \Lambda_{ij} - \sum_{k=1}^{nk} \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^{nk} x_j \Lambda_{kj}} ; \quad (5.196)$$

nk je brojnost komponenata. Odgovarajući izraz za ekscesnu Gibbsovu energiju je:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = -\sum_{i=1}^{nk} x_i \ln \sum_{j=1}^{nk} x_j \Lambda_{ij}. \quad (5.197)$$

PRIMJER 5.8: Treba odrediti parametre Wilsonova modela koeficijenta aktivnosti u sustavu metanol(1) – voda(2) pri 60 °C iz eksperimentalnih podataka prema Broulu i suradnicima, tablica 5.10 (BROUL, 1969.).

RJEŠENJE: Eksperimentalni koeficijent aktivnosti i -te komponente, uz pretpostavku idealnoga vladanja pare i zanemarivanje Poyntingova faktora, izračunava se iz jednadžbe:

$$\gamma_i^L = \frac{y_i P}{x_i p_i^\bullet}.$$

Ravnotežni tlakovi komponenata izračunavaju se Antoineovom jednadžbom:

$$\log(p_i^\bullet/\text{bar}) = A_i - \frac{B_i}{T/\text{K} + C_i - 273,15},$$

uz parametre:

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
metanol	5,20277	1580,080	239,500
voda	5,11564	1687,537	230,17

Eksperimentalni koeficijent aktivnosti i -te komponente izračunava se iz jednadžbe:

$$\gamma_i^L = \frac{y_i P}{x_i p_i^\bullet} \cdot \frac{1}{PF_i},$$

a ekscesna Gibbsova energija prema:

$$\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT}\right)_{\text{exp}} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2.$$

Izračunati koeficijenti aktivnosti uključeni su u tablicu 5.10.

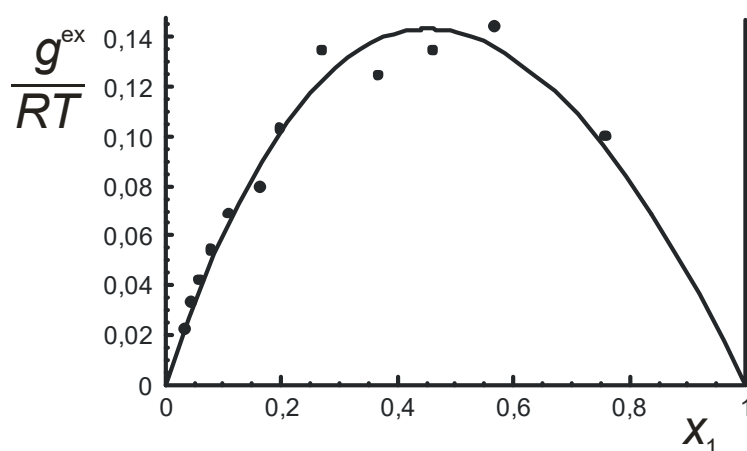
Tablica 5.10 Eksperimentalni podaci o ravnoteži para-kapljevina u sustavu metanol(1) – voda(2) pri temperaturi od 60 °C prema Broulu i suradnicima (BROUL, 1969.). Osim ravnotežnih sastava pare i kapljevine prikazani su još i eksperimentalni koeficijenti aktivnosti komponenata.

x_1	y_1	p/Pa	γ_1	γ_2
0,0343	0,2106	24480	1,778	1,003
0,0446	0,2699	26250	1,879	1,005
0,0594	0,3312	28220	1,861	1,006
0,0793	0,3920	30490	1,783	1,009
0,1092	0,4714	33960	1,734	1,010
0,1634	0,5698	38900	1,605	1,003
0,1961	0,5989	41260	1,491	1,032
0,2705	0,6699	47090	1,380	1,068
0,3670	0,7462	52770	1,269	1,061
0,4619	0,7889	57480	1,161	1,130
0,5665	0,8223	62250	1,069	1,279
0,7582	0,9010	71760	1,009	1,473

Koeficijenti aktivnosti prema Wilsonovu modelu definiraju se jednažbama (5.190) i (5.191). Parametri Wilsonova modela, Λ_{12} i Λ_{21} izračunavaju se traženjem minimuma srednjega kvadratnoga odstupanja eksperimentalnih i modelnih ekscesnih Gibbsovih energija:

$$OF = \sum_{i=1}^{nd} \left[\left(\frac{g^{ex}}{RT} \right)_{\text{Wilson}} - \left(\frac{g^{ex}}{RT} \right)_{\text{exp}} \right]^2.$$

Na slici 5.16 prikazana je usporedba eksperimentom određenih ekscesnih Gibbsovih energija i onih izračunatih Wilsonovim modelom, uz optimalne vrijednosti parametara od $\Lambda_{12} = 0,471$ i $\Lambda_{21} = 1,047$. Slika na prvi pogled ukazuje na razmjerno veliko rasipanje eksperimentalnih podataka. Međutim, u dvokomponentnim sustavima vode i nižih alkohola redovito se opažaju anomalna ponašanja kao posljedica više različitih načina strukturiranja otopina uslijed vodikovih veza. Wilsonov model očito ne može opisati takvo ponašanje.



Slika 5.16 Ovisnost ekscesne Gibbsove energije o sastavu za sustav metanol(1) – voda(2) pri temperaturi od 60 °C. Eksperimentalni podaci prema Broulu i suradnicima (BROUL, 1969.) prikazani su crnim kružićima. Linijom je prikazan Wilsonov model.

PRIMJER 5.9: Na osnovi binarnih interakcijskih parametara Wilsonova modela, određenih iz podataka u dvokomponentnim sustavima, treba procijeniti ravnotežne tlakove u ternarnome sustavu diizopropil eter(1) – 1-butanol(2) – benzen pri 40 °C, prema podacima Villamañán i suradnika (VILLAMAÑÁN, 2006.). U tablici 5.11 prikazani su podaci potrebni za proračun.

RJEŠENJE:

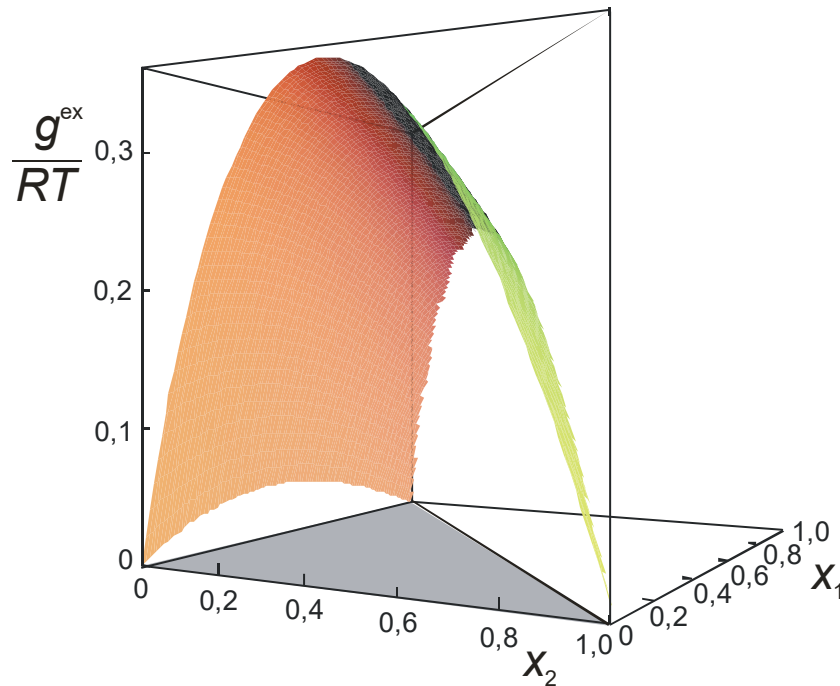
Tablica 5.11 Ravnotežni tlakovi i molarni volumeni kapljevitih komponenata pri 40 °C, te binarni Wilsonovi parametri, u sustavu diizopropil eter(1) – 1-butanol(2) – benzen, prema Villamañán i suradnicima (VILLAMAÑÁN, 2006.).

svojstvo	iznos	parametar	iznos
p_1^*/Pa	37108	Λ_{12}	0,7994
p_2^*/Pa	2499	Λ_{21}	0,3574
p_3^*/Pa	24386	Λ_{13}	0,5515
$v_1^L/(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$	145	Λ_{31}	1,3762
$v_2^L/(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$	93	Λ_{23}	0,1508
$v_2^L/(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$	91	Λ_{32}	0,7373

Ekscesna Gibbsova energija izračunava se prema jednadžbi (5.197), koja raspisana za trokomponentni sustav ima oblik:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = - \left[\begin{array}{l} x_1 \ln(x_1 + x_2\Lambda_{12} + x_3\Lambda_{13}) + \\ + x_2 \ln(x_1\Lambda_{21} + x_2 + x_3\Lambda_{23}) + \\ + x_3 \ln(x_1\Lambda_{31} + x_2\Lambda_{32} + x_3) \end{array} \right].$$

Rezultati su prikazani na slici 5.17.



Slika 5.17 Ovisnost ekscesne Gibbsove energije o sastavu za sustav diizopropil eter(1) – 1-butanol(2) – benzen pri 40 °C, izračunata Wilsonovim modelom uz binarne parametre prema Villamañán i suradnicima (VILLAMAÑÁN, 2006.). Na slici se ističu tri karakteristične krivulje s maksimumom za parove komponentata kao rubovi plohe.

Izraz za ravnotežni tlak sustava, u uvjetima kada se kapljevitna faza vlada neidealno, a para idealno, može se izvesti iz jednadžbe:

$$\gamma_i^L = \frac{y_i p}{x_i p_i^\bullet} \cdot \frac{1}{PF_i}.$$

Preuređenjem prethodnoga izraza dolazi se do:

$$p y_i = \gamma_i^L x_i p_i^\bullet PF_i.$$

Sumiranjem po svim komponentama dobiva se:

$$p \sum_{i=1}^{nk} y_i = \sum_{i=1}^{nk} \gamma_i^L x_i p_i^\bullet PF_i.$$

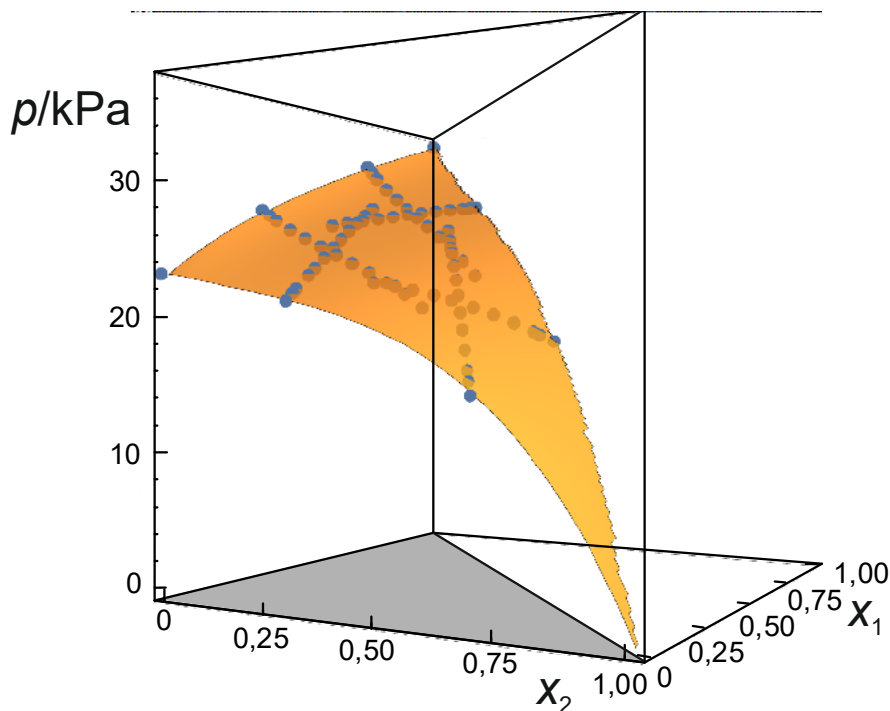
Budući da je suma molarnih udjela u parnoj fazi jednaka 1, slijedi:

$$p = \sum_{i=1}^{nk} \gamma_i^L x_i p_i^\bullet PF_i.$$

Uvrštavanjem izraza za Poyntingov faktor uz pretpostavku stalnoga molarnoga volumena kapljevine dobiva se:

$$p = \sum_{i=1}^{nk} \gamma_i^L x_i p_i^{\bullet} \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^{\bullet})}{RT} \right].$$

Ravnotežni se tlak p za pojedini sastav kapljevine izračunava iterativno; γ_i^L je koeficijent aktivnosti i izračunava se prema Wilsonovu modelu, ovdje isključivo uz primjenu binarnih parametara. Rezultati su prikazani na slici 5.18, u usporedbi s eksperimentalnim podacima.



Slika 5.18 Ovisnost ravnotežnoga tlaka o sastavu za sustav diizopropil eter(1) – 1-butanol(2) – benzen pri 40 °C, izračunata Wilsonovim modelom uz binarne parametre prema Villamañán i suradnicima (VILLAMAÑÁN, 2006.). Kružićima su prikazane eksperimentalne točke. Većina od ukupno 77 točaka leži nešto ispod plohe, uz srednje odstupanje od –0,88 %.

5.9. Model koeficijenta aktivnosti NRTL

Wilsonov model, kako je već spomenuto, ne može opisati djelomičnu mješljivost kapljevine. Modifikacije Wilsonova modela, poput onih Hiranume (HIRANUMA, 1974.) i Tsuboke i Katayame (TSUBOKA, 1975.), zadržavaju osnovni matematički oblik modela, ali «pojačavaju» entropijsku komponentu modela, uvođenjem dopuskoga parametra, povezanoga s razlikama u veličini čestica komponenta, tj. s razlikama njihovih molarnih volumena.

Nešto drugačiji pristup ponudili su američki termodinamičar John M. Prausnitz i njegov doktorand Henri Renon (RENON, 1968.) Osnovni fizički model kapljevine također je stanični, *two-liquid* model, kao i kod Wilsonova modela. Autori modela, međutim, intenzitet međudjelovanja čestica opisuju Gibbsovom, umjesto potencijalnom energijom. Stoga umjesto simbola a_{ij} rabe simbole g_{ij} .

Ukupna Gibbsova energija međudjelovanja središnjih čestica u dvjema vrstama stanica jednaka je sumi homogenih i heterogenih međudjelovanja, uzimajući u obzir lokalne molarne udjele komponenata:

$$g^{(1)} = x_{11}g_{11} + x_{21}g_{21}, \quad (5.198)$$

$$g^{(2)} = x_{12}g_{12} + x_{22}g_{22}. \quad (5.199)$$

Ekscesna Gibbsova energija razlika je Gibbsove energije realnog i idealnog miješanja. S obzirom na to da je član $-RT\sum x_i \ln x_i$ jednak za realno i idealno miješanje, slijedi:

$$g^{\text{ex}} = x_1 g^{(1)} + x_2 g^{(2)} - x_1 g_{11} - x_2 g_{22}. \quad (5.200)$$

Nakon uvrštavanja izraza za $g^{(1)}$ i $g^{(2)}$ dobiva se:

$$g^{\text{ex}} = x_1 x_{11} g_{11} + x_1 x_{21} g_{21} + x_2 x_{12} g_{12} + x_2 x_{22} g_{22} - x_1 g_{11} - x_2 g_{22}, \quad (5.201)$$

što se, uz prikladne zamjene:

$$x_{11} = 1 - x_{21}, \quad (5.202)$$

$$x_{22} = 1 - x_{12}, \quad (5.203)$$

pojednostavljuje do:

$$g^{\text{ex}} = x_1 x_{21} (g_{21} - g_{11}) + x_2 x_{12} (g_{12} - g_{22}). \quad (5.204)$$

Izrazi za omjere lokalnih molarnih udjela slični su onima kod Wilsonova modela i glase:

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2 \exp(-\alpha_{12} g_{21}/RT)}{x_1 \exp(-\alpha_{12} g_{11}/RT)}, \quad (5.205)$$

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1 \exp(-\alpha_{12} g_{12}/RT)}{x_2 \exp(-\alpha_{12} g_{22}/RT)}. \quad (5.206)$$

Razlika se odražava u empirijskome, entropijskome parametru α_{12} , koji se naziva parametar neslučajnosti kapljevite smjese. Uz jednakosti (5.202) i (5.203), slijedi:

$$x_{21} = \frac{x_2 \exp[-\alpha_{12} (g_{21} - g_{11})/RT]}{x_1 + x_2 \exp[-\alpha_{12} (g_{21} - g_{11})/RT]}, \quad (5.207)$$

$$x_{12} = \frac{x_1 \exp[-\alpha_{12} (g_{12} - g_{22})/RT]}{x_2 + x_1 \exp[-\alpha_{12} (g_{12} - g_{22})/RT]}. \quad (5.208)$$

Nakon uvrštavanja u izraz za ekscesnu Gibbsovu energiju (5.206) dobiva se:

$$g^{\text{ex}} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right], \quad (5.209)$$

gdje je:

$$\tau_{12} = (g_{12} - g_{22})/RT, \quad (5.210)$$

$$\tau_{21} = (g_{21} - g_{11})/RT, \quad (5.211)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12}), \quad (5.212)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{21}). \quad (5.213)$$

Model NRTL po paru komponenata ima tri neovisna parametra, za razliku od dvoparametarskoga Wilsonova modela. Parametri τ_{12} i τ_{21} interakcijske su prirode. Budući da se interakcije opisuju Gibbsovim energijama, parametri se u načelu sastoje od entalpijske i entropijske komponente. Parametri se često daju i u A_{ij} -obliku:

$$A_{12} = (g_{12} - g_{22})/R, \quad (5.214)$$

$$A_{21} = (g_{21} - g_{11})/R, \quad (5.215)$$

u literaturi te u termodinamičkoj bazi podataka DECHEMA (DECHEMA, 2012.), što omogućuje izračunavanje vrijednosti parametara pri različitim temperaturama.

Parametar α_{12} je, kako je već spomenuto, tzv. parametar neslučajnosti. Lokalnu koncentraciju čestica unutar pojedine stanice određuje u prvom redu ukupni sastav otopine, a zatim razlika interakcijske Gibbsove energije, što zajedno tvori statističku raspodjelu čestica. 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 molekulnih 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 rešetkastome opisu kapljevine), $\alpha_{12} = 1/z$. Od parametra α_{12} dolazi i naziv modela, koji je skraćenica od engl. *Non-Random Two-Liquid*.

Svi su parametri modela NRTL korelativni, tj. određuju se iz eksperimenata i vrijede za promatrani sustav u ograničenu području temperatura i tlakova. Na osnovi podataka iz brojnih sustava uočene su određene pravilnosti u iznosu parametra α_{12} . Stoga se on često ne korelira s eksperimentalnim podacima, posebice ne u višekomponentnim sustavima, nego mu se vrijednost fiksira na npr. 0,2 za nemješljive kapljevine, 0,3 za mješljive organske smjese ili 0,4 za smjese organskih kapljevine i vode.

Jednadžba za ekscesnu Gibbsovu energiju (5.211) diferenciranjem se transformira u izraze za koeficijente aktivnosti:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_1 G_{12} + x_2)^2} \right], \quad (5.216)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]. \quad (5.217)$$

Model NRTL prikladan je za primjenu u mnogim sustavima, uključujući potpuno i djelomično mješljive kapljevite smjese te mješljive sustave s polarnim i nepolarnim komponentama. Stoga je jedan od najčešćih modela kojima se u industrijskoj primjeni opisuju ravnoteže para-kapljevina i kapljevina-kapljevina. Kao i kod Wilsonova modela, i ovdje se parametri određeni u binarnim sustavima u načelu mogu prenijeti u višekomponentne, bez potrebe za dopunskim eksperimentiranjem. Rezultati, međutim, nisu uvijek dobri.

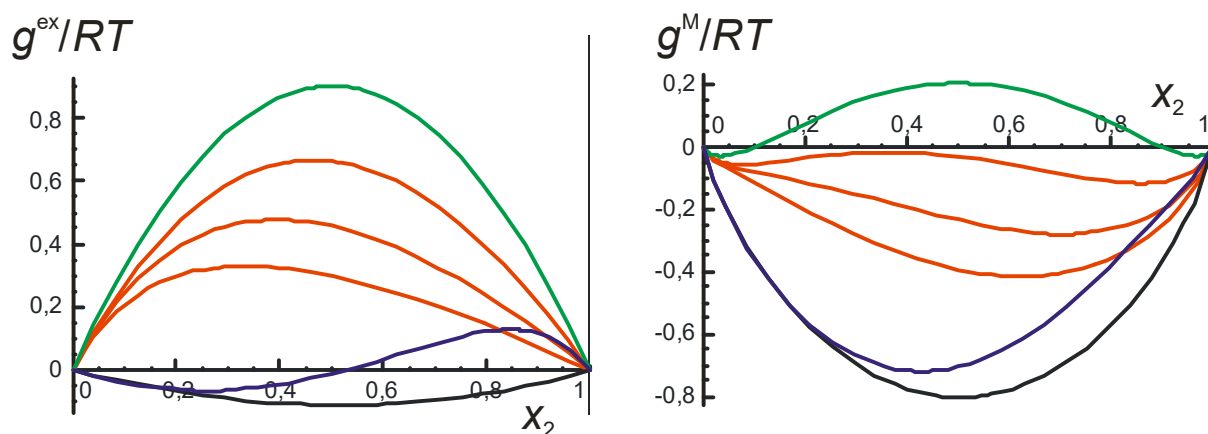
Izraz za koeficijent aktivnosti komponente u višekomponentnome sustavu glasi:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{nk} x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{li}} + \sum_{j=1}^{nk} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^{nk} x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \right), \quad (5.218)$$

a ekscesna Gibbsova energija je:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = \sum_{i=1}^{nk} x_i \left(\frac{\sum_{j=1}^{nk} \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^{nk} G_{ki} x_k} \right). \quad (5.219)$$

Na slici 5.19 prikazani su različiti oblici ovisnosti ekscesne Gibbsove energije i Gibbsove energije miješanja o sastavu dvokomponentnoga sustava, izračunati troparametarskim modelom NRTL.



Slika 5.19 Troparametarski empirijski model NRTL vrlo je fleksibilan pri opisu ovisnosti ekscesne Gibbsove energije o sastavu. Može opisati negativne (crna linija, $\tau_{12} = -0,5$; $\tau_{21} = 0,1$; $\alpha_{12} = 0,3$), pozitivne (zeleno linija, $\tau_{12} = 2$; $\tau_{21} = 2$; $\alpha_{12} = 0,1$) i ekscesne Gibbsove energije koje mijenjaju predznak (plava linija, $\tau_{12} = -2,3$; $\tau_{21} = 5,8$; $\alpha_{12} = 0,2$). Crvenim linijama prikazane su ekscesne Gibbsove energije za $\tau_{12} = 3$; $\tau_{21} = 0,1$. Parametar α_{12} poprima vrijednosti 0,5; 0,3 i 0,1. Smanjivanje α_{12} u tome slučaju daje veće iznose ekscesnih Gibbsovih energija i pojavu djelomične mješljivosti u sustavu (vidi sliku desno, ovisnost Gibbsove energije miješanja o sastavu).

PRIMJER 5.10: Modelom NRTL treba opisati ekscesnu Gibbsovu energiju u sustavu metanol(1) – metil-acetat(2) pri temperaturi od 50 °C, prema eksperimentalnim podacima Bernatove i suradnika, tablica 5.12 (BERNATOVA, 2006.).

RJEŠENJE: Gustoća kapljevitoa metanola pri 50 °C i atmosferskome tlaku iznosi 764,53 kg m⁻³, a kapljevitoa metil-acetata pri istim uvjetima 892,92 cm³ mol⁻¹ (VALTZ, 2005., OSWAL, 1998.). Molarni volumeni izračunavaju se iz molarnih masa, prema:

$$v_i^L = \frac{M_i}{\rho_i^L}.$$

Potrebni ravnotežni tlakovi čistih komponenata nalaze se u tablici 5.12.

Eksperimentalni koeficijent aktivnosti i -te komponente izračunava se iz jednadžbe:

$$\gamma_i^L = \frac{y_i p}{x_i p_i^*} \cdot \frac{1}{PF_i},$$

a ekscesna Gibbsova energija prema:

$$\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{exp}} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2.$$

Izračunati koeficijenti aktivnosti uključeni su u tablicu 5.12.

Tablica 5.12 Eksperimentalni podaci o ravnoteži para-kapljevina u sustavu metanol(1) – metil-acetat(2) pri temperaturi od 50 °C prema Bernatovoj i suradnicima (BERNATOVA, 2006.). Osim ravnotežnih sastava pare i kapljevine prikazani su još i eksperimentalni koeficijenti aktivnosti komponenata.

x_1	y_1	p/Pa	γ_1	γ_2
0	0	79210		
0,0251	0,0436	80990	2,529	1,003
0,1238	0,1744	85820	2,173	1,021
0,1259	0,1773	85940	2,175	1,021
0,2376	0,2730	88460	1,827	1,065
0,3117	0,3212	88990	1,648	1,108
0,4014	0,3720	88820	1,479	1,176
0,4963	0,4199	87770	1,335	1,276
0,5791	0,4641	86160	1,241	1,385
0,6671	0,5103	83810	1,152	1,556
0,8213	0,6318	76240	1,054	1,983
0,8777	0,7061	71370	1,032	2,166
0,9280	0,7886	66360	1,014	2,461
1,0000	1,0000	55610		

Ekscesna Gibbsova energija prema modelu NRTL izračunava se prema jednadžbi (5.211):

$$g^{\text{ex}} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right],$$

G_{12} i G_{21} su:

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}),$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}).$$

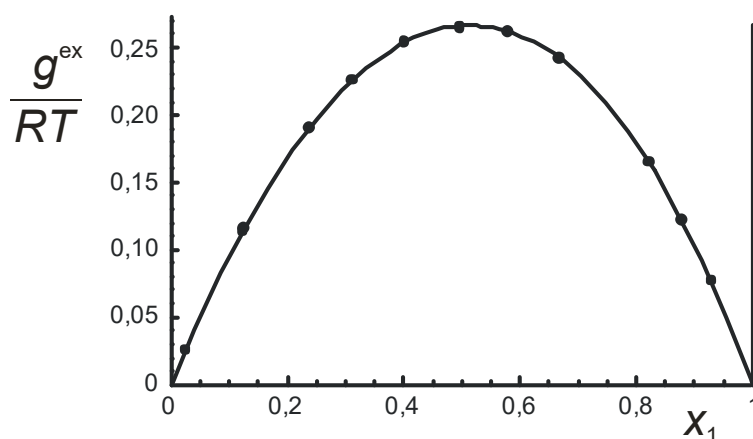
Ugodivi parametri su τ_{12} , τ_{21} i α_{12} . Vrijednost parametra α_{12} može se po potrebi i fiksirati. Traži se minimalna vrijednost funkcije cilja:

$$OF = \sum_{i=1}^{nd} \left[\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{NRTL}} - \left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{exp}} \right]_i^2.$$

Iznosi funkcije cilja, zajedno s dobivenim parametrima modela, prikazani su u tablici 5.13. Rezultati pokazuju da funkcija cilja po NRTL-u općenito ima više od jednoga lokalnoga minimuma, pa će iznosi «optimalnih» parametara ovisiti o izboru početnih pretpostavki iterativnoga proračuna. Također, parametar α_{12} može se držati konstantnim u široku području vrijednosti (–1 do 0,5 u prikazanome primjeru), a da se bitno ne pokvari kvaliteta opisa eksperimentalnih podataka. Međutim, izbor pogrešnoga α_{12} može se npr. očitovati kod prijenosa binarnih parametara u višekomponentne sustave, gdje se tada može dobiti loše slaganje s eksperimentom. Na slici 5.20 prikazana je usporedba eksperimentom određenih ekscesnih Gibbsovih energija i onih izračunatih modelom NRTL, uz optimalne vrijednosti parametara u prvome retku tablice 5.13.

Tablica 5.13 Parametri modela NRTL za sustav metanol(1) – metil-acetat(2) pri temperaturi od 50 °C, izračunati prema eksperimentalnim podacima Bernatove i suradnika (BERNATOVA, 2006.), i pripadajuće vrijednosti sume kvadrata odstupanja eksperimentalnih i računskih podataka. U zagradama su inicijalne vrijednosti parametara postupka numeričkoga optimiranja.

	τ_{12}	τ_{21}	α_{12}	OF
Varijabilni α_{12} (u zagradama je inicijacija)	0,785 (1)	0,601 (1)	0,669 (0,5)	$1,13 \cdot 10^{-6}$
	2320 (10)	1,04 (1)	0,00523 (0,5)	$3,29 \cdot 10^{-5}$
	1,14 (1)	84,5 (10)	0,118 (0,5)	$2,72 \cdot 10^{-5}$
Fiksni α_{12} (u zagradama je inicijacija)	0,756 (1)	0,523 (1)	0,5	$1,128 \cdot 10^{-5}$
	0,757 (1)	0,473 (1)	0,4	$2,392 \cdot 10^{-5}$
	0,779 (1)	0,409 (1)	0,3	$3,220 \cdot 10^{-5}$
	0,849 (1)	0,306 (1)	0,2	$3,889 \cdot 10^{-5}$
	1,10 (1)	0,0366 (1)	0,1	$4,287 \cdot 10^{-5}$
	0,389 (1)	0,487 (1)	-1	$1,698 \cdot 10^{-6}$



Slika 5.20 Ovisnost ekscesne Gibbsove energije o sastavu za sustav metanol(1) – metil-acetat(2) pri temperaturi od 50 °C. Eksperimentalni podaci prema Bernatovoj i suradnicima (BERNATOVA, 2006.) prikazani su crnim kružićima. Linijom je prikazan model NRTL.

5.10. Model koeficijenta aktivnosti UNIQUAC

Usporedo s modelom NRTL, te sa sličnim uspjehom pri koreliranju eksperimentalnih podataka o ravnotežama para-kapljevina i kapljevina-kapljevina, u suvremenome se kemijskom inženjerstvu primjenjuje i model koeficijenta aktivnosti UNIQUAC. Model UNIQUAC razvili su Abrams i Prausnitz (ABRAMS, 1975.) na osnovi starije Guggenheimove kvazi-kemijske teorije otopina (GUGGENHEIM, 1952.). Otuda potječe i naziv modela, skraćenica od engl. *UNI*versal *QU*asi-*C*hemical theory.

U osnovi modela UNIQUAC razabire se načelo rastavljanja doprinosa. Ekscesna Gibbsova energija i njezine izvedenice, logaritmi koeficijenta aktivnosti, suma su dvaju doprinosa, kombinatornoga i rezidualnoga:

$$g^{\text{ex}} = g^{\text{C}} + g^{\text{R}}, \quad (5.220)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{C}} + \ln \gamma_i^{\text{R}}, \quad (5.221)$$

$$\gamma_i = \gamma_i^C \gamma_i^R. \quad (5.222)$$

Kombinatorni doprinos je entropijske prirode:

$$g^{\text{ex,C}} = s^{\text{ex,C}}, \quad (5.223)$$

i izračunava se prema:

$$\frac{g^{\text{ex,C}}}{RT} = \sum_{i=1}^{nk} x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_{i=1}^{nk} q_i x_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i}. \quad (5.224)$$

Prethodni se izraz sastoji od dva dijela. Prva suma na desnoj strani je klasičan Flory-Hugginsov član koji opisuje miješanje čestica različite veličine (različita volumena); x_i , i Φ_i su molarni i volumni udio komponente i . Druga suma uzima u obzir, po prvi puta, utjecaj razlika u obliku čestica na kombinatornu ekscesnu entropiju. z je koordinacijski broj – broj najbližih susjeda u rešetki (podrazumijeva se rešetkasti model kapljevine, kao kod teorije regularnih otopina, $z \approx 10$). Θ_i je površinski udio komponente i ; omjer površinskoga i volumnoga udjela u gornjoj jednadžbi unosi u model informaciju o obliku čestice. Površinski i volumni udio izračunavaju se iz površinskih i volumnih parametara komponenata, q i r , izrazima:

$$\Theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^{nk} x_j q_j}, \quad (5.225)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^{nk} x_j r_j}. \quad (5.226)$$

Njihov omjer jest:

$$\frac{\Theta_i}{\Phi_i} = \frac{q_i \sum_{j=1}^{nk} x_j r_j}{r_i \sum_{j=1}^{nk} x_j q_j}. \quad (5.227)$$

U izrazu se, dakle, eksplicitno pojavljuje omjer površinskoga i volumnoga parametra komponente, koji je minimalan za potpuno sferične čestice (za zadani volumen čestice, kugla ima najmanju površinu).

Ovdje treba još nešto reći o samim površinskim i volumnim parametrima, r i q . A. Bondi (BONDI, 1964.) je na osnovi vrijednosti van der Waalsovih atomnih radijusa i duljina kovalentnih veza izračunao i tabelirao relativne dimenzije (volumene i površine) najčešćih strukturnih grupa. Autori modela preuzeli su Bondijev pristup i načinili tablicu relativnih dimenzija (volumena, površina) strukturnih grupa, iz koje se tada, zbrajanjem na osnovi poznate molekularne građe, izračunavaju r i q pojedinih komponenata.

Izraz za kombinatorni doprinos koeficijentu aktivnosti komponente dobiva se diferenciranjem jednadžbe za kombinatornu ekscesnu Gibbsovu energiju (kombinatornu ekscesnu entropiju), i glasi:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^{nk} x_j l_j. \quad (5.228)$$

l je ovdje pomoćna varijabla, koja se izračunava prema:

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1). \quad (5.229)$$

Naziv za rezidualni doprinos potječe od lat. *residuum*, u značenju ostatak. Rezidualni doprinos opisuje ostatnu neidealnost otopine koja ne dolazi od razlika u veličini i obliku čestica komponenata. Radi se, dakle, o neidealnosti otopine koja je posljedica međudjelovanja čestica. Taj se član izvodi iz staničnoga modela kapljevine (*two-liquid*) i uključuje lokalne koncentracije čestica, slično kao i Wilsonov i model NRTL. Karakteristična veličina je Gibbsova interakcijska energija, koja uključuje sve entalpijske efekte miješanja i nekombinatornu (interakcijsku) entropiju miješanja.

Izraz za rezidualnu ekscesnu Gibbsovu energiju dvokomponentne otopine glasi:

$$\frac{g^{\text{ex,R}}}{RT} = -q_1 x_1 \ln(\Theta_1 + \Theta_2 \tau_{21}) - q_2 x_2 \ln(\Theta_2 + \Theta_1 \tau_{12}), \quad (5.230)$$

i vrlo je sličan Wilsonovoj jednadžbi (5.189). Razlike potječu od toga što su autori modela UNIQUAC pri izračunavanju ukupne interakcijske energije kao mjeru sastava otopine uzeli površinski umjesto volumnoga udjela. Za višekomponentne sustave izraz glasi:

$$\frac{g^{\text{ex,R}}}{RT} = -\sum_{i=1}^{nk} q_i x_i \ln \left(\sum_{j=1}^{nk} \Theta_j \tau_{ji} \right). \quad (5.231)$$

Izraz za rezidualni doprinos koeficijentu aktivnosti prikazat će se odmah u općemu obliku za višekomponentne sustave:

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln \sum_{j=1}^{nk} \Theta_j \tau_{ji} - \sum_{j=1}^{nk} \frac{\Theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^{nk} \Theta_k \tau_{kj}} \right). \quad (5.232)$$

Parametri međudjelovanja τ_{ij} određuju se koreliranjem eksperimentalnih podataka, slično kao kod većine dosad opisanih modela. Njihov fizički smisao je razlika interakcijskih energija heterogenoga i homogenoga međudjelovanja:

$$\tau_{ij} = \exp \left(-\frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT} \right). \quad (5.233)$$

Načelno je moguće korelirati eksperimentalne podatke u nekome sustavu dobivene mjerenjem pri više različitih temperatura. Takav pristup ima već spomenuta termodinamička baza podataka DECHEMA (DECHEMA, 2012.), koja daje parametre u A_{ij} -obliku:

$$A_{ij} = \frac{u_{ij} - u_{jj}}{R}. \quad (5.234)$$

UNIQUAC je, kao i NRTL, primjenjiv kako za mješljive, tako i za djelomično mješljive kapljevine, pa može opisivati ravnoteže para-kapjevina i kapjevina-kapjevina. Također, može se primjenjivati i za polarne i za nepolarne smjese, a ima i ugrađenu temperaturnu ovisnost parametara, prema pristupu baze DECHEMA. Model UNIQUAC ima nekoliko načelnih prednosti pred modelom NRTL. U prvome redu, detaljno opisuje kombinatorni entropijski doprinos i stoga bi trebao bolje prikazivati smjese molekula različitih veličina. Nadalje, parametri modela mogu se prenositi iz dvokomponentnih u višekomponentne sustave, što je lakše provedivo nego kod modela NRTL, jer se zbog manjega broja ugodivih

parametara (dva, u odnosu na tri kod NRTL-a) rijetko pojavljuju lokalni minimumi ili višestruki skupovi parametara koji na sličan način opisuju ekscesnu Gibbsovu energiju sustava.

5.11. Model koeficijenta aktivnosti UNIFAC

Fredenslund, Jones i Prausnitz objavili su 1975. (FREDENSLUND, 1975.) prediktivnu inačicu modela UNIQUAC, nazvanu prema engl. kratici: *UNIQuac Functional group Activity Coefficient*. I kod ovog je modela u osnovi načelo rastavljanja doprinosa, iskazano jednadžbama (5.220 – 222).

Kombinatorni entropijski doprinos ekscesnoj Gibbsovoj energiji i koeficijentu aktivnosti izračunava se na isti način kao kod modela UNIQUAC, jednadžbe (5.223 – 229). Ovdje treba naglasiti da je taj doprinos potpuno prediktivan – iznos kombinatornoga entropijskoga doprinosa već kod modela UNIQUAC nije ovisio o konkretnim eksperimentalnim podacima o npr. ravnoteži para-kapljevina, već o prethodno izračunatim i tabeliranim parametrima određenima iz sasvim neovisnih podataka – van der Waalsovih atomnih radijusa i duljina kovalentnih veza. Ovdje se mogu i eksplicitno prikazati izrazi za izračunavanje površinskih i volumnih parametara komponente, na osnovi tabeliranih podataka za strukturne grupe koje tvore promatranu molekulu:

$$q_i = \sum_{k=1}^{ng} \nu_{ki} Q_k, \quad (5.235)$$

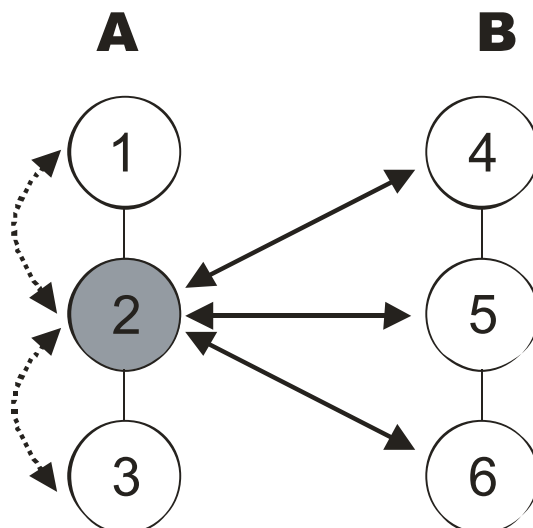
$$r_i = \sum_{k=1}^{ng} \nu_{ki} R_k. \quad (5.236)$$

Ukupna «relativna površina» čestice komponente i , q_i , jednaka je zbroju površina strukturnih grupa koje tvore česticu. Q_k je «relativna površina» strukturne grupe k , a ν_{ki} je brojnost grupe k u čestici komponente i . Slično tome, R_k je «relativni volumen» strukturne grupe k , a r_i ukupni «relativni volumen» čestice komponente i . Kombinatorni entropijski doprinos ekscesnoj Gibbsovoj energiji i koeficijentu aktivnosti po iznosu je, uobičajeno, potpuno jednak za modele UNIFAC i UNIQUAC.

Bitna novost kod modela UNIFAC je način promatranja međudjelovanja komponenata, tj. računanja rezidualnog doprinosa. Sustav se u osnovi promatra kao hipotetska otopina strukturnih grupa od kojih su sačinjene molekule komponenata. Koeficijent aktivnosti svake pojedine komponente zbroj je koeficijenata aktivnosti pripadajućih strukturnih grupa:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^{ng} \nu_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}). \quad (5.237)$$

ng je ukupna brojnost grupa u otopini, 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 standardnome stanju za komponentu i , a to je, najčešće, stanje čiste komponente pri temperaturi i tlaku sustava. Naime, od svih mogućih međudjelovanja strukturne grupe k potrebno je oduzeti ona koja već postoje u standardnome stanju (čiste tvari), jer takva ne mogu doprinositi koeficijentu aktivnosti otopine, vidi sliku 5.21.



Slika 5.21 Shematski prikaz međudjelovanja u otopini strukturnih grupa. Svaka od komponenata sastoji se od po tri različite strukturne grupe. Koefficientu aktivnosti grupe 2 komponente A pridonose međudjelovanja s grupama 4, 5 i 6 komponente B. Unutarmolekulska međudjelovanja 1–2 i 1–3 ne pridonose koefficientu aktivnosti ako se kao standardno stanje odabere čista komponenta A.

Tada vrijedi:

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} (\ln \Gamma_k) = \ln \Gamma_k^{(i)}, \quad (5.238)$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} (\ln \gamma_i^R) = 1, \quad (5.239)$$

tj. dobiva se da je koefficient aktivnosti u standardnome stanju (čiste tvari) jednak 1.

Koefficienti aktivnosti grupe k u otopini i standardnome stanju izračunavaju se prema:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \sum_{m=1}^{ng} \Theta_m \psi_{mk} - \sum_{l=1}^{ng} \frac{\Theta_l \psi_{kl}}{\sum_{m=1}^{ng} \Theta_m \psi_{ml}} \right), \quad (5.240)$$

$$\ln \Gamma_k^{(i)} = Q_k \left(1 - \ln \sum_{m=1}^{ng} \Theta_m^{(i)} \psi_{mk} - \sum_{l=1}^{ng} \frac{\Theta_l^{(i)} \psi_{kl}}{\sum_{m=1}^{ng} \Theta_m^{(i)} \psi_{ml}} \right). \quad (5.241)$$

Izrazi su analogni jednadžbi modela UNIQUAC za izračunavanje rezidualnoga doprinosa; pritom površinski udjeli strukturnih grupa zamjenjuju površinske udjele komponenata, a parametri međudjelovanja strukturnih grupa parametre međudjelovanja komponenata.

Površinski udjeli strukturnih grupa izračunavaju se iz:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_{l=1}^{ng} Q_l X_l}, \quad (5.242)$$

gdje su Q_k tabelirani površinski parametri strukturnih grupa (identični onima u kombinatornome doprinosu), a X_k množinski (molarni, brojčani) udjeli strukturnih grupa:

$$X_m = \frac{\sum_{i=1}^{nk} x_i v_{mi}}{\sum_{i=1}^{nk} \left(x_i \sum_{j=1}^{ng} v_{ji} \right)}. \quad (5.243)$$

v_{ki} je brojnost grupe k u čestici komponente i .

Slični izrazi vrijede i za standardno stanje čiste tvari:

$$\Theta_l^{(i)} = \frac{Q_l X_l^{(i)}}{\sum_{m=1}^{ng} Q_m X_m^{(i)}}, \quad (5.244)$$

$$X_l^{(i)} = \frac{v_{li}}{\sum_{m=1}^{ng} v_{mi}}. \quad (5.245)$$

Ovdje je još potrebno osvrnuti se na parametre međudjelovanja strukturnih grupa. Oni se obično iskazuju kao funkcija temperature:

$$\psi_{mk} = \exp\left(-\frac{a_{mk}}{T}\right), \quad (5.246)$$

$$a_{mk} \neq a_{km}, \quad (5.247)$$

$$a_{kk} = 1, \quad (5.248)$$

i nalaze se u odgovarajućim tablicama. Od tablica, osim originalne (FREDENSLUND, 1979.) treba spomenuti tablicu za ravnotežu kapljevine-kapljevine (MAGNUSSEN, 1981.). Vrijednosti tabeliranih parametara a_{mk} razlikuju se za ravnotežu para-kapljevine i kapljevine-kapljevine, jer se potonja uobičajeno eksperimentalno određuje pri nižim temperaturama. Treća varijanta tablice s temperaturno ovisnim parametrima, tzv. Dortmund-UNIFAC (GMEHLING, 1993., 1998., 2001.a, 2001.b, 2001.c), znatno bolje opisuje koeficijente aktivnosti pri beskonačnome razrijeđenju te one pri visokim i niskim temperaturama i stoga se može upotrijebiti za procjenu toplinskih svojstava otopina. Novije inačice tablice imaju nešto drukčiju asignaciju strukturnih grupa od izvorne da bi uzele u obzir odstupanja za neke spojeve (primjerice 1-propanol i 2-propanol) i razrede spojeva. Također, promijenjene su i neke vrijednosti površinskih i volumnih parametara strukturnih grupa.

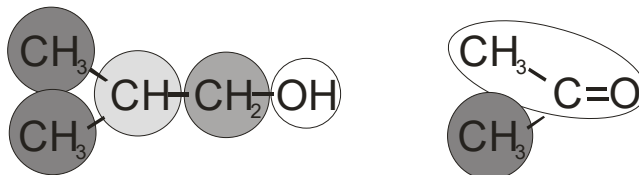
Tablice interakcijskih parametara popunjene su obradom velikoga broja eksperimentalnih podataka o ravnoteži para-kapljevine ili kapljevine-kapljevine. Nakon njihova popunjavanja model postaje potpuno prediktivan i moguće je izračunati koeficijente aktivnosti komponenata u sustavima za koje ne postoje nikakvi dostupni eksperimentalni podaci. Prije samoga početka proračuna, komponente sustava potrebno je podijeliti u strukturne grupe prema objavljenim pravilima modela UNIFAC. Dobivene procjene koeficijenta aktivnosti i , kasnije, faznoga ponašanja zamišljenih sustava treba uzimati s razumljivim oprezom. Želi li se npr. ekstrahirati neka organska kiselina iz vodenih otopina uz pomoć organskoga otapala, tada je pomoću modela UNIFAC moguće, bez provođenja eksperimenta, odabrati organska otapala potpuno mješljiva s organskom kiselinom, a djelomice mješljiva s vodom, a ostala odbaciti iz razmatranja. Za završni izbor otapala i provođenje konačnih kemijsko-inženjerskih proračuna ipak je potrebno provesti eksperimente u konkretnome sustavu i modelirati ih uz pomoć fleksibilnih korelativnih modela poput NRTL-a ili UNIFAC-a.

PRIMJER 5.11: Treba izračunati koeficijente aktivnosti komponenata u sustavu izobutanol(1) – aceton(2) modelom UNIFAC, pri molarnim udjelima komponenata $x_1 = 0,2$; $x_2 = 0,8$ i temperaturi od 345 K.

RJEŠENJE:

Kombinatorni dio

Prema modelu UNIFAC (FREDENSLUND, 1979.), komponente iz zadatka dijele se na strukturne grupe prema ilustraciji:



U sustavu, dakle, postoji pet različitih strukturnih grupa. Brojnost strukturnih grupa po komponentama, zajedno s odgovarajućim volumnim i površinskim parametrima prikazana je tablično:

Redni broj	Grupa	ν_{k1} (izobutanol)	ν_{k1} (aceton)	R	Q
1	CH ₃	2	1	0,9011	0,848
2	CH ₂ (alif.)	1	0	0,6744	0,540
3	CH (alif.)	1	0	0,4469	0,228
4	OH	1	0	1,0000	1,200
5	CH ₃ C=O	0	1	1,6724	1,488

Volumni i površinski parametri komponenti izračunavaju se prema:

$$r_i = \sum_{k=1}^{ng} \nu_{ki} R_k \quad q_i = \sum_{k=1}^{ng} \nu_{ki} Q_k$$

$$\begin{aligned} r_1 &= 2 \cdot 0,9011 + 1 \cdot 0,6744 + 1 \cdot 0,4469 + 1 \cdot 1 + 0 \cdot 1,6724 = 3,9235 \\ r_2 &= 1 \cdot 0,9011 + 0 \cdot 0,6744 + 0 \cdot 0,4469 + 0 \cdot 1 + 1 \cdot 1,6724 = 2,5735 \\ q_1 &= 2 \cdot 0,848 + 1 \cdot 0,54 + 1 \cdot 0,228 + 1 \cdot 1,2 + 0 \cdot 1,488 = 3,664 \\ q_2 &= 1 \cdot 0,848 + 0 \cdot 0,54 + 0 \cdot 0,228 + 0 \cdot 1,2 + 1 \cdot 1,488 = 2,336 \end{aligned}$$

Volumni i površinski udjeli komponenti izračunavaju se prema:

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^{nk} x_j r_j} \quad \Theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^{nk} x_j q_j}$$

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= \frac{0,2 \cdot 3,9235}{0,2 \cdot 3,9235 + 0,8 \cdot 2,5735} = 0,275963 & \Phi_2 &= \frac{0,8 \cdot 2,5735}{0,2 \cdot 3,9235 + 0,8 \cdot 2,5735} = 0,724037 \\ \Theta_1 &= \frac{0,2 \cdot 3,664}{0,2 \cdot 3,664 + 0,8 \cdot 2,366} = 0,281673 & \Theta_2 &= \frac{0,8 \cdot 2,366}{0,2 \cdot 3,664 + 0,8 \cdot 2,366} = 0,718327 \end{aligned}$$

Pomoćna varijabla l je:

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

$$l_1 = \frac{10}{2} (3,9235 - 3,664) - (3,9235 - 1) = -1,626$$

$$l_2 = \frac{10}{2} (2,5735 - 2,336) - (2,5735 - 1) = -0,386$$

Kombinatorni doprinos koeficijentu aktivnosti je:

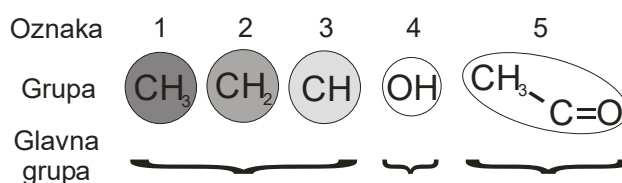
$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^{nk} x_j l_j$$

$$\ln \gamma_1^C = \ln \frac{0,275963}{0,2} + \frac{10}{2} 3,664 \ln \frac{0,281673}{0,275963} - 1,626 - \frac{0,275963}{0,2} (-0,2 \cdot 1,626 - 0,8 \cdot 0,386) = -0,0540492$$

$$\ln \gamma_2^C = \ln \frac{0,724037}{0,8} + \frac{10}{2} 2,336 \ln \frac{0,718327}{0,724037} - 0,386 - \frac{0,724037}{0,8} (-0,2 \cdot 1,626 - 0,8 \cdot 0,386) = -0,00444836$$

Rezidualni dio

Podjela strukturnih grupa u rezidualnome dijelu nešto je drugačija. Naime, 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 međusobno su jednaka. Sustav se promatra kao otopina strukturnih grupa. Za konkretan primjer vidi ilustraciju:



Množinski (molarni) udio grupa u sustavu je:

$$X_m = \frac{\sum_{i=1}^{nk} x_i v_{mi}}{\sum_{i=1}^{nk} \left(x_i \sum_{j=1}^{ng} v_{ji} \right)}$$

$$X_1(\text{CH}_3) = \frac{0,2 \cdot 2 + 0,8 \cdot 1}{0,2 \cdot (2+1+1+1+0) + 0,8 \cdot (1+0+0+0+1)} = 0,461538$$

$$X_2(\text{CH}_2) = \frac{0,2 \cdot 1 + 0,8 \cdot 0}{0,2 \cdot (2+1+1+1+0) + 0,8 \cdot (1+0+0+0+1)} = 0,0769231$$

$$X_3(\text{CH}) = \frac{0,2 \cdot 1 + 0,8 \cdot 0}{0,2 \cdot (2+1+1+1+0) + 0,8 \cdot (1+0+0+0+1)} = 0,0769231$$

$$X_4(\text{OH}) = \frac{0,2 \cdot 1 + 0,8 \cdot 0}{0,2 \cdot (2+1+1+1+0) + 0,8 \cdot (1+0+0+0+1)} = 0,0769231$$

$$X_5(\text{CH}_3\text{CO}) = \frac{0,2 \cdot 0 + 0,8 \cdot 1}{0,2 \cdot (2+1+1+1+0) + 0,8 \cdot (1+0+0+0+1)} = 0,307692$$

Površinski udio grupa u sustavu je:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_{l=1}^{ng} Q_l X_l}$$

$$\Theta_1(\text{CH}_3) = \frac{0,848 \cdot 0,461538}{0,848 \cdot 0,461538 + 0,540 \cdot 0,0769231 + 0,228 \cdot 0,0769231 + 1,200 \cdot 0,0769231 + 1,488 \cdot 0,307692} = 0,391144$$

$$\Theta_2(\text{CH}_2) = \frac{0,540 \cdot 0,0769231}{0,848 \cdot 0,461538 + 0,540 \cdot 0,0769231 + 0,228 \cdot 0,0769231 + 1,200 \cdot 0,0769231 + 1,488 \cdot 0,307692} = 0,0415129$$

$$\Theta_3(\text{CH}) = \frac{0,228 \cdot 0,0769231}{0,848 \cdot 0,461538 + 0,540 \cdot 0,0769231 + 0,228 \cdot 0,0769231 + 1,200 \cdot 0,0769231 + 1,488 \cdot 0,307692} = 0,0175277$$

$$\Theta_4(\text{OH}) = \frac{1,200 \cdot 0,0769231}{0,848 \cdot 0,461538 + 0,540 \cdot 0,0769231 + 0,228 \cdot 0,0769231 + 1,200 \cdot 0,0769231 + 1,488 \cdot 0,307692} = 0,0922509$$

$$\Theta_5(\text{CH}_3\text{CO}) = \frac{1,488 \cdot 0,307692}{0,848 \cdot 0,461538 + 0,540 \cdot 0,0769231 + 0,228 \cdot 0,0769231 + 1,200 \cdot 0,0769231 + 1,488 \cdot 0,307692} = 0,457565$$

I čiste se tvari (standardno stanje) promatraju kao otopine strukturnih grupa. Brojčani udjeli strukturnih grupa u čistim komponentama su:

$$X_l^{(i)} = \frac{V_{li}}{\sum_{m=1}^{ng} V_{mi}}$$

	izobutanol	acetone
CH ₃	$X_1^{(1)} = \frac{2}{2+1+1+1+0} = 0,4$	$X_1^{(2)} = \frac{1}{1+0+0+0+1} = 0,5$
CH ₂	$X_2^{(1)} = \frac{1}{2+1+1+1+0} = 0,2$	$X_2^{(2)} = \frac{0}{1+0+0+0+1} = 0$
CH	$X_3^{(1)} = \frac{1}{2+1+1+1+0} = 0,2$	$X_2^{(2)} = \frac{0}{1+0+0+0+1} = 0$
OH	$X_4^{(1)} = \frac{1}{2+1+1+1+0} = 0,2$	$X_2^{(2)} = \frac{0}{1+0+0+0+1} = 0$
CH ₃ C=O	$X_5^{(1)} = \frac{0}{2+1+1+1+0} = 0$	$X_2^{(2)} = \frac{1}{1+0+0+0+1} = 0,5$

Površinski udjeli strukturnih grupa u čistim komponentama su:

$$\Theta_l^{(i)} = \frac{Q_l X_l^{(i)}}{\sum_{m=1}^{ng} Q_m X_m^{(i)}}$$

	izobutanol
CH ₃	$\Theta_1^{(1)} = \frac{0,848 \cdot 0,4}{0,848 \cdot 0,4 + 0,540 \cdot 0,2 + 0,228 \cdot 0,2 + 1,200 \cdot 0,2 + 1,488 \cdot 0} = 0,462882$
CH ₂	$\Theta_2^{(1)} = \frac{0,540 \cdot 0,2}{0,848 \cdot 0,4 + 0,540 \cdot 0,2 + 0,228 \cdot 0,2 + 1,200 \cdot 0,2 + 1,488 \cdot 0} = 0,14738$
CH	$\Theta_3^{(1)} = \frac{0,228 \cdot 0,2}{0,848 \cdot 0,4 + 0,540 \cdot 0,2 + 0,228 \cdot 0,2 + 1,200 \cdot 0,2 + 1,488 \cdot 0} = 0,0622271$
OH	$\Theta_4^{(1)} = \frac{1,200 \cdot 0,2}{0,848 \cdot 0,4 + 0,540 \cdot 0,2 + 0,228 \cdot 0,2 + 1,200 \cdot 0,2 + 1,488 \cdot 0} = 0,327511$
CH ₃ C=O	$\Theta_5^{(1)} = \frac{1,488 \cdot 0}{0,848 \cdot 0,4 + 0,540 \cdot 0,2 + 0,228 \cdot 0,2 + 1,200 \cdot 0,2 + 1,488 \cdot 0} = 0$

	acetone
CH ₃	$\Theta_1^{(2)} = \frac{0,848 \cdot 0,5}{0,848 \cdot 0,5 + 0,540 \cdot 0 + 0,228 \cdot 0 + 1,200 \cdot 0 + 1,488 \cdot 0,5} = 0,363014$
CH ₂	$\Theta_2^{(2)} = \frac{0,540 \cdot 0}{0,848 \cdot 0,5 + 0,540 \cdot 0 + 0,228 \cdot 0 + 1,200 \cdot 0 + 1,488 \cdot 0,5} = 0$
CH	$\Theta_3^{(2)} = \frac{0,228 \cdot 0}{0,848 \cdot 0,5 + 0,540 \cdot 0 + 0,228 \cdot 0 + 1,200 \cdot 0 + 1,488 \cdot 0,5} = 0$
OH	$\Theta_4^{(2)} = \frac{1,200 \cdot 0}{0,848 \cdot 0,5 + 0,540 \cdot 0 + 0,228 \cdot 0 + 1,200 \cdot 0 + 1,488 \cdot 0,5} = 0$
CH ₃ C=O	$\Theta_5^{(2)} = \frac{1,488 \cdot 0,5}{0,848 \cdot 0,5 + 0,540 \cdot 0 + 0,228 \cdot 0 + 1,200 \cdot 0 + 1,488 \cdot 0,5} = 0,636986$

Parametri međudjelovanja grupa, a_{ij} , nalaze se u odgovarajućim tablicama:

	1. CH ₃	2. CH ₂ (alif.)	3. CH (alif.)	4. OH	5. CH ₃ C=O
1. CH ₃	0	0	0	986,5	476,4
2. CH ₂ (alif.)	0	0	0	986,5	476,4
3. CH (alif.)	0	0	0	986,5	476,4
4. OH	156,4	156,4	156,4	0	84
5. CH ₃ C=O	26,76	26,76	26,76	164,5	0

Parametri međudjelovanja grupa pri 345 K su:

$$\psi_{mk} = \exp\left(-\frac{a_{mk}}{T}\right)$$

	1. CH ₃	2. CH ₂ (alif.)	3. CH (alif.)	4. OH	5. CH ₃ C=O
1. CH ₃	1	1	1	0,057302	0,25136
2. CH ₂ (alif.)	1	1	1	0,057302	0,25136
3. CH (alif.)	1	1	1	0,057302	0,25136
4. OH	0,635506	0,635506	0,635506	1	0,783897
5. CH ₃ C=O	0,925367	0,925367	0,925367	0,620759	1

Koeficijent aktivnosti grupe k u otopini je:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \sum_{m=1}^{ng} \Theta_m \psi_{mk} - \sum_{l=1}^{ng} \frac{\Theta_l \psi_{kl}}{\sum_{m=1}^{ng} \Theta_m \psi_{ml}} \right)$$

$$\ln \Gamma_1 = Q_1 \left(\frac{1 - \ln(\Theta_1 \psi_{11} + \Theta_2 \psi_{21} + \Theta_3 \psi_{31} + \Theta_4 \psi_{41} + \Theta_5 \psi_{51}) - \frac{\Theta_1 \psi_{11}}{\Theta_1 \psi_{11} + \Theta_2 \psi_{21} + \Theta_3 \psi_{31} + \Theta_4 \psi_{41} + \Theta_5 \psi_{51}}}{\Theta_1 \psi_{12} + \Theta_2 \psi_{22} + \Theta_3 \psi_{32} + \Theta_4 \psi_{42} + \Theta_5 \psi_{52}} - \frac{\Theta_2 \psi_{12}}{\Theta_1 \psi_{12} + \Theta_2 \psi_{22} + \Theta_3 \psi_{32} + \Theta_4 \psi_{42} + \Theta_5 \psi_{52}}}{\Theta_3 \psi_{13} + \Theta_2 \psi_{23} + \Theta_3 \psi_{33} + \Theta_4 \psi_{43} + \Theta_5 \psi_{53}} - \frac{\Theta_3 \psi_{13}}{\Theta_1 \psi_{13} + \Theta_2 \psi_{23} + \Theta_3 \psi_{33} + \Theta_4 \psi_{43} + \Theta_5 \psi_{53}}}{\Theta_4 \psi_{14} + \Theta_2 \psi_{24} + \Theta_3 \psi_{34} + \Theta_4 \psi_{44} + \Theta_5 \psi_{54}} - \frac{\Theta_4 \psi_{14}}{\Theta_1 \psi_{14} + \Theta_2 \psi_{24} + \Theta_3 \psi_{34} + \Theta_4 \psi_{44} + \Theta_5 \psi_{54}}}{\Theta_5 \psi_{15} + \Theta_2 \psi_{25} + \Theta_3 \psi_{35} + \Theta_4 \psi_{45} + \Theta_5 \psi_{55}} - \frac{\Theta_5 \psi_{15}}{\Theta_1 \psi_{15} + \Theta_2 \psi_{25} + \Theta_3 \psi_{35} + \Theta_4 \psi_{45} + \Theta_5 \psi_{55}} \right)$$

grupa 1. CH₃ 2. CH₂ 3. CH 4. OH 5. CH₃C=O

$\ln \Gamma_i$ 0,335181 0,213441 0,0901194 0,980365 0,209347

Koeficijent aktivnosti grupe k u čistim tvarima je:

$$\ln \Gamma_k^{(i)} = Q_k \left(1 - \ln \sum_{m=1}^{ng} \Theta_m^{(i)} \psi_{mk} - \sum_{l=1}^{ng} \frac{\Theta_l^{(i)} \psi_{kl}}{\sum_{m=1}^{ng} \Theta_m^{(i)} \psi_{ml}} \right)$$

$$\ln \Gamma_1^{(1)} = Q_1 \left(\begin{array}{l} 1 - \ln(\Theta_1^{(1)}\psi_{11} + \Theta_2^{(1)}\psi_{21} + \Theta_3^{(1)}\psi_{31} + \Theta_4^{(1)}\psi_{41} + \Theta_5^{(1)}\psi_{51}) - \\ \frac{\Theta_1^{(1)}\psi_{11}}{\Theta_1^{(1)}\psi_{11} + \Theta_2^{(1)}\psi_{21} + \Theta_3^{(1)}\psi_{31} + \Theta_4^{(1)}\psi_{41} + \Theta_5^{(1)}\psi_{51}} - \\ \frac{\Theta_2^{(1)}\psi_{12}}{\Theta_1^{(1)}\psi_{12} + \Theta_2^{(1)}\psi_{22} + \Theta_3^{(1)}\psi_{32} + \Theta_4^{(1)}\psi_{42} + \Theta_5^{(1)}\psi_{52}} - \\ \frac{\Theta_3^{(1)}\psi_{13}}{\Theta_1^{(1)}\psi_{13} + \Theta_2^{(1)}\psi_{23} + \Theta_3^{(1)}\psi_{33} + \Theta_4^{(1)}\psi_{43} + \Theta_5^{(1)}\psi_{53}} - \\ \frac{\Theta_4^{(1)}\psi_{14}}{\Theta_1^{(1)}\psi_{14} + \Theta_2^{(1)}\psi_{24} + \Theta_3^{(1)}\psi_{34} + \Theta_4^{(1)}\psi_{44} + \Theta_5^{(1)}\psi_{54}} - \\ \frac{\Theta_5^{(1)}\psi_{15}}{\Theta_1^{(1)}\psi_{15} + \Theta_2^{(1)}\psi_{25} + \Theta_3^{(1)}\psi_{35} + \Theta_4^{(1)}\psi_{45} + \Theta_5^{(1)}\psi_{55}} \end{array} \right)$$

$$\ln \Gamma_1^{(2)} = Q_1 \left(\begin{array}{l} 1 - \ln(\Theta_1^{(2)}\psi_{11} + \Theta_2^{(2)}\psi_{21} + \Theta_3^{(2)}\psi_{31} + \Theta_4^{(2)}\psi_{41} + \Theta_5^{(2)}\psi_{51}) - \\ \frac{\Theta_1^{(2)}\psi_{11}}{\Theta_1^{(2)}\psi_{11} + \Theta_2^{(2)}\psi_{21} + \Theta_3^{(2)}\psi_{31} + \Theta_4^{(2)}\psi_{41} + \Theta_5^{(2)}\psi_{51}} - \\ \frac{\Theta_2^{(2)}\psi_{12}}{\Theta_1^{(2)}\psi_{12} + \Theta_2^{(2)}\psi_{22} + \Theta_3^{(2)}\psi_{32} + \Theta_4^{(2)}\psi_{42} + \Theta_5^{(2)}\psi_{52}} - \\ \frac{\Theta_3^{(2)}\psi_{13}}{\Theta_1^{(2)}\psi_{13} + \Theta_2^{(2)}\psi_{23} + \Theta_3^{(2)}\psi_{33} + \Theta_4^{(2)}\psi_{43} + \Theta_5^{(2)}\psi_{53}} - \\ \frac{\Theta_4^{(2)}\psi_{14}}{\Theta_1^{(2)}\psi_{14} + \Theta_2^{(2)}\psi_{24} + \Theta_3^{(2)}\psi_{34} + \Theta_4^{(2)}\psi_{44} + \Theta_5^{(2)}\psi_{54}} - \\ \frac{\Theta_5^{(2)}\psi_{15}}{\Theta_1^{(2)}\psi_{15} + \Theta_2^{(2)}\psi_{25} + \Theta_3^{(2)}\psi_{35} + \Theta_4^{(2)}\psi_{45} + \Theta_5^{(2)}\psi_{55}} \end{array} \right)$$

	izobutanol	aceton
$\ln \Gamma(\text{CH}_3)$	0,264749	0,379658
$\ln \Gamma(\text{CH}_2)$	0,16859	0,241763
$\ln \Gamma(\text{CH})$	0,0711826	0,102078
$\ln \Gamma(\text{OH})$	0,749959	1,13839
$\ln \Gamma(\text{CH}_3\text{C}=\text{O})$	0,880578	0,133541

Rezidualni doprinos koeficijentu aktivnosti komponenta je:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^{ng} \nu_{ki} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right)$$

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_1^R &= \nu_{11}(\ln \Gamma_1 - \ln \Gamma_1^{(1)}) + \nu_{21}(\ln \Gamma_2 - \ln \Gamma_2^{(1)}) + \\
&+ \nu_{31}(\ln \Gamma_3 - \ln \Gamma_3^{(1)}) + \nu_{41}(\ln \Gamma_4 - \ln \Gamma_4^{(1)}) + \\
&+ \nu_{51}(\ln \Gamma_5 - \ln \Gamma_5^{(1)}) \\
&= 2(0,335181 - 0,264749) + 1(0,213441 - 0,16859) + \\
&+ 1(0,0901194 - 0,0711826) + 1(0,980365 - 0,749959) + \\
&+ 0(0,209347 - 0,133541) \\
&= 0,435057
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_2^R &= \nu_{11}(\ln \Gamma_1 - \ln \Gamma_1^{(2)}) + \nu_{21}(\ln \Gamma_2 - \ln \Gamma_2^{(2)}) + \\
&+ \nu_{31}(\ln \Gamma_3 - \ln \Gamma_3^{(2)}) + \nu_{41}(\ln \Gamma_4 - \ln \Gamma_4^{(2)}) + \\
&+ \nu_{51}(\ln \Gamma_5 - \ln \Gamma_5^{(2)}) \\
&= 1(0,335181 - 0,379658) + 0(0,213441 - 0,241763) + \\
&+ 0(0,0901194 - 0,102078) + 0(0,980365 - 1,13839) + \\
&+ 1(0,209347 - 0,133541) \\
&= 0,0313297
\end{aligned}$$

Ukupni koeficijent aktivnosti komponenata je:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$$

$$\ln \gamma_1 = -0,0540492 + 0,435057 = 0,381008$$

$$\ln \gamma_2 = -0,00444836 + 0,0313294 = 0,026881$$

$$\gamma_1 = 1,46376$$

$$\gamma_2 = 1,02725$$

5.12. Model koeficijenta aktivnosti ASOG

Osnove strukturno-grupnoga pristupa koeficijentima aktivnosti u kapljevitim otopinama postavili su Wilson i Deal (WILSON, 1962.) te Derr i Deal (DERR, 1969.). Koncept je razvijen u SAD-u za potrebe tamošnje naftne i petrokemijske industrije u već opisanome modelu UNIFAC. Slična ideja prihvaća se i u Japanu, gdje Kojima i Tochigi (KOJIMA, 1979.) oblikuju prvu primjenjivu inačicu modela nazvanog ASOG (kratica od engl. *Analytical Solution Of Groups*). I ovdje se, kao kod UNIFAC-a, ekscesna Gibbsova energija i koeficijenti aktivnosti dijele u dva međusobno neovisna doprinosa, jedan kombinatorno-entropijske i drugi rezidualne, interakcijske prirode. Prvi se uobičajeno označava slovom S (od engl. *size*, veličina, dimenzija), a drugi slovom G (od engl. *group*, grupa, skupina):

$$g^{\text{ex}} = g^S + g^G, \quad (5.249)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^S + \ln \gamma_i^G, \quad (5.250)$$

$$\gamma_i = \gamma_i^S \gamma_i^G. \quad (5.251)$$

U kombinatorno-entropijskom dijelu, veličina čestica komponenata karakterizira se na mnogo jednostavniji način nego kod UNIFAC-a, izbjegavajući strukturno grupni pristup. Parametar veličine je 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., dakle strukturom i svojstvima vrlo različite čestice. U ASOG-u izostaje detaljni opis veličine i oblika čestica komponenata. Veličinski (volumni) udio komponenata u smjesi tada se može izračunati prema:

$$\Phi_i = \frac{x_i V_i}{\sum_{j=1}^{nk} x_j V_j}. \quad (5.252)$$

Ključna veličina kombinatorno-entropijskoga doprinosa u osnovi je omjer veličinskoga i molarnoga udjela:

$$r_i = \frac{\Phi_i}{x_i} = \frac{V_i}{\sum_{j=1}^{nk} x_j V_j}. \quad (5.253)$$

Izraz za koeficijent aktivnosti u otopinama molekula nejednakih dimenzija preuzet je iz Flory-Hugginsova modela i glasi:

$$\ln \gamma_i^S = 1 + \ln r_i - r_i \quad (5.254)$$

Interakcijski G-član ima svoj entalpijski i entropijski (nekombinatorni) dio, koji se ne razdvajaju. Čestice komponenata rastavljaju se na odgovarajuće strukturne grupe (koje se u načelu razlikuju od UNIFAC-ovih). Međutim, izraz za koeficijent aktivnosti komponente je analogan:

$$\ln \gamma_i^G = \sum_{k=1}^{ng} v_{ki} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right); \quad (5.255)$$

koeficijent aktivnosti komponente u otopini zbroj je koeficijenata aktivnosti strukturnih grupa. Kao standardno stanje i ovdje se pojavljuje čista tvar. Koeficijenti aktivnosti strukturnih grupa u otopini i čistim tvarima izračunavaju se prema:

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln \sum_{l=1}^{ng} X_l A_{kl} - \sum_{l=1}^{ng} \frac{X_l A_{lk}}{\sum_{m=1}^{ng} X_m A_{lm}}, \quad (5.256)$$

$$\ln \Gamma_k^{(i)} = 1 - \ln \sum_{l=1}^{ng} X_l^{(i)} A_{kl} - \sum_{l=1}^{ng} \frac{X_l^{(i)} A_{lk}}{\sum_{m=1}^{ng} X_m^{(i)} A_{lm}}. \quad (5.257)$$

Opet se radi o tipičnome interakcijskome doprinosu Wilsonova oblika. Mjera sastava je veličinski (volumni) udio strukturne grupe u otopini i čistim tvarima kao standardnome stanju:

$$X_l = \frac{\sum_{j=1}^{nk} x_j V_{lj}}{\sum_{j=1}^{nk} \left(x_j \sum_{l=1}^{ng} V_{lj} \right)}, \quad (5.258)$$

$$X_l^{(i)} = \frac{V_{li}}{\sum_{m=1}^{ng} v_{mi}}. \quad (5.259)$$

ν_i 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 $\nu_i = 0,8$ i $\nu_i = 0,5$, gdje se očituje njihova relativna nedostupnost interakcijama uslijed steričkih smetnji. Molekula vode kao zasebna skupina u ASOG-u ima posebnu vrijednost $\nu_i = 1,6$.

Što se tiče samih parametara međudjelovanja strukturnih grupa, A_{ij} , oni su također izračunati na osnovi brojnih eksperimentalnih podataka, kao kod UNIFAC-a. Tabeliraju se kao temperaturne funkcije, oblika:

$$A_{kl} = \exp\left(m_{kl} + \frac{n_{kl}}{T}\right), \quad (5.260)$$

$$A_{kl} \neq A_{lk}, \quad (5.261)$$

$$A_{kk} = 1. \quad (5.262)$$

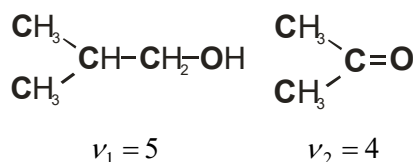
U usporedbi s UNIFAC-om, koji po paru strukturnih grupa ima dva ugodiva parametra, ASOG ih ima četiri, i tako može bolje opisati temperaturnu ovisnost interakcija.

PRIMJER 5.12: Izračunati koeficijente aktivnosti komponenata u sustavu izobutanol(1) – aceton(2) modelom ASOG, pri molarnim udjelima komponenata $x_1 = 0,2$; $x_2 = 0,8$ i temperaturi od 345 K.

RJEŠENJE:

Kombinatorni (Size) dio

Prema modelu ASOG, veličina molekule opisuje se brojnošću atoma, osim vodika, prema ilustraciji:



Veličina r_i , odgovara omjeru veličinskoga i molarnoga udjela komponenata:

$$r_i = \frac{V_i}{\sum_{j=1}^{nk} x_j V_j}$$

$$r_1 = \frac{5}{5 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,8} = 1,19048 \quad r_2 = \frac{4}{5 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,8} = 0,952381$$

Kombinatorni doprinos koeficijentu aktivnosti je:

$$\ln \gamma_i = 1 + \ln r_i - r_i$$

$$\begin{array}{ll} \ln \gamma_1^S = 1 + \ln 1,19048 - 1,19048 = & \ln \gamma_2^S = 1 + \ln 0,952381 - 0,952381 = \\ = -0,0161228 & = -0,00117112 \end{array}$$

Rezidualni (Group) dio

Podjela strukturnih grupa u rezidualnome dijelu različita je kod ASOG-a i UNIFAC-a, iako i ASOG zadržava koncept glavnih grupa. Za konkretan primjer vidi ilustraciju:

Oznaka	1	2	3
Grupa	CH_3 CH_2 CH	OH	C=O
Rel.doprinos	1 1 0,8	1	2

Brojnost brojivih atoma u grupama po komponentama, v_i , u sustavu je:

redni broj	glavna grupa	v_{k1} , izobutanol	v_{k1} , aceton
1.	CH_3/CH_2	3,8	2
2.	OH	1	0
3.	C=O	0	2

Veličinski (volumni) udio strukturnih grupa u sustavu je:

$$X_l = \frac{\sum_{j=1}^{nk} x_j v_{lj}}{\sum_{j=1}^{nk} \left(x_j \sum_{l=1}^{ng} v_{lj} \right)}$$

$$X_1 = \frac{0,2 \cdot 3,8 + 0,8 \cdot 2}{0,2(3,8 + 1 + 0) + 0,8(2 + 0 + 2)} = 0,567308$$

$$X_2 = \frac{0,2 \cdot 1 + 0,8 \cdot 0}{0,2(3,8 + 1 + 0) + 0,8(2 + 0 + 2)} = 0,0480769$$

$$X_3 = \frac{0,2 \cdot 0 + 0,8 \cdot 2}{0,2(3,8 + 1 + 0) + 0,8(2 + 0 + 2)} = 0,384615$$

I čiste tvari (standardno stanje) promatraju se kao otopine strukturnih grupa. Veličinski udio grupa u čistim tvarima je:

$$X_l^{(i)} = \frac{v_{li}}{\sum_{m=1}^{ng} v_{mi}}$$

	izobutanol	aceton
1. CH_3/CH_2	$X_1^1 = \frac{3,8}{3,8 + 1 + 0} = 0,791667$	$X_1^2 = \frac{2}{2 + 0 + 2} = 0,5$
2. OH	$X_2^1 = \frac{1}{3,8 + 1 + 0} = 0,208333$	$X_2^2 = \frac{0}{2 + 0 + 2} = 0$
3. C=O	$X_3^1 = \frac{0}{3,8 + 1 + 0} = 0$	$X_3^2 = \frac{2}{2 + 0 + 2} = 0,5$

Parametri međudjelovanja grupa, m_{ij} i n_{ij} , nalaze se u odgovarajućim tablicama. U prikazu razlomačka crta razdjeljuje m i n -vrijednosti:

	1. CH ₃ /CH ₂	2. OH	3. C=O
1. CH ₃ /CH ₂	0 / 0	-41,2053 / 7686,4	2,6172 / -865,10
2. OH	4,7125 / -3060,0	0/0	-0,7262 / 2,9
3. C=O	-1,7588 / 169,6	-0,3283 / 1,3	0/0

Parametri medudjelovanja grupa pri 345 K su:

$$A_{kl} = \exp\left(m_{kl} + \frac{n_{kl}}{T}\right)$$

	1. CH ₃ /CH ₂	2. OH	3. C=O
1. CH ₃ /CH ₂	1	6,03386·10 ⁻⁹	1,1159
2. OH	0,01565340	1	0,487827
3. C=O	0,281617	0,722866	1

Koeficijent aktivnosti grupe k u otopini je:

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln \sum_{l=1}^{ng} X_l A_{kl} - \sum_{l=1}^{ng} \frac{X_l A_{lk}}{\sum_{m=1}^{ng} X_m A_{lm}}$$

$$\begin{aligned} \ln \Gamma_1 &= 1 - \ln(X_1 \cdot A_{11} + X_2 \cdot A_{12} + X_3 \cdot A_{13}) \\ &\quad - \frac{X_1 A_{11}}{X_1 A_{11} + X_2 A_{12} + X_3 A_{13}} \\ &\quad - \frac{X_2 A_{21}}{X_1 A_{21} + X_2 A_{22} + X_3 A_{23}} \\ &\quad - \frac{X_3 A_{31}}{X_1 A_{31} + X_2 A_{32} + X_3 A_{33}} = 0,2441 \end{aligned} \quad \begin{aligned} \ln \Gamma_2 &= 1 - \ln(X_1 \cdot A_{21} + X_2 \cdot A_{22} + X_3 \cdot A_{23}) \\ &\quad - \frac{X_1 A_{12}}{X_1 A_{11} + X_2 A_{12} + X_3 A_{13}} \\ &\quad - \frac{X_2 A_{22}}{X_1 A_{21} + X_2 A_{22} + X_3 A_{23}} \\ &\quad - \frac{X_3 A_{32}}{X_1 A_{31} + X_2 A_{32} + X_3 A_{33}} = 1,73156 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \Gamma_3 &= 1 - \ln(X_1 \cdot A_{31} + X_2 \cdot A_{32} + X_3 \cdot A_{33}) \\ &\quad - \frac{X_1 A_{13}}{X_1 A_{11} + X_2 A_{12} + X_3 A_{13}} \\ &\quad - \frac{X_2 A_{23}}{X_1 A_{21} + X_2 A_{22} + X_3 A_{23}} \\ &\quad - \frac{X_3 A_{33}}{X_1 A_{31} + X_2 A_{32} + X_3 A_{33}} = 0,150927 \end{aligned}$$

Koeficijent aktivnosti grupe k u čistim tvarima je:

$$\ln \Gamma_k^{(i)} = 1 - \ln \sum_{l=1}^{ng} X_l^{(i)} A_{kl} - \sum_{l=1}^{ng} \frac{X_l^{(i)} A_{lk}}{\sum_{m=1}^{ng} X_m^{(i)} A_{lm}}$$

$$\ln \Gamma_1^{(i)} = 1 - \ln(X_1^{(i)} \cdot A_{11} + X_2^{(i)} A_{12} + X_3^{(i)} A_{13})$$

$$- \frac{X_1^{(i)} A_{11}}{X_1^{(i)} A_{11} + X_2^{(i)} A_{12} + X_3^{(i)} A_{13}}$$

$$- \frac{X_2^{(i)} A_{21}}{X_1^{(i)} A_{21} + X_2^{(i)} A_{22} + X_3^{(i)} A_{23}}$$

$$- \frac{X_3^{(i)} A_{31}}{X_1^{(i)} A_{31} + X_2^{(i)} A_{32} + X_3^{(i)} A_{33}} = 0,21884$$

$$\ln \Gamma_2^{(i)} = 1,56698 \quad \ln \Gamma_1^{(2)} = 0,251318$$

$$\ln \Gamma_3^{(i)} = 0,408377 \quad \ln \Gamma_2^{(2)} = 1,81533$$

$$\ln \Gamma_3^{(2)} = 0,137372$$

Rezidualni doprinos koeficijentu aktivnosti komponenata je:

$$\ln \gamma_i^G = \sum_{k=1}^{ng} \nu_{ki} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right)$$

$$\ln \gamma_1^G = \nu_{11} (\ln \Gamma_1 - \ln \Gamma_1^{(1)}) + \nu_{21} (\ln \Gamma_2 - \ln \Gamma_2^{(1)}) + \nu_{31} (\ln \Gamma_3 - \ln \Gamma_3^{(1)}) =$$

$$= 3,8(0,2441 - 0,21884) + 1(1,73156 - 1,56698) + 0(0,150927 - 0,408377) =$$

$$= 0,260568$$

$$\ln \gamma_2^G = \nu_{12} (\ln \Gamma_1 - \ln \Gamma_1^{(2)}) + \nu_{22} (\ln \Gamma_2 - \ln \Gamma_2^{(2)}) + \nu_{32} (\ln \Gamma_3 - \ln \Gamma_3^{(2)}) =$$

$$= 2(0,2441 - 0,251318) + 0(1,73156 - 1,81533) + 2(0,150927 - 0,137372) =$$

$$= 0,0126739$$

Ukupni koeficijent aktivnosti komponenata je:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^S + \ln \gamma_i^G$$

$$\ln \gamma_1 = -0,0161228 + 0,260568 = 0,244446$$

$$\ln \gamma_2 = -0,00117112 + 0,0126739 = 0,0115028$$

$$\gamma_1 = 1,27691$$

$$\gamma_2 = 1,01157$$

5.13. Model COSMO-RS

Model COSMO-RS (kratica od engl. *COnductor-like Screening MOdel for Real Solvents*) je termodinamička metoda koja se zasniva na kvantno-kemijskim proračunima i namijenjena je predviđanju kemijskoga potencijala i iz njega izvedenih veličina, uključujući koeficijente aktivnosti, za komponente kapljeviti smjesa – otopina. Radi se o potpuno prediktivnoj metodi koja ne zahtijeva nikakvo eksperimentiranje. Godine 1995. osmislio ju je A. Klamt i dalje ju razvija sa svojim suradnicima (KLAMT, 1995., KLAMT, 1998.).

U osnovi metode su kvantno-kemijski proračuni kojima se procjenjuje optimalni oblik (geometrija) te volumna raspodjela naboja molekula. U nastavku slijedi izračunavanje površinske raspodjele naboja, metodom COSMO (KLAMT, 1993.). U okviru metode otapalo se promatra kao dielektrični kontinuum koji okružuje molekulu smještenu u svojoj šupljini. Volumen šupljine definiran je optimalnim oblikom molekule; atomi koji ju tvore aproksimiraju se kuglama čiji su radijusi približno 20 % veći od van der Waalsovih atomskih

radijusa. Na površini molekulske šupljine smještene u idealno vodljivome otapalu električni potencijal mora biti jednak nuli. Iz toga graničnoga uvjeta i poznate volumne raspodjele električnoga naboja može se izračunati površinska raspodjela naboja u zasjenjenome stanju ili tzv. zasjenjena gustoća naboja, σ .

Nakon njenoga izračunavanja i pohranjivanja u obliku tzv. σ -profila, $p(\sigma)$, za sve komponente koje tvore otopinu, slijedi izračunavanje međudjelovanja čestica. Pritom se pretpostavlja se da je kapljevitota otopina nestlačiva, da se u međudjelovanja mogu uključiti svi dijelovi površine čestice te da se međudjelovanja ostvaruju samo binarnim kontaktima, tj. da u njima sudjeluje po jedan površinski segment svake molekule. Za miješana otapala, σ -profil izračunava se kao zbroj molarnih doprinosa komponenata.

Za djelić površine otapala S zasjenjene gustoće naboja σ , kemijski se potencijal, $\mu_S(\sigma)$, izračunava prema:

$$\mu_S(\sigma) = -kT \ln \int p_S(\sigma') \exp\left(-\frac{E_{\text{int}}(\sigma, \sigma') - \mu_S(\sigma')}{kT}\right) d\sigma'. \quad (5.263)$$

$E_{\text{int}}(\sigma, \sigma')$ je energija međudjelovanja dvaju segmenata odgovarajuće zasjenjene gustoće naboja, σ i σ' . Postupak izračunavanja je iterativan.

Kemijski potencijal otopljene tvari X s poznatim σ -profilom, $p_X(\sigma)$, u otapalu S izračunava se prema:

$$\mu_{X,S}(\sigma) = \mu_{X,\text{comb}} + \mu_{X,\text{disp}} + \int p_X(\sigma) \mu_S d\sigma. \quad (5.264)$$

gdje su $\mu_{X,\text{comb}}$ i $\mu_{X,\text{disp}}$ kombinatorni (entropijski) i disperzijski doprinos koji ne ovise o zasjenjenoj gustoći naboja. Disperzijski i interakcijski doprinos zajedno tvore rezidualni doprinos.

Rezidualni je doprinos zapravo tročlan, jer se i sama energija međudjelovanja, $E_{\text{int}}(\sigma, \sigma')$, dijeli na dva dijela. Prvi dio je elektrostatska (Coulombova) energija nepodudaranja (engl. *misfit*) koja potječe od različitih vrijednosti zasjenjene gustoće naboja dvaju segmenata u interakciji:

$$E_{\text{misfit}}(\sigma, \sigma') = \frac{\alpha}{2} (\sigma + \sigma')^2. \quad (5.265)$$

α je parametar elektrostatskih međudjelovanja.

Drugi dio energije međudjelovanja odnosi se na vodikove veze (engl. *hydrogen bonding*):

$$E_{\text{hb}}(\sigma_{\text{acc}}, \sigma_{\text{don}}) = c_{\text{hb}}(T) \max[0, \sigma_{\text{acc}} - \sigma_{\text{hb}}] \min[0, \sigma_{\text{don}} + \sigma_{\text{hb}}]. \quad (5.266)$$

σ_{acc} i σ_{don} su zasjenjene gustoće naboja akceptora (engl. *acceptor*) i donora vodikove veze na površini čestice. c_{hb} i σ_{hb} su parametri vodikovih veza; σ_{hb} je tzv. potencijalni prag (za nastajanje) vodikovih veza jer će se vodikove veze pojaviti tek kod velikih razlika zasjenjenih gustoća naboja površinskih segmenata.

Disperzijski doprinos, $\mu_{X,\text{disp}}$, ne ovisi o zasjenjenoj gustoći naboja. Izračunava se prema:

$$\mu_{X,\text{disp}} = \sum_k \gamma_k A_k. \quad (5.267)$$

Faktor γ_k karakteristika je pojedinoga kemijskoga elementa koji tvori molekulu, a A_k je mjera vanjske površine molekule koja pripada svakome pojedinome elementu.

Za primjenu modela COSMO-RS potrebno je unaprijed definirati interakcijske parametre α , c_{hb} i σ_{hb} , što se provodi usporedbom proračuna s eksperimentima u određenome broju sustava. Nadalje, potrebno je definirati djelotvornu površinu interakcijskoga segmenta – manja površina dat će veću točnost, ali će produžiti proračune. Također, potrebno je definirati faktor γ_k za kemijske elemente koji se uobičajeno pojavljuju u istraživanim molekulskim strukturama. Broj ugodivih parametara mali je u odnosu na npr. UNIFAC i ASOG. Glavno ograničenje primjene modela je njegova sporost. Najdugotrajniji su kvantno-kemijski proračuni, ali njih je dovoljno provesti jednom za svaku komponentu i rezultate pohraniti u bazu podataka. Proračuni međudjelovanja također su dulji nego kod strukturno-grupnih modela, ali ne radi se o pretjeranim računalnim zahtjevima.

5.14. Literatura

(ABRAMS, 1975.) Denis S. Abrams, John M. Prausnitz, *Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: a New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems*, American Institute of Chemical Engineers Journal **21** (1975) 116–128.

(BERNATOVA, 2006.) Svatoslava Bernatová, Karel Aim, Ivan Wichterle, *Isothermal Vapor–Liquid Equilibrium with Chemical Reaction in the Quaternary Water + Methanol + Acetic Acid + Methyl Acetate System, and in Five Binary Subsystems*, Fluid Phase Equilibria **247** (2006) 96–101.

(BONDI, 1964.) A. Bondi, *Van der Waals Volumes and Radii*, Journal of Physical Chemistry **68** (1964) 441–451.

(BROUL, 1969.) Miroslav Broul, K. Hlavaty, Jan Linek, *Liquid-Vapor Equilibrium in Systems of Electrolytic Components. V. The System CH₃OH-H₂O-LiCl at 60 deg*, Collection of Czechoslovak Chemical Communications **34** (1969) 3428–3435.

(CARLSON, 1942.) Harrison E. Carlson, Allan P. Colburn, *Vapor-Liquid Equilibria of Nonideal Solutions. Utilization of Theoretical Methods to Extend Data*, Industrial and Engineering Chemistry **34** (1942) 581–589.

(DARIDON, 1998.) Jean Luc Daridon, Bernard Lagourette, Jean-Pierre E. Grolier, *Experimental Measurements of the Speed of Sound in n-Hexane from 293 to 373 K and up to 150 MPa*, International Journal of Thermophysics **19** (1998) 145–160.

(DECHEMA, 2012.) <http://i-systems.dechema.de/detherm/mixture.php?PHPSESSID=35uu7dih39j162ec1uqpudasql5ctv1r> (pristup 26. rujna 2012.)

(DERR, 1969.) E. L. Derr, C. H. Deal, *Analytical Solutions of Groups: Correlation of Activity Coefficients Through Structural Group Parameters*, Chemical Engineering Symposia Series No. 32 (Institution of Chemical Engineers London) **3** (1969) 40–51. (FARANDA, 2004.) Silvia Faranda, Giorgia Foca, Andrea Marchetti, Gyula Pályi, Lorenzo Tassi, Claudia Zucchi, *Density Measurements of the Binary Mixtures of 2-Butanone and 2-Butanol at Temperatures from –10 to 80 °C*, Journal of Molecular Liquids **111** (2004) 117–123.

(FLORY, 1941.) Paul J. Flory, *Thermodynamics of High Polymer Solutions*, Journal of Chemical Physics **9** (1941) 660–661.

(FLORY, 1942.) Paul J. Flory, *Thermodynamics of High Polymer Solutions*, Journal of Chemical Physics **10** (1942) 51–61.

(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.
- (GRULKE, 1999.) Eric A. Grulke, *Solubility Parameter Values u Polymer Handbook*, IV. izd., ur. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe i D. R. Bloch, Wiley, New York, 1999.
- (GUGGENHEIM, 1952.) Edward A. Guggenheim, *Mixtures*, Clarendon Press, Oxford, 1952.
- (HANSON, 1967.) Donald O. Hanson, Matthew Van Winkle, *Alteration of the Relative Volatility of n-Hexane-1-Hexene by Oxygenated and Chlorinated Solvents*, Journal of Chemical and Engineering Data **12** (1967) 319–325.
- (HILDEBRAND, 1933.) Joel H. Hildebrand, S. E. Wood, *The Derivation of Equations for Regular Solutions*, Journal of Chemical Physics **1** (1933) 817–822.
- (HILDEBRAND, 1970.) Joel H. Hildebrand, John M. Prausnitz, Robert L. Scott, *Regular and Related Solutions—The Solubility of Gases, Liquids, and Solids*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1970.
- (HIRANUMA, 1974.) Mitsuyasu Hiranuma, *A New Expression Similar to the Three-Parameter Wilson Equation*, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals **13** (1974) 219–222.
- (HUGGINS, 1941.) Maurice L. Huggins, *Solutions of Long Chain Compounds*, Journal of Chemical Physics **9** (1941) 440–440.
- (KLAMT, 1993.) Andreas Klamt, Gerrit Schüürmann, *A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena*, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, (1993) 799–805.
- (KLAMT, 1995.) Andreas Klamt, *A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and its Gradient*, The Journal of Physical Chemistry A, **99** (1995) 2224–2235.
- (KLAMT, 1998.) Andreas Klamt, Volker Jonas, Thorsten Bürger, John C. W. Lohrenz, *Refinement and Parametrization of COSMO-RS*, The Journal of Physical Chemistry A, **102** (1998) 5074–5085.
- (KOJIMA, 1979.) Kazuo Kojima, Katsumi Tochigi, *Prediction of vapor-liquid equilibria by the ASOG method*, Kodansha, Tokyo, 1979.
- (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.
- (MARGULES, 1895.) Max Margules, *Über die Zusammensetzung der gesättigten Dämpfe von Mischungen*, Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften Wien Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse II **104** (1895) 1243–1278.
- (McGLASHAN, 1954.) Maxwell L. McGlashan, John E. Prue, I. E. J. Sainsbury, *Equilibrium Properties of Mixtures of Carbon Tetrachloride and Chloroform*, Transactions of the Faraday Society **50** (1954) 1284–1292.
- (MEYER, 1940.) Kurt H. Meyer, *Propriétés de polymères en solution XVI. Interprétation statistique des propriétés thermodynamiques de systèmes binaires liquides*, Helvetica Chimica Acta **23** (1940) 1063–1070.
- (OLSEN, 1935.) Allen L. Olsen, E. Roger Washburn, *A Study of Solutions of Isopropyl Alcohol in Benzene, in Water and in Benzene and Water*, Journal of the American Chemical Society **57** (1935) 303–305.
- (OSWAL, 1998.) Shanti L. Oswal, I. N. Patel, *Excess Molar Volumes of Binary Mixtures of Alkyl Acetates with Hexane, Tetrachloromethane, and Trichloromethane*, Fluid Phase Equilibria **149** (1998) 249–259.
- (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.
- (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.
-

-
- (RUBELJ, 2004.) Marijana Rubelj, *Fazna ravnoteža kapljevine-kapljevine u trokomponentnom sustavu fenol – voda – 2-butanon*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, diplomski rad, 2004.
- (SARDROODI, 2006.) Jaber J. Sardroodi; Ahmadian Seyed, Masood Seyed; Gholam R. Pazuki, Moayad H. Sadr, Mahdi Esmaili, *Osmotic and Activity Coefficients in the Solutions of 1- and 2-Naphthol in Methanol and Ethanol at 298.15 K*, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* **30** (2006) 326–333.
- (SCATCHARD, 1935.) George Scatchard, Walter J. Hamer, *The Application of Equations for the Chemical Potentials to Partially Miscible Solutions*, *Journal of the American Chemical Society* **57** (1935) 1805–1809.
- (SCOTT, 1956.) Robert L. Scott, *Corresponding States Treatment of Nonelectrolyte Solutions*, *Journal of Chemical Physics* **25** (1956) 193–205.
- (SMITH, 1970.) Vinson C. Smith, Robert L. Robinson, *Vapor–Liquid Equilibria at 25 °C in the Binary Mixtures Formed by Hexane, Benzene and Ethanol*, *Journal of Chemical and Engineering Data* **15** (1970) 391–395.
- (TSUBOKA, 1975.) Takeshi Tsuboka, Takahashi Katayama, *Modified Wilson Equation for Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria*, *Journal of Chemical Engineering of Japan* **8** (1975) 181–187.
- (VALTZ, 2005.) Alain Valtz, Cristophe Coquelet, Domnique Richon, *Volumetric Properties of the Monoethanolamine-Methanol Mixtures at Atmospheric Pressure from 283.15 to 353.15 K*, *Thermochimica Acta* **428** (1946) 185–191.
- (VAN LAAR, 1910.) Johannes J. van Laar, *Über Dampfspannungen von binären Gemischen*, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **72** (1910) 723–751.
- (VILLAMAÑÁN, 2006.) Rosa M. Villamañán, M. Carmen Martín, César R. Chamorro, Miguel A. Villamañán, José J. Segovia, *Phase Equilibrium Properties of Binary and Ternary Systems Containing di-Isopropyl Ether + 1-Butanol + Benzene at 313.15 K*, *Journal of Chemical Thermodynamics* **38** (2006) 547–553.
- (WASHBURN, 1935.) E. Roger Washburn, Benjamin H. Handorf, *The Vapor Pressure of Binary Solutions of Ethyl Alcohol and Cyclohexane at 25°*, *Journal of the American Chemical Society* **57** (1935) 441–443.
- (WILSON, 1958.) Grant M. Wilson, *Vapor-Liquid Equilibria from Measurements of Pressure, Temperature and Over-all Composition in the System Water-2-Butoxy Ethanol*, Massachusetts Institute of Technology, disertacija, 1958.
- (WILSON, 1962.) Grant M. Wilson, C. H. Deal, *Activity Coefficients and Molecular Structure*, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* **1** (1962) 20–23.
- (WILSON, 1964.) Grant M. Wilson, *A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing*, *Journal of the American Chemical Society* **86** (1964) 127–130.
- (WOHL, 1946.) Kurt Wohl, *Thermodynamic Evaluation of Binary and Ternary Liquid Systems*, *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers* **42** (1946) 215–250.

Equation Section 66. Termodinamička ravnoteža u kemijskom inženjerstvu

Iako je definicija termodinamičke ravnoteže studentima poznata iz npr. kolegija fizike i fizikalne kemije, te iz uvodnoga poglavlja ove zbirke tekstova, važnost koncepta termodinamičke ravnoteže u kemijskom inženjerstvu takva je da zaslužuje detaljnije razmatranje. U kemijskom se inženjerstvu općenito susreće nekoliko vrsta termodinamičke ravnoteže, uključujući termičku, mehaničku, faznu, kemijsku i elektrokemijsku ravnotežu, s tim da posljednje tri nužno impliciraju zadovoljavanje prvih dviju. U okviru ovoga kolegija zasebno će se razmatrati fazne i kemijske ravnoteže, a od faznih posebice ravnoteže para-kapljevina, kapljevina-kapljevina, kapljevina-krutina, plin-krutina.

Koncept termodinamičke ravnoteže može se pojavljivati izravno ili neizravno. Primjeri izravnoga pojavljivanja nalaze se u procesima koji traju dovoljno dugo da se ravnotežno stanje može uspostaviti. Tako se npr. pri skladištenju jedno- ili višekomponentnoga kapljevitoga produkta u spremnike iznad kapljevite faze pojavljuje parna faza. Koncentracija para produkata u spremnicima odgovarat će ravnotežnoj pri tlaku i temperaturi skladištenja. To može biti posebice važno sa stanovišta sigurnosti kada pare produkata sa zrakom mogu tvoriti zapaljivu ili eksplozivnu smjesu. Višekomponentni kapljeviti sustavi mogu se u spremnicima razdjeljivati na više kapljeviti faza, ako to odgovara uvjetima termodinamičke ravnoteže, u konkretnom slučaju fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina. S gledišta kvalitete proizvoda fazno razdvajanje može biti povoljno ili nepovoljno. Često će biti potrebno osigurati dugotrajnu stabilnost višefaznih sustava raspršivanjem jedne od faza u drugoj; količina potrebnih tvari za održavanje stabilne disperzije ovisit će o uvjetima uspostavljanja termodinamičke ravnoteže.

Termodinamička se ravnoteža, međutim, pojavljuje neizravno, ali eksplicitno i pri opisu sustava i procesa gdje se zapravo nikad ne uspostavlja. Tako je npr. u kemijskom inženjerstvu uobičajeno procese prijenosa tvari pri separacijama opisivati izrazima općega oblika:

$$\dot{n}_i = KA(c_i - c_i^*), \quad (6.1)$$

$$\dot{n}_i = KA(p_i - p_i^*), \quad (6.2)$$

$$\dot{n}_i = KA(x_i - x_i^*), \quad (6.3)$$

gdje je n_i tok tvari, prenesena množina tvari u jedinici vremena, razmjerna koeficijentu prijenosa K , površini prijenosa A i razlici koncentracije komponente i , iskazane množinskom koncentracijom c_i , parcijalnim tlakom p_i , ili molarnim udjelom, x_i i tzv. ravnotežne koncentracije c_i^* , p_i^* , x_i^* . Drugim riječima, brzina separacije ovisit će od udaljenosti sastava višekomponentne smjese od ravnotežnoga pri zadanim procesnim uvjetima, koji se može izračunati metodama kemijsko-inženjerske termodinamike. O brzini separacije ovisit će proizvodnost i ekonomičnost cijelog procesa, i u krajnjoj liniji, odluka o isplativosti istraživanog industrijskog procesa.

6.1. Uvjeti termodinamičke ravnoteže

U stanju termodinamičke ravnoteže moraju biti zadovoljeni osnovni termodinamički zakoni. Prvi zakon termodinamike govori o bilanci energije te o pretvorbama energije iz jednoga u drugi oblik pri čemu ukupna energija sustava ostaje stalna. U neklasičnome razmatranju, u prvi zakon termodinamike može se uklopiti i uvjet očuvanja mase (bilanca tvari). To

uklapanje proizlazi iz ekvivalencije mase i energije u Einsteinovu smislu. Uvjeti bilance tvari i energije pojavljivat će se eksplicitno pri rješavanju pojedinačnih kemijsko-inženjerskih pitanja u sljedećim poglavljima.

Drugi zakon termodinamike govori o spontanome smjeru odvijanja termodinamičkoga procesa. Pri proučavanju faznih ravnoteža on će se svesti na uvjet jednakosti kemijskih potencijala svih komponentata u svim prisutnim fazama u sustavu:

$$\mu_i^I = \mu_i^II = \dots \mu_i^F. \quad (6.4)$$

Kada se govori o kemijskim pretvorbama i kemijskoj ravnoteži, implementiranje drugoga zakona termodinamike dovest će do osnovnoga uvjeta kemijske ravnoteže iskazanoga izjednačavanjem stehiometrijske sume kemijskih potencijala s nulom:

$$\sum_{i=1}^{nk} \nu_i \mu_i = 0, \quad (6.5)$$

ili pak izrazom koji povezuje standardnu Gibbsovu reakcijsku energiju, $\Delta_r G$, s konstantom ravnoteže, K_r :

$$\Delta_r G = -RT \ln K_r. \quad (6.6)$$

Kod faznih ravnoteža koje uključuju nabijene čestice, u stanju termodinamičke ravnoteže bit će potrebno ostvariti još i uvjete bilance naboja, uvjete elektroneutralnosti faza u višefaznim sustavima, te kod elektrokemijskih reakcija izraz za standardnu Gibbsovu energiju elektrokemijske reakcije:

$$\Delta_{er} G = -zFE, \quad (6.7)$$

gdje je z broj prenesenih jedinica naboja po molu reakcije, F je Faradayeva konstanta, a E elektrodni potencijal.

6.2. Klasični pristup izvođenju uvjeta termodinamičke ravnoteže

Uvjeti termodinamičke ravnoteže u izoliranome sustavu izvest će se razmatranjem bilanci energije i entropije sustava prilikom približavanja ravnotežnome stanju.

Bilanca energije kaže da se promjena unutarnje energije sustava, U , može ostvariti izmjenom topline s okolinom, Q , ili pak mehaničkim radom, pdV :

$$dU = \delta Q - pdV. \quad (6.8)$$

U neravnotežnim uvjetima, tijekom približavanja sustava ravnotežnomu stanju u vremenu t , vrijedi:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{\delta Q}{dt} - p \frac{dV}{dt}. \quad (6.9)$$

S druge pak strane, definicija izoliranoga sustava kaže da sustav ne izmjenjuje ni tvar, niti energiju (toplinsku ili mehaničku) s okolinom:

$$\frac{\delta Q}{dt} = 0, \quad (6.10)$$

$$\frac{dV}{dt} = 0. \quad (6.11)$$

Stoga je unutarnja energija izoliranoga sustava stalna:

$$\frac{dU}{dt} = 0. \quad (6.12)$$

Bilanca entropije sustava kaže da se promjena entropije može ostvariti, između ostalog, reverzibilnim procesima izmjene topline na granici sustava, Q^{rev} , ali i ireverzibilnim (nepovrativim) procesima uslijed postojanja različitih gradijenata (mehaničkih, toplinskih, koncentracijskih...) unutar samoga sustava:

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)^{\text{rev}} + (dS)^{\text{irev}}. \quad (6.13)$$

K tome, promjena entropije uslijed ireverzibilnih procesa uvijek je pozitivna pa takvi procesi povećavaju entropiju sustava:

$$(dS)^{\text{irev}} \geq 0. \quad (6.14)$$

U neravnotežnim uvjetima može se pisati:

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{1}{T} \frac{\delta Q}{dt} \right)^{\text{rev}} + \left(\frac{dS}{dt} \right)^{\text{irev}}. \quad (6.15)$$

Za izolirani sustav vrijedi, kao i prije:

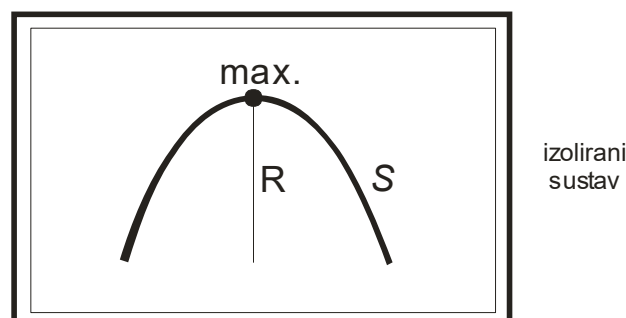
$$\frac{\delta Q^{\text{rev}}}{dt} = 0, \quad (6.16)$$

pa slijedi:

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{dS}{dt} \right)^{\text{irev}}, \quad (6.17)$$

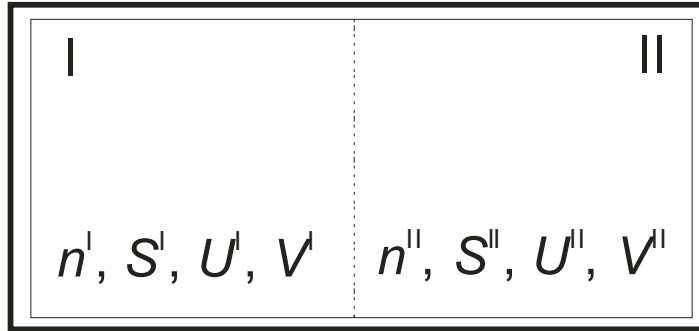
$$S^{\text{eq}} = \max. \quad (6.18)$$

Entropija izoliranoga sustava u stanju termodinamičke ravnoteže, S^{eq} , poprima maksimalnu vrijednost, slika 6.1.



Slika 6.1 Izolirani sustav u stanju termodinamičke ravnoteže poprima maksimalnu vrijednost entropije.

Uvjet maksimuma entropije može se razložiti na skup ekvivalentnih uvjeta, pojmovno bližih inženjerskoj primjeni. S tim se ciljem izolirani sustav može razložiti na dva podsustava, prema slici 6.2.



izolirani
sustav

Slika 6.2 Izolirani sustav može se razložiti na dva podsustava, I i II, od kojih svaki karakterizira odgovarajuća množina tvari, n , entropija, S , unutarnja energija, U , i volumen, V . Podsustavi mogu izmjenjivati tvar, energiju i entropiju i mogu mijenjati svoj volumen.

Množina tvari, entropija, unutarnja energija i volumen ekstenzivne su veličine i mogu se zbrajati:

$$n = n^I + n^{II}, \quad (6.19)$$

$$S = S^I + S^{II}, \quad (6.20)$$

$$U = U^I + U^{II}, \quad (6.21)$$

$$V = V^I + V^{II}. \quad (6.22)$$

Sustav je izoliran, pa vrijedi:

$$dn = dn^I + dn^{II} = 0, \quad (6.23)$$

$$dU = dU^I + dU^{II} = 0, \quad (6.24)$$

$$dV = dV^I + dV^{II} = 0, \quad (6.25)$$

te:

$$dn^{II} = -dn^I, \quad (6.26)$$

$$dU^{II} = -dU^I, \quad (6.27)$$

$$dV^{II} = -dV^I. \quad (6.28)$$

Riječima, podsustav izoliranoga sustava može povećati svoju množinu tvari, unutarnju energiju i volumen samo na račun drugih podsustava, a nikako iz okoline.

Promjena entropije podsustava I i II može se iskazati kao totalni diferencijal po unutarnjoj energiji, volumenu i množini tvari:

$$dS^I = \left(\frac{\partial S^I}{\partial U^I} \right)_{n^I, V^I} dU^I + \left(\frac{\partial S^I}{\partial V^I} \right)_{n^I, U^I} dV^I + \left(\frac{\partial S^I}{\partial n^I} \right)_{U^I, V^I} dn^I, \quad (6.29)$$

$$dS^{II} = \left(\frac{\partial S^{II}}{\partial U^{II}} \right)_{n^{II}, V^{II}} dU^{II} + \left(\frac{\partial S^{II}}{\partial V^{II}} \right)_{n^{II}, U^{II}} dV^{II} + \left(\frac{\partial S^{II}}{\partial n^{II}} \right)_{U^{II}, V^{II}} dn^{II}. \quad (6.30)$$

Diferencijali na desnim stranama prethodnih jednadžbi povezuju se s drugim termodinamičkim veličinama preko izraza iz opće termodinamike. Iz (1.44) slijedi:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{n^1, V^1} = \frac{1}{T}. \quad (6.31)$$

Na osnovi pravila trostrukoga umnoška (1.28) primijenjenoga za varijable S , V i U , te iz (1.44) i (1.37) slijedi:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{n^1, U^1} = \frac{p}{T}. \quad (6.32)$$

Jednadžba (1.56) daje:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{U^1, V^1} = -\frac{g}{T}. \quad (6.33)$$

Vrijedi stoga, nakon povratka u (6.29) i (6.30):

$$dS^I = \frac{1}{T^I} dU^I + \frac{p^I}{T^I} dV^I - \frac{g^I}{T^I} dn^I, \quad (6.34)$$

$$dS^{II} = \frac{1}{T^{II}} dU^{II} + \frac{p^{II}}{T^{II}} dV^{II} - \frac{g^{II}}{T^{II}} dn^{II}. \quad (6.35)$$

Promjena ukupne entropije zbroj je promjena entropija podsustava:

$$dS = dS^I + dS^{II}. \quad (6.36)$$

Nakon uvštavanja izraza (6.34), (6.35) te (6.26 – 28) u (6.36) i sređivanja dobiva se:

$$dS = \left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}}\right) dU^I + \left(\frac{p^I}{T^I} - \frac{p^{II}}{T^{II}}\right) dV^I - \left(\frac{g^I}{T^I} - \frac{g^{II}}{T^{II}}\right) dn^I. \quad (6.37)$$

U stanju ravnoteže entropija izoliranoga sustava je maksimalna, a $dS = 0$, pa vrijedi:

$$\left(\frac{\partial S^I}{\partial U}\right)_{n^1, V^1} = 0, \quad (6.38)$$

$$\left(\frac{\partial S^I}{\partial V}\right)_{n^1, U^1} = 0, \quad (6.39)$$

$$\left(\frac{\partial S^I}{\partial n}\right)_{U^1, V^1} = 0. \quad (6.40)$$

Dalje slijedi prvo:

$$\left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}}\right) = 0, \quad (6.41)$$

ili

$$T^I = T^{II}. \quad (6.42)$$

Stanje ravnoteže izoliranoga sustava implicira jednakost temperatura u svakome djeliću sustava. U stanju termodinamičke ravnoteže sustav je u prvome redu u stanju termičke ravnoteže. U sustavu nema temperaturnih gradijenata.

Zatim, vrijedi i:

$$\left(\frac{p^I}{T^I} - \frac{p^{II}}{T^{II}}\right) = 0, \quad (6.43)$$

ili zbog (6.42):

$$p^I = p^{II}. \quad (6.44)$$

Stanje ravnoteže izoliranoga sustava implicira i jednakost tlakova u svakome djeliću sustava. U stanju termodinamičke ravnoteže sustav je ujedno i u stanju mehaničke ravnoteže; sve su sile uravnotežene i u sustavu nema tlačnih gradijenata.

Na kraju, vrijedi:

$$\left(\frac{g^I}{T^I} - \frac{g^{II}}{T^{II}}\right) = 0, \quad (6.45)$$

Također, zbog (6.42) vrijedi i:

$$g^I = g^{II}. \quad (6.46)$$

Stanje termodinamičke ravnoteže izoliranoga jednokomponentnoga sustava podrazumijeva jednakost molarne Gibbsove energije u svim djelićima sustava. Ako je sustav jednofazan, to znači da nema koncentracijskih gradijenata. (Gibbsova se energija lako povezuje s aktivnostima, množinskim koncentracijama, gustoćama, tlakovima i drugim mjerama «gustoće» čestica u jediničnome volumenu.) Ako je sustav višefazan, tada se prisutne faze mogu razumijevati kao izabrani podsustavi. Koncentracija tvari (gustoća) jest u pravilu različita u različitim fazama, ali molarne Gibbsove energije faza moraju biti jednake. (U plinskoj boci pod tlakom punjenoj primjerice butanom, molarne Gibbsove energije pare i kapljevine su jednake, inače bi dolazilo do prelaska tvari iz faze veće Gibbsove energije u fazu manje Gibbsove energije, tj. došlo bi do isparavanja ili kondenzacije.) Posljednja se jednadžba, dakle, može shvatiti kao eksplicitni iskaz fazne ravnoteže u jednokomponentnome sustavu.

Za višefazne, višekomponentne izolirane sustave, jednostavnim proširenjem prethodnoga razmatranja dolazi se do skupa uvjeta fazne ravnoteže, koji je posve ekvivalentan uvjetu maksimuma entropije, a koji glasi:

$$T^I = T^{II} = \dots T^F, \quad (6.47)$$

$$p^I = p^{II} = \dots p^F, \quad (6.48)$$

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots \mu_i^F. \quad (6.49)$$

F je ovdje ukupna brojnost faza u sustavu, a μ_i kemijski potencijal ili parcijalna molarna Gibbsova energija komponente i .

6.3. Uvjeti termodinamičke ravnoteže u zatvorenim sustavima

Zatvoreni sustav, prema definiciji, može izmjenjivati energiju s okolinom, dok izmjena tvari nije moguća. Budući da izmjenu toplinske energije s okolinom prati odgovarajuća entropijska promjena, vidi primjerice jednadžbu (1.6), posve je jasno da se praćenjem entropije zatvorenoga sustava ne može detektirati stanje termodinamičke ravnoteže. Postavlja se, dakle, pitanje koju termodinamičku veličinu sustava treba pratiti da bi se odredilo ravnotežno stanje.

Zatvoreni se sustavi razmatraju prema različitim skupovima ograničenja i , shodno tome, za različit izbor ograničenja dobivaju se različite termodinamičke veličine kao prikladni kriteriji uspostavljanja termodinamičke ravnoteže.

Sustavi stalne entropije i volumena

U zatvorenim sustavima stalne entropije i volumena vrijedi:

$$S = \text{konst.}, \quad (6.50)$$

$$V = \text{konst.}, \quad (6.51)$$

i:

$$dS = 0, \quad (6.52)$$

$$dV = 0. \quad (6.53)$$

Ukupna promjena entropije u zatvorenome sustavu zbroj je entropijske promjene unutar sustava, kao posljedice nepovrativih procesa, dS^i , i promjene entropije koja je posljedica izmjene topline s okolinom, dS^e :

$$dS = dS^e + dS^i. \quad (6.54)$$

Oznake e i i ovdje označavaju eksternu (vanjsku) i internu (unutarnju) promjenu entropije (KONDEPUDI, 1998.). Zbog ograničenja stalne entropije sustava vrijedi $dS = 0$, tj.:

$$dS^e = -dS^i. \quad (6.55)$$

Uvjet stalne entropije sustava ostvaruje se tako da se prirast entropije uslijed nepovrativoga procesa unutar sustava preda okolini u obliku toplinske energije. Nepovrativi proces u sustavu u tom slučaju povećava entropiju okoline. Zanimljivo je da će se prirast entropije okoline iskazati ne praćenjem stanja okoline, što je praktički neizvedivo, već praćenjem stanja sustava.

Razmotrit će se promjena unutarnje energije zatvorenoga sustava u kojem se odvijaju nepovrativi procesi u uvjetima stalne entropije i stalnog volumena. Vrijedi, prema (1.3):

$$dU = \delta Q - pdV. \quad (6.56)$$

U uvjetima ograničenja stalnoga volumena izraz prelazi u:

$$dU = \delta Q. \quad (6.57)$$

δQ je izmijenjena toplina s okolinom, koja se pripadajućom entropijskom promjenom povezuje izrazom:

$$\delta Q = TdS^e. \quad (6.58)$$

Vrijedi, dakle:

$$dU = TdS^e, \quad (6.59)$$

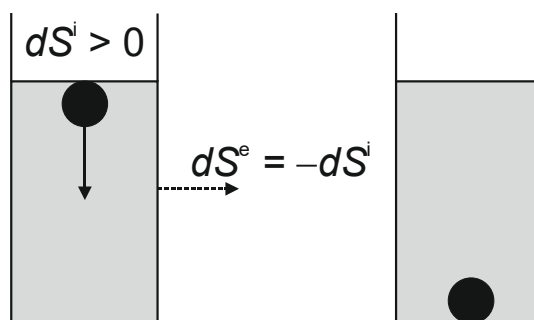
Nadalje, zbog (6.55) dobiva se:

$$dU = -TdS^i \leq 0, \quad (6.60)$$

što je konačni rezultat prikazanoga izvoda. Riječima, nepovrativi procesi u zatvorenim sustavima stalne entropije i volumena dovode do snižavanja unutarnje energije sustava. U stanju termodinamičke ravnoteže unutarnja energija takvoga sustava je minimalna. Konstruira

li se termodinamički aparat za konceptualno ili stvarno (eksperimentalno) praćenje unutarnje energije sustava stalne entropije i volumena, tada se postizanjem minimuma unutarnje energije može detektirati ravnotežno stanje takvoga sustava.

Primjer sustava daju Kondepudi i Prigogine (KONDEPUDI, 1998.) i prikazan je na slici 6.3.



Slika 6.3 Primjer zatvorenoga sustava stalne entropije i volumena. Nepovrativi proces je pad čvrste kuglice u viskoznome mediju. Ukupni volumen sustava očito se ne mijenja. Toplina koja se u sustavu oslobodi uslijed nepovrativih procesa (toplina viskoznoga trenja, toplinska energija oslobođena udarom u dno posude) preda se okolini, tako da entropija sustava ostane konstantna. Prema (KONDEPUDI, 1998.)

Sustavi stalne temperature i volumena

U zatvorenim sustavima stalne temperature i volumena vrijedi:

$$T = \text{konst.}, \quad (6.61)$$

$$V = \text{konst.}, \quad (6.62)$$

i:

$$dT = 0, \quad (6.63)$$

$$dV = 0. \quad (6.64)$$

Razmotrit će se promjena Helmholtzove energije zatvorenoga sustava u kojem se odvijaju nepovrativi procesi u uvjetima stalne temperature i stalnoga volumena. Promjena Helmholtzove energije, prema jednadžbi iz opće termodinamike, jest:

$$dA = dU - TdS. \quad (6.65)$$

Uvrštavanjem odgovarajućih izraza za dU , jednadžba (6.56) i dS , jednadžba (6.54), dobiva se:

$$dA = \delta Q - pdV - TdS^e - TdS^i. \quad (6.66)$$

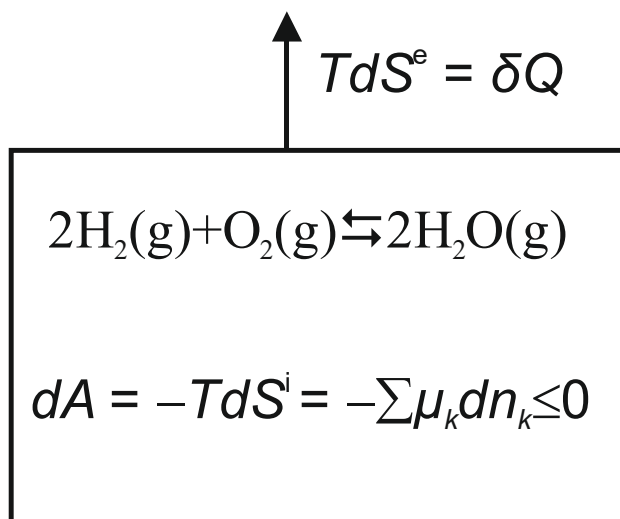
Zbog primijenjenoga ograničenja stalnoga volumena član pdV jednak je nuli. Također, izmijenjena toplina δQ jednaka je TdS^e (entropija je predana okolini putem izmjene energije) pa vrijedi:

$$dA = -TdS^i \leq 0. \quad (6.67)$$

Nepovrativi procesi u zatvorenim sustavima stalne temperature i volumena dovode do snižavanja Helmholtzove energije sustava. U stanju termodinamičke ravnoteže Helmholtzova energija takvoga sustava je minimalna. Nepovrativi proces u sustavu očito proizvodi entropiju. Budući da nije postavljeno ograničenje stalne entropije sustava, dio prirasta entropije može se zadržati u sustavu, a dio predati okolini u obliku toplinske energije. Ukupan

prirast entropije sustava i okoline (univerzuma) karakterizira se isključivo praćenjem veličine stanja sustava, Helmholtzove energije. Dakle, moguće je konstruirati konceptualni ili stvarni termodinamički aparat kojim bi se promjene stanja univerzuma mogle karakterizirati praćenjem stanja sustava.

Primjer zatvorenog sustava stalne temperature i volumena (KONDEPUDI, 1998.) prikazan je na slici 6.4.



Slika 6.4 Primjer zatvorenoga sustava stalne temperature i volumena. Nepovrativi proces je kemijska reakcija vodika i kisika; ravnoteža reakcije pomaknuta je znatno udesno. Volumen reaktora je stalan. Toplina koja se u sustavu oslobodi uslijed kemijske reakcije preda se okolini, tako da temperatura sustava ostane konstantna. Entropija sustava očito se mijenja, već i zbog toga što od tri mola reaktanata nastaju dva mola produkta. Prirast entropije tako prikazane reakcije iznosi $-89,8 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, preračunato na standardne uvjete od 1 atm i $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Prema (KONDEPUDI, 1998.)

Sustavi stalne entropije i tlaka

U zatvorenim sustavima stalne entropije i tlaka vrijedi:

$$S = \text{konst.}, \quad (6.68)$$

$$p = \text{konst.}, \quad (6.69)$$

i:

$$dS = 0, \quad (6.70)$$

$$dp = 0. \quad (6.71)$$

Razmotrit će se promjena entalpije zatvorenoga sustava u kojem se odvijaju nepovrativi procesi u uvjetima stalne entropije i stalnoga tlaka. Entalpija je, prema jednadžbi iz opće termodinamike, (1.5), suma unutarnje energije i produkta tlaka i volumena:

$$H = U + pV.$$

U općemu diferencijalnome obliku slijedi:

$$dH = dU + pdV + Vdp. \quad (6.72)$$

Budući da je tlak stalan, vrijedi:

$$dH = dU + pdV. \quad (6.73)$$

Nakon uvrštavanja izraza za dU , jednačba (6.56) i sređivanja dobiva se:

$$dH = \delta Q. \quad (6.74)$$

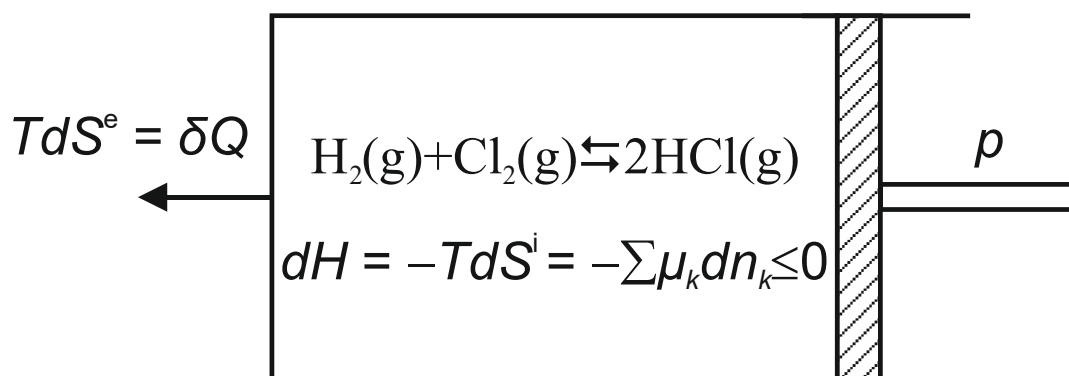
Izmijenjena toplina s okolinom δQ jednaka je TdS^e , pa vrijedi:

$$dH = TdS^e. \quad (6.75)$$

Budući da je entropija stalna, eksterna promjena entropije po iznosu je jednaka internoj, ali suprotnoga je predznaka, jednačba (6.55). Slijedi:

$$dH = -TdS^i \leq 0. \quad (6.76)$$

Nepovrativi procesi u zatvorenim sustavima stalne entropije i tlaka dovode do snižavanja entalpije sustava. U stanju termodinamičke ravnoteže entalpija takvoga sustava je minimalna. Pri primijenjenim se ograničenjima sva entropija proizvedena nepovrativim procesom predaje okolini, a prirast entropije okoline karakterizira se praćenjem stanja sustava, konceptualnim ili pak stvarnim termodinamičkim aparatom (kalorimetar?!). Primjer takvoga sustava (KONDEPUDI, 1998.) prikazan je na slici 6.5.



Slika 6.5 Primjer zatvorenoga sustava stalne entropije i tlaka. Nepovrativi proces je kemijska reakcija vodika i klora; ravnoteža reakcije pomaknuta je znatno udesno. Volumen reaktora načelno je promjenjiv, kao i temperatura u reaktoru. Iako je održavanje stalne entropije sustava istodobnim mijenjanjem temperature i volumena priličan problem za općenitu kemijsku reakciju, za nastajanje klorovodika to je mnogo lakše. Reakcija je ekvimolarna, pa se u graničnome slučaju idealnoga plina ne mijenja ni tlak niti volumen. I reaktanti i produkt su dvoatomni plinovi sličnih toplinskih kapaciteta i apsolutnih entropija, pa je reakcijska entropija praktički zanemariva ($19,3 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, preračunato na standardne uvjete od 1 atm i $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Za održavanje stalne entropije tada je dovoljno odvesti reakcijsku toplinu. Prema (KONDEPUDI, 1998.)

Sustavi stalne temperature i tlaka

U zatvorenim sustavima stalne temperature i tlaka vrijedi:

$$T = \text{konst.}, \quad (6.77)$$

$$p = \text{konst.}, \quad (6.78)$$

i:

$$dT = 0, \quad (6.79)$$

$$dp = 0. \quad (6.80)$$

Razmotrit će se promjena Gibbsove energije zatvorenoga sustava u kojem se odvijaju nepovrativi procesi u uvjetima stalne temperature i stalnoga tlaka. Gibbsova energija je, prema definicijskim izrazima (1.13) i (1.5):

$$G = H - TS = U + pV - TS. \quad (6.81)$$

U općemu diferencijalnome obliku slijedi:

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT. \quad (6.82)$$

Budući da su tlak i temperatura stalni, vrijedi:

$$dG = dU + pdV - TdS. \quad (6.83)$$

Nakon uvrštavanja izraza za dU , jednačba (6.56) i sređivanja dobiva se:

$$dG = \delta Q - TdS. \quad (6.84)$$

Izmijenjena toplina δQ jednaka je TdS^e , pa vrijedi:

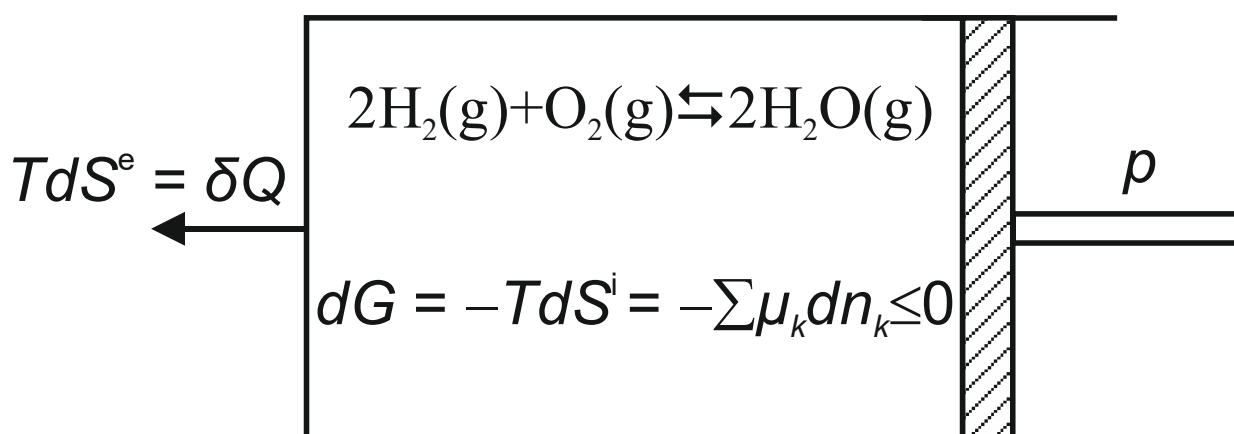
$$dG = TdS^e - TdS. \quad (6.85)$$

Prema entropijskoj bilanci (6.54), izraz na desnoj strani jednak je $-TdS^i$. Slijedi:

$$dG = -TdS^i \leq 0. \quad (6.86)$$

Nepovrativi procesi u zatvorenim sustavima stalne temperature i tlaka dovode do snižavanja Gibbsove energije sustava. U stanju termodinamičke ravnoteže Gibbsova energija takvoga sustava je minimalna. Kao i ranije, nepovrativi proces u sustavu očito proizvodi entropiju. Ograničenje stalne entropije sustava nije postavljeno. Stoga se dio prirasta entropije može zadržati u sustavu, a dio predati okolini u obliku toplinske energije. Ukupan prirast entropije sustava i okoline (univerzuma) karakterizira se praćenjem isključivo veličine stanja sustava, ovdje Gibbsove energije. Ponovo je moguće konstruirati konceptualni ili stvarni termodinamički aparat kojim bi se promjene stanja univerzuma mogle karakterizirati praćenjem stanja sustava. U kemijskom se inženjerstvu najčešće primjenjuje upravo ovaj kriterij ravnoteže, minimum Gibbsove energije, jer je uvjetima tlaka i temperature inženjerski najlakše upravljati i najjednostavnije ih je mjeriti.

Primjer zatvorenoga sustava stalne temperature i tlaka (KONDEPUDI, 1998.) prikazan je na slici 6.6.



Slika 6.6 Primjer zatvorenoga sustava stalne temperature i tlaka. Nepovrativi proces je oksidacija vodika; ravnoteža reakcije pomaknuta je znatno udesno. Volumen reaktora je načelno promjenjiv. Stalna se temperatura održava odvođenjem reakcijske topline u okolinu. Prema (KONDEPUDI, 1998.)

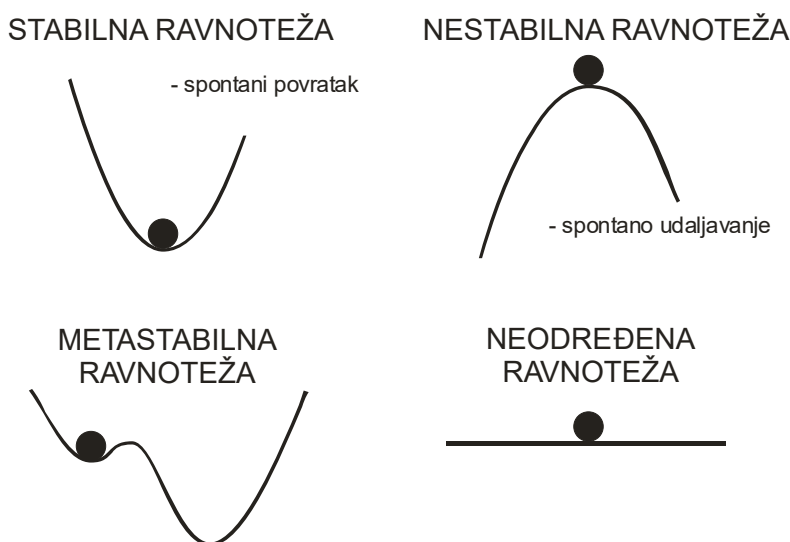
Uvjeti termodinamičke ravnoteže u ovisnosti o vrsti sustava skupno su prikazani u tablici 6.1.

Tablica 6.1 Uvjeti termodinamičke ravnoteže

Vrsta sustava	Ograničenja	Uvjet termodinamičke ravnoteže	
Izolirani		$S^{\text{eq}} = \max$	$dS = 0$
Zatvoreni	$S = \text{konst. } V = \text{konst.}$	$U^{\text{eq}} = \min$	$dU = 0$
Zatvoreni	$T = \text{konst. } V = \text{konst.}$	$A^{\text{eq}} = \min$	$dA = 0$
Zatvoreni	$S = \text{konst. } p = \text{konst.}$	$H^{\text{eq}} = \min$	$dH = 0$
Zatvoreni	$T = \text{konst. } p = \text{konst.}$	$G^{\text{eq}} = \min$	$dG = 0$

6.4. Stabilnost sustava u ravnoteži

Izjednačavanje iznosa diferencijala termodinamičke veličine s nulom u pravilu ukazuje na to da termodinamička veličina ima ekstrem u promatranoj točki, iako i tu mogu postojati iznimke. (Tako npr. diferencijal $\partial p/\partial v$ u kritičnoj točki fluida iznosi 0, ali tlak nije ekstreman.) Pojava ekstremnih vrijednosti termodinamičkih veličina poput entropije, unutarnje energije, entalpije (termodinamičkih potencijala) znači da se sustav nalazi u stanju ravnoteže, ali ne govori o tome o kakvoj se ravnoteži radi. Vrste termodinamičke ravnoteže ilustrirane su slikom 6.7 (identična slici 1.3).



Slika 6.7 Vrste termodinamičke ravnoteže moguće je oslikati analogijom s mehaničkom ravnotežom. Kod stabilne ravnoteže, vanjski poremećaj može uzrokovati izbacivanje sustava iz stanja ravnoteže. Nakon prestanka djelovanja poremećaja, sustav se spontano vraća u početno stanje. Kod nestabilne ravnoteže, vanjski poremećaj uzrokuje pomak iz stanja ravnoteže, nakon kojega se sustav, čak i nakon prestanka djelovanja poremećaja, nastavlja spontano udaljavati od početnoga stanja. Stanje metastabilne ravnoteže karakterizira spontani povratak u prvobitno stanje nakon prestanka djelovanja malih poremećaja; nakon velikih poremećaja, sustav se spontano udaljava od početnoga ravnotežnoga stanja u novo, stabilnije stanje. Stanje neodređene ravnoteže karakterizira velik broj međusobno ekvivalentnih ravnotežnih stanja.

Stanje stabilne termodinamičke ravnoteže u izoliranome sustavu očituje se maksimumom entropije sustava. Izjednačavanje diferencijala entropije s nulom, $dS = 0$, nije dovoljan uvjet stabilne ravnoteže, jer takav iznos može odgovarati i minimumu entropije sustava, dakle stanju nestabilne ravnoteže. Da bi se testirala stabilnost sustava, potrebno je izračunati i drugu derivaciju termodinamičke veličine. Maksimum entropije ostvaruje se kada je:

$$\left(d^2S\right)_{U,V} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial p^2}\right)_{U,V} (dp)^2 + 2\left(\frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T}\right)_{U,V} dpdT + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2}\right)_{U,V} (dT)^2 < 0. \quad (6.87)$$

Na sličan način, stabilna ravnoteža zatvorenoga termodinamičkoga sustava pri stalnome tlaku i temperaturi ostvaruje se kad je:

$$(d^2G)_{p,T} > 0. \quad (6.88)$$

Za različite skupove ograničenja u zatvorenim sustavima vrijede sljedeći uvjeti stabilne ravnoteže:

$$(d^2U)_{V,S} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial p^2}\right)_{V,S} (dp)^2 + 2\left(\frac{\partial^2 U}{\partial p \partial T}\right)_{V,S} dpdT + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T^2}\right)_{V,S} (dT)^2 > 0, \quad (6.89)$$

$$(d^2H)_{p,S} = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial V^2}\right)_{p,S} (dV)^2 + 2\left(\frac{\partial^2 H}{\partial V \partial T}\right)_{p,S} dVdT + \left(\frac{\partial^2 H}{\partial T^2}\right)_{p,S} (dT)^2 > 0, \quad (6.90)$$

$$(d^2A)_{V,T} = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial p^2}\right)_{V,T} (dp)^2 + 2\left(\frac{\partial^2 A}{\partial p \partial S}\right)_{V,T} dpdS + \left(\frac{\partial^2 A}{\partial S^2}\right)_{V,T} (dS)^2 > 0, \quad (6.91)$$

$$(d^2G)_{p,T} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial V^2}\right)_{p,T} (dV)^2 + 2\left(\frac{\partial^2 G}{\partial V \partial S}\right)_{p,T} dVdS + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial S^2}\right)_{p,T} (dS)^2 > 0. \quad (6.92)$$

Uvjeti ravnoteže i stabilnosti sustava objedinjeni su u tablici 5.2.

Tablica 5.2 Uvjeti termodinamičke stabilnosti

Vrsta sustava	Ograničenja	Ravnoteža	Stabilna	Neodređena	Nestabilna
Izolirani		$dS = 0$	$(d^2S)_{U,V} < 0$	$(d^2S)_{U,V} = 0$	$(d^2S)_{U,V} > 0$
Zatvoreni	$S = \text{konst. } V = \text{konst.}$	$dU = 0$	$(d^2U)_{V,S} > 0$	$(d^2U)_{V,S} = 0$	$(d^2U)_{V,S} < 0$
Zatvoreni	$T = \text{konst. } V = \text{konst.}$	$dA = 0$	$(d^2A)_{V,T} > 0$	$(d^2A)_{V,T} = 0$	$(d^2A)_{V,T} < 0$
Zatvoreni	$S = \text{konst. } p = \text{konst.}$	$dH = 0$	$(d^2H)_{p,S} > 0$	$(d^2H)_{p,S} = 0$	$(d^2H)_{p,S} < 0$
Zatvoreni	$T = \text{konst. } p = \text{konst.}$	$dG = 0$	$(d^2G)_{p,T} > 0$	$(d^2G)_{p,T} = 0$	$(d^2G)_{p,T} < 0$

6.5. Stabilnost reakcijskoga sustava

Primjena uvjeta stabilnosti ilustrirat će se na reakcijskim sustavima.

Uvjet termodinamičke ravnoteže zatvorenoga sustava pri stalnome tlaku i temperaturi minimum je Gibbsove energije. Raspisat će se totalni diferencijal Gibbsove energije kao funkcije tlaka, temperature i promjenjivih množina svih tvari koje sudjeluju u kemijskoj reakciji:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} dT + \sum_{i=1}^{nk} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j \neq i}} dn_i. \quad (6.93)$$

U diferencijalnim kvocijentima na desnoj strani jednadžbe prepoznaju se neke relacije (1.50, 1.51, 4.43) iz opće termodinamike:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} = V,$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = -S,$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j \neq i}} = \mu_i.$$

Vrijedi stoga:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^{nk} \mu_i dn_i. \quad (6.94)$$

Za kemijsku reakciju poznate stehiometrije, diferencijali množina tvari mogu se izraziti preko diferencijala stupnja napredovanja kemijske reakcije (dosega kemijske reakcije):

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}. \quad (6.95)$$

ν_i je stehiometrijski koeficijent, pozitivan za produkte, negativan za reaktante, ξ je doseg reakcije. Uvrštavanjem diferencijala dosega dobiva se:

$$dG = Vdp - SdT + \left(\sum_{i=1}^{nk} \mu_i \nu_i\right) d\xi. \quad (6.96)$$

U uvjetima stalnoga tlaka i temperature, vrijedi $dp = 0$, $dT = 0$, i prethodna jednadžba prelazi u:

$$dG = \left(\sum_{i=1}^{nk} \mu_i \nu_i\right) d\xi. \quad (6.97)$$

Slijedi:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \sum_{i=1}^{nk} \mu_i \nu_i. \quad (6.98)$$

Povratkom u jednadžbu (6.96) dobiva se:

$$dG = Vdp - SdT + \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} d\xi. \quad (6.99)$$

Sada se mogu izvesti jednadžbe koje će ukazivati na utjecaj promjena tlaka i temperature na ravnotežni doseg kemijske reakcije. Prethodnu jednadžbu treba derivirati po doseg (stupnju napredovanja):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{p,T} dp - \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{p,T} dT + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{p,T} d\xi. \quad (6.100)$$

Pri ravnotežnome stupnju napredovanja postignut je minimum Gibbsove energije:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = 0, \quad (6.101)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{p,T} dp - \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{p,T} dT + \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{p,T} d\xi = 0. \quad (6.102)$$

Prvo će se istražiti kako promjena tlaka pri stalnoj temperaturi ($dT = 0$) utječe na doseg. Preuređenjem prethodne jednadžbe dobiva se:

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right)_T = -\frac{(\partial V/\partial \xi)_{p,T}}{(\partial^2 G/\partial \xi^2)_{p,T}}. \quad (6.103)$$

Za stabilnu termodinamičku ravnotežu, nazivnik na desnoj strani jednadžbe je pozitivan broj:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{p,T} > 0. \quad (6.104)$$

Ovisnost ravnotežnoga stupnja napredovanja o tlaku zavisit će, dakle, od predznaka i iznosa diferencijalnoga kvocijenta $(\partial V/\partial \xi)_{p,T}$.

Ovisnost dosega o temperaturi pri stalnome tlaku ($dp = 0$) jest:

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_p = \frac{(\partial S/\partial \xi)_{p,T}}{(\partial^2 G/\partial \xi^2)_{p,T}}. \quad (6.105)$$

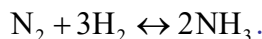
Također, zbog $dS = dH/T$ vrijedi:

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \frac{(\partial H/\partial \xi)_{p,T}}{(\partial^2 G/\partial \xi^2)_{p,T}}. \quad (6.106)$$

U nazivniku se opet prepoznaje uvjet stabilne ravnoteže, dakle pozitivan broj. Budući da je i termodinamička temperatura pozitivan broj, ovisnost ravnotežnoga stupnja napredovanja o temperaturi zavisit će od predznaka i iznosa diferencijalnoga kvocijenta $(\partial H/\partial \xi)_{p,T}$, tj. o reakcijskoj entalpiji.

PRIMJER 6.1: Za školski primjer reakcije sinteze amonijaka iz vodika i dušika u plinskoj fazi treba istražiti utjecaj tlaka i temperature na ravnotežni stupanj napredovanja reakcije.

RJEŠENJE: Kemijska jednadžba sinteze amonijaka je:



Termodinamički podaci kazuju da je nastajanje amonijaka iz elemenata egzoterman proces, $\Delta_r H = 2 \cdot (-45,94) \text{ kJ mol}^{-1}$ pri standardnim uvjetima od 1 atm i 25 °C. Pri sintezi amonijaka, iz četiri mola reaktanata nastaju dva mola produkata, što znači da se napredovanjem reakcije udesno, pri stalnome tlaku, smanjuje volumen reakcijske smjese. Vrijedi stoga:

$$\frac{\partial H}{\partial \xi} < 0, \quad (6.107)$$

$$\frac{\partial V}{\partial \xi} < 0. \quad (6.108)$$

Kako je već navedeno u jednadžbi (6.104), uvjet stabilnosti jest:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{p,T} > 0.$$

Iz prethodnih triju jednažbi i jednažbi (6.103 i 6.106) slijedi:

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \frac{(\partial H / \partial \xi)_{p,T}}{(\partial^2 G / \partial \xi^2)_{p,T}} < 0, \quad (6.109)$$

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial p}\right)_T = -\frac{(\partial V / \partial \xi)_{p,T}}{(\partial^2 G / \partial \xi^2)_{p,T}} > 0. \quad (6.110)$$

Riječima, s povišenjem temperature smanjuje se ravnotežni stupanj napredovanja reakcije sinteze amonijaka (i općenito svih egzotermnih reakcija). K tome, s povećanjem tlaka povećava se ravnotežni stupanj reakcije sinteze amonijaka (i općenito svih reakcija koje se odvijaju uz smanjenje množine plinovitih čestica). Razmatranjem uvjeta termodinamičke stabilnosti dobiveni su izrazi koji kvantificiraju i termodinamički interpretiraju poznato Le Chatelierovo načelo da će se s promjenom vanjskih uvjeta ravnoteža reakcije pomaknuti u smjeru koji kompenzira narinutu promjenu.

6.6. Literatura

(KONDEPUDI, 1998.) Dilip Kondepudi, Ilya Prigogine, *Modern Thermodynamics*, Wiley, New York, 1998.

7. Ravnoteža para-kapljevina

Istodobna prisutnost parne i kapljevite faze susreće se u kemijsko-inženjerskoj praksi pri nizu tehnološki važnih procesa. Među njima prvo mjesto zasigurno zauzima destilacija, operacija koju mnogi nazivaju „radnim konjem kemijske industrije“. Destilacija je proces razdvajanja kapljevitihi smjesa na čiste komponente ili smjese određenih sastava na osnovi razlika u vrelištima komponenata. U kemijskoj industriji primjenjuju se brojni tipovi destilacija, šaržnih, polukontinuiranih i kontinuiranih, uključujući i složene tipove poput ekstraktivne destilacije ili destilacije uz kemijsku reakciju. Destilacijski procesi općenito zahtijevaju veliki utrošak energije. Prema izvještaju Ministarstva energetike Sjedinjenih Američkih Država (US ENERGY, 2005.), u kemijskoj industriji i preradi nafte u SAD-u instalirano je više od 40.000 destilacijskih kolona. Udio kemijske industrije u ukupnoj potrošnji energije je oko 6 %, a prerade nafte još oko 2,4 %. Od te količine energije, 60 % otpada na separacijske operacije, a 95 % separacija prema utrošku energije su destilacije. To znači da destilacijski procesi čine barem 4,85 % ukupne potrošnje energije SAD-a. Stoga je razumljivo da se posebna pozornost posvećuje upravo istraživanjima destilacijskih procesa i faznih ravnoteža para-kapljevina na kojima se oni zasnivaju, jer se tako mogu ostvariti znatne uštede. Brojnost samih eksperimentalnih podataka te brojnost i kvaliteta inženjerskih modela za opis neidealnosti parne i kapljevite faze čine faznu ravnotežu para-kapljevina najbolje istraženom među svim faznim ravnotežama, pa se projektiranje većine industrijskih destilacijskih procesa danas može provesti bez dugotrajnoga i zahtjevnoga eksperimentiranja. Fazna ravnoteža para-kapljevina osnova je i brojnih drugih operacija, poput vlaženja i sušenja, isparavanja i ukapljivanja, apsorpcije plinova u kapljevina, itd.

U ovom će se poglavlju razmatrati termodinamičke osnove fazne ravnoteže para-kapljevina s kemijsko-inženjerskoga stanovišta. Opisivat će se sustavi u kojima se ne odvijaju nikakve kemijske ili elektrokemijske reakcije.

7.1. Uvjeti fazne ravnoteže para-kapljevina

U stanju ravnoteže moraju biti zadovoljeni svi osnovni termodinamički zakoni.

Nulti zakon termodinamike (poglavlje 1.9), u formulaciji Fowlera i Guggenheima (FOWLER, 1939.) daje uvjet termičke ravnoteže. Temperature parne i jedne ili više kapljevitihi faza jednake su u stanju termodinamičke ravnoteže:

$$T^L = T^V, \quad (7.1)$$

Konvencijom, slovom L označava se kapljevita faza (engl. *liquid*, lat. *Liquor*, lat. pridjev *liquidus*), a slovom V parna faza (engl. i lat. *vapor*, lat. pridjev *vaporus*).

Prvi zakon termodinamike može se povezati s bilančnim jednadžbama za tvar i energiju istraživanih sustava. Ukupna bilanca tvari za višekomponentni sustav s po jednom parnom i kapljevitom fazom u stanju ravnoteže iskazuje se jednadžbom:

$$\sum_{i=1}^{nk} n_i^F = \sum_{i=1}^{nk} n_i^L + \sum_{i=1}^{nk} n_i^V. \quad (7.2)$$

nk je brojnost komponenti, n_i je množina tvari komponente i . Slovom F označava se sustav u cjelini. Oznaka dolazi od pojne smjese (engl. *feed*). Početno stanje sustava može biti kapljevita ili parna višekomponentna smjesa u neravnotežnome stanju ili se pak sustav tvori miješanjem više takvih smjesa. Nakon uspostavljanja ravnoteže, izdvaja se jedna parna te jedna ili više kapljevitihi faza.

Budući da se u sustavu ne odvijaju kemijske ili elektrokemijske reakcije, bilanca tvari mora vrijediti i za svaku prisutnu komponentu, pa se može postaviti nk bilančnih jednadžbi oblika:

$$z_i n^F = x_i n^L + y_i n^V . \quad (7.3)$$

Konvencijom se s x_i označavaju molarni udjeli komponenata u kapljevine, s y_i molarni udjeli komponenata u pari, a sa z_i molarni udjeli komponenata u sustavu kao cjelini. Na engleskome se jeziku takve jednadžbe označavaju s M , prema engl. *mass*, masa.

Proračun fazne ravnoteže obično se provodi iterativnim postupcima, pri čemu se izračunavaju molarni udjeli komponenata u parnoj ili kapljevitaj fazi (sastav pare ili kapljevine). Konvergencija proračuna očituje se u izjednačavanju zbroja molarnih udjela komponenata s jedinicom:

$$\sum_{i=1}^{nk} y_i = 1 , \quad (7.4)$$

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i = 1 . \quad (7.5)$$

Tako formulirane jednadžbe zapravo su iskazi bilance tvari za parnu i kapljevitu fazu. Na engleskome se jeziku takve jednadžbe označavaju s S , prema engl. *summation*, zbrajanje.

Energijske bilance mogu se oblikovati na različite načine, ovisno o ograničenjima proračuna, tj. uvjetima u kojima se provodi uspostavljanje fazne ravnoteže. Provodi li se uspostavljanje ravnoteže pri stalnome, zadanome tlaku, ključna termodinamička veličina pri bilanciranju je entalpija, H . Tako se za izolirane sustave (adijabatske uvjete) može pisati:

$$H^F = H^L + H^V , \quad (7.6)$$

a za zatvorene sustave pri uvjetima stalne temperature i tlaka:

$$H^F = H^L + H^V + Q , \quad (7.7)$$

gdje je Q toplina koja se izmjenjuje s okolinom. Na engleskome se jeziku takve jednadžbe označavaju s H , prema oznaci za entalpiju.

Drugi zakon termodinamike govori da će u izoliranome sustavu entropija poprimiti maksimalni iznos u stanju ravnoteže:

$$S = \max , \quad (7.8)$$

$$dS = 0 . \quad (7.9)$$

U odjeljku 6.2 pokazano da je tome kriteriju jednakovrijedan skup kriterija:

$$T^L = T^V , \quad (7.10)$$

$$p^L = p^V , \quad (7.11)$$

$$g^L = g^V , \quad (7.12)$$

za jednokomponentne sustave. U višekomponentnim se sustavima posljednja jednadžba zamjenjuje skupom od nk jednadžbi koje govore o jednakosti kemijskih potencijala komponenata u prisutnim fazama:

$$\mu_i^L = \mu_i^V . \quad (7.13)$$

Izrazi koje se izvode iz jednadžbe (7.13) na engleskome se jeziku označavaju s E, prema engl. *equilibrium*, ravnoteža. Skup svih jednadžbi za opis ravnoteže para-kapljevina uobičajeno se naziva MESH-jednadžbama (engl. *mass-equilibrium-summation-H* gdje označava entalpiju).

7.2. Jednadžba ravnoteže para-kapljevina preko koeficijenta fugacitivnosti

Pod jednadžbom fazne ravnoteže para-kapljevina podrazumijevat će se eksplicitni iskaz uvjeta jednakosti kemijskih potencijala, ili iz njega izvedeni izrazi.

Jednadžba fazne ravnoteže para-kapljevina može se iskazati i jednakošću parcijalnih fugacitivnosti komponenata. Iz izraza koji povezuje kemijski potencijal i parcijalni koeficijent fugacitivnosti:

$$\mu_i = RTd \ln \hat{f}_i, \quad (7.14)$$

i uvjeta fazne ravnoteže slijedi:

$$\left(\mu_i^V - \mu_i^L\right)_T = RT \ln \frac{\hat{f}_i^V}{\hat{f}_i^L} = 0, \quad (7.15)$$

i:

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L. \quad (7.16)$$

Parcijalne fugacitivnosti komponenata jednake su u parnoj i kapljevitoj fazi u stanju ravnoteže. Uvođenjem izraza za parcijalni koeficijent fugacitivnosti:

$$\hat{\phi}_i^V = \frac{\hat{f}_i^V}{p_i^V}, \quad (7.17)$$

$$\hat{\phi}_i^L = \frac{\hat{f}_i^L}{p_i^L}, \quad (7.18)$$

dolazi se do:

$$\hat{\phi}_i^V p_i^V = \hat{\phi}_i^L p_i^L. \quad (7.19)$$

Parcijalni tlakovi komponenata produkt su ravnotežnoga tlaka, p , i molarnih udjela:

$$p_i^V = y_i p, \quad (7.20)$$

$$p_i^L = y_i p.$$

Slijedi:

$$\hat{\phi}_i^V y_i p = \hat{\phi}_i^L x_i p, \quad (7.21)$$

i:

$$\hat{\phi}_i^V y_i = \hat{\phi}_i^L x_i, \quad (7.22)$$

jer su prema izrazu (7.11) tlakovi parne i kapljevite faze u stanju ravnoteže jednaki. Ovdje je prikladno uvesti koeficijent raspodjele, ili tzv. K -vrijednost, kojom se u kemijskom inženjerstvu označava omjer molarnoga udjela komponente u parnoj i kapljevitoj fazi:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}. \quad (7.23)$$

Iz jednadžbe (7.22) slijedi:

$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V}. \quad (7.24)$$

Prethodna jednadžba također je jednadžba fazne ravnoteže para-kapljevina, jer je izvedena iz uvjeta jednakosti kemijskoga potencijala. Prikladna je za izračunavanje fazne ravnoteže para-kapljevina u sustavima kada se neidealnost obiju faza može izraziti jednadžbama stanja, npr. za smjese ugljikovodika.

U odjeljku 4.15 prikazana je relacija (4.114) kojom se parcijalni koeficijenti fugacitivnosti mogu izračunati iz volumetrijskih podataka za smjese:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_0^p \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{p} \right) dp.$$

Primjena većine jednadžbi stanja uobičajenih u kemijskom inženjerstvu zahtijeva prelazak na jednadžbe stanja eksplicitne po tlaku. Za taj prelazak primjenjuju se postupci poznati iz odjeljaka 3.3 i 3.4. Prijelaz idealnoga dijela podintegralnoga člana rješava se primjenom pravila o diferenciranju produkta iz kojeg slijedi jednadžba (3.10):

$$vdp = d(pv) - pdv,$$

te nakon dijeljenja s pv jednadžba (3.32):

$$\frac{dp}{p} = \frac{d(pv)}{pv} - \frac{dv}{v}.$$

Realni dio podintegralnoga člana je parcijalni molarni volumen, po definiciji jednak:

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}}. \quad (7.25)$$

Pravilo iz opće termodinamike o trostrukome produktu diferencijala u ovom slučaju glasi:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,n_{j \neq i}} \left(\frac{\partial n_i}{\partial p} \right)_{V,T,n_{j \neq i}} = -1, \quad (7.26)$$

iz čega slijedi:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} dp = - \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_{j \neq i}} dV, \quad (7.27)$$

i dalje:

$$\bar{v}_i dp = -n \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_{j \neq i}} dv. \quad (7.28)$$

Uvrštavanjem izraza (7.28) i (3.32) u podintegralni član jednadžbe (4.114) dobiva se:

$$\left(\bar{v}_i - \frac{RT}{p}\right) dp = RT d \ln v - RT d \ln(pv) - n \left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_{j \neq i}} dv. \quad (7.29)$$

Nakon integriranja i sređivanja dobiva se:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^v \left[\frac{RT}{v} - n \left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_{j \neq i}} \right] dv - \ln z. \quad (7.30)$$

Posljednja je jednadžba osnova za izračunavanje parcijalnoga koeficijenta fugacitivnosti iz jednadžbi stanja eksplicitnih po tlaku, uz uvođenje odgovarajućih pravila miješanja.

PRIMJER 7.1: Izvedi izraze za izračunavanje parcijalnoga koeficijenta fugacitivnosti i parcijalne fugacitivnosti za jednadžbe stanja trećega stupnja RK, SRK i PR.

RJEŠENJE: *Redlich-Kwongova* (RK) jednadžba stanja za smjesu glasi:

$$p = \frac{RT}{v - b_M} - \frac{a_M}{\sqrt{T}v(v + b_M)}. \quad (7.31)$$

Jednadžbu treba prirediti za diferenciranje uz stalan ukupni volumen, pa se v treba zamijeniti s V/n . Nakon sređivanja dobije se:

$$p = \frac{nRT}{V - nb_M} - \frac{n^2 a_M}{\sqrt{TV}(V + nb_M)}. \quad (7.32)$$

Pravila miješanja su:

$$b_M = \sum y_i b_i = \frac{n_1 b_1 + n_2 b_2 + \dots}{n_1 + n_2 + \dots}, \quad (7.33)$$

$$a_M = \sum \sum y_i y_j a_{ij} = \frac{n_1^2 a_1 + 2n_1 n_2 a_{12} + \dots}{(n_1 + n_2 + \dots)^2}. \quad (7.34)$$

Nakon uvrštavanja u osnovni izraz za tlak, deriviranja po n_1 i sređivanja dobiva se:

$$n \left(\frac{\partial p}{\partial n_1}\right) = \frac{RT}{v - b_M} + \frac{b_1 RT}{(v - b_M)^2} - \frac{2 \sum_j y_j a_{1j}}{\sqrt{T}v(v + b_M)} + \frac{b_1 a_M}{\sqrt{T}v(v + b_M)^2}, \quad (7.35)$$

ili općenito:

$$n \left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right) = \frac{RT}{v - b_M} + \frac{b_i RT}{(v - b_M)^2} - \frac{2 \sum_j y_j a_{ij}}{\sqrt{T}v(v + b_M)} + \frac{b_i a_M}{\sqrt{T}v(v + b_M)^2}. \quad (7.36)$$

Rezultat se uvrštava u jednadžbu (7.32). Nakon analitičkoga rješavanja integrala i sređivanja dolazi se do rezultata:

$$\ln \hat{\phi}_i = -\ln \left[z \left(1 - \frac{b_M}{v} \right) \right] + \frac{1}{b_M RT \sqrt{T}} \left(\frac{a_M b_i}{b_M} - 2 \sum_j y_j a_{ij} \right) \ln \left(1 + \frac{b_M}{v} \right) + \frac{b_i}{b_M} \left[\frac{b_M}{(v - b_M)} - \frac{a_M}{RT \sqrt{T}} \frac{1}{(v + b_M)} \right] \quad (7.37)$$

Nakon usporedbe s Redlich-Kwongovom jednađbom stanja, pokazuje se da je izraz u uglatim zagradama u zadnjemu pribrojniku na desnoj strani jednađbe jednak $z-1$. Stoga konačni rezultat, nakon daljnjega sređivanja, glasi:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b_M} (z - 1) - \ln \left[z \left(1 - \frac{b_M}{v} \right) \right] + \frac{1}{b_M RT^{3/2}} \left(\frac{a_M b_i}{b_M} - 2 \sum_j y_j a_{ij} \right) \ln \left(1 + \frac{b_M}{v} \right). \quad (7.38)$$

Izvod za **Soave-Redlich-Kwongovu** (SRK) jednađbu sličan je onome za RK, primijene li se ista pravila miješanja. Konačni izraz je:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b_M} (z - 1) - \ln \left[z \left(1 - \frac{b_M}{v} \right) \right] + \frac{1}{b_M RT} \left(\frac{(a\alpha)_M b_i}{b_M} - 2 \sum_j y_j (a\alpha)_{ij} \right) \ln \left(1 + \frac{b_M}{v} \right). \quad (7.39)$$

Peng-Robinsonova (PR) jednađba stanja za smjesu glasi:

$$p = \frac{RT}{v - b_M} - \frac{(a\alpha)_M}{v^2 + 2b_M v - b_M^2}. \quad (7.40)$$

v treba zamijeniti s V/n . Nakon sređivanja dobije se:

$$p = \frac{nRT}{V - nb_M} - \frac{n^2 (a\alpha)_M}{V^2 + 2nb_M V - n^2 b_M^2}. \quad (7.41)$$

Pravila miješanja su formalno jednaka kao kod jednađbe RK. Nakon uvrštavanja u osnovni izraz za tlak, deriviranja po n_1 i sređivanja dobiva se:

$$n \left(\frac{\partial p}{\partial n_1} \right) = \frac{RT}{v - b_M} + \frac{b_1 RT}{(v - b_M)^2} - \frac{2 \sum_j x_j (a\alpha)_{1j}}{v^2 + 2b_M v - b_M^2} + \frac{2b_1 (a\alpha)_M v}{(v^2 + 2b_M v - b_M^2)^2} - \frac{2b_1 (a\alpha)_M b_M}{(v^2 + 2b_M v - b_M^2)^2} \quad (7.42)$$

ili općenito:

$$n \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right) = \frac{RT}{v - b_M} + \frac{b_i RT}{(v - b_M)^2} - \frac{2 \sum_j x_j (a\alpha)_{ij}}{v^2 + 2b_M v - b_M^2} + \frac{2b_i (a\alpha)_M v}{(v^2 + 2b_M v - b_M^2)^2} - \frac{2b_i (a\alpha)_M b_M}{(v^2 + 2b_M v - b_M^2)^2} \quad (7.43)$$

Rezultat se i ovdje uvrštava u jednađbu (7.32). Nakon analitičkoga rješavanja integrala i sređivanja dolazi se do rezultata:

$$\ln \hat{\phi}_i = -\ln \left[z \left(\frac{v - b_M}{v} \right) \right] + \frac{b_i}{b_M} \left[\frac{b_M}{v - b_M} - \frac{(a\alpha)_M v}{RT (v^2 + 2b_M v - b_M^2)} \right] - \frac{1}{RT \sqrt{2} b_M} \left(\sum_j x_j (a\alpha)_{ij} - \frac{b_i (a\alpha)_M}{2b_M} \right) \ln \frac{v + b_M (1 + \sqrt{2})}{v + b_M (1 - \sqrt{2})} \quad (7.44)$$

Nakon usporedbe s Peng-Robinsonovom jednađžbom stanja, pokazuje se da je izraz u uglatim zagradama u drugome pribrojniku na desnoj strani jednađžbe jednak $z-1$. Nakon uvrštavanja i daljnje srediđanja dolazi se do konačne jednađžbe:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b_M} (z-1) - \ln \left[z \left(1 - \frac{b_M}{v} \right) \right] + \frac{(a\alpha)_M}{RT2\sqrt{2}b_M} \left(\frac{b_i}{b_M} - \frac{2}{(a\alpha)_M} \sum_j y_j (a\alpha)_{ij} \right) \ln \frac{v+b_M(1+\sqrt{2})}{v+b_M(1-\sqrt{2})}. \quad (7.45)$$

7.3. Mješoviti oblik jednađžbe ravnoteže para-kapljevina

Česti su sustavi u kojima se neidealnost kapljevite faze ne može opisati jednađžbom stanja. Takve su u pravilu smjese koje sadrže polarne komponente. Parna se faza opisuje jednađžbom stanja, a kapljevita modelom koeficijenta aktivnosti.

Polazi se od jednakosti parcijalnih fugacitivnosti komponenata (7.16) u stanju ravnoteže:

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L.$$

Za parnu fazu uzima se:

$$\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i^V y_i p. \quad (7.46)$$

Aktivnost komponente u kapljevini je:

$$a_i = \frac{\hat{f}_i^L}{f_i^{L^\circ}}. \quad (7.47)$$

Uvodi se koeficijent aktivnosti, pa iz jednađžbe (4.138) slijedi:

$$a_i = x_i \gamma_i, \quad (7.48)$$

i dobiva se:

$$\hat{f}_i^L = x_i \gamma_i^L f_i^{L^\circ}. \quad (7.49)$$

Jednađžba fazne ravnoteže tada glasi:

$$y_i p \hat{\phi}_i^V = x_i \gamma_i^L f_i^{L^\circ}. \quad (7.50)$$

Kao standardno stanje za kapljevitu komponentu obično se uzima čista kapljevina pri temperaturi i tlaku sustava, T i p . Standardnu fugacitivnost kapljevine treba odrediti iz raspoloživih podataka. Najčešće se izračunava iz fugacitivnosti pare i kapljevine u ravnotežnome stanju za čistu komponentu pri temperaturi sustava, prema slici 4.19 i jednađžbi dobivenoj preuređjenjem izraza (4.149):

$$\ln \frac{f_i^{L^\circ}}{f_i^\bullet} = \frac{1}{RT} \int_{p_i^*}^p v_i^L dp, \quad (7.51)$$

ili:

$$f_i^{L^o} = f_i^{\bullet} \exp \left[\frac{1}{RT} \int_{p_i^{\bullet}}^p v_i^L dp \right]. \quad (7.52)$$

Eksponecijalni član je već spomenuti Poyntingov faktor i opisuje promjenu fugacitivnosti čiste kapljevine i pri kompresiji od ravnotežnoga tlaka čiste komponente, p_i^{\bullet} , do tlaka sustava p ; v_i^L je molarni volumen čiste kapljevine. f_i^{\bullet} je ravnotežna fugacitivnost kapljevine pri temperaturi sustava T i ravnotežnome tlaku p_i^{\bullet} . Ravnotežne fugacitivnosti pare i kapljevine jednake su i mogu se izračunati iz jednadžbe stanja, primjenom odgovarajućih izraza za koeficijent fugacitivnosti:

$$f_i^{\bullet} = \phi_i^{\bullet} p_i^{\bullet}. \quad (7.53)$$

Nakon uvrštavanja u jednadžbu fazne ravnoteže dobiva se:

$$y_i p \hat{\phi}_i^V = x_i \gamma_i^L \phi_i^{\bullet} p_i^{\bullet} \exp \left[\int_{p_i^{\bullet}}^p \frac{v_i^L}{RT} dp \right], \quad (7.54)$$

ili, u obliku koeficijenta raspodjele:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L \phi_i^{\bullet} p_i^{\bullet}}{p \hat{\phi}_i^V} \exp \left[\int_{p_i^{\bullet}}^p \frac{v_i^L}{RT} dp \right]. \quad (7.55)$$

Za rješavanje prethodnih dviju jednadžbi potrebno je poznavati ovisnost molarnoga volumena čiste kapljevine o tlaku. U većini inženjerskih primjena kapljevine se mogu smatrati nestlačivima, pa se može pisati:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L \phi_i^{\bullet} p_i^{\bullet}}{p \hat{\phi}_i^V} \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^{\bullet})}{RT} \right]. \quad (7.56)$$

Za primjenu mješovitoga oblika jednadžbe fazne ravnoteže para-kapjevina potrebno je:

1. raspolagati podatkom o molarnome volumenu, v_i^L , ili gustoći, $\rho_i^L = M/v_i^L$, komponentata pri temperaturi sustava T ,
2. odabrati jednadžbu stanja za izračunavanje ravnotežnoga koeficijenta fugacitivnosti, ϕ_i^{\bullet} , čistih komponentata i parcijalnih koeficijanata fugacitivnosti u smjesi, $\hat{\phi}_i^V$; potrebni termodinamički podaci za jednadžbu stanja SRK ili PR su kritična temperatura, T_K , kritični tlak, p_K , i Pitzerov koeficijent acentričnosti, ω , komponentata,
3. odabrati model za izračunavanje koeficijenata aktivnosti (NRTL, UNIQUAC, Wilsonov, UNIFAC, ...) i pribaviti parametre modela,
4. raspolagati podatkom o ravnotežnim tlakovima komponentata pri temperaturi sustava, $p_i^{\bullet}(T)$.

Teorijsku ovisnost ravnotežnoga tlaka o temperaturi daje Clausius-Clapeyronova jednadžba, vidi izraz (2.11):

$$d \ln p^{\bullet} = - \frac{\Delta h^{LV}}{R} d \left(\frac{1}{T} \right). \quad (7.57)$$

Δh^{LV} je molarna entalpija isparavanja. Integriranjem Clausius-Clapeyronove jednadžbe (CLAUSIUS, 1850.) dobije se:

$$\ln p^\bullet = \left(\ln p_0^\bullet + \frac{\Delta h^{LV}}{RT_0} \right) - \frac{\Delta h^{LV}}{RT}. \quad (7.58)$$

ili:

$$\ln p^\bullet = A - \frac{B}{T}, \quad (7.59)$$

gdje su A i B konstante svakoga pojedinoga fluida. U kemijsko-inženjerskoj praksi primjenjuje se slična Antoineova jednačba (ANTOINE, 1888.):

$$\ln p^\bullet = A - \frac{B}{C+T}, \quad (7.60)$$

ili pak Wagnerova jednačba (WAGNER, 1973.) u jednome od dva predložena oblika:

$$\ln \frac{p^\bullet}{p_K} = \left(\frac{T_K}{T} \right) \left[a \left(1 - \frac{T}{T_K} \right) + b \left(1 - \frac{T}{T_K} \right)^{1.5} + c \left(1 - \frac{T}{T_K} \right)^3 + d \left(1 - \frac{T}{T_K} \right)^6 \right], \quad (7.61)$$

$$\ln \frac{p^\bullet}{p_K} = \left(\frac{T_K}{T} \right) \left[a \left(1 - \frac{T}{T_K} \right) + b \left(1 - \frac{T}{T_K} \right)^{1.5} + c \left(1 - \frac{T}{T_K} \right)^{2.5} + d \left(1 - \frac{T}{T_K} \right)^5 \right]. \quad (7.62)$$

Parametri Antoineove ili Wagnerove jednačbe određuju se usporedbom s eksperimentalnim krivuljama isparavanja. Wagnerova je primjenjiva u znatno širem rasponu temperatura i tlakova.

Mješoviti oblik jednačbe ravnoteže para-kapljevina može se pojednostaviti. Kada se ravnotežni tlak sustava p malo razlikuje od ravnotežnih tlakova komponenata, p_i^\bullet (kapljevite komponente imaju bliska vrelišta), tada smjesa vrije u razmjerno uskome rasponu temperatura, i tada je:

$$v_i^L (p - p_i^\bullet) \ll RT; \quad (7.63)$$

Poyntingov faktor približan je jedinici:

$$PF_i = \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right] \rightarrow 1. \quad (7.64)$$

Jednačba fazne ravnoteže para-kapljevina tada poprima oblik:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L \phi_i^\bullet p_i^\bullet}{p \hat{\phi}_i^V}. \quad (7.65)$$

Ukoliko se komponente u parnoj fazi, premda neidealne, međusobno idealno miješaju, tj. ako vrijedi Lewis-Randallovo pravilo, jednačbe (4.140) i (4.141):

$$\hat{f}_i = x_i f_i^\circ,$$

$$\hat{\phi}_i = \phi_i^\circ,$$

jednačba fazne ravnoteže para-kapljevina prelazi u:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L \varphi_i^\bullet p_i^\bullet}{p \varphi_i^\circ} \quad (7.66)$$

Standardno stanje za kapljevitu komponentu i je čista kapljevina pri temperaturi i tlaku sustava. Jednadžba može poslužiti za izračunavanje koeficijenata aktivnosti komponenata u kapljevini na osnovi eksperimentalnih podataka o ravnoteži para-kapljevina pri visokim tlakovima:

$$\gamma_i^L = \frac{y_i p \varphi_i^\circ}{x_i \varphi_i^\bullet p_i^\bullet} \quad (7.67)$$

Koeficijenti fugacitivnosti izračunavaju se jednadžbama stanja.

7.4. Jednadžba ravnoteže para-kapljevina pri niskim tlakovima

Izvod jednadžbe polazi od jednakosti kemijskih potencijala komponenata (7.13) u objema fazama:

$$\mu_i^L = \mu_i^V.$$

Neidealnost objiju faza pokušat će se opisati modelom koeficijenta aktivnosti. Nakon uvođenja izraza (4.184) i (7.48):

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i,$$

$$a_i = x_i \gamma_i,$$

slijedi:

$$\mu_i^{V^\circ} + RT \ln(\gamma_i^V y_i) = \mu_i^{L^\circ} + RT \ln(\gamma_i^L x_i). \quad (7.68)$$

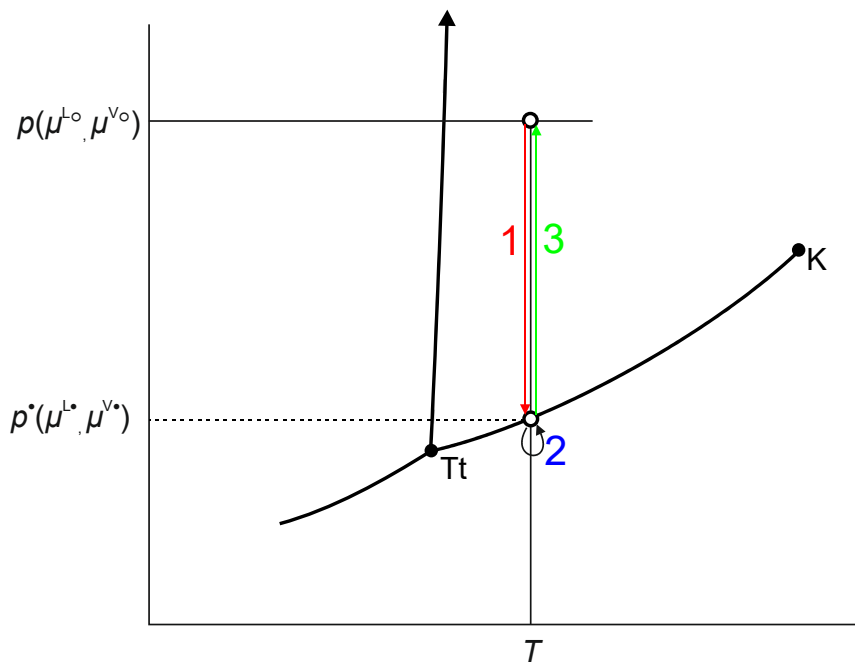
ili u obliku koeficijenta raspodjele (K -vrijednosti):

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^V} \exp\left(\frac{\mu_i^{L^\circ} - \mu_i^{V^\circ}}{RT}\right). \quad (7.69)$$

U eksponencijalnom se izrazu na desnoj strani pojavljuje razlika standardnih kemijskih potencijala kapljevine i pare. Standardna stanja su čista kapljevina ili para, pri temperaturi i tlaku sustava. Za izračunavanje te razlike razmatrat će se trostupanjski imaginarni termodinamički proces prevođenja čiste kapljevine u čistu paru pri temperaturi i tlaku sustava. Iznos promjene standardnoga kemijskoga potencijala neće ovisiti o putu promjene, jer je kemijski potencijal veličina stanja. Proces će se sastojati od:

1. prevođenja čiste kapljevine s tlaka sustava p na ravnotežni tlak pare p_i^\bullet pri temperaturi sustava T ,
2. reverzibilnoga isparavanja zasićene kapljevine u zasićenu paru pri tlaku p_i^\bullet i temperaturi T ,
3. promjene tlaka plina od p_i^\bullet do p pri temperaturi sustava T

Proces je shematski ilustriran slikom 7.1.



Slika 7.1 Shematski prikaz prevođenja standardne čiste kapljevine u standardnu paru pri temperaturi i tlaku sustava. 1. kapljevina se prevodi od tlaka sustava do ravnotežnoga tlaka; 2. kapljevina reverzibilno isparava u paru, 3. para se komprimira od ravnotežnoga tlaka natrag do tlaka sustava. Treba primijetiti da se prva dva stupnja procesa barem približno mogu ostvariti eksperimentalno. Treći stupanj – stlačivanje pare – odvija se kroz niz termodinamički nestabilnih stanja (jer je stabilno stanje kapljevina) i stoga je strogo hipotetski.

U prvome stupnju, izraz za promjenu kemijskoga potencijala pri prevođenju čiste kapljevine od tlaka sustava do ravnotežnoga tlaka pri temperaturi sustava glasi:

$$(\Delta\mu_i)_I = \int_p^{p_i^*} v_i^L dp \approx -v_i^L (p - p_i^*), \quad (7.70)$$

uz pretpostavku nestlačivosti kapljevine (molarni volumen kapljevine, v_i^L , ne ovisi o tlaku).

U drugome se stupnju odvija reverzibilno isparavanje kapljevine u paru pri ravnotežnome tlaku. Promjena kemijskoga potencijala jednaka je nuli:

$$(\Delta\mu_i)_{II} = 0. \quad (7.71)$$

Treći je stupanj hipotetska kompresija pare od ravnotežnoga tlaka do tlaka sustava, pri čemu para prolazi kroz niz termodinamički nestabilnih stanja. Promjena kemijskoga potencijala je:

$$(\Delta\mu_i)_{III} = \int_{p_i^*}^p v_i^V dp. \quad (7.72)$$

Iz:

$$v_i^V = \frac{z_i^V RT}{p}. \quad (7.73)$$

slijedi:

$$(\Delta\mu_i)_{III} = \int_{p_i^*}^p \frac{z_i^V RT}{p} dp. \quad (7.74)$$

Dodavanjem i oduzimanjem jedinice članu z_i^V u podintegralnome izrazu dobiva se:

$$(\Delta\mu_i)_{\text{III}} = \int_{p_i^*}^p \left[1 + (1 - z_i^V) \right] \frac{RT}{p} dp. \quad (7.75)$$

Rastavljanjem integrala dobiva se:

$$(\Delta\mu_i)_{\text{III}} = \int_{p_i^*}^p \frac{RT}{p} dp + \int_{p_i^*}^p (1 - z_i^V) \frac{RT}{p} dp, \quad (7.76)$$

$$(\Delta\mu_i)_{\text{III}} = RT \ln \frac{p}{p_i^*} + \int_{p_i^*}^p \left(\frac{RT}{p} - v_i^V \right) dp. \quad (7.77)$$

Prvi je član na desnoj strani promjena kemijskoga potencijala idealnoga plina, a drugi opisuje promjenu kemijskoga potencijala uslijed neidealnosti realnoga plina.

Ukupna promjena kemijskoga potencijala je suma triju doprinosa:

$$\mu_i^{\text{L}\circ} - \mu_i^{\text{V}\circ} = (\Delta\mu_i)_{\text{I}} + (\Delta\mu_i)_{\text{II}} + (\Delta\mu_i)_{\text{III}}, \quad (7.78)$$

$$\mu_i^{\text{L}\circ} - \mu_i^{\text{V}\circ} = v_i^{\text{L}} (p_i^* - p) + RT \ln \frac{p}{p_i^*} - \int_{p_i^*}^p \left(\frac{RT}{p} - v_i^V \right) dp. \quad (7.79)$$

Slijedi:

$$\exp\left(\frac{\mu_i^{\text{L}\circ} - \mu_i^{\text{V}\circ}}{RT}\right) = \frac{p_i^*}{p} \exp\left[\frac{v_i^{\text{L}}(p - p_i^*)}{RT}\right] \exp\left[\frac{1}{RT} \int_{p_i^*}^p \left(\frac{RT}{p} - v_i^V\right) dp\right]. \quad (7.80)$$

Jednadžba fazne ravnoteže para-kapljevina u obliku izraza za K -vrijednost jest:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^{\text{L}} p_i^*}{\gamma_i^{\text{V}} p} \exp\left[\frac{v_i^{\text{L}}(p - p_i^*)}{RT}\right] \exp\left[\frac{1}{RT} \int_{p_i^*}^p \left(\frac{RT}{p} - v_i^V\right) dp\right]. \quad (7.81)$$

Praktičnu primjenu jednadžba pokazuje u aproksimaciji niskih tlakova, kada se vladanje plina može smatrati idealnim. Tada vrijedi:

$$\gamma_i^{\text{V}} = 1, \quad (7.82)$$

$$v_i^{\text{V}} = \frac{RT}{p}, \quad (7.83)$$

pa se K -vrijednost može izračunati prema:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^{\text{L}} p_i^*}{p} \exp\left[\frac{v_i^{\text{L}}(p - p_i^*)}{RT}\right], \quad (7.84)$$

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^{\text{L}} p_i^*}{p} (PF)_i. \quad (7.85)$$

Prethodna jednadžba može poslužiti za određivanje koeficijenta aktivnosti komponenata na osnovi eksperimentalnih podataka o ravnoteži para-kapljevina pri niskim tlakovima prema:

$$\gamma_i^L = \frac{y_i p}{x_i p_i^\bullet} \cdot \frac{1}{(PF)_i} \quad (7.86)$$

Ako je ravnotežni tlak smjese približan ravnotežnome tlaku komponenata vrijede jednačbe (7.63) i (7.64):

$$v_i^L (p - p_i^\bullet) \ll RT,$$

$$PF_i = \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right] \rightarrow 1.$$

Jednačba (7.86) tada prelazi u:

$$\gamma_i^L = \frac{y_i p}{x_i p_i^\bullet} \quad (7.87)$$

Ovaj izraz treba usporediti s jednačbom za izračunavanje koeficijenta aktivnosti iz podataka o ravnoteži para-kapljevina pri visokim tlakovima, jednačba (7.67).

Kod idealnih kapljeviti otovina, koeficijent aktivnosti kapljevine jednak je jedinici. Zanimljivo je da se pritom još i Poyntingov faktor, dobiva se:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{p_i^\bullet}{p}, \quad (7.88)$$

i dalje:

$$y_i p = x_i p_i^\bullet, \quad (7.89)$$

ili:

$$p_i = x_i p_i^\bullet, \quad (7.90)$$

što je matematički iskaz Raoultova zakona (RAOULT, 1882). Parcijalni tlak pare komponente iznad kapljevite otovine razmjern je molarnome udjelu komponente u kapljevini.

Pregled nekih jednačbi ravnoteže para-kapljevina u obliku K -vrijednosti, koje se mogu primjenjivati u kemijskom inženjerstvu prikazan je u tablici 7.1.

Tablica 7.1 Jednadžbe ravnoteže para-kapljevina u obliku K -vrijednosti s primjenom u kemijskom inženjerstvu.

Jednadžba	Područje primjene
$K_i = \frac{p_i^\bullet}{p}$	Raoultov zakon, niski tlakovi, idealna parna i idealna kapljevita faza
$K_i = \frac{\gamma_i^L p_i^\bullet}{p}$	Idealna parna faza, polarne ili asocirajuće komponente, niski tlakovi, ravnotežni tlak smjese blizak ravnotežnim tlakovima komponenta
$K_i = \frac{\gamma_i^L p_i^\bullet}{p} (PF)_i$	Idealna parna faza, polarne ili asocirajuće komponente, niski tlakovi, ravnotežni tlak smjese znatnije odstupa od ravnotežnih tlakova komponenta
$K_i = \frac{\gamma_i^L \phi_i^\bullet p_i^\bullet}{p \phi_i^\circ}$	Neidealna parna i neidealna kapljevita faza, polarne ili asocirajuće komponente, viši tlakovi, ravnotežni tlak smjese blizak ravnotežnim tlakovima komponenta, u parnoj fazi vrijedi Lewis-Randallovo pravilo (idealno miješanje u parnoj fazi)
$K_i = \frac{\gamma_i^L \phi_i^\bullet p_i^\bullet}{p \hat{\phi}_i^V}$	Neidealna parna i neidealna kapljevita faza, polarne ili asocirajuće komponente, viši tlakovi, ravnotežni tlak smjese blizak ravnotežnim tlakovima komponenta
$K_i = \frac{\gamma_i^L \phi_i^\bullet p_i^\bullet}{p \hat{\phi}_i^V} \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right]$	Neidealna parna i neidealna kapljevita faza, polarne ili asocirajuće komponente, viši tlakovi, ravnotežni tlak smjese znatnije odstupa od ravnotežnih tlakova komponenta
$K_i = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V}$	Neidealna parna i neidealna kapljevita faza, nepolarne ili slabo polarne komponente, viši tlakovi, u objema fazama vrijedi Lewis-Randallovo pravilo (idealno miješanje)
$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V}$	Neidealna parna i neidealna kapljevita faza, nepolarne ili slabo polarne komponente, viši tlakovi



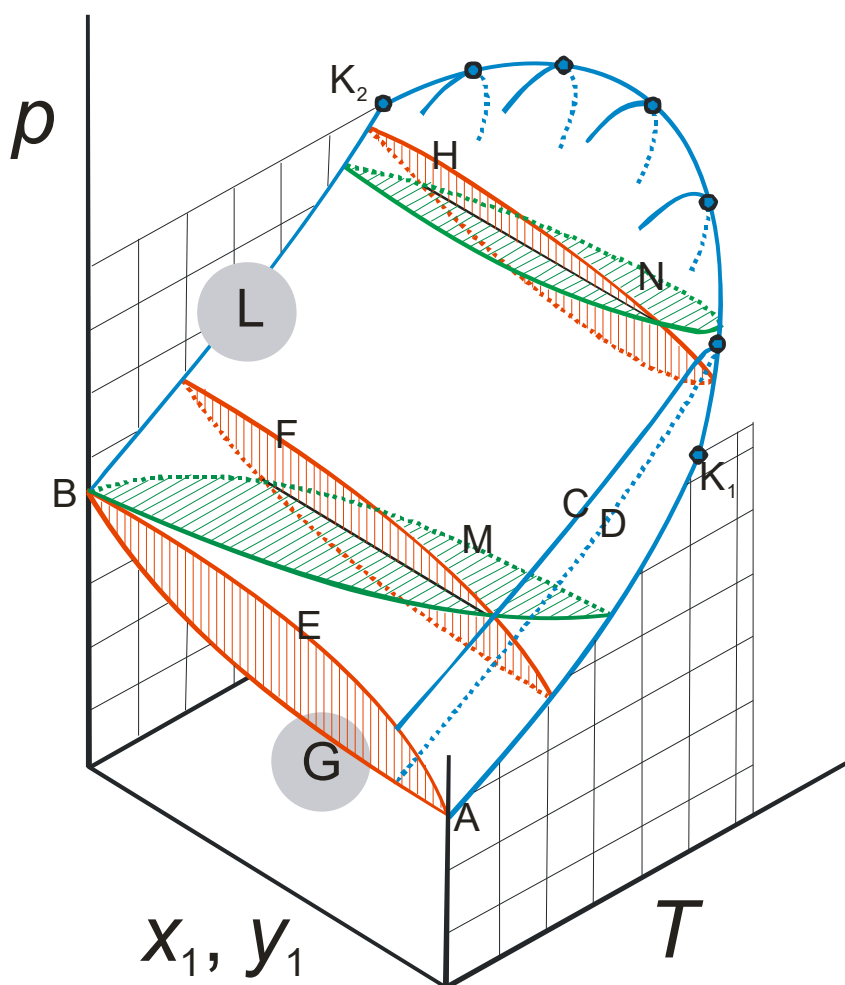
François-Marie Raoult (1830. – 1901.)

7.5. Fazni dijagrami

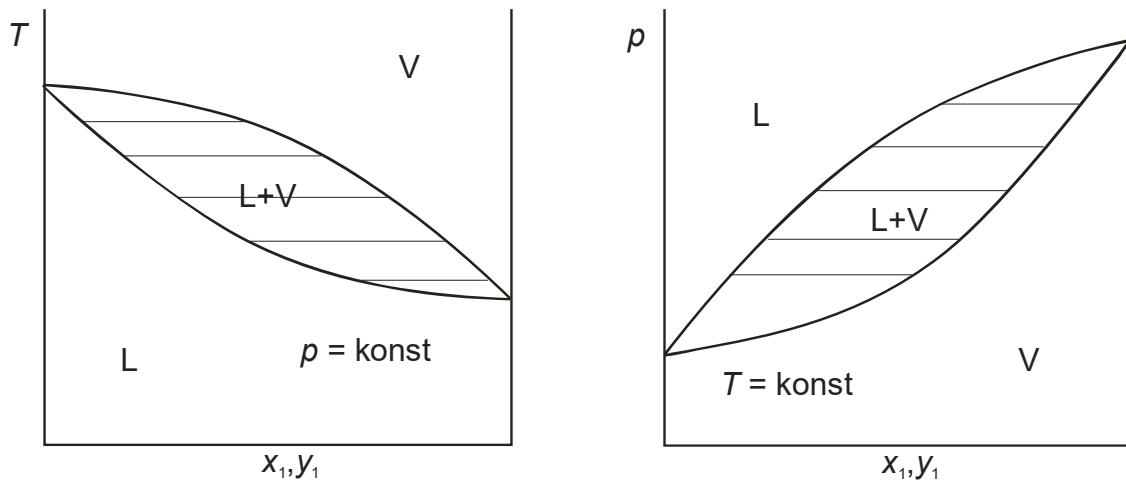
Zeotropne smjese

Ravnoteža para-kapljevina razmatra se u kemijskom inženjerstvu pomoću nekoliko vrsta faznih dijagrama. Većina njih se, međutim, izvodi iz osnovnoga, trodimenzijskoga faznoga dijagrama gdje se prikazuju područja stabilne parne i kapljevite faze, te područja fazne separacije u ovisnosti o tlaku, temperaturi i sastavu (dvokomponentne) smjese.

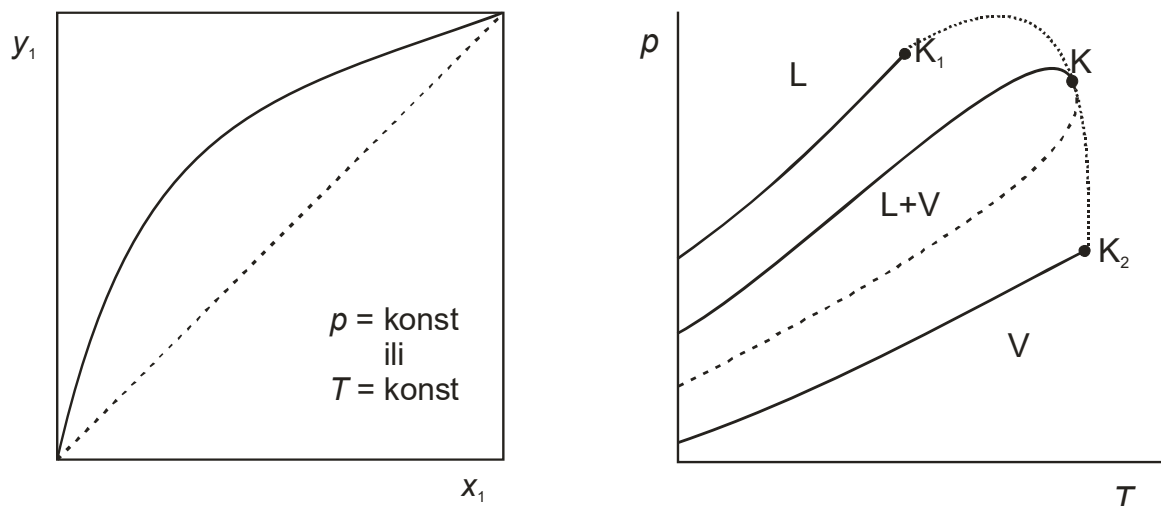
Na slici 7.2 prikazan je jedan takav trodimenzijski fazni dijagram za neidealnu smjesu tzv. pravilna ponašanja ili zeotropnu smjesu. Pod zeotropnom se smjesom podrazumijeva kapljevita smjesa kojoj vrelišta leže između vrelišta čistih komponenata. Takva se smjesa destilacijom može razdvojiti na čiste komponente. Različite projekcije ili presjeci trodimenzijskoga faznoga dijagrama prikazani su na slikama 7.3 – 7.5.



Slika 7.2 Trodimenzijski fazni dijagram ravnoteže para-kapljevina u dvokomponentnome zeotropnome sustavu. Nestabilno je područje omeđeno dvjema plohami. Gornja ploha na slici je ploha tzv. *liquidusa* koja odgovara ravnotežnim sastavima kapljevine; iznad plohe je područje stabilne kapljevine, L. Donja je ploha tzv. *vaporusa* koja odgovara ravnotežnim sastavima pare; ispod plohe je područje stabilnoga plina, G. Dvije se plohe spajaju na bridovima dijagrama ($x_1 = y_1 = 0$, $x_1 = y_1 = 1$), dajući dvije krivulje isparavanja čistih komponenata (linije A-K₁ i B-K₂). Presjeci dviju ploha za pojedini sastav smjese ($x_1 = y_1 = \text{konst.}$) daju krivulje *liquidusa* i *vaporusa* (C i D) na odgovarajućem p - T dijagramu, koje se spajaju u kritičnoj točki. Povezivanjem svih kritičnih točaka dobiva se kritična krivulja (linija K₁-K₂). „Desno“ od kritične krivulje, pri višim temperaturama, područje je nadkritičnoga fluida, neukapljivoga plina. Trodimenzijski se fazni dijagram može presjeci bilo pri stalnoj temperaturi (rezultat su crveni p - x - y -dijagrami, E, F i H), bilo pri stalnome tlaku (rezultat su zeleni T - x - y -dijagrami, M ili N). Prema (SMITH, 1996.).



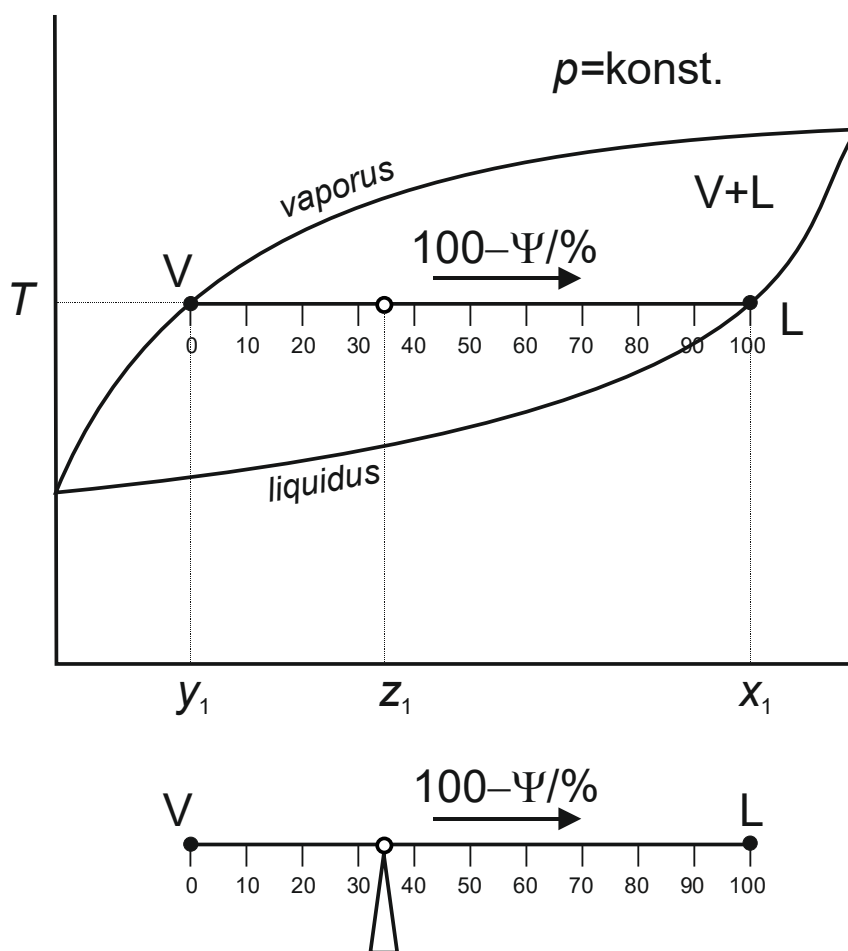
Slika 7.3 Presjeci trodimenzijskoga faznoga dijagrama za ravnotežu para kapljevine. Lijevo je T - x - y -dijagram uz stalan tlak, a desno p - x - y -dijagram uz stalnu temperaturu. Na obama dijagramima označena su područja stabilne pare, V, i kapljevine, L. Nestabilno područje (L+V) omeđuju krivulje *vaporusa* i *liquidusa*, koje povezuju ravnotežne sastave pare i kapljevine pri stalnome tlaku ili stalnoj temperaturi. Unutar nestabilnoga područja ucrtane su vezne linije, crte koje spajaju sastave pare i kapljevine u međusobnoj ravnoteži.



Slika 7.4 Tzv. x - y -dijagram za zeotropni sustav. Sastavi pare i kapljevine u međusobnoj ravnoteži prikazani su kao točke na ravnotežnoj krivulji. Ravnotežna se krivulja može odnositi na stalan tlak ili stalnu temperaturu. Mnogo se češće priređuju dijagrami pri stalnome tlaku, jer mogu poslužiti kao osnova za grafičku analizu destilacijskoga procesa u dvokomponentnim sustavima, McCabe-Thieleovim postupkom.

Slika 7.5 Različiti presjeci trodimenzijskoga faznoga dijagrama za ravnotežu para-kapljevine pri stalnim sastavima $x_1 = y_1$ u p - T -dijagramu. Prikazane su krivulje isparavanja obiju čistih komponentata, koje završavaju u kritičnim točkama K_1 i K_2 . Za dvokomponentnu smjesu, krivulje *liquidusa* i *vaporusa* omeđuju nestabilno područje, L+V. Dvije se krivulje spajaju u kritičnoj točki dvokomponentne smjese, K. Kritične točke različitih sastava spaja tzv. kritična krivulja, K_1 -K- K_2 .

Na T - x - y - i p - x - y -dijagramima za ravnotežu para-kapljevine mogu se očitati ravnotežni sastavi pare, x_i , i kapljevine, y_i , za zadani ukupni sastav smjese, z_i . K tome, pravilom poluge omogućuje se očitavanje ukupnoga molarnoga udjela pare, Ψ , i kapljevine, $1-\Psi$. Primjena pravila poluge ilustrirana je slikom 7.6.



Slika 7.6 Ilustracija pravila poluge. Na T - x - y -dijagramu shematski je prikazano očitavanje ravnotežnih sastava pare i kapljevine, x_i i y_i za zadani ukupni sastav smjese, z_i , pri odabranoj temperaturi T . K tome, pravilom poluge može se očitati ukupni udio pare, Ψ , ili kapljevine, $1-\Psi$, u zadanoj dvokomponentnoj smjesi.

Azeotropne smjese

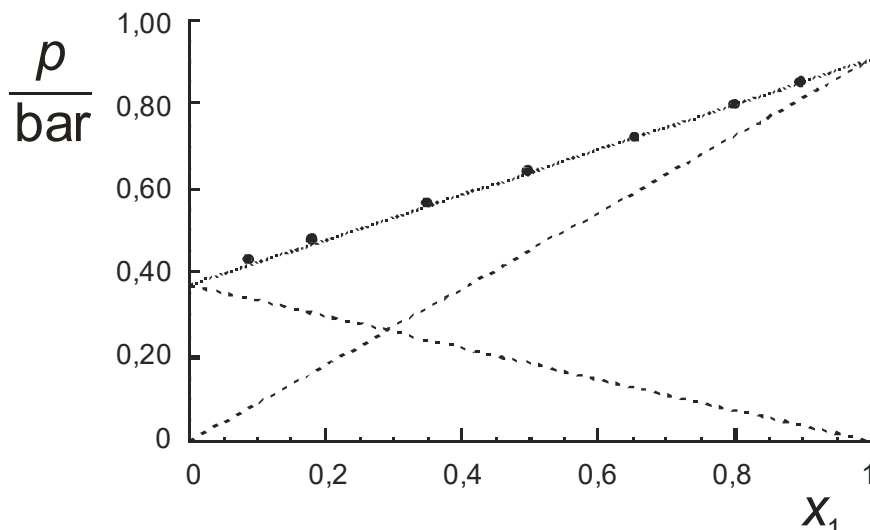
Pojava azeotropije u dvokomponentnom sustavu posljedica je međudjelovanja čestica, tj. neidealnosti kapljevine smjese. U slučaju idealne kapljevine smjese, pri niskim tlakovima, ravnotežni tlak pare može se izračunati uz pomoć Raoultova zakona. Parcijalni tlak komponenta iznad otopine izračunava se prema (7.90):

$$p_i = x_i p_i^{\bullet},$$

a ukupni ravnotežni tlak zbroj je parcijalnih tlakova dviju komponenta:

$$p = x_1 p_1^{\bullet} + x_2 p_2^{\bullet}. \quad (7.91)$$

Na slici 7.7 prikazan je ravnotežni tlak i parcijalni tlakovi komponenta u sustavu 1-heksen(1) – trietilamin(2) pri 60 °C, prema podacima Humphreya i Van Winklea (HUMPHREY, 1967). Taj sustav pokazuje praktički idealno ponašanje u kapljevitofazi, premda se radi o kemijski raznorodnim česticama. Čini se da su moguće interakcije tercijarnoga dušikova atoma maskirane trima razmjerno glomaznim etilnim skupinama, pa se trietilamin pri međudjelovanjima vlada slično ugljikovodicima.



Slika 7.7 Ravnotežni tlak i parcijalni tlakovi komponenata u sustavu 1-heksen(1) – trietilamin(2) pri 60 °C, prema podacima Humphreya i Van Winklea (HUMPHREY, 1967). Sustav pokazuje praktički idealno ponašanje u kapljevitofazi. Točkasta linija je idealni ukupni tlak prema Raoultovu zakonu, a crtkane linije su izračunati parcijalni tlakovi komponenata prema Antoineovoj jednadžbi.

Kod neidealnih kapljevitih smjesa, ponovo uz uvjet niskoga ukupnoga tlaka i uz zanemarivanje Poyntingova faktora, parcijalni tlak komponenata iznad otopine može se izračunati jednadžbom:

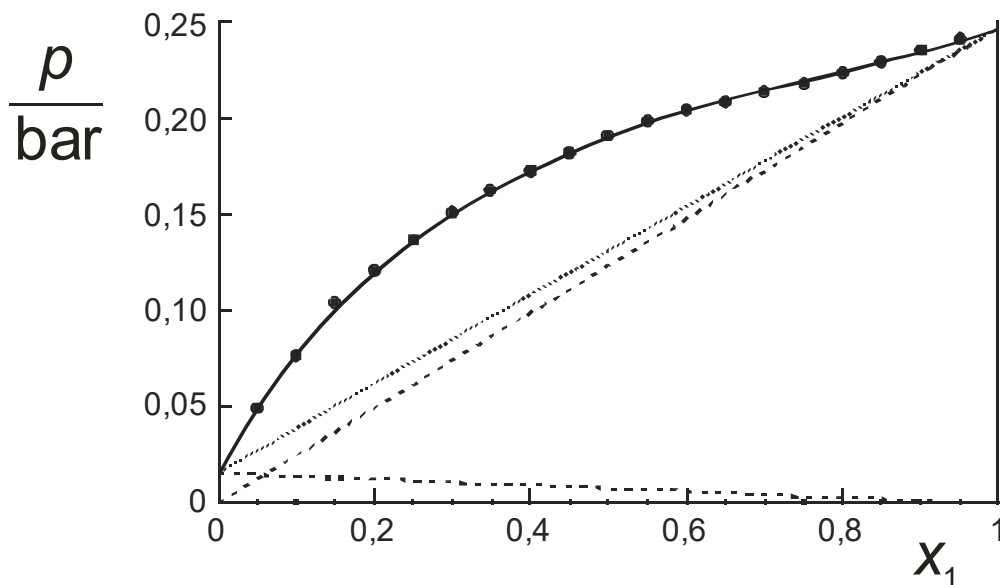
$$p_i = x_i p_i^{\bullet} \gamma_i, \quad (7.92)$$

a ravnotežni tlak izrazom:

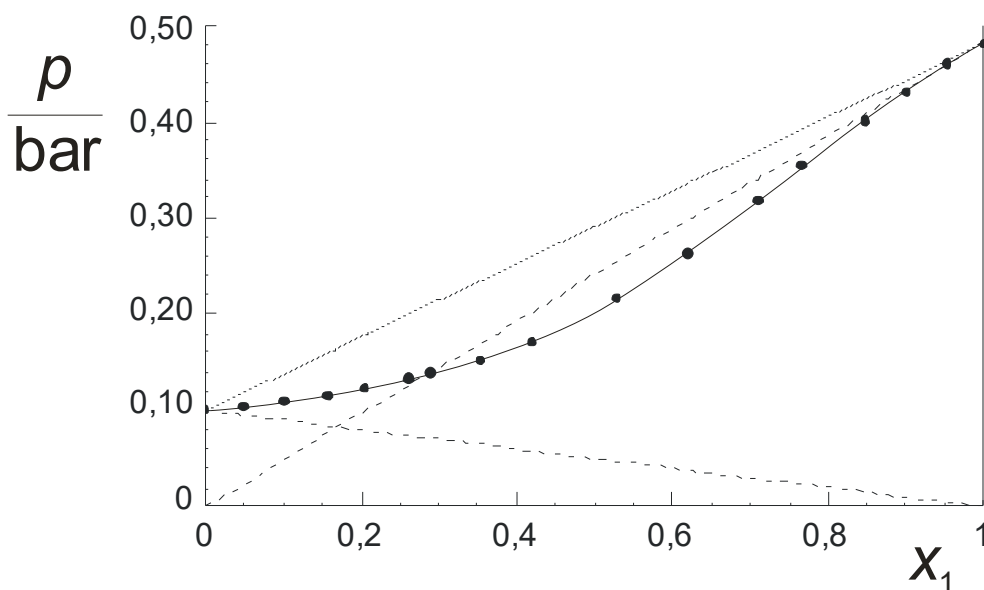
$$p = x_1 p_1^{\bullet} \gamma_1 + x_2 p_2^{\bullet} \gamma_2. \quad (7.93)$$

Neidealnost kapljevitofaze opisuje se koeficijentom aktivnosti. Ravnotežni tlakovi viši od idealnoga (u skladu s Raoultovim zakonom) pojavljivat će se u sustavima s koeficijentima aktivnosti većim od 1. U sustavima bez jakih specifičnih (privlačnih) međudjelovanja, kapljevine se miješaju jer se tako povećava entropija sustava (u stanju termodinamičke ravnoteže entropija izoliranoga sustava je maksimalna). Međutim, entalpija miješanja (ili ekscesna entalpija) također je pozitivna i stoga odmaže miješanje. Taj će se efekt odraziti u određenoj težnji čestica kapljevine da „pobjegnu“ iz entalpijski nepovoljnoga okruženja kapljevine u parnu fazu, tj. odrazit će se u povećanju parcijalnoga tlaka komponenata u odnosu na idealni iznos. Drugim riječima, opazit će se pozitivna odstupanja ravnotežnoga tlaka otopine od Raoultova zakona. (Inače, upravo je „bijeg“ čestica, od lat *fuga* – bijeg, u korijenu riječi fugacitivnost.) Kao primjer takva vladanja može poslužiti sustav dietileter(1) – etanol(2) pri 0 °C, prema podacima Nagaija i Isijia (NAGAI, 1935.), slika 7.8.

Ravnotežni tlakovi niži od idealnoga (koeficijenti aktivnosti manji od 1) pojavljivat će se u malome broju sustava, tamo gdje postoje specifična međudjelovanja komponenta, tj. negativna ekscesna entalpija. Čestice kapljevine teže prema smještanju u entalpijski povoljno okruženje višekomponentne smjese, što se odražava u negativnim odstupanjima ravnotežnoga tlaka od Raoultova zakona. Kao primjer takva vladanja može poslužiti sustav kloroform(1) – dietilketon(2) pri 40 °C, prema podacima M. Teodorescu i suradnika (TEODORESCU, 1998.), slika 7.9. Kloroform ima kiseli vodikov atom (proton-donorska svojstva), a dietilketon slobodne elektronske parove na kisikovu atomu. Miješanjem nastaju vodikove veze u sustavu, uz oslobađanje topline (negativne vrijednosti ekscesne entalpije).

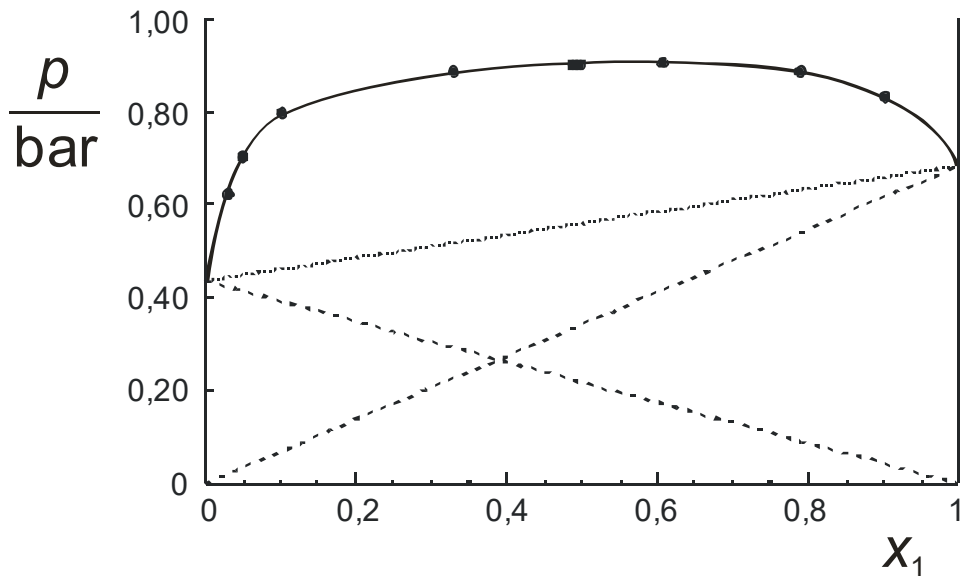


Slika 7.8 Eksperimentalni podaci o ravnotežnome tlaku (crni kružići) povezani linijom trenda, za sustav dietileter(1) – etanol(2) pri 0 °C, prema podacima Nagaija i Isijija (NAGAI, 1935). Sustav pokazuje pozitivna odstupanja ravnotežnoga tlaka od idealnosti prema Raoultovu zakonu (točkasta linija). Crtkane linije su izračunati parcijalni tlakovi komponenata prema Antoineovoj jednadžbi.

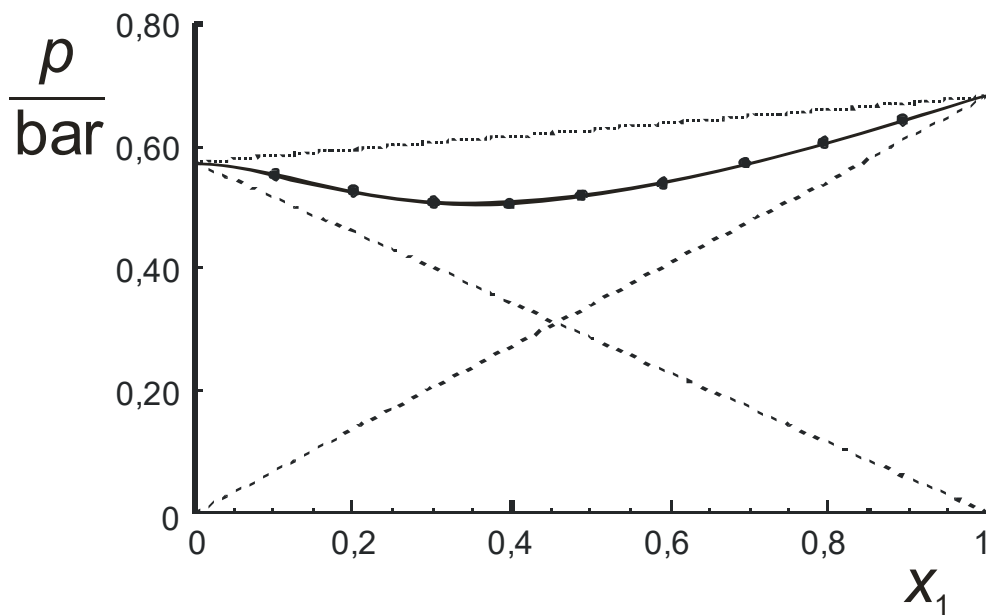


Slika 7.9 Eksperimentalni podaci o ravnotežnome tlaku (crni kružići) povezani linijom trenda, za sustav kloroform(1) – dietilketon(2) pri 40 °C, prema podacima M. Teodorescu i suradnika (TEDORESCU, 1998). Sustav pokazuje negativna odstupanja ravnotežnoga tlaka od idealnosti prema Raoultovu zakonu (točkasta linija). Crtkane linije su izračunati parcijalni tlakovi komponenata prema Antoineovoj jednadžbi.

Velika odstupanja kapljevitih smjesa od idealnoga ponašanja iskazanoga Raoultovim zakonom mogu imati poseban učinak kada komponente koje tvore sustav imaju bliska vrelišta. Tada se u krivuljama ovisnosti ravnotežnoga tlaka o sastavu pojavljuju maksimumi (pozitivne ekscesne entalpije) ili minimumi (negativne ekscesne entalpije). Primjeri takva vladanja prikazani su na slikama 7.10 i 7.11.



Slika 7.10 Eksperimentalni podaci o ravnotežnome tlaku (crni kružići) povezani linijom trenda, za sustav metanol(1) – benzen(2) pri 55 °C, prema podacima Scatcharda i suradnika (SCATCHARD, 1946). Sustav pokazuje pozitivna odstupanja ravnotežnoga tlaka od idealnosti prema Raoultovu zakonu (točkasta linija); ravnotežni tlak pokazuje maksimum pri molarnome udjelu metanola od $x_1 \approx 0,6$. Crtkane linije su izračunati parcijalni tlakovi komponenata prema Antoineovoj jednadžbi.



Slika 7.11 Eksperimentalni podaci o ravnotežnome tlaku (crni kružići) povezani linijom trenda, za sustav aceton(1) – kloroform(2) pri 45 °C, prema podacima Kudrjavceve i Susareva (KUDRJAVCEVA, 1963). Sustav pokazuje negativna odstupanja ravnotežnoga tlaka od idealnosti prema Raoultovu zakonu (točkasta linija); ravnotežni tlak pokazuje minimum pri molarnome udjelu acetona od $x_1 \approx 0,4$. Crtkane linije su izračunati parcijalni tlakovi komponenata prema Antoineovoj jednadžbi.

U prikazane p - x -dijagrame treba još ucrtati i krivulje *vaporusa* (nastaju p - x - y -dijagrami), ali tako da svakoj kapljevitoj fazi pri nekoj stalnoj temperaturi odgovara jedna i samo jedna parna faza. Razmatranjem dijagrama pokazuje se da je to moguće samo ako su u točki ekstrema (maksimuma ili minimuma) sastavi pare i kapljevine identični, tj. ako se u točki ekstrema krivulje *liquidusa* i *vaporusa* dodiruju. To je svojstvo moguće i egzaktno dokazati.

Mjesto ekstrema na krivulji *liquidusa* određuje se izjednačavanjem njezine prve derivacije po sastavu s nulom. Krivulja *liquidusa* je:

$$p = x_1 p_1^* \gamma_1 + (1 - x_1) p_2^* \gamma_2. \quad (7.94)$$

Slijedi:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x_1} \right)_T = p_1^* \left(\gamma_1 + x_1 \frac{\partial \gamma_1}{\partial x_1} \right) + p_2^* \left[\frac{\partial \gamma_2}{\partial x_1} (1 - x_1) - \gamma_2 \right] = 0. \quad (7.95)$$

Nakon uvođenja zamjena: $x_2 = 1 - x_1$, $\partial x_1 = -\partial x_2$ i $\partial \gamma_i / \gamma_i = \partial \ln \gamma_i$ dobiva se:

$$p_1^* \gamma_1 \left(1 + x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right) - p_2^* \gamma_2 \left[1 + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right] = 0. \quad (7.96)$$

Ovdje će se uvesti tzv. poopćena Gibbs-Duhemova jednadžba za ekscesnu Gibbsovu energiju (izvest će se u odjeljku 7.7) koja se može pisati u obliku:

$$\frac{h^{\text{ex}}}{RT^2} dT - \frac{v^{\text{ex}}}{RT} dp + x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0. \quad (7.97)$$

Dijeljenjem s dx_1 , uz uvjet stalne temperature dobiva se:

$$\frac{h^{\text{ex}}}{RT^2} \left(\frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_T - \frac{v^{\text{ex}}}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial x_1} \right)_T + x_1 \left(\frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} \right)_T + x_2 \left(\frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} \right)_T = 0. \quad (7.98)$$

Prvi je član očito jednak nuli, drugi je jednak nuli u točki ekstrema ovisnosti ravnotežnoga tlaka o sastavu. Također, vrijedi $\partial x_1 = -\partial x_2$, pa nakon preuređenja preostaje:

$$x_1 \left(\frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} \right)_T = x_2 \left(\frac{d \ln \gamma_2}{dx_2} \right)_T. \quad (7.99)$$

Uvrštavanjem prethodne zamjene u jednadžbu (7.96), nakon skraćivanja dobiva se:

$$p_1^* \gamma_1 - p_2^* \gamma_2 = 0. \quad (7.100)$$

Jednadžba se zatim dijeli ukupnim (ravnotežnim) tlakom:

$$\frac{p_1^* \gamma_1}{p} = \frac{p_2^* \gamma_2}{p}. \quad (7.101)$$

Sada se na lijevoj i desnoj strani jednadžbe prepoznaju izrazi za koeficijente raspodjele komponente 1 i komponente 2 iz tablice 7.1 (uz odgovarajuće uvjete idealne parne faze, neidealne kapljevite faze, niskoga tlaka te ravnotežnoga tlaka smjese bliska ravnotežnim tlakovima komponenata). Stoga se može pisati:

$$\frac{y_1}{x_1} = \frac{y_2}{x_2}. \quad (7.102)$$

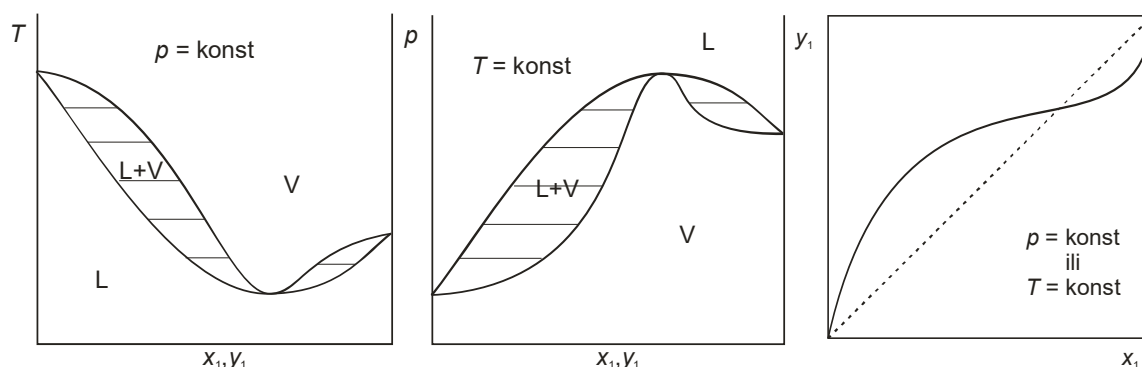
Zbroj molarnih udjela u pojedinim fazama jednak je 1 (uvjet bilance tvari), pa slijedi:

$$\frac{y_1}{x_1} = \frac{1 - y_1}{1 - x_1}, \quad (7.103)$$

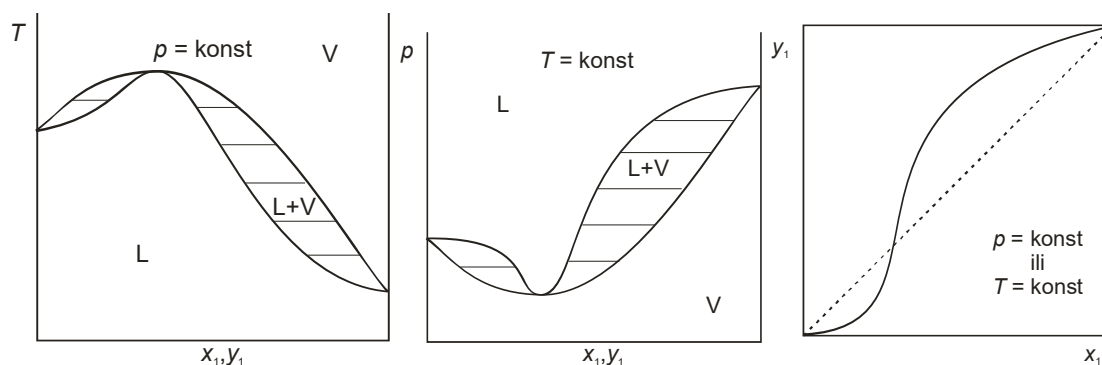
što se pojednostavljuje do:

$$y_1 = x_1 \quad (7.104)$$

Dobivena je jednakost sasvim općenita i može se izvesti i za neidealnu parnu fazu. Točka u kojoj se dodiruju krivulje *liquidusa* i *vaporusa* naziva se azeotropnom točkom (binarnim azeotropom). Ovisno radi li se o maksimumu ili minimumu, dvokomponentni azeotropni sustavi dijele se na sustave s maksimumom tlaka para (minimumom vrelišta) i sustave s minimumom tlaka para (maksimumom vrelišta). Pojavu azeotropnih sastava treba očekivati u jako neidealnim kapljevitim sustavima komponenata razmjerno bliskih vrelišta, pri čemu su mnogo češći sustavi s minimumom vrelišta. Azeotropne se smjese kontinuiranom kolonskom destilacijom ne razdvajaju na čiste komponente, nego se sastav produkta dna ili vrha kolone približava azeotropnom. Na slikama 7.12 i 7.13 shematski su prikazani p - x - y , T - x - y i x - y -dijagrami azeotropnih dvokomponentnih kapljeviti smjesa.



Slika 7.12 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 označena su područja stabilne pare, V, i kapljevine, L. Nestabilno područje (L+V) omeđuju krivulje *vaporusa* i *liquidusa*, koje povezuju ravnotežne sastave pare i kapljevine pri stalnome tlaku ili stalnoj temperaturi. Unutar nestabilnoga 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 7.13 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 označena su područja stabilne pare, V, i kapljevine, L. Nestabilno područje (L+V) omeđuju krivulje *vaporusa* i *liquidusa*, koje povezuju ravnotežne sastave pare i kapljevine pri stalnome tlaku ili stalnoj temperaturi. Unutar nestabilnoga 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.

7.6. Određivanje parametara modela koeficijenta aktivnosti

U odjeljku 5.5. već je bilo dosta govora o određivanju parametara modela iz podataka o ravnoteži para-kapljevina, uključujući i nekoliko primjera. Kao osnovna jednadžba za određivanje parametara ondje je poslužilo srednje kvadratno odstupanje eksperimentalnih i modelnih ekscesnih Gibbsovih energija, izraz (5.111). Tražio se minimum funkcije:

$$OF = \sum_{i=1}^{nd} r_i^2 = \sum_{i=1}^{nd} \left[\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{mod}} - \left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{exp}} \right]_i^2.$$

U prethodnoj jednadžbi nd je ukupan broj eksperimentalnih točaka; i označava svaku pojedinu eksperimentalnu točku.

Eksperimentalne ekscesne Gibbsove energije izračunavale su se iz koeficijenata aktivnosti prema:

$$\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{exp}} = \sum_{i=1}^{nk} x_i \ln \gamma_i, \quad (7.105)$$

a koeficijenti aktivnosti iz eksperimentalnih podataka o ravnotežnim tlakovima, temperaturama i sastavima parne i kapljevite faze, u skladu s jednadžbom fazne ravnoteže para-kapljevina, poput:

$$\gamma_i^L = \frac{y_i p \hat{\phi}_i^V}{x_i \phi_i^* p_i^*} \cdot \frac{1}{\exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^*)}{RT} \right]}, \quad (7.106)$$

za visoke tlakove, ili:

$$\gamma_i^L = \frac{y_i p}{x_i p_i^*} \cdot \frac{1}{\exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^*)}{RT} \right]}, \quad (7.107)$$

za niske tlakove.

U praksi, eksperiment određivanja fazne ravnoteže para-kapljevina može se provesti na različite načine, uz stalan tlak, ili uz stalnu temperaturu, a ponekad se sastavi parne faze uopće ne određuju, itd. Najprikladniji oblik funkcije cilja OF za određivanje parametara modela koeficijenta aktivnosti razlikovat će se od slučaja do slučaja i bit će poseban slučaj opće jednadžbe:

$$OF = A_1 \sum_{j=1}^{nd} \frac{\delta \tilde{g}_j^2}{B_{1j}} + A_2 \sum_{j=1}^{nd} \frac{\delta \gamma_j^2}{B_{2j}} + A_3 \sum_{j=1}^{nd} \frac{\delta T_j^2}{B_{3j}} + A_4 \sum_{j=1}^{nd} \frac{\delta p_j^2}{B_{4j}} + A_5 \sum_{j=1}^{nd} \sum_{i=1}^{nk} \frac{\delta x_{ij}^2}{B_{5ij}} + A_6 \sum_{j=1}^{nd} \sum_{i=1}^{nk} \frac{\delta y_{ij}^2}{B_{6ij}}, \quad (7.108)$$

nd je ukupan broj eksperimentalnih točaka, a nk je broj komponenata. Oznake δT , δp , δx i δy odnose se na odstupanja eksperimentalnih vrijednosti temperature, tlaka, sastava kapljevite i parne faze, od vrijednosti izračunatih modelom. Značenja oznaka $\delta \tilde{g}$ i $\delta \gamma$ prikazana su jednadžbama:

$$\delta \tilde{g} = \left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{exp}} - \left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{mod}}, \quad (7.109)$$

$$\delta\gamma = \left(\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{\text{exp}} - \left(\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{\text{mod}} . \quad (7.110)$$

Slovom B označene su normalizacijske funkcije koje služe ujednačavanju doprinosa pojedinih eksperimentalnih točaka. Tako se npr. prikladnim izborom funkcija B_5 i/ili B_6 može postići manja težina eksperimentalnih podataka za rubne sastave (vrlo mali udjeli neke od komponenata), ako se sumnja da se ti sastavi ne određuju s dovoljnom preciznošću. Slično tome, sadržava li mjerenje vrlo veliki raspon tlakova, tada pogreška pri višim tlakovima ima veću težinu nego ona pri nižim. Prikladnim izborom funkcije B_4 taj se problem može otkloniti.

Funkcije A su težinske funkcije, obično konstante, kojima se može ugoditi relativni doprinos pojedine vrste odstupanja ukupnom odstupanju, ovisno o svrsi optimiranja te signifikantnosti pojedinih eksperimentalnih varijabli i pouzdanosti njihova određivanja.

Za potrebe procesnih simulatora koji trebaju pokrivati široko područje temperatura, tlakova i ravnotežnih sastava, eksperimentalni podaci o ravnoteži para-kapljevina u jednadžbi (7.108) mogu se dopuniti onima o ravnoteži kapljevina-kapljevina ili kapljevina-krutina. Mogu se uključiti i podaci o koeficijentima aktivnosti pri beskonačnome razrjeđenju ili podaci o azeotropnim točkama, koji su od posebne važnosti pri proračunu destilacijskih kolona za visoke čistoće produkta. Diferenciranjem temperature ovisnosti ekscesne Gibbsove energije putem Gibbs-Helmholtzove jednadžbe (1.80) moguće je opisati i ekscesnu entalpiju sustava. To znači da se i podaci iz kalorimetrijskih mjerenja mogu po potrebi uključiti u jednadžbu (7.108) i upotrijebiti za određivanje parametara modela koeficijenta aktivnosti (GMEHLING, 2019.).

Barkerov postupak (BARKER, 1953.)

Kod izoternoga postupka određivanja fazne ravnoteže para-kapljevina, temperatura se održava stalnom, priređuju se kapljevite smjese različita, poznata sastava, a mjeri se ravnotežni tlak i eventualno sastav parne faze. Prema Gibbsovu pravilu faza, ravnoteža je u dvofaznome, dvokomponentnome sustavu u potpunosti određenima dvama parametrima, npr. temperaturom i sastavom pare, pa je model dovoljno testirati s obzirom na jedan od preostalih nizova mjernih podataka (tlak ili sastav pare). Testira se onaj niz koji se određuje s većom mjernom pouzdanošću. Pouzdaniju eksperimentalnu informaciju češće nosi podatak o tlaku i prirodno je konstruirati funkciju cilja kao odstupanje eksperimentalnoga i računski određenoga ukupnoga tlaka; u jednadžbi (7.108) $B_{4j} = 1$, $A_4 = 1$; $A_{1,2,3,5,6} = 0$:

$$OF = \sum_{j=1}^{nd} \delta p_j^2 = \sum_{j=1}^{nd} [p_{\text{exp}} - p_{\text{mod}}]_j^2 . \quad (7.111)$$

Ukupni se tlak modelira kao suma parcijalnih tlakova komponenata, prema izrazu:

$$p_{\text{mod}} = \sum_{i=1}^{nk} p_i = \sum_{i=1}^{nk} \gamma_i x_i p_i^\bullet \exp \left[\frac{v_i^L (p_{\text{mod}} - p_i^\bullet)}{RT} \right] . \quad (7.112)$$

koji vrijedi uz pretpostavke idealnosti parne faze i nestlačivosti kapljevite faze (v_i^L nije funkcija tlaka); Poyntingova korekcija je uključena. Jednadžba je nelinearna po tlaku i mora se riješiti numerički u svakome koraku procesa optimiranja. OF je funkcija jedino parametara modela koji su uključeni putem analitičkih izraza za γ_i u ovisnosti o sastavu kapljevine. Dobiveni parametri modela, kao rezultat procesa optimiranja, vrijede za temperaturu eksperimenta i cijelo područje tlakova, jer se ovisnost γ_i o tlaku najčešće može zanemariti.

PRIMJER 7.2: Ponavlja se primjer određivanja parametara modela koeficijenta aktivnosti u sustavu metanol(1) – metil acetat(2) pri temperaturi od 50 °C, prema eksperimentalnim podacima Bernatove i suradnika (BERNATOVA, 2006.) iz odjeljka 5.9. Ovdje će se testirati Wilsonov model. Parametre modela treba odrediti Barkerovim postupkom.

RJEŠENJE: Gustoća kapljevitoga metanola pri 50 °C i atmosferskome tlaku iznosi 764,53 kg m⁻³, a kapljevitoga metil-acetata pri istim uvjetima 892,92 cm³ mol⁻¹ (VALTZ, 2005., OSWAL, 1998.). Ravnotežni tlakovi čistih komponenata su 55610 Pa za metanol i 79210 Pa za metil-acetat.

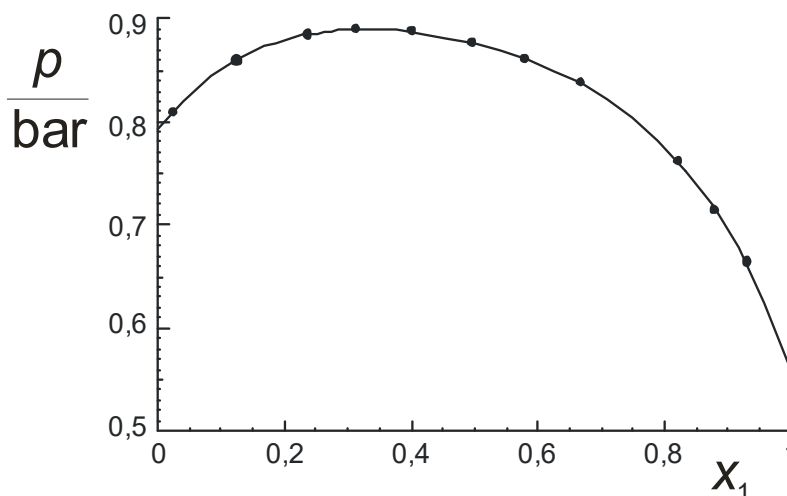
Prilikom rješavanja ovoga problema treba primijetiti da se tlak sustava unutar funkcije cilja ne može izraziti eksplicitno, jer je sadržan unutar Poyntingova faktora. Stoga je traženje optimalnih vrijednosti parametara modela iterativno i po tlaku. Kao prva pretpostavka može se uvrstiti Raoultov zakon:

$$p_{\text{mod}} = x_1 p_1^{\circ} + x_2 p_2^{\circ}.$$

U idućim koracima primjenjuje se izraz:

$$p_{\text{mod}} = \gamma_1 x_1 p_1^{\circ} + \gamma_2 x_2 p_2^{\circ},$$

a koeficijenti aktivnosti izračunavaju se s međuvrijednostima parametara Λ_{12} i Λ_{21} , izračunatima u prethodnome koraku. Kriterij kraja proračuna je konvergiranje vrijednosti parametara modela. Na slici 7.14 uspoređene su eksperimentalne vrijednosti ravnotežnih tlakova s vrijednostima izračunatima Wilsonovim modelom, uz konačne parametre $\Lambda_{12} = 0,554$ i $\Lambda_{21} = 0,523$.



Slika 7.14 Ovisnost ravnotežnoga tlaka o sastavu za sustav metanol(1) – metil-acetat(2) pri temperaturi od 50 °C. Eksperimentalni podaci prema Bernatovoj i suradnicima (BERNATOVA, 2006.) prikazani su crnim kružićima. Linijom je prikazan Wilsonov model.

Izobarni podaci

Kod izobarnoga postupka određivanja ravnoteže para-kapljevina, tlak se drži stalnim, mijenja se sastav kapljevite faze i određuju se ravnotežni sastav pare i eventualno temperatura vrenja. I ovdje je dovoljno model testirati na jedan, pouzdaniji skup eksperimentalnih podataka. Ako je to temperatura, kao funkcija cilja odabire se zbroj kvadrata odstupanja eksperimentalnih i računski određenih vrelišta; u jednadžbi (7.108), $B_{3j} = 1$, $A_3 = 1$; $A_{1,2,4,5,6} = 0$:

$$OF = \sum_{j=1}^{nd} \delta T_j^2 = \sum_{j=1}^{nd} [T_{\text{exp}} - T_{\text{mod}}]_j^2. \quad (7.113)$$

Izraz za izračunavanje temperature vrenja iz modela glasi:

$$p = \sum_{i=1}^{nk} p_i = \sum_{i=1}^{nk} \gamma_i(T_{\text{mod}}) x_i p_i^*(T_{\text{mod}}) \exp \left\{ \frac{v_i^L(T_{\text{mod}}) [p - p_i^*(T_{\text{mod}})]}{RT_{\text{mod}}} \right\}. \quad (7.114)$$

U slučajevima kad se Poyntingov faktor može zanemariti, jednačba prelazi u:

$$p = \sum_{i=1}^{nk} \gamma_i(T_{\text{mod}}) x_i p_i^*(T_{\text{mod}}). \quad (7.115)$$

Očito, jednačba je izrazito nelinearna i nije eksplicitna po temperaturi. Stoga je određivanje parametara iterativni postupak. Model koeficijenta aktivnosti oblikuje se s temperaturno ovisnim vrijednostima parametara. Premda većina modela koji se danas primjenjuju (Wilson, NRTL, UNIQUAC) ima takvu mogućnost, pouzdanost tako određenih parametara modela ograničena je, pa se izobarni podaci rjeđe upotrebljavaju od izotermnih kao osnova za termodinamički egzaktno određivanje parametara modela.

Odstupanje ekscesne Gibbsove energije

Kako je već više puta spomenuto, pri traženju optimalnih vrijednosti parametara modela koeficijenta aktivnosti, kao funkcija cilja vrlo često se izabire zbroj kvadrata odstupanja eksperimentalnih i modelnih ekscesnih Gibbsovih energija, jednačba (5.112). U slučaju izotermnih podataka, ekscesna Gibbsova energija funkcija je sastava, dok se njezina ovisnost o tlaku može zanemariti. Izraz sadrži logaritme koeficijenta aktivnosti, $\ln \gamma_i$, koji se izvode iz modelnih jednačbi za ekscesnu Gibbsovu energiju ($\tilde{g} = g^{\text{ex}}/RT$), prema:

$$\ln \gamma_1 = \tilde{g} + x_2 \left(\frac{d\tilde{g}}{dx_1} \right), \quad (7.116)$$

$$\ln \gamma_2 = \tilde{g} - x_1 \left(\frac{d\tilde{g}}{dx_1} \right). \quad (7.117)$$

Jednačbe vrijede za dvokomponentne sustave. OF je tada funkcija parametara modela. Parametri modela kao rezultat procesa optimiranja vrijede za temperaturu eksperimenta i cijelo područje sastava i tlakova, slično kao kod Barkerova postupka (vidi primjere u odjeljcima 5.8 i 5.9).

Razmatraju li se izobarni podaci, ekscesna Gibbsova energija funkcija je sastava, ali i temperature i njezina temperaturna ovisnost ne smije se zanemariti. Egzaktni termodinamički izrazi za $\ln \gamma_1$ i $\ln \gamma_2$ u tom slučaju glase:

$$\ln \gamma_1 = \tilde{g} + x_2 \left(\frac{d\tilde{g}}{dx_1} + \frac{h^{\text{ex}}}{RT^2} \frac{dT}{dx_1} \right), \quad (7.118)$$

$$\ln \gamma_2 = \tilde{g} - x_1 \left(\frac{d\tilde{g}}{dx_1} + \frac{h^{\text{ex}}}{RT^2} \frac{dT}{dx_1} \right). \quad (7.119)$$

Primjena modela koeficijenta aktivnosti na opis izobarnih podataka u načelu zahtijeva poznavanje ovisnosti ekscesne entalpije sustava o sastavu i temperaturi.

Umjesto egzaktnih jednadžbi, predlaže se (VAN NESS, 1995) primjena izraza:

$$\ln \gamma_1 = \tilde{g} + x_2 \left(\frac{\partial \tilde{g}}{\partial x_1} \right)_{T,p}, \quad (7.120)$$

$$\ln \gamma_2 = \tilde{g} - x_1 \left(\frac{\partial \tilde{g}}{\partial x_1} \right)_{T,p}. \quad (7.121)$$

Oni su formalno analogni jednadžbama (7.116) i (7.117), ali fizički smisao parcijalnih derivacija u prethodnim relacijama ne postoji, jer se x_1 u dvokomponentnome sustavu ne može mijenjati uz stalne p i T , zbog Gibbsova faznoga pravila. Izrazi stoga uključuju tek formalnu, matematičku parcijalnu derivaciju modelne jednadžbe za \tilde{g} . Primijeni li se g^{ex} -model koji nema ugrađenu temperaturnu ovisnost parametara (npr. Van Laar), smisao dobivenih parametara tek je koreliranje eksperimentalnih podataka. Primijeni li se model s ugrađenom temperaturnom ovisnošću parametara (Wilson, NRTL, UNIQUAC,...), fizikalni smisao dobivenih parametara formalno dopušta primjenu egzaktna termodinamičke relacije:

$$\left(\frac{\partial \tilde{g}}{\partial T} \right)_{p,x_1} = - \frac{h^{\text{ex}}}{RT^2}, \quad (7.122)$$

za izračunavanje ekscesnih entalpija. Međutim, temperaturno područje u kojem vrijede dobiveni parametri u pravilu je preusko da bi se (uz uobičajene iznose eksperimentalnih pogrešaka) izračunatoj h^{ex} moglo vjerovati. Isto vrijedi i za svaku drugu funkciju cilja, kad se radi o izobarnim podacima.

7.7. 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 istraživanoga sustava.

U literaturi se navode različiti oblici testa konzistentnosti. Međutim, svi se izvode iz tzv. poopćene Gibbs-Duhemove jednadžbe. Promjena Gibbsove energije višekomponentnoga sustava kao funkcija tlaka, temperature i množine tvari jest (6.93):

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \sum_{i=1}^{nk} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} dn_i,$$

ili, prema (6.94):

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^{nk} \mu_i dn_i.$$

Istodobno, Gibbsova energija višekomponentnoga sustava u ovisnosti o sastavu jest:

$$G = \sum_{i=1}^{nk} n_i \mu_i. \quad (7.123)$$

Totalni diferencijal prethodnoga izraza jest:

$$dG = \sum_{i=1}^{nk} n_i d\mu_i + \sum_{i=1}^{nk} \mu_i dn_i . \quad (7.124)$$

Oduzimanjem jednadžbe (7.123) od (6.94) dobiva se poopćena Gibbs-Duhemova jednadžba za Gibbsovu energiju:

$$Vdp - SdT - \sum_{i=1}^{nk} n_i d\mu_i = 0 , \quad (7.125)$$

koja daje međuovisnost varijacija kemijskoga potencijala, tlaka i temperature u višekomponentnome sustavu. Dijeljenjem s ukupnom množinom tvari dobiva se:

$$vdp - sdT - \sum_{i=1}^{nk} x_i d\mu_i = 0 , \quad (7.126)$$

što je također oblik poopćene Gibbs-Duhemove jednadžbe.

Sličan se izraz može izvesti i za ekscesnu Gibbsovu energiju i glasi:

$$\left(\frac{\partial g^{\text{ex}}}{\partial p} \right)_{T, n_j} dp + \left(\frac{\partial g^{\text{ex}}}{\partial T} \right)_{p, n_j} dT - \sum_{i=1}^{nk} x_i d\bar{g}_i^{\text{ex}} = 0 . \quad (7.127)$$

Modifikacijom drugoga člana dobiva se:

$$\left(\frac{\partial g^{\text{ex}}}{\partial p} \right)_{T, n_j} dp - T \left(\frac{\partial (g^{\text{ex}}/T)}{\partial T} \right)_{p, n_j} dT - \sum_{i=1}^{nk} x_i d\bar{g}_i^{\text{ex}} = 0 , \quad (7.128)$$

ili, nakon zamjene diferencijalnih kvocijenata:

$$v^{\text{ex}} dp - T \frac{h^{\text{ex}}}{T^2} dT - \sum_{i=1}^{nk} x_i d\bar{g}_i^{\text{ex}} = 0 . \quad (7.129)$$

Nakon dijeljenja s $(-RT)$ slijedi:

$$\frac{h^{\text{ex}}}{RT^2} dT - \frac{v^{\text{ex}}}{RT} dp + \sum_{i=1}^{nk} x_i d(\bar{g}_i^{\text{ex}}/RT) = 0 . \quad (7.130)$$

Međutim, izraz u zagradama u posljednjem pribojniku je $\ln \gamma_i$:

$$\frac{h^{\text{ex}}}{RT^2} dT - \frac{v^{\text{ex}}}{RT} dp + \sum_{i=1}^{nk} x_i d \ln \gamma_i = 0 . \quad (7.131)$$

Za dvokomponentni sustav vrijedi raspis već prikazan jednadžbom (7.97):

$$\frac{h^{\text{ex}}}{RT^2} dT - \frac{v^{\text{ex}}}{RT} dp + x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 .$$

Posljednje dvije jednadžbe oblici su poopćene Gibbs-Duhemove jednadžbe za ekscesnu Gibbsovu energiju i povezuju varijacije koeficijenta aktivnosti, tlaka i temperature u dvo- ili višekomponentnome sustavu.

Ekscesna Gibbsova energija dvokomponentnoga sustava je:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2. \quad (7.132)$$

Totalni diferencijal izraza je:

$$d\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT}\right) = x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 + \ln \gamma_1 dx_1 + \ln \gamma_2 dx_2. \quad (7.133)$$

Oduzimanjem jednadžbe (7.133) od (7.132), uz $dx_1 = -dx_2$, dobiva se:

$$d\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT}\right) = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 - \frac{h^{\text{ex}}}{RT^2} dT + \frac{v^{\text{ex}}}{RT} dp. \quad (7.134)$$

Eksperimentalno određivanje ravnoteže para-kapljevina uobičajeno se provodi ili pri stalnoj temperaturi (izotermno) ili pri stalnome tlaku (izobarno). U prvome je slučaju $dT = 0$, pa vrijedi:

$$d\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT}\right) = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 - \frac{v^{\text{ex}}}{RT} dp. \quad (7.135)$$

K tome je v^{ex} po apsolutnoj vrijednosti praktički zanemariv u usporedbi s produktom RT , pa se bez velike pogreške može pisati:

$$d\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT}\right) = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1. \quad (7.136)$$

U drugome je slučaju $dp = 0$, i vrijedi:

$$d\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT}\right) = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 - \frac{h^{\text{ex}}}{RT^2} dT. \quad (7.137)$$

Ekscesna entalpija, međutim, može biti veći broj i smije se zanemariti tek kod atermalnih otopina, gdje je $h^{\text{ex}} \approx 0$. Tada vrijedi već prikazana jednadžba (7.136).

Dosad prikazani izrazi osnova su izvođenja različitih oblika testa konzistentnosti.

Diferencijalni test konzistentnosti

Diferencijalni test konzistentnosti izvodi se izravno iz poopćene Gibbs-Duhemove jednadžbe za ekscesnu Gibbsovu energiju (7.97). Za slučaj izotermnoga eksperimenta ona glasi:

$$-\frac{v^{\text{ex}}}{RT} dp + x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0. \quad (7.138)$$

Budući da se član uz dp može zanemariti, dobiva se jednadžba (4.209):

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0.$$

Prethodni se izraz diferenciranjem po x_1 prevodi u običnu diferencijalnu jednadžbu:

$$-x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} = x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1}. \quad (7.139)$$

Da bi se diferencijalnim testom provjerila termodinamička konzistentnost pojedinoga iz niza podataka, treba prirediti dijagrame ovisnosti eksperimentalno određenih $\ln \gamma_1$ i $\ln \gamma_2$ o x_1 , opisati

dijagrame prikladnim (npr. polinomnim) funkcijama, diferencirati dobivene funkcije po x_1 i provjeriti vrijedi li prethodna jednadžba, kako za svaku pojedinu točku, tako i za mjerenje u cjelini. Osnovna zamjerka prikazanome testu je potreba za velikim brojem eksperimentalnih točaka, kako bi se zahtijevani diferencijali mogli što točnije odrediti.

Razmatra li se izobarni eksperiment, tada prikladna Gibbs-Duhemova jednadžba glasi:

$$\frac{h^{\text{ex}}}{RT^2} dT + x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0. \quad (7.140)$$

Član koji sadrži h^{ex} ne može se zanemariti, kako je već spomenuto, pa je postupak diferencijalnoga testa konzistentnosti analogan onome kod izotermnoga eksperimenta neprovediv.

Integralni test konzistentnosti

Integralni test konzistentnosti u slučaju izotermnoga eksperimenta izvodi se iz jednadžbe (7.136). Jednadžba se integrira u granicama od $x_1 = 0$ do $x_1 = 1$:

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} d \left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right) = \int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1. \quad (7.141)$$

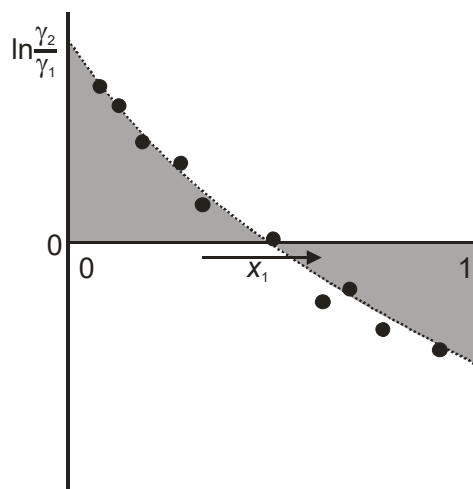
Integral lijeve strane jednak je nuli, jer je i ekscesna Gibbsova energija za čiste komponente kao granice integracije po definiciji jednaka nuli:

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} d \left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right) = \left. \frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right|_{x_1=1} - \left. \frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right|_{x_1=0} = 0. \quad (7.142)$$

Stoga i integral desne strane treba biti jednak nuli:

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0. \quad (7.143)$$

Prethodni je izraz osnovna jednadžba integralnoga testa konzistentnosti, koji je ilustriran slikom 7.15.



Slika 7.15 Integralni test konzistentnosti. Test se provodi tako da se prirede dijagrami ovisnosti $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ 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 njezinome dijelu.

Test je razmjerno jednostavan i često se primjenjuje u literaturi, unatoč određenim nedostacima. Naime, prema Van Nessu (VAN NESS, 1995), pogrešno je testirati omjer koeficijenata aktivnosti. Izraz za taj omjer, uz zanemarivanje Poyntingova faktora i pretpostavku idealnosti parne faze, glasi:

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{y_1 x_2 p_2^*}{y_2 x_1 p_1^*}. \quad (7.144)$$

Dakle, integralni test konzistentnosti u potpunosti isključuje jednu od eksperimentalnih varijabli – tlak. Tlak je u izotermnim uvjetima ključni eksperimentalni podatak koji nosi najviše informacija o sustavu, i koji se k tome uobičajeno određuje s najvećom pouzdanošću. Isključivanje takve informacije iz testa konzistentnosti ozbiljna je zamjerka samome testu. Integralni test konzistentnosti, prema Van Nessu, testira prikladnost nezavisno određenoga omjera p_2^*/p_1^* za opis promatranoga skupa eksperimentalnih podataka, a ne njegovu termodinamičku konzistentnost. Drugim riječima, prolazna ocjena na integralnome testu nužan je, ali ne i dovoljan uvjet za konzistentnost.

Kod izobarnih mjerenja tlak ne nosi eksperimentalnu informaciju i legitimno je primijeniti jednadžbu (7.143), tj. omjer koeficijenata aktivnosti. Temperatura, kao nositelj vrijedne informacije implicitno je sadržana u izrazu kroz temperaturnu ovisnost omjera p_2^*/p_1^* . Međutim, ovdje problem ponovo predstavlja ekscesna entalpija koja se ne smije zanemariti, jer izraz za integralni test konzistentnosti u izobarnome slučaju glasi:

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} dx_1 + \int_{T(x_1=0)}^{T(x_1=1)} \frac{h^{\text{ex}}}{RT^2} dT = 0. \quad (7.145)$$

Dakle, da bi se integralnim testom testirala konzistentnost izobarnih podataka, potrebno je poznavati iznose ekscesne entalpije pri svim temperaturama i sastavima od interesa, što je vrlo rijetko dostupno.

PRIMJER 7.3: Integralnim testom konzistentnosti treba testirati izotermne podatke (80 °C) o ravnoteži para-kapljevina u sustavu 1-okten(1) – *p*-dioksan(2) prema Tassiosu i Van Winkleu (TASSIOS, 1967.), tablica 7.2.

RJEŠENJE: Molarni volumen kapljevitooga 1-oktena pri 25 °C i atmosferskome tlaku iznosi 157,85 cm³ mol⁻¹, a kapljevitooga *p*-dioksana pri istim uvjetima 85,30 cm³ mol⁻¹.

Ravnotežni tlakovi komponenata izračunavaju se Antoineovom jednadžbom:

$$\log(p_i^*/\text{bar}) = A_i - \frac{B_i}{T/\text{K} + C_i - 273,15},$$

uz parametre:

	A	B	C
1-okten	6,93263	1353,486	212,764
<i>p</i> -dioksan	7,91892	1895,997	275,180

Izračunati ravnotežni tlakovi iznose $p_1^* = 27190$ Pa, $p_2^* = 50780$ Pa. Za prikazani eksperiment, maksimalni umnožak $(p-p_1^*)v_1^L$ iznosi $1,4 \cdot 10^{-3}$ J mol⁻¹, a minimalni umnožak $(p-p_2^*)v_2^L$ iznosi $-4,6 \cdot 10^{-4}$ J mol⁻¹, računato s vrijednošću molarnih volumena pri 25 °C (za egzaktan proračun trebalo bi raspolagati s podacima za 80 °C). Odgovarajući Poyntingovi

faktori su: $PF_1 = 1,0014$ i $PF_2 = 0,9995$, pa će se Poyntingovi faktori zanemariti pri izračunavanju eksperimentalnih koeficijenata aktivnosti. Dakle, vrijedit će jednadžba:

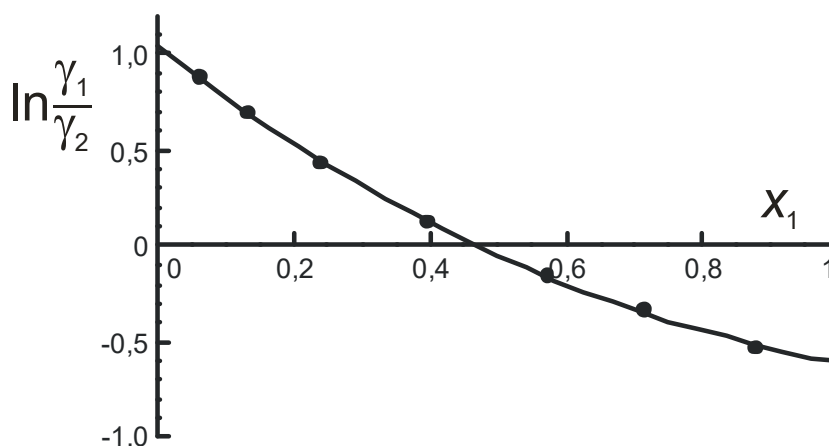
$$\gamma_i^L = \frac{y_i P}{x_i p_i^*}$$

Izračunati koeficijenti aktivnosti uključeni su u tablicu 7.2.

Tablica 7.2 Eksperimentalni podaci o ravnoteži para-kapljevina u sustavu 1-okten(1) – *p*-dioksan(2) pri temperaturi od 80 °C prema Tassiosu i Van Winkleu (TASSIOS, 1967.). Osim ravnotežnih sastava pare i kapljevine prikazani su još i izračunati koeficijenti aktivnosti.

x_1	y_1	p/Pa	γ_1	γ_2
0,0630	0,0800	51980	2,428	1,005
0,1340	0,1420	53200	2,073	1,038
0,2400	0,2070	53220	1,688	1,094
0,3970	0,2850	51090	1,349	1,193
0,5750	0,3820	47480	1,160	1,360
0,7160	0,4910	42890	1,082	1,514
0,8800	0,6980	35040	1,022	1,736

Na slici 7.16 prikazan je odgovarajući dijagram integralnoga testa konzistentnosti. Eksperimentalne točke aproksimirane su polinomom drugoga stupnja; površina koju polinom zatvara s apscisom iznosi $A = 0,0396$. Čini se da su prikazani eksperimentalni podaci termodinamički konzistentni, ali za potvrdu, potrebno je provesti još i Van Nessov test.



Slika 7.16 Integralni test konzistentnosti eksperimentalnih podataka o ravnoteži para-kapljevina u sustavu 1-okten(1) – *p*-dioksan(2) pri 80 °C prema Tassiosu i Van Winkleu (TASSIOS, 1967.). Simboli su eksperimentalne točke, crta je aproksimacija eksperimentalnih točaka polinomom drugoga stupnja. Čini se da prikazani podaci zadovoljavaju integralni test konzistentnosti.

PRIMJER 7.4: Integralnim testom konzistentnosti treba testirati izobarne podatke (101325 Pa) o ravnoteži para-kapljevina u sustavu aceton(1) – benzen(2) prema Kojimi i suradnicima (KOJIMA, 1991.), tablica 7.3.

RJEŠENJE: Molarni volumen kapljevitoga acetona pri 25 °C i atmosferskome tlaku iznosi $73,94 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, a kapljevitoga benzena pri istim uvjetima $89,41 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Ravnotežni tlakovi komponenata izračunavaju se prema Antoineovoj jednadžbi:

$$\log(p_i^*/\text{bar}) = A_i - \frac{B_i}{T/\text{K} + C_i - 273,15}$$

uz parametre:

	A	B	C
acetone	4,21840	1197,010	228,060
benzen	3,98523	1184,240	217,572

Poyntingovi se faktori u ovom slučaju neće zanemariti, pa će se eksperimentalni koeficijenti aktivnosti izračunati jednadžbom:

$$\gamma_i^L = \frac{y_i P}{x_i p_i^*} \cdot \frac{1}{PF_i}$$

Pri izračunavanju primijenit će se stalna vrijednost molarnih volumena komponenata jednaka onoj pri 25 °C (egzaktan proračun zahtijevao bi poznavanje temperaturne ovisnosti molarnih volumena komponenata). Izračunati koeficijenti aktivnosti komponenata uključeni su u tablicu 7.3.

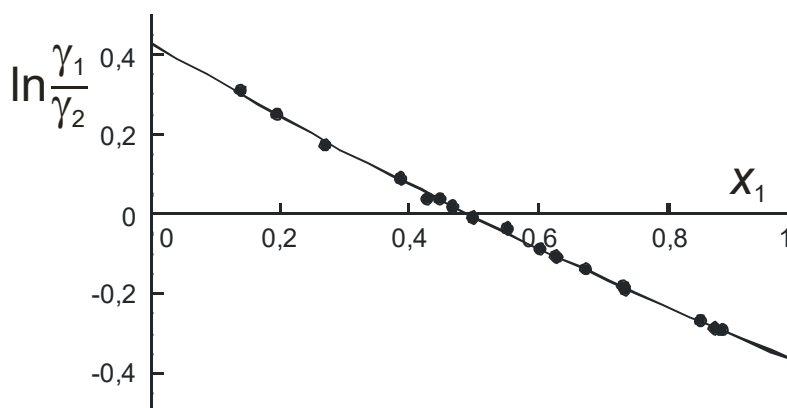
Integralni test konzistentnosti u slučaju izobarnih podataka glasi:

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} dx_1 + \int_{T(x_1=0)}^{T(x_1=1)} \frac{h^{\text{ex}}}{RT^2} dT = 0.$$

Na slici 7.17 prikazan je prvi dijagram integralnoga testa konzistentnosti. Eksperimentalne točke aproksimirane su polinomom drugoga stupnja; površina koju polinom zatvara s apscisom iznosi $A_1 = 0,00559$.

Tablica 7.3 Eksperimentalni podaci o ravnoteži para-kapljevina u sustavu acetone(1) – benzen(2) pri tlaku od 101325 Pa prema Kojimi i suradnicima (KOJIMA, 1991.). Osim ravnotežnih sastava pare i kapljevine prikazani su još i izračunati koeficijenti aktivnosti.

x_1	y_1	$T/^\circ\text{C}$	γ_1	γ_2	x_1	y_1	$T/^\circ\text{C}$	γ_1	γ_2
0,139	0,321	72,23	1,373	1,008	0,602	0,753	61,05	1,059	1,156
0,193	0,399	70,21	1,308	1,017	0,627	0,769	60,71	1,050	1,168
0,270	0,488	67,88	1,229	1,034	0,673	0,798	60,01	1,039	1,194
0,387	0,601	64,99	1,158	1,058	0,730	0,833	59,24	1,026	1,228
0,428	0,63	64,16	1,127	1,082	0,733	0,834	59,21	1,024	1,236
0,446	0,647	63,79	1,124	1,079	0,849	0,905	57,75	1,008	1,318
0,466	0,661	63,39	1,113	1,090	0,872	0,919	57,48	1,005	1,338
0,498	0,683	62,82	1,096	1,106	0,883	0,926	57,34	1,005	1,344
0,550	0,721	61,91	1,079	1,121					



Slika 7.17 Prvi dio integralnoga testa konzistentnosti eksperimentalnih podataka o ravnoteži para-kapljevina u sustavu acetone(1) – benzen(2) pri 101325 Pa prema Kojimi i suradnicima (KOJIMA, 1991.). Simboli su eksperimentalne točke, crta je aproksimacija eksperimentalnih točaka polinomom drugoga stupnja

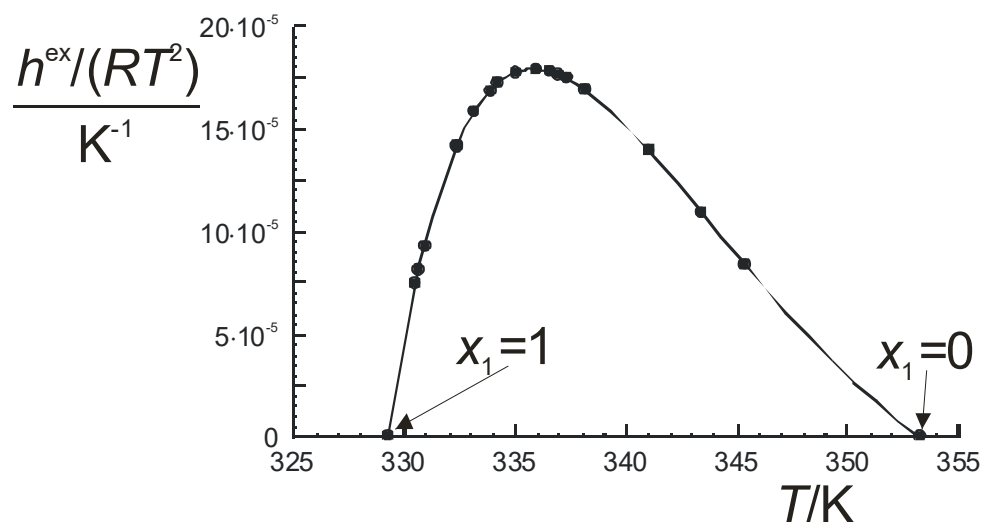
Za izračunavanje drugoga integrala, potrebno je poznavati ekscesnu entalpiju sustava u ovisnosti o sastavu i temperaturi. Delitala i suradnici (DELITALA, 1998.) daju kompilaciju eksperimentalnih podataka u istraživanome sustavu, pri tlakovima bliskim atmosferskome (ekscesne entalpije ne ovise znatno o tlaku). Istraživano područje temperatura je 20–45 °C, u kojem ekscesna entalpija ekvimolarne otopine raste od 144 J mol⁻¹ do 158 J mol⁻¹. Pri višim temperaturama koje se pojavljuju u ovom primjeru nema podataka. Pretpostavit će se linearni porast ekscesne entalpije ekvimolarne otopine s temperaturom, iskazan jednadžbom:

$$\frac{h_{x_1=0,5}^{\text{ex}}}{(\text{J mol}^{-1})} = 144 + \frac{14}{25} \left(\frac{T}{\text{K}} - 293,15 \right).$$

Uvidom u eksperimentalne podatke, može se primijetiti da je ekscesna entalpija u ovome sustavu simetrična funkcija sastava, tj. ima maksimum pri ekvimolarnome sastavu otopine. K tome, može se aproksimirati paraboličnim modelom, oblika:

$$h_{x_1}^{\text{ex}} = 4h_{x_1=0,5}^{\text{ex}}x_1(1-x_1).$$

Prethodne dvije jednadžbe omogućuju procjenu iznosa ekscesne entalpije za eksperimentalne podatke Kojime i suradnika, i konstrukciju dijagrama prikazanoga na slici 7.18. U skup podataka treba uključiti i vrelišta čistih acetona i benzena pri 101325 Pa, koja iznose 329,22 K i 353,24 K, s odgovarajućim iznosima ekscesnih entalpija, $h^{\text{ex}} = 0$. Eksperimentalne točke aproksimirane su polinomom šestoga stupnja; površina koju polinom zatvara s apscisom iznosi $A_2 = -0,00248$.



Slika 7.18 Drugi dio integralnoga testa konzistentnosti eksperimentalnih podataka o ravnoteži para-kapljevina u sustavu aceton(1) – benzen(2) pri 101325 Pa prema Kojimi i suradnicima (KOJIMA, 1991.). Simboli su točke izračunate na osnovi procijenjenih iznosa ekscesnih entalpija pri eksperimentalnim temperaturama i sastavima kapljevine; crta je aproksimacija eksperimentalnih točaka polinomom šestoga stupnja. Označene su granice integracije, vrelišta čistih komponenata.

Da bi ocijenili konzistentnost eksperimentalnih podataka, potrebno je zbrojiti iznose integrala. Njihov zbroj, $A_1 + A_2$, iznosi 0,00310. Podaci su termodinamički konzistentni.

Test beskonačnoga razrjeđenja

Test beskonačnoga razrjeđenja predložio je Kojima sa suradnicima (KOJIMA, 1990.), a razradili su ga Jackson i Wilsak (JACKSON, 1995.). Test je također prikladan samo za izotermne eksperimente, a sastoji se u priređivanju dijagrama ovisnosti:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RTx_1x_2} = \frac{x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2}{x_1x_2} = f(x_1). \quad (7.146)$$

Eksperimentalne točke aproksimiraju se prikladnom funkcijom i traži se granična vrijednost funkcije u točkama čistih otapala ($x_1 = 0$ i $x_2 = 0$). Dakle, provodi se ekstrapolacija na beskonačno razrjeđenje. Iz dobivenih vrijednosti mogu se izračunati koeficijenti aktivnosti pri beskonačnome razrjeđenju ($\ln \gamma_1^\infty$ i $\ln \gamma_2^\infty$). Sličan se postupak provodi (KOJIMA, 1990.) i za funkciju:

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = f(x_1). \quad (7.147)$$

ili (JACKSON, 1995.) za funkcije:

$$\ln \gamma_1 = f(x_1), \quad (7.148)$$

$$\ln \gamma_2 = f(x_1), \quad (7.149)$$

iz čega se dobiva drugi par vrijednosti $\ln \gamma_1^\infty$ i $\ln \gamma_2^\infty$. Ako su podaci termodinamički konzistentni, dva para vrijednosti trebala bi se međusobno podudarati.

Van Nessov test konzistentnosti

Van Ness (VAN NESS, 1995.) je razvio termodinamički egzaktni test konzistentnosti. Da bi se test mogao primijeniti, potrebno je odabrati prikladan model koeficijenta aktivnosti. Izbor modela utječe na iznose pojedinih varijabli koje se pojavljuju u testu, ali ne bi trebao utjecati na konačne zaključke o konzistentnosti, pod uvjetom da se eksperimentalni podaci uopće mogu na zadovoljavajući način opisati modelom. Test je podjednako primjenjiv za izotermne i izobarne podatke, pod uvjetom da se parametri modela mogu prikazati kao funkcije temperature (Wilson, NRTL, UNIQUAC...).

Van Ness optimira parametre modela, uzimajući kao funkciju cilja sumu kvadrata odstupanja eksperimentalnih i izračunatih ekscenih Gibbsovih energija sustava (odstupanje je prikladno označiti s δr):

$$\begin{aligned} OF &= \sum_{j=1}^{nd} \delta r_j^2 = \sum_{j=1}^{nd} \left[\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{exp}} - \left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{mod}} \right]_j^2 = \\ &= \sum_{j=1}^{nd} \left[\left(\frac{x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2}{RT} \right)_{\text{exp}} - \left(\frac{x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2}{RT} \right)_{\text{mod}} \right]_j^2, \end{aligned} \quad (7.150)$$

nd je brojnost eksperimentalnih točaka. U tom se slučaju za termodinamički konzistentna mjerenja dokazuje da se odstupanja:

$$\delta \gamma = \left(\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{\text{exp}} - \left(\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{\text{mod}}, \quad (7.151)$$

moraju slučajno rasipati oko nule. Grafički dio testa sastoji se u prikazu ovisnosti $\delta\gamma$ o x_1 , nakon čega se utvrđuje postoji li trend neslučajne raspodjele $\delta\gamma$ -vrijednosti, što upućuje na nekonzistentnost.



Hendrick C. Van Ness (1924. – 2008.)

Alternativno, optimiranje se može provesti uz funkciju cilja:

$$OF = \sum_{j=1}^{nd} \delta\gamma_j^2 = \sum_{j=1}^{nd} \left[\left(\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{\text{exp}} - \left(\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{\text{mod}} \right]_j^2, \quad (7.152)$$

Parametri modela dobivenih uz ovu funkciju cilja razlikuju se od onih u prvome dijelu testa, zbog različite funkcije cilja. Kao posljedica, razlikuju se i $\delta\gamma$ -vrijednosti pojedinih točaka. Grafički dio testa ponovo je prikaz ovisnosti $\delta\gamma$ o x_1 ; postoji li trend neslučajne raspodjele $\delta\gamma$ -vrijednosti, ili se $\delta\gamma$ -vrijednosti slučajno rasipaju oko neke vrijednosti različite od nule, podaci su nekonzistentni.

Drugi korijen srednjega kvadratnoga odstupanja, podijeljen s brojem eksperimentalnih podataka, tzv. RMS-vrijednost (od engl. *root-mean-square*, korijen srednjeg kvadrata):

$$RMS(\delta\gamma) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{nd} \delta\gamma_j^2}{nd}}, \quad (7.153)$$

mjera je razvrstavanja termodinamičkih podataka u deset razreda termodinamičke konzistentnosti (vidi tablicu 7.4), pri čemu se brojkom 1 označavaju najbolji podaci.

Uz testiranje konzistentnosti po Van Nessu obično se provodi i ocjena uspješnosti predloženoga modela u opisu pojedinih eksperimentalnih varijabli, poput sastava parne faze, sastava kapljevitog faze, tlaka (za izotermna mjerenja), temperature (za izobarna mjerenja) i sl. Pritom se odabiru odgovarajuće funkcije cilja, u skladu s raspravom u prethodnom odjeljku.

Tablica 7.4 Razredi termodinamičke konzistentnosti po Van Nessu (VAN NESS, 1995.)

Oznaka	RMS($\delta\gamma$)	Oznaka	RMS($\delta\gamma$)
1	0,000<RMS≤0,025	6	0,125<RMS≤0,150
2	0,025<RMS≤0,050	7	0,150<RMS≤0,175
3	0,050<RMS≤0,075	8	0,175<RMS≤0,200
4	0,075<RMS≤0,100	9	0,200<RMS≤0,225
5	0,100<RMS≤0,125	10	0,225<RMS

PRIMJER 7.5: Van Nessovim testom konzistentnosti treba testirati izotermne podatke (25 °C) o ravnoteži para-kapljevina u sustavu tetrahidrofuran(1) – 1-kloropentan(2) prema B. Giner i suradnicima (GINER, 2007.), tablica 7.5.

RJEŠENJE: Molarni volumen kapljevita tetrahidrofurana pri 25 °C i atmosferskome tlaku iznosi 81,759 cm³ mol⁻¹, a kapljevita 1-kloropentana pri istim uvjetima 121,545 cm³ mol⁻¹. Ravnotežni tlakovi komponenata pri 25 °C iznose $p_1^* = 21610$ Pa i $p_2^* = 4055$ Pa.

Koeficijenti aktivnosti komponenata izračunat će se uz pretpostavku idealnoga vladanja parne faze, prema jednadžbi:

$$\gamma_i^L = \frac{y_i p}{x_i p_i^*} \cdot \frac{1}{PF_i},$$

a ekscesne Gibbsove energije prema:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2.$$

Izračunati koeficijenti aktivnosti i ekscesne Gibbsove energije uključeni su u tablicu 7.5.

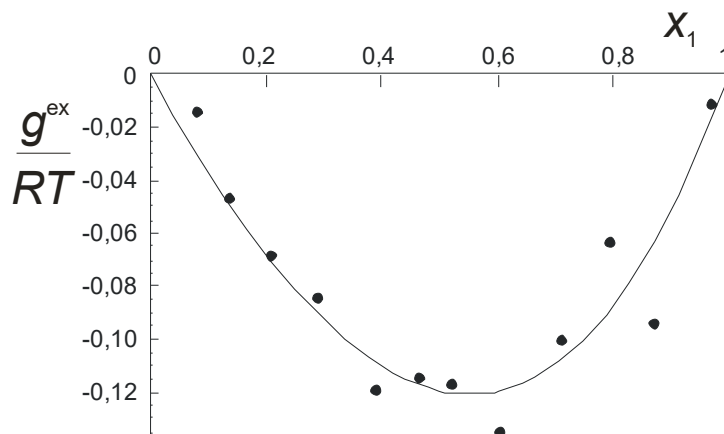
Tablica 7.5 Eksperimentalni podaci o ravnoteži para-kapljevina u sustavu tetrahidrofuran (1) – 1-kloropentan (2) pri temperaturi od 25 °C prema Giner i suradnicima (GINER, 2007.). Osim ravnotežnih sastava pare i kapljevine prikazani su još i izračunati koeficijenti aktivnosti i ekscesne Gibbsove energije.

x_1	y_1	p/Pa	γ_1	γ_2	g^{ex}/RT
0,0800	0,2422	5000	0,701	1,016	-0,01419
0,1381	0,3857	5665	0,733	0,996	-0,04676
0,2100	0,5227	6615	0,762	0,985	-0,06855
0,2903	0,6362	7750	0,786	0,980	-0,08447
0,3915	0,7554	9325	0,833	0,924	-0,11956
0,4644	0,8110	10605	0,857	0,923	-0,11466
0,5201	0,8479	11590	0,875	0,906	-0,11728
0,6042	0,9007	13225	0,913	0,818	-0,13486
0,7099	0,9372	15390	0,940	0,821	-0,10080
0,7955	0,9593	17260	0,963	0,847	-0,06380
0,8700	0,9854	18870	0,989	0,522	-0,09397
0,9696	0,9950	20920	0,993	0,848	-0,01139

Prema funkciji cilja:

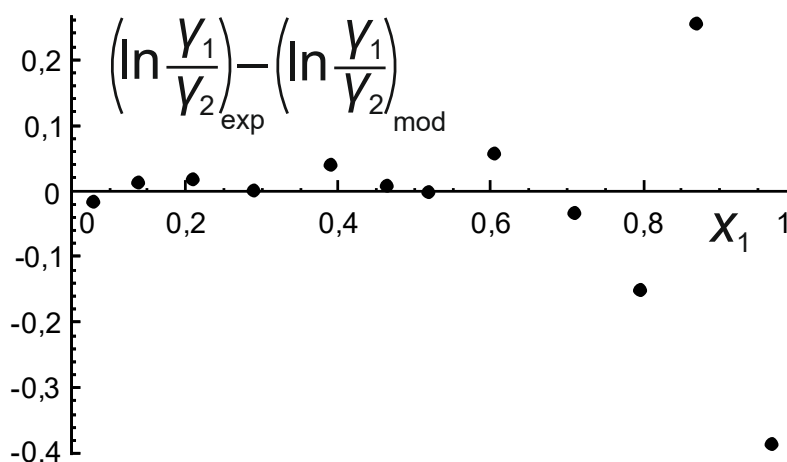
$$OF = \sum_{j=1}^{nd} \left[\left(\frac{x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2}{RT} \right)_{\text{exp}} - \left(\frac{x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2}{RT} \right)_{\text{mod}} \right]_j^2,$$

odredit će se optimalni parametri NRTL-modela. Parametar α_{12} imat će stalnu vrijednost od 0,3. Na slici 7.19 uspoređene su eksperimentalne i modelom izračunate ekscesne Gibbsove energije u istraživanome sustavu. Optimalni parametri modela su $\tau_{12} = 0,935$, $\tau_{21} = -1,102$.



Slika 7.19 Usporedba eksperimentalnih (simboli) i modelnih (linija) ekscesnih Gibbsovih energija u sustavu tetrahidrofuran(1) – 1-kloropentan(2) pri 25 °C. Model je NRTL uz parametre $\tau_{12} = 0,935$; $\tau_{21} = -1,102$; $\alpha_{12} = 0,3$.

Vrijednosti $\delta\gamma_i$ izračunate jednadžbom (7.151) prikazane su na slici 7.20 kao funkcija sastava otopine.



Slika 7.20 Razlika logaritama eksperimentalnoga i modelnoga omjera koeficijenata aktivnosti u sustavu tetrahidrofuran(1) – 1-kloropentan(2) pri 25 °C. Model je NRTL uz parametre $\tau_{12} = 0,935$; $\tau_{21} = -1,102$; $\alpha_{12} = 0,3$. Slika pokazuje povećano rasipanje eksperimentalnih podataka s povećanjem udjela tetrahidrofurana u smjesi. *RMS*-vrijednost je 0,142 – podaci pripadaju šestome razredu termodinamičke konzistentnosti. Mogući uzrok većeg rasipanja može biti neidealnost parne faze; autori (GINER, 2007.) modeliraju parnu fazu prema virijalnoj jednadžbi stanja i dobivaju znatno bolju konzistentnost eksperimentalnih podataka.

PRIMJER 7.6: Van Nessovim testom konzistentnosti treba testirati izobarne podatke (101325 Pa) o ravnoteži para-kapljevina u sustavu aceton(1) – benzen(2) prema Othmeru (OTHMER, 1943.), tablica 7.6. Parnu fazu smatrati idealnom.

RJEŠENJE: Ravnotežni tlakovi komponenata izračunavaju se prema Antoineovoj jednadžbi:

$$\log(p_i^*/\text{bar}) = A_i - \frac{B_i}{T/\text{K} + C_i - 273,15}$$

uz parametre:

	A	B	C
acetone	4,21840	1197,010	228,060
benzen	3,98523	1184,240	217,572

Poyntingovi se faktori u ovom slučaju neće zanemariti, pa će se eksperimentalni koeficijenti aktivnosti izračunati jednadžbom:

$$\gamma_i^L = \frac{y_i P}{x_i p_i^*} \cdot \frac{1}{PF_i}$$

Primijenit će se sljedeće empirijske korelacije za molarni volumen kapljevitih komponenata. Korelacija za molarni volumen kapljevitoga acetona u ovisnosti o temperaturi, pri tlaku od 1 bar izračunata je eksperimentalnih podataka prema Gomes de Azevedu i suradnicima (GOMEZ DE AZEVEDO, 2004.) u području od 298,15 do 328,06 K, i glasi:

$$v_1 = \frac{M_1}{900,196 + 0,342109(T/K) - 2,44934 \cdot 10^{-3}(T/K)^2}$$

Korelacija će se ekstrapolirati do ravnotežnih temperatura. M_1 je molarna masa acetona. Slična korelacija postavljena je i za benzen, pri tlaku od 101325 Pa, na osnovi eksperimentalnih podataka prema Wangu i Liu (WANG, 2004), u području od 293,15 do 353,15 K:

$$v_2 = \frac{M_2}{1335,11 - 2,35812(T/K) + 2,70238 \cdot 10^{-3}(T/K)^2}$$

M_2 je molarna masa benzena.

Izračunati koeficijenti aktivnosti i ekscerne Gibbsove energije uključeni su u tablicu 7.6.

Tablica 7.6 Eksperimentalni podaci o ravnoteži para-kapjevina u sustavu acetone (1) – benzen (2) pri tlaku od 101325 Pa prema Othmeru (OTHMER, 1943.). Osim ravnotežnih sastava pare i kapjevine prikazani su još i izračunati koeficijenti aktivnosti.

x_1	y_1	$T/^\circ\text{C}$	γ_1	γ_2	g^{ex}/RT
0,0200	0,0630	79,50	1,509	0,971	-0.0203
0,0500	0,1400	78,30	1,389	0,954	-0.0279
0,1000	0,2430	76,40	1,275	0,941	-0.0304
0,2000	0,4000	72,80	1,169	0,941	-0.0174
0,3000	0,5120	69,60	1,100	0,971	0.00808
0,4000	0,5940	66,70	1,048	1,038	0.04132
0,5000	0,6650	64,30	1,014	1,115	0.06123
0,6000	0,7300	62,40	0,986	1,200	0.06429
0,7000	0,7950	60,70	0,973	1,289	0.05696
0,8000	0,8630	59,60	0,958	1,343	0.02505
0,9000	0,9320	58,80	0,945	1,372	-0.01936

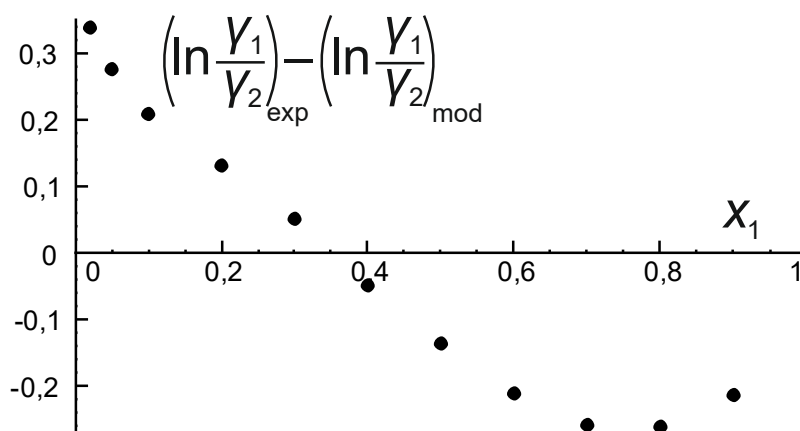
Za koreliranje eksperimentalnih podataka primjenjuje se Wilsonov model; parametri se prikazuju kao funkcije temperature, prema:

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12}}{RT}\right)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{21}}{RT}\right)$$

Optimalni parametri modela su: $\lambda_{12} = -1095,72 \text{ J mol}^{-1}$, $\lambda_{21} = 2408,16 \text{ J mol}^{-1}$.

Vrijednosti $\delta\gamma$, izračunate jednadžbom (7.151) prikazane su na slici 7.21 kao funkcija sastava otopine.



Slika 7.21 Razlika logaritama eksperimentalnoga i modelnoga omjera koeficijenata aktivnosti u sustavu aceton(1) – benzen(2) pri 101325 Pa. Model je Wilsonov s temperaturno ovisnim parametrima; interakcijski parametri su $\lambda_{12} = -1095,72 \text{ J mol}^{-1}$, $\lambda_{21} = 2408,16 \text{ J mol}^{-1}$. RMS-vrijednost je 0,212 – podaci pripadaju devetome razredu termodinamičke konzistentnosti. Slika pokazuje neslučajan trend rasipanja pa podaci vjerojatno sadrže sistematsku eksperimentalnu pogrešku. Zanimljivo je da isti skup podataka zadovoljava integralni test, koji je nužan, ali ne i dovoljan uvjet za konzistentnost.

7.8. Proračuni ravnoteže para-kapljevina u kemijskom inženjerstvu

Kako je već naglašeno, proračun fazne ravnoteže para-kapljevina ključan je za uspješno osmišljavanje, projektiranje i vođenje osnovnih separacijskih operacija kemijskoga inženjerstva poput destilacije, apsorpcije plinova u kapljevina, vlaženja, sušenja, i dr. Problem izračunavanja fazne ravnoteže para-kapljevina može se pojaviti i u procesima transporta kapljevih, plinovitih ili miješanih struja između pojedinih procesnih jedinica. Tako npr. pri transportu kapljevine kroz cjevovod dolazi do pada tlaka, što može imati za posljedicu djelomično isparavanje kapljevine i blokiranje ili čak potpuno zaustavljanje protjecanja. U neizoliranim cjevovodima, hlađenje plinovite struje može dovesti do njezine djelomične kondenzacije. Pri skladištenju sirovina i produkata, dimenzioniranje i izvedbeno projektiranje spremnika mora uzimati u obzir mogućnost isparavanja kapljevita ili kondenzacije plinovitoga produkta u promjenjivim uvjetima temperature okoliša. Djelomičnim isparavanjem kapljevih sirovina, međuproizvoda i produkata mogu nastati zapaljive ili eksplozivne smjese sa zrakom, što je od presudne važnosti za ocjenu sigurnosti industrijskoga procesa i projektiranje mjera zaštite od eventualnih tehnoloških incidenata. Sve su to primjeri tehnoloških problema čije rješavanje uključuje proračune fazne ravnoteže para-kapljevina.

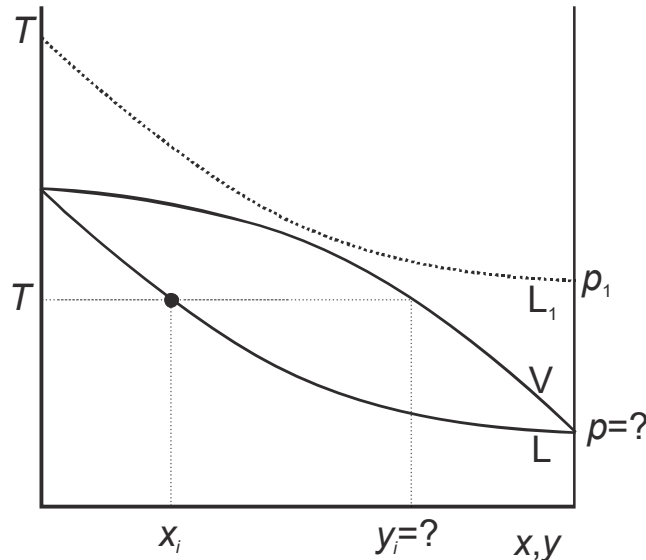
Proračuni fazne ravnoteže mogu se razvrstati u nekoliko osnovnih skupina:

1. proračuni vrelišta
2. proračuni kapljišta
3. proračuni jednokratnoga isparavanja.

U osnovi svih proračuna nalazi se rješavanje sustava nelinearnih bilančnih i ravnotežnih jednadžbi. One se izvode pomnom termodinamičkom analizom sustava uz primjenu različitih ograničenja.

7.9. Proračun vrelišta uz stalnu temperaturu

Proračun vrelišta uz stalnu temperaturu pojavljuje se npr. pri transportu kapljevite smjese kroz izolirani cjevovod. Pad tlaka u cjevovodu može dovesti do djelomičnoga isparavanja kapljevite smjese. Za zadanu temperaturu, T i sastav kapljevine, x_i , treba izračunati pri kojem će tlaku, p , doći do pojave prvih mjehurića pare te kakav će biti sastav pare, y_i , u tom trenutku. Engleski naziv proračuna je *bubble-point problem*, od engl. *bubble* → mjehurić. Problem je shematski ilustriran odgovarajućim T - x - y -dijagramom na slici 7.22.



Slika 7.22 Shematski prikaz problema proračuna vrelišta uz stalnu temperaturu na T - x - y -dijagramu dvokomponentnoga sustava. Crna točka označava poznati sastav kapljevine, x_i , i temperaturu sustava, T . Crtkanom linijom označena je krivulja *liquidusa* L_1 pri tlaku p_1 . Sustav je očito u kapljevitoj stanju. Snižavanjem tlaka krivulja *liquidusa* pomiče se naniže i, u trenutku kada dosegne crnu točku pri tlaku p , počinje vrenje. Krivulja *liquidusa* označena je slovom L, a odgovarajuća krivulja *vaporusa* slovom V. Sastav prvoga mjehurića pare određen je sjecištem izoterme i krivulje *vaporusa*. Traži se, dakle, maksimalan tlak pri kojem je moguće vrenje kapljevine.

Problem se formulira na sljedeći način:

$$T, x_i \rightarrow p, y_i.$$

U točki rješenja (vrelištu), zadovoljiti treba bilancu sastava parne faze, iskazanu zbrojem molarnih udjela komponenata:

$$f(p) = -1 + \sum_{i=1}^{nk} y_i = -1 + \sum_{i=1}^{nk} K_i x_i = 0, \quad (7.154)$$

te ravnotežne jednadžbe (onoliko jednadžbi koliko ima komponenata), iskazane koeficijentima raspodjele:

$$K_i(p, T, x_i, y_i) = \frac{y_i}{x_i}, \quad (7.155)$$

Neki od mogućih izraza za koeficijente raspodjele prikazani su u tablici 7.1. Izrazi su općenito nelinearni, pa se rješenje problema svodi na rješavanje sustava $(nk+1)$ nelinearnih jednadžbi s $(nk+1)$ nepoznanica $(y_1 \dots y_{nk}, p)$.

Sasvim općenito, koeficijent raspodjele pri stalnoj temperaturi ovisi o tlaku i sastavu kapljevine. U kapljevitim smjesama koje se vladaju približno idealno, poput smjesa ugljikovodika, ovisnost o sastavu može se zanemariti, a koeficijent raspodjele iskazuje se kao funkcija tlaka empirijskim izrazima poput:

$$K_i(p) = a_i p^{b_i}, \quad (7.156)$$

S povećanjem tlaka, kapljevite smjese približavaju se odgovarajućoj kritičnoj točki, u kojoj je sastav parne i kapljevite faze identičan. To znači da se koeficijent raspodjele općenito približava jedinici s povećanjem tlaka. Tlak pri kojem koeficijenti raspodjele svih komponenata postaju jednaki naziva se u kemijskom inženjerstvu tlakom konvergenције. Primjer dijagrama toka proračuna vrelišta uz stalnu temperaturu nalazi se u **prilogu 1**.

PRIMJER 7.7: Izračunati vrelište (ravnotežni tlak) kapljevite smjese *n*-pentan(1) – *n*-heksan(2), molarnoga udjela *n*-pentana od $x_1 = 0,4$, pri temperaturi od 0 °C.

RJEŠENJE: Kritične temperature komponenata su: $T_{K1} = 469,7$ K; $T_{K2} = 507,6$ K, a kritični tlakovi su: $p_{K1} = 33,70$ bar; $p_{K2} = 30,25$ bar. Temperatura sustava znatno je niža od kritičnih temperatura komponenata, pa se može očekivati da će ravnotežni tlak biti razmjerno malen. To znači da će se parna faza vladati praktički idealno. S druge strane, radi se o smjesi ugljikovodika, gdje se ne očekuju odstupanja kapljevite faze od idealnosti. Objе faze su idealne, pa se za procjenu koeficijenata raspodjele može primijeniti jednadžba izvedena iz Raoultova zakona, koja glasi:

$$K_i(p) = \frac{p_i^\bullet}{p}. \quad (7.157)$$

Koeficijent raspodjele u tom slučaju ne ovisi o sastavu otopine. Uvrštavanjem izraza u jednadžbu (7.154) dobiva se:

$$f(p) = -1 + \sum_{i=1}^{nk} x_i \frac{p_i^\bullet}{p} = 0, \quad (7.158)$$

i:

$$p = \sum_{i=1}^{nk} x_i p_i^\bullet, \quad (7.159)$$

poznati izraz za izračunavanje ravnotežnoga tlaka u idealnim sustavima.

Parametri Antoineove jednadžbe:

$$\log(p_i^\bullet/\text{bar}) = A_i - \frac{B_i}{T/\text{K} + C_i - 273,15},$$

su:

	A	B	C
<i>n</i> -pentan	3,97786	1064,840	232,014
<i>n</i> -heksan	4,00139	1170,875	224,317

Izračunati ravnotežni tlakovi komponenata su: $p_1^\bullet = 23350$ Pa; $p_2^\bullet = 6050$ Pa, koeficijenti raspodjele su $K_1 = 1,824$; $K_2 = 0,451$, ravnotežni (ukupni) tlak je 13410 Pa, a sastav parne faze je $y_1 = 0,729$; $y_2 = 0,271$.

Ravnotežni tlak smjese, izračunat iz ravnotežnih tlakova komponenata u skladu s Raoultovim zakonom, može poslužiti kao početni tlak za iterativne postupke u uvjetima kad se kapljevita smjesa ne vlada idealno.

PRIMJER 7.8: Izračunati vrelište (ravnotežni tlak) kapljevite smjese *n*-heptan(1) – toluen(2), molarnoga udjela *n*-heptana od $x_1 = 0,6$, pri temperaturi od 374 K. Pretpostaviti da se parna faza vlada idealno.

RJEŠENJE: U ovoj će se smjesi neidealnost kapljevite faze opisati Wilsonovim modelom koeficijenta aktivnosti, s parametrima $\Lambda_{12} = 0,73672$; $\Lambda_{21} = 0,977953$:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right),$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right).$$

Ravnotežni tlakovi para izračunat će se Antoineovim modelom:

$$\log(p_i^\bullet/\text{mmHg}) = A_i - \frac{B_i}{T/\text{K} + C_i - 273,15},$$

s parametrima:

	A	B	C
<i>n</i> -heptan	6,9024	1268,115	216,900
toluen	6,95334	1343,943	219,377

Molarni volumeni kapljevitih komponenata procijenit će se na osnovi izraza:

$$v_i^L = \frac{M_i}{\rho_i},$$

Uzet će se podaci o gustoći pri 25 °C i zanemariti temperaturna ovisnost gustoće: $\rho_1 = 0,73$ g cm⁻³; $\rho_2 = 0,867$ g cm⁻³. Molarne mase su: $M_1 = 100,13$ g mol⁻¹; $M_2 = 92,06$ g mol⁻¹. Koeficijenti raspodjele računat će se prema izrazu (7.84):

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L p_i^\bullet}{p} \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right],$$

Jednadžba za ravnotežni tlak sustava izvest će se na sljedeći način: Prethodna će se jednadžba napisati kao:

$$py_i = x_i \gamma_i^L p_i^\bullet \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right]. \quad (7.160)$$

Izraz na lijevoj strani je parcijalni tlak komponente u parnoj fazi. Zbrajanjem po svim komponentama dobiva se:

$$\sum_{i=1}^{nk} py_i = \sum_{i=1}^{nk} x_i \gamma_i^L p_i^\bullet \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right], \quad (7.161)$$

ili:

$$p \sum_{i=1}^{nk} y_i = \sum_{i=1}^{nk} x_i \gamma_i^L p_i^\bullet \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right]. \quad (7.162)$$

U točki vrelišta zbroj molarnih udjela u kapljevitj fazi mora biti jednak 1 (uvjet bilance tvari za kapljevitj fazu). Stoga vrijedi:

$$p = \sum_{i=1}^{nk} x_i \gamma_i^L p_i^\bullet \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right], \quad (7.163)$$

ili:

$$f(p) = p - \sum_{i=1}^{nk} x_i \gamma_i^L p_i^\bullet \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right] = 0. \quad (7.164)$$

Prvi oblik prikladan je za izračunavanje ravnotežnoga tlaka metodom direktne iteracije, a drugi Newtonovom metodom tangente. Početna pretpostavka tlaka izračunava se na osnovi Raoultova zakona za idealne otopine, izraz (7.159):

$$p = \sum_{i=1}^{nk} x_i p_i^\bullet.$$

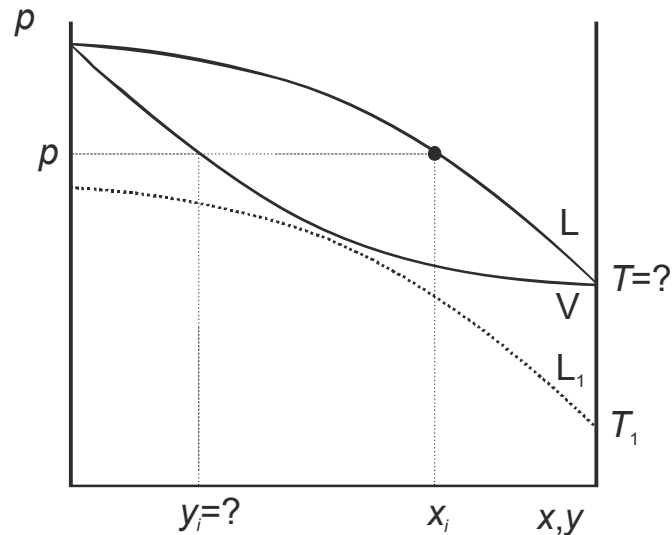
Nakon što se iz jednadžbe (7.164) izračuna ravnotežni tlak, koeficijenti raspodjele računaju se prema izrazu (7.84), a sastav parne faze prema:

$$y_i = K_i x_i. \quad (7.165)$$

Rješenja su: $p = 102170$ Pa, $y_1 = 0,666$; $y_2 = 0,334$. Dijagram toka proračuna je u [prilogu 2](#).

7.10. Proračun vrelišta uz stalan tlak

Višekomponentna kapljevitj smjesa skladišti se u spremnicima pri atmosferskome tlaku. Tijekom sunčanih ljetnih dana vanjska temperatura spremnika može narasti i iznad 60°C . Treba proračunati postoji li opasnost od vrenja uskladištene smjese. To je primjer proračuna vrelišta uz stalan tlak. Također, to je i tzv. *bubble-point problem*. Problem se shematski ilustrira u p - x - y -dijagramu na slici 7.23.



Slika 7.23 Shematski prikaz proračuna vrelišta uz stalan tlak na p - x - y -dijagramu dvokomponentnoga sustava. Crna točka označava poznati sastav kapljevine, x_i , i tlak sustava, p . Crtkanom linijom označena je krivulja *liquidusa* L_1 pri temperaturi T_1 . Sustav je u kapljevitoj stanju. S povišenjem temperature krivulja *liquidusa* pomiče se naviše i, kada dosegne crnu točku pri tlaku p , počinje vrenje. Odgovarajuća krivulja *liquidusa* (puna linija) označena je slovom L, a krivulja *vaporusa* slovom V. Sastav prvoga mjehurića pare određen je sjecištem izobare i krivulje *vaporusa*. Traži se, dakle, minimalna temperatura pri kojoj kapljevina vrije.

Problem se formulira prema:

$$p, x_i \rightarrow T, y_i.$$

U vrelištu treba zadovoljiti bilancu sastava parne faze, iskazanu zbrojem molarnih udjela komponenata, jednačba (7.154), te ravnotežne jednačbe (onoliko jednačbi koliko ima komponenata), iskazane koeficijentima raspodjele, jednačba (7.155):

$$K_i(p, T, x_i, y_i) = \frac{y_i}{x_i}.$$

U smjesama ugljikovodika, ovisnost o sastavu može se zanemariti, a koeficijent raspodjele iskazuje se kao funkcija temperature empirijskim izrazima poput:

$$\log K_i(T) = A_i - \frac{B_i}{T + C_i}. \quad (7.166)$$

koji oblikom podsjećaju na Antoineov izraz. Naime, jednačba ravnoteže para-kapljevina se, u uvjetima idealne parne i kapljevite faze te nakon zanemarivanja Poyntingova faktora svodi na izraz (7.157):

$$K_i(p) = \frac{p_i^\bullet}{p}.$$

Logaritmiranjem se dobiva:

$$\log K_i = \log p_i^\bullet - \log p, \quad (7.167)$$

i zatim:

$$\log K_i = (A_{\text{Ant},i} - \log p) - \frac{B_{\text{Ant},i}}{T + (C_{\text{Ant},i} - 273,15)}, \quad (7.168)$$

što je, uz stalan tlak, analogno empirijskoj jednadžbi (7.166). Primjer dijagrama toka proračuna ravnotežne temperature vrenja pomoću empirijske jednadžbe nalazi se u **prilogu 3**.

PRIMJER 7.9: Izračunati vrelište (ravnotežnu temperaturu) kapljevite smjese *n*-pentan(1) – *n*-heksan(2), molarnoga udjela *n*-pentana od $x_1 = 0,7$, pri tlaku od 1 bar.

RJEŠENJE: Kritične temperature komponenata su: $T_{K1} = 469,7$ K; $T_{K2} = 507,6$ K, a kritični tlakovi su: $p_{K1} = 33,70$ bar; $p_{K2} = 30,25$ bar. Radi se o smjesi ugljikovodika gdje se može smatrati, pri razmjerno niskim tlakovima, da će se obje faze vladati idealno, parna prema jednadžbi stanja idealnoga plina, a kapljevita prema simetričnoj definiciji idealne otopine. Parametri Antoineove jednadžbe:

$$\log(p_i^*/\text{bar}) = A_i - \frac{B_i}{T/\text{K} + C_i - 273,15},$$

za ravnotežni tlak para su:

	A	B	C
<i>n</i> -pentan	3,97786	1064,840	232,014
<i>n</i> -heksan	4,00139	1170,875	224,317

Ravnotežni tlak sustava zbroj je ravnotežnih tlakova komponenata u skladu s Raoultovim zakonom, jednadžba (7.159):

$$p = \sum_{i=1}^{nk} x_i p_i^*.$$

Uvrštavanjem Antoineova izraza dobiva se:

$$p = \sum_{i=1}^{nk} x_i 10^{\left(A_i - \frac{B_i}{T/\text{K} + C_i - 273,15}\right)}, \quad (7.169)$$

Nelinearna jednadžba rješava se iterativnim postupkom uz prikladnu početnu pretpostavku vrelišta, npr:

$$T = \sum_{i=1}^{nk} x_i T_i = \sum_{i=1}^{nk} x_i \left(\frac{B_i}{A_i - \log p/\text{bar}} - C_i + 273,15 \right). \quad (7.170)$$

Izračunati ravnotežni tlakovi komponenata su: $p_1^* = 87720$ Pa; $p_2^* = 12280$ Pa, koeficijenti raspodjele su $K_1 = 1,253$; $K_2 = 0,409$, ravnotežna temperatura vrenja (vrelište) je 315,6 K, a sastav parne faze je $y_1 = 0,877$; $y_2 = 0,123$.

PRIMJER 7.10: Izračunati vrelište (ravnotežnu temperaturu vrenja) kapljevite smjese kloroform(1) – octena kiselina(2), molarnoga udjela kloroforma od $x_1 = 0,6$, pri tlaku od 1 bar. Pretpostaviti da se parna faza vlada idealno.

RJEŠENJE: Pretpostavka o idealnome vladanju parne faze za ovaj sustav nije sretan izbor, jer je poznato da octena kiselina dimerizira u parnoj fazi, npr. (BICH, 1996.). Stoga primjer treba shvatiti tek pedagoški. Neidealnost kapljevite faze opisat će se Wilsonovim modelom koeficijenta aktivnosti, s parametrima $\Lambda_{12} = 0,99211$; $\Lambda_{21} = 1,0000$; jednadžbe za koeficijent aktivnosti su:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right),$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right).$$

Ravnotežni tlakovi para računat će se Antoineovim modelom:

$$\log(p_i^*/\text{mmHg}) = A_i - \frac{B_i}{T/\text{K} + C_i - 273,15},$$

s parametrima:

	A	B	C
kloroform	6,90328	1163,030	227,400
octena kiselina	7,80307	1651,200	225,000

Molarni volumeni kapljevitih komponenata procijenit će se na osnovi izraza:

$$v_i^L = \frac{M_i}{\rho_i}.$$

Uzet će se podaci o gustoći pri 25 °C i zanemariti temperaturna ovisnost gustoće: $\rho_1 = 1,489 \text{ g cm}^{-3}$; $\rho_2 = 1,049 \text{ g cm}^{-3}$. Molarne mase su: $M_1 = 119,378 \text{ g mol}^{-1}$; $M_2 = 60,052 \text{ g mol}^{-1}$. Koeficijenti raspodjele računat će se prema (7.84):

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L p_i^*}{p} \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^*)}{RT} \right],$$

Jednadžba za ravnotežnu temperaturu sustava, izvedena kombiniranjem bilančne jednadžbe za parnu fazu i ravnotežnih jednadžbi za komponente glasi:

$$f(T) = p - \sum_{i=1}^{nk} x_i \gamma_i^L p_i^* \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^*)}{RT} \right] = 0. \quad (7.171)$$

Izraz je izrazito nelinearan, i može se riješiti npr. metodom pokušaja i pogreške. Pretpostavlja se početna vrijednost temperature, a zatim se izračunava ravnotežni tlak prema:

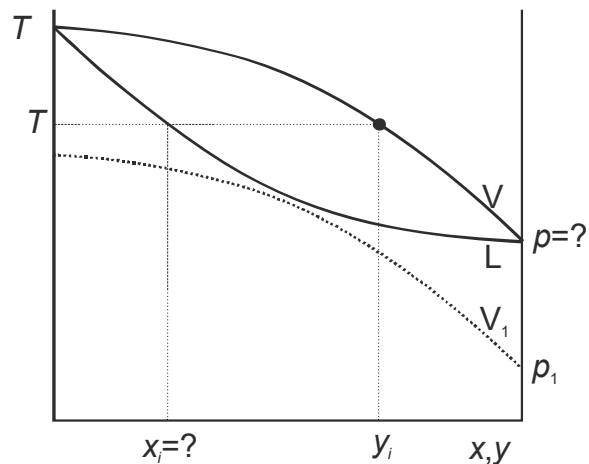
$$p' = \sum_{i=1}^{nk} x_i \gamma_i^L p_i^* \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^*)}{RT} \right]. \quad (7.172)$$

Izračunata vrijednost ravnotežnoga tlaka, p' , neće se podudarati sa zadanom, p . Ovisno o predznaku odstupanja, potrebno je korigirati pretpostavljenu vrijednost temperature. Za $p' < p$, temperatura se povisuje, a za $p' > p$, snizuje. Korak temperaturne promjene odabire se ovisno o odstupanju izračunatoga tlaka i može se po potrebi smanjivati do postizanja željene točnosti.

Rješenja proračuna su: $T = 74,4 \text{ °C}$, $y_1 = 0,896$; $y_2 = 0,104$. Dijagram toka proračuna je u **prilogu 4**.

7.11. Proračun kapljišta uz stalnu temperaturu

Proračun kapljišta uz stalnu temperaturu pojavljuje se npr. pri ukapljivanju plinovite smjese povećanjem tlaka pri konstantnoj temperaturi. Stlačivanje plinovite smjese u većini tehnički važnih slučajeva dovodi do porasta temperature pa se uvjet stalne temperature u sustavu može ostvariti izmjenom topline s okolinom. Za zadanu temperaturu, T , i sastav pare, y_i , treba izračunati pri kojem će tlaku, p , doći do pojave prvih kapljica kapljevine, te kakav će biti sastav kapljevine, x_i , u tom trenutku. Engleski naziv proračuna je *dew-point problem*, od engl. *dew* → rosa. Stoga se u hrvatskome jeziku susreće još i termin proračun rosišta. Problem je shematski ilustriran odgovarajućim T - x - y -dijagramom, na slici 7.24.



Slika 7.24 Shematski prikaz problema proračuna kapljišta (rosišta) uz stalnu temperaturu na T - x - y -dijagramu dvokomponentnoga sustava. Crna točka označava poznati sastav pare, y_i , i temperaturu sustava, T . Crtkanom linijom označena je krivulja *vaporusa* V_1 pri tlaku p_1 . Sustav je u plinovitome stanju. S povišenjem tlaka krivulja *vaporusa* pomiče se naviše i, u trenutku kada dosegne crnu točku pri tlaku p , počinje ukapljivanje. Krivulja *vaporusa* označena je slovom V , a odgovarajuća krivulja *liquidusa* slovom L . Sastav prve kapljice određen je sjecištem izoterme i krivulje *liquidusa*. Traži se, dakle, minimalan tlak pri kojem počinje ukapljivanje.

Problem se formulira na sljedeći način:

$$T, y_i \rightarrow p, x_i.$$

U točki rješenja (kapljištu) treba zadovoljiti bilancu sastava kapljevite faze, iskazanu zbrojem molarnih udjela komponenata:

$$f(p) = -1 + \sum_{i=1}^{nk} x_i = -1 + \sum_{i=1}^{nk} \frac{y_i}{K_i} = 0, \quad (7.173)$$

te ravnotežne jednadžbe (onoliko jednadžbi koliko ima komponenata), iskazane koeficijentima raspodjele, izraz (7.155):

$$K_i(p, T, x_i, y_i) = \frac{y_i}{x_i}.$$

Rješenje problema svodi se na rješavanje sustava $(nk+1)$ nelinearnih jednadžbi s $(nk+1)$ nepoznanica $(x_1 \dots x_{nk}, p)$.

Koeficijent raspodjele pri stalnoj temperaturi općenito ovisi o tlaku i sastavu kapljevine. U smjesama ugljikovodika, ovisnost o sastavu može se zanemariti; ovisnost o tlaku tada se iskazuje empirijskim izrazima poput jednadžbe (7.156). Primjer dijagrama toka za takav proračun je u **prilogu 5**. Ovisnost koeficijenta raspodjele o sastavu donose izrazi za koeficijent aktivnosti npr. Wilsonova ili modela UNIQUAC, UNIFAC ili NRTL.

PRIMJER 7.11: Izračunati kapljište (ravnotežni tlak) kapljevite smjese *n*-pentan(1) – *i*-pentan(2) – neopentan(3) ekvimolarnoga sastava pri temperaturi od 25 °C.

RJEŠENJE: Kritične temperature komponenata su: $T_{K1} = 469,7$ K; $T_{K2} = 460,39$ K, $T_{K3} = 433,75$ K, a kritični tlakovi su: $p_{K1} = 33,70$ bar; $p_{K2} = 33,81$ bar, $p_{K3} = 31,99$ bar. Temperatura i tlak promatrane smjese ugljikovodika znatno su niži od kritičnih temperatura i tlakova komponenata. Stoga će se pretpostaviti da se obje faze vladaju idealno. Za procjenu koeficijenata raspodjele primjenjuje se jednadžba (7.157) izvedena iz Raoultova zakona, koja glasi:

$$K_i(p) = \frac{p_i^*}{p}$$

Koeficijent raspodjele ne ovisi o sastavu otopine. Uvrštavanjem izraza u jednadžbu (7.173) dobiva se:

$$f(p) = -1 + \sum_{i=1}^{nk} \frac{y_i p}{p_i^*} = 0, \quad (7.174)$$

i:

$$p = \frac{1}{\sum_{i=1}^{nk} \frac{y_i}{p_i^*}} \quad (7.175)$$

Parametri Antoineove jednadžbe:

$$\log(p_i^*/\text{bar}) = A_i - \frac{B_i}{T/\text{K} + C_i - 273,15},$$

su:

	A	B	C
<i>n</i> -pentan	3,97786	1064,840	232,014
<i>i</i> -pentan	3,92023	1022,880	233,460
neopentan	3,83916	938,2340	235,249

Izračunati ravnotežni tlakovi komponenata su: $p_1^* = 68350$ Pa; $p_2^* = 91760$ Pa; $p_3^* = 171400$ Pa; koeficijenti raspodjele su $K_1 = 0,715$; $K_2 = 0,959$; $K_3 = 1,792$, ravnotežni (ukupni) tlak je 95650 Pa, a sastav kapljevite faze je $x_1 = 0,466$; $x_2 = 0,348$; $x_3 = 0,186$.

PRIMJER 7.12: Izračunati kapljište (ravnotežni tlak) plinske smjese aceton(1) – voda(2), molarnoga udjela acetona od $y_1 = 0,72$, pri temperaturi od 99,9 °C. Pretpostaviti da se parna faza vlada idealno.

RJEŠENJE: Neidealnost kapljevite faze opisat će se Wilsonovim modelom koeficijenta aktivnosti, s parametrima $\Lambda_{12} = 0,10188$; $\Lambda_{21} = 0,61425$.

Ravnotežni tlakovi para izračunat će se Antoineovim modelom:

$$\log(p_i^*/\text{mmHg}) = A_i - \frac{B_i}{T/\text{K} + C_i - 273,15},$$

s parametrima:

	A	B	C
aceton	7,02447	1161,0	224,0
voda	7,96681	1668,21	228,0

Molarni volumeni kapljevitih komponenata procijenit će se na osnovi izraza:

$$v_i^L = \frac{M_i}{\rho_i}.$$

Uzet će se raspoloživi podaci o gustoći kapljevite faze: $\rho_1 = 0,79 \text{ g cm}^{-3}$; $\rho_2 = 0,98 \text{ g cm}^{-3}$. Molarne mase su: $M_1 = 58,08 \text{ g mol}^{-1}$; $M_2 = 18,015 \text{ g mol}^{-1}$. Koeficijenti raspodjele računat će se prema jednadžbi (7.84):

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L p_i^\bullet}{p} \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right],$$

U točki rješenja treba zadovoljiti jednadžbu:

$$f(p, x_i) = -1 + \sum_{i=1}^{nk} \frac{y_i}{K_i} = 0. \quad (7.176)$$

Jednadžba je nelinearna i rješavat će se iterativnim postupkom. Ključna jednadžba iterativnoga postupka bit će izraz (7.163):

$$p = \sum_{i=1}^{nk} x_i \gamma_i^L p_i^\bullet \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right],$$

izveden kombiniranjem uvjeta bilančne jednadžbe za parnu fazu i ravnotežnih jednadžbi za prisutne komponente. U prvome koraku proračuna pretpostavit će se ravnotežni sastav kapljevite faze, a zatim će se izračunati koeficijenti aktivnosti iz odgovarajućih jednadžbi modela. Uz prepostavku konstantnih koeficijenata aktivnosti izračunat će se (metodom direktne iteracije) ravnotežni tlak koji zadovoljava prethodnu jednadžbu, p' . Dobra početna pretpostavka ravnotežnoga tlaka je njegova idealna vrijednost, izraz (7.159):

$$p = \sum_{i=1}^{nk} x_i p_i^\bullet.$$

Dobiveni ravnotežni tlak omogućuje izračunavanje koeficijenata raspodjele, prema:

$$K'_i = \frac{\gamma_i^L p_i^\bullet}{p'} \exp \left[\frac{v_i^L (p' - p_i^\bullet)}{RT} \right], \quad (7.177)$$

ili pak izravno izračunavanje ravnotežnih sastava parne faze, prema:

$$y'_i = \frac{\gamma_i^L p_i^\bullet x_i}{p'} \exp \left[\frac{v_i^L (p' - p_i^\bullet)}{RT} \right]. \quad (7.178)$$

Ravnotežni sastavi parne faze, y_i' , ne odgovaraju zadanim, definiranim zadatkom, y_i , jer su izračunati na osnovi pretpostavljenoga sastava kapljevine. Nove pretpostavke sastava kapljevine izračunavaju se prema:

$$x_i = \frac{y_i}{K_i'}, \quad (7.179)$$

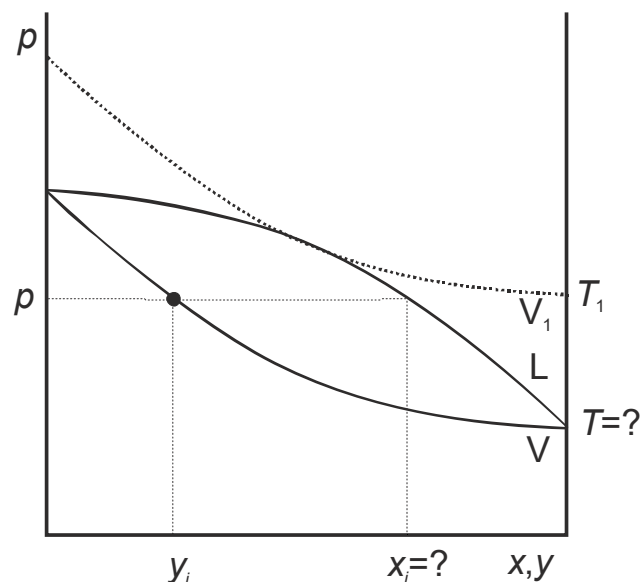
ili izravno prema:

$$x_i = \frac{y_i}{\frac{\gamma_i^L p_i^\bullet}{p'} \exp\left[\frac{v_i^L (p' - p_i^\bullet)}{RT}\right]}. \quad (7.180)$$

Nove pretpostavke sastava poželjno je normalizirati tako da njihov zbroj iznosi 1. Sada se proračun može vratiti na korak izračunavanja koeficijenata aktivnosti, itd. Kriterij završetka proračuna je izjednačanje izračunatoga ravnotežnoga sastava parne faze, y_i' , sa zadanim, y_i . U točki završetka proračuna istodobno su zadovoljene ravnotežne jednadžbe svih komponenata i bilančna jednadžba sastava parne faze. Dijagram toka proračuna je u **prilogu 6**, a rješenja su: $p = 318330$ Pa, $x_1 = 0,359$; $x_2 = 0,641$.

7.12. Proračun kapljišta uz stalan tlak

Problem proračuna kapljišta uz stalan tlak može se pojaviti npr. pri skladištenju ili strujanju plinovite smjese u uvjetima niskih, zimskih temperatura, pri čemu može doći do kondenzacije dijela smjese. Za zadani tlak, p , i sastav pare, y_i , treba izračunati pri kojoj će temperaturi, T , doći do pojave prvih kapljica, te kakav će biti sastav kapljevine, x_i , u tom trenutku. I ovo je tzv. *dew-point problem*. Problem je shematski ilustriran odgovarajućim p - x - y -dijagramom.



Slika 7.25 Shematski prikaz problema proračuna kapljišta (rosišta) uz stalan tlak na p - x - y -dijagramu dvokomponentnoga sustava. Crna točka označava poznati sastav pare, y_i , i tlak sustava, p . Crtkanom linijom označena je krivulja *vaporusa* V_1 pri temperaturi T_1 . Sustav je u plinovitome stanju. Snižanjem temperature krivulja *vaporusa* pomiče se naniže i, u trenutku kada dosegne crnu točku pri temperaturi T , počinje kondenzacija (ukapljivanje). Krivulja *vaporusa* označena je slovom V , a odgovarajuća krivulja *liquidusa* slovom L . Sastav prve kapljice određen je sjecištem izobare i krivulje *liquidusa*. Traži se, dakle, maksimalna temperatura pri kojoj počinje ukapljivanje.

Problem se formulira kao:

$$p, y_i \rightarrow T, x_i.$$

U točki rješenja (kapljištu) treba zadovoljiti bilancu sastava kapljevite faze, iskazanu zbrojem molarnih udjela komponenata:

$$f(T) = -1 + \sum_{i=1}^{nk} x_i = -1 + \sum_{i=1}^{nk} \frac{y_i}{K_i} = 0, \quad (7.181)$$

te ravnotežne jednačbe (onoliko jednačbi koliko ima komponenata), iskazane koeficijentima raspodjele, jednačba (7.155):

$$K_i(p, T, x_i, y_i) = \frac{y_i}{x_i}.$$

Rješenje problema svodi se na rješavanje sustava $(nk+1)$ nelinearnih jednačbi s $(nk+1)$ nepoznanica $(x_1 \dots x_{nk}, T)$.

Koeficijent raspodjele pri stalnome tlaku ovisi o temperaturi i sastavu kapljevine. U smjesama ugljikovodika, ovisnost o sastavu može se zanemariti; ovisnost o temperaturi iskazuje se empirijskim izrazima poput jednačbe (7.166). Primjer dijagrama toka proračuna kada koeficijent aktivnosti ne ovisi o sastavu nalazi se u **prilogu 7**. Ovisnost koeficijenta raspodjele o sastavu ugrađena je u izraze za koeficijent aktivnosti.

PRIMJER 7.13: Izračunati kapljište (ravnotežnu temperaturu) plinovite smjese ugljikovodika propan(1) – *n*-butan(2) ekvimolarnoga sastava pri tlaku od 2 bar. Pretpostaviti idealno vladanje plina i kapljevine.

RJEŠENJE: Ravnotežna temperatura dobiva se rješavanjem nelinearne jednačbe:

$$f(T) = -1 + \sum_{i=1}^{nk} \frac{y_i}{K_i} = 0. \quad (7.182)$$

Za procjenu koeficijentata raspodjele primjenjuje se jednačba (7.157) izvedena iz Raoultova zakona:

$$K_i(p) = \frac{p_i^\bullet}{p}.$$

Uvrštavanjem se dobije:

$$f(T) = -1 + \sum_{i=1}^{nk} \frac{py_i}{p_i^\bullet(T)} = 0. \quad (7.183)$$

Ravnotežni tlakovi komponenata računaju se prema Antoineovu izrazu:

$$\log(p_i^\bullet/\text{bar}) = A_i - \frac{B_i}{T/\text{K} + C_i - 273,15},$$

s parametrima:

	A	B	C
propan	3,92828	803,9970	247,040
<i>n</i> -butan	3,93266	935,7730	238,789

Uvrštavanjem Antoineova izraza u jednadžbu za ravnotežnu temperaturu dobiva se:

$$f(T) = -1 + \sum_{i=1}^{nk} \frac{p y_i}{10^{\left(A_i - \frac{B_i}{T/K + C_i - 273,15} \right)}} = 0. \quad (7.184)$$

Jednadžba se preuređuje u:

$$\sum_{i=1}^{nk} \frac{y_i}{10^{\left(A_i - \frac{B_i}{T/K + C_i - 273,15} \right)}} = \frac{1}{p}. \quad (7.185)$$

Ta se nelinearna jednadžba rješava iterativno, uz prikladnu početnu pretpostavku temperature.

Izračunati ravnotežni tlakovi komponenata su: $p_1^* = 547770$ Pa; $p_2^* = 124320$ Pa, koeficijenti raspodjele su $K_1 = 2,703$; $K_2 = 0,613$, ravnotežna temperatura (vrelište) je $5,02$ °C, a sastav kapljevite faze je $x_1 = 0,185$; $x_2 = 0,815$.

PRIMJER 7.14: Izračunati kapljište (ravnotežnu temperaturu) plinske smjese acetona(1) – voda(2), molarnoga udjela acetona od $y_1 = 0,40$, pri tlaku od $344,7$ kPa. Pretpostaviti da se parna faza vlada idealno.

RJEŠENJE: Termodinamički podaci za sustav (parametri Wilsonova modela, parametri Antoineove jednadžbe, gustoće i molarne mase kapljevite komponenti) prikazani su u primjeru 7.12.

Ravnotežna temperatura dobiva se rješavanjem nelinearne jednadžbe (7.182):

$$f(T) = -1 + \sum_{i=1}^{nk} \frac{y_i}{K_i} = 0,$$

koja se izvodi kombiniranjem bilančne jednadžbe za parnu fazu, i ravnotežnih jednadžbi objiju komponenata. Koeficijent raspodjele funkcija je sastava i temperature. Uz pretpostavku idealnoga vladanja parne faze vrijedi:

$$K_i = \frac{\gamma_i^L(x_i, T) p_i^*(T)}{p} \exp \left\{ \frac{v_i^L(T) [p - p_i^*(T)]}{RT} \right\}. \quad (7.186)$$

Jednadžba za K_i izrazito je nelinearna. Problem će se riješiti metodom pokušaja i pogreške.

U prvome će se koraku pretpostaviti ravnotežna temperatura, T . Zatim će se pretpostaviti još i sastav kapljevite faze, x_i . Iz pretpostavljenih će se vrijednosti izračunati ravnotežni tlakovi čistih komponenata i koeficijenti aktivnosti u kapljevitoj fazi. Slijedi izračunavanje približnoga ravnotežnoga tlaka, p' , rješavanjem jednadžbe:

$$p' = \sum_{i=1}^{nk} x_i \gamma_i^L p_i^* \exp \left[\frac{v_i^L(p' - p_i^*)}{RT} \right]. \quad (7.187)$$

Kao početna pretpostavka tlaka za izračunavanje metodom izravne iteracije može poslužiti vrijednost dobivena na osnovi Raoultova zakona, izraz (7.159):

$$p = \sum_{i=1}^{nk} x_i p_i^* .$$

Slijedi izračunavanje približnoga sastava parne faze, izraz (7.178):

$$y_i' = \frac{\gamma_i^L p_i^\bullet x_i}{p'} \exp \left[\frac{v_i^L (p' - p_i^\bullet)}{RT} \right].$$

Izračunati sastav parne faze neće biti jednak zadanome. Slijedi izračunavanje nove pretpostavke sastava kapljevite faze, prema (7.180):

$$x_i = \frac{y_i}{\frac{\gamma_i^L p_i^\bullet}{p'} \exp \left[\frac{v_i^L (p' - p_i^\bullet)}{RT} \right]},$$

uz moguću normalizaciju tako da njihov zbroj iznosi 1. Nakon toga se proračun vraća na izračunavanje novih vrijednosti koeficijenata aktivnosti. Petlja proračuna „vrtjet“ će se sve dok se izračunati sastavi parne faze, y' ne izjednače sa zadanim, y . Izjednačavanjem se istodobno zadovoljavaju bilančna jednadžba za sastav kapljevite faze i ravnotežne jednadžbe za sve komponente. No, sve to vrijedi za prvu pretpostavljenu temperaturu. Vrijednost ravnotežnoga tlaka p' koja odgovara pretpostavljenoj temperaturi nije ujedno i zadana vrijednost tlaka, p . Stoga je na osnovi rezultata potrebno korigirati pretpostavljenu temperaturu; za $p' < p$ pretpostavljenu temperaturu treba povisiti, a za $p' > p$ sniziti za određeni korak. Tada treba ponoviti cijeli proračun. Radi se, dakle, o pretraživanju temperaturnoga područja metodom pokušaja i pogreške. U blizini rješenja, temperaturni korak može se po potrebi smanjiti do postizanja željene točnosti.

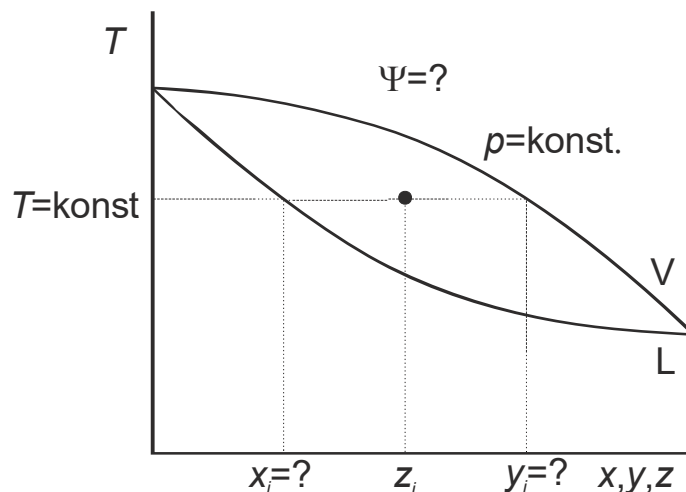
Konačna rješenja proračuna za prikazani primjer su: $t = 121,84 \text{ }^\circ\text{C}$; $x_1 = 0,022$; $x_2 = 0,978$. Dijagram toka proračuna je u prilogu 8.

7.13. Proračun jednokratnoga isparavanja uz stalan tlak i temperaturu

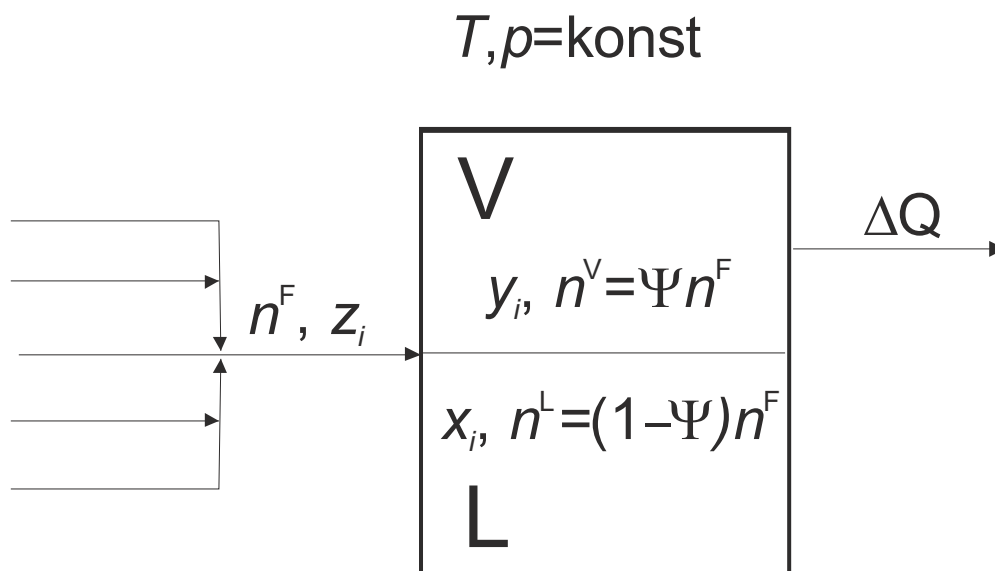
Ova se vrsta kemijsko-inženjerskoga problema na engleskome naziva *isothermal flash problem*, od čega dolazi hrvatski kolokvijalno „izotermni flash“. Problem se u kemijskom inženjerstvu susreće npr. kada se struja kapljevine poznatoga sastava, z_i , preko redukcijskoga ventila prevede na niži tlak, p , i uvede u procesnu posudu – djelomični isparivač. U posudi dolazi do isparavanja prvenstveno lakše hlapive komponente ili komponenata i nastajanja parne faze. Uvjet izoternosti ostvaruje se ovisno o vremenu zadržavanja dvofazne smjese para-kapljevina u isparivaču. Vrijeme zadržavanja mora biti dovoljno dugo da se: 1. uspostavi fazna ravnoteža i 2. izmijeni toplina s okolinom do uspostavljanja konačne temperature, T , jednake temperaturi okoliša. Naime, da bi se ispario dio kapljevine, potrebno je utrošiti određenu količinu topline približno jednaku zbroju entalpija isparavanja komponenata. Ta se toplina uzima iz okoliša. Primjer takve separacije je odvajanje lakohlapljivih plinova, vodika i metana, iz smjese viših ugljikovodika.

Za provedbu proračuna u izotermno-izobarnim uvjetima nije bitno agregatno stanje ulazne smjese, već samo njezin ukupni sastav. Slična formulacija problema može se pojaviti i kod djelomičnoga ukapljivanja ili pri miješanju više ulaznih struja. Potonje se odvija npr. na ravnotežnome stupnju destilacijske kolone, gdje se u pravilu miješa jedna ulazna plinovita i jedna ulazna kapljevita struja. Prilikom miješanja uspostavlja se fazna ravnoteža pri čemu se oblikuju dvije izlazne struje, ravnotežna para i ravnotežna kapljevina.

Problem se shematski može ilustrirati na T - x - y -dijagramu, slika 7.26, ili na shematskome prikazu separacijskoga problema, slika 7.27.



Slika 7.26 Shematski prikaz problema proračuna jednokratnoga isparavanja uz stalan tlak i temperaturu na T - x - y -dijagramu dvokomponentnoga sustava. Crna točka označava poznati ukupni sastav jedne ili više ulaznih struja, z_i , pri poznatome tlaku sustava, p , i temperaturi, T . Točka se nalazi u dvofaznome području i razdvaja se po veznoj liniji na paru i kapljevinu u međusobnoj ravnoteži, odgovarajućih sastava y_i i x_i . Ukupni molarni udio pare u sustavu nakon separacije je Ψ , a ukupni molarni udio kapljevine $1-\Psi$. Može se odrediti grafički, primjenom pravila poluge, ili numerički.



Slika 7.27 Shematski prikaz separacijskoga problema. Jedna ili više ulaznih struja (kapljevitih ili plinovitih), ukupne množine tvari n^F i ukupnoga sastava z_i , uvodi se u separator. Smjesa se razdvaja na paru, V, množine tvari n^V i sastava y_i , i kapljevinu L, množine tvari n^L i sastava x_i . Udio parne faze u sustavu označava se s Ψ . Ako u sustavu dolazi do neto isparavanja, troši se određena količina topline, ΔQ , a ako dolazi do neto ukapljivanja, oslobađa se određene količine topline, ΔQ . Uvjet izotermnosti ostvaruje se izmjenom ΔQ s okolinom kroz stijenku neizolirane procesne posude.

Problem jednokratnoga isparavanja formulira se kao:

$$p, T, z_i \rightarrow x_i, y_i, \Psi.$$

Ukupan broj nepoznanica je $2nk+1$; to su nk molarnih udjela u parnoj fazi, y_i , nk molarnih udjela u kapljevitij fazi, x_i , te udio parne faze u sustavu Ψ . Za rješavanje problema treba postaviti nk ravnotežnih jednadžbi (7.155):

$$K_i(p, T, x_i, y_i) = \frac{y_i}{x_i},$$

Te zatim još i nk bilančnih jednadžbi za sve komponente:

$$n_i^F = n_i^L + n_i^V, \quad (7.188)$$

ili, prema obliku (7.3):

$$z_i n^F = x_i n^L + y_i n^V.$$

Dijeljenjem s ukupnom množinom tvari dobiva se:

$$z_i = (1 - \Psi)x_i + \Psi y_i. \quad (7.189)$$

Preostala jednadžba može biti bilo bilančni uvjet za parnu fazu (7.5):

$$\sum_{i=1}^{nk} y_i = 1,$$

bilo bilančni uvjet za kapljevitu fazu (7.6):

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i = 1,$$

bilo kombinirani Rachford-Riceov bilančni uvjet (RACHFORD, 1952.):

$$\sum_{i=1}^{nk} y_i - \sum_{i=1}^{nk} x_i = 0. \quad (7.190)$$

Bilančne jednadžbe za komponente mogu se kombinirati s ravnotežnima. Zamjenom x_i s y_i/K_i dobiva se:

$$z_i = (1 - \Psi) \frac{y_i}{K_i} + \Psi y_i, \quad (7.191)$$

i nakon sređivanja:

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + \Psi(K_i - 1)}. \quad (7.192)$$

Zamjenom y_i s $K_i x_i$ dobiva se, nakon skraćivanja:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \Psi(K_i - 1)}. \quad (7.193)$$

Uvrštavanjem u bilančni uvjet za kapljevitu fazu dobiva se:

$$f(\Psi) = -1 + \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i}{1 + \Psi(K_i - 1)} = 0. \quad (7.194)$$

Uvrštavanjem, pak, u kombinirani Rachford-Riceov bilančni uvjet (7.190) dolazi se do:

$$f(\Psi) = \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + \Psi(K_i - 1)} = 0. \quad (7.195)$$

Rješavanjem bilo koje od prethodnih dviju jednadžbi može se odrediti ravnotežni udio parne faze u sustavu, Ψ . Jednadžbe su izrazito nelinearne, pa se primjenjuju iterativni postupci rješavanja.

PRIMJER 7.15: Jednokratnim isparavanjem pri 25 °C i 1 bar uklanja se metan iz smjese izomernih pentana. Ulazni sastav smjese je: $z_1(\text{metan}) = 0,1$; $z_2(n\text{-pentan}) = 0,5$; $z_3(i\text{-pentan}) = 0,3$; $z_4(\text{neopentan}) = 0,1$. Treba izračunati udjele parne i kapljevite faze i njihov sastav.

RJEŠENJE: Smatrat će se da se opisana ugljikovodična smjesa vlada idealno, kako u parnoj (jednaka stanja idealnoga plina), tako i u kapljevitoj fazi (Raoultov zakon). Molarni udio parne faze, Ψ , izračunat će se rješavanjem kombiniranoga Rachford-Riceova bilančnoga uvjeta (7.195):

$$\sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + \Psi (K_i - 1)} = 0.$$

Koeficijenti raspodjele izračunat će se prema (7.157):

$$K_i(p) = \frac{p_i^{\bullet}}{p}.$$

Ravnotežni tlakovi komponenata računat će se prema Antoineovu izrazu:

$$\log(p_i^{\bullet}/\text{bar}) = A_i - \frac{B_i}{T/\text{K} + C_i - 273,15}.$$

Parametri su:

	A	B	C
metan	3,76870	395,7440	266,681
n-pentan	3,97786	1064,840	232,014
i-pentan	3,92023	1022,880	233,460
neopentan	3,83916	938,2340	235,249

Nakon uvrštavanja svega i sređivanja dobiva se:

$$\sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i \left(A_i - \frac{B_i}{T/\text{K} + C_i - 273,15} - p \right)}{p + \Psi \left(A_i - \frac{B_i}{T/\text{K} + C_i - 273,15} - p \right)} = 0. \quad (7.196)$$

U području $\{0,1\}$ prethodna jednadžba ima rješenje: $\Psi_1 = 0,585$. Koeficijenti raspodjele, te sastavi parne i kapljevite faze, izračunati prema jednadžbama (7.192) i (7.193):

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + \Psi (K_i - 1)},$$

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \Psi (K_i - 1)},$$

prikazani su u tablici 7.7:

Tablica 7.7 Koeficijenti raspodjele, K , te molarni udjeli komponenata u kapljevitaj, x , i parnoj fazi, y , za razmatrani slučaj separacije smjese ugljikovodika jednokratnim isparavanjem pri 25 °C i 1 bar.

	K	x	y
metan	258,2	$6,603 \cdot 10^{-4}$	0,1705
<i>n</i> -pentan	0,6835	0,6136	0,4194
<i>i</i> -pentan	0,9176	0,3152	0,2892
neopentan	1,714	$7,054 \cdot 10^{-2}$	0,1209

Rezultati pokazuju da se metan gotovo u potpunosti uklanja iz kapljevine, ali uz znatan gubitak smjese izomernih pentana.

U **prilogu 9** prikazan je primjer proračuna jednokratnoga isparavanja uz stalan tlak i temperaturu kad se parna i kapljevita smjesa smatraju idealnima, a koeficijent raspodjele opisuju se empirijskim izrazima karakterističnima za naftnu i petrokemijsku industriju.

PRIMJER 7.16: Izračunati sastav parne i kapljevite faze, te molarni udio pare u sustavu za jednokratno isparavanje smjese aceton(1) – acetonitril(2) pri 45 °C i 0,45 bar, ekvimolarnoga sastava. Pretpostaviti idealno vladanje parne faze.

RJEŠENJE: Neidealnost kapljevite faze opisat će se Wilsonovim modelom uz parametre $\Lambda_{12} = 0,68271$, $\Lambda_{21} = 1,30840$. Gustoće čistih komponenata iznose $\rho_1 = 0,792 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_2 = 0,783 \text{ g cm}^{-3}$, a molarne mase su: $M_1 = 58,05 \text{ g mol}^{-1}$, $M_2 = 41,03 \text{ g mol}^{-1}$. Molarni volumeni komponenata izračunavaju se prema:

$$v_i^L = \frac{M_i}{\rho_i}$$

Koeficijenti raspodjele izračunavaju se iz jednadžbe (7.84):

$$K_i = \frac{\gamma_i^L p_i^*}{p} \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^*)}{RT} \right]$$

Ravnotežni se tlakovi izračunavaju prema Antoineovu izrazu:

$$\log(p_i^*/\text{mmHg}) = A_i - \frac{B_i}{T/\text{K} + C_i - 273,15}$$

uz parametre:

	A	B	C
aceton	7,23967	1279,87	237,50
acetonitril	7,24299	1397,93	238,89

U točki rješenja treba zadovoljiti bilančni uvjet za kapljevitu fazu prema (7.194):

$$\sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i}{1 + \Psi(K_i - 1)} = 1. \quad (7.197)$$

Proračun se provodi iterativno. U prvome se koraku pretpostavlja sastav kapljevine faze. Zatim se izračunavaju koeficijenti aktivnosti pa koeficijenti raspodjele komponenata (K -vrijednosti). Uz izračunate K -vrijednosti, traži se Ψ koji zadovoljava prethodnu jednadžbu (jednadžba je nelinearna i rješava se iterativno – potrebno je prikladno odabrati početnu pretpostavku Ψ). Nakon izračunavanja udjela parne faze u sustavu, jednadžba:

$$x'_i = \frac{z_i}{1 + \Psi(K_i - 1)}, \quad (7.198)$$

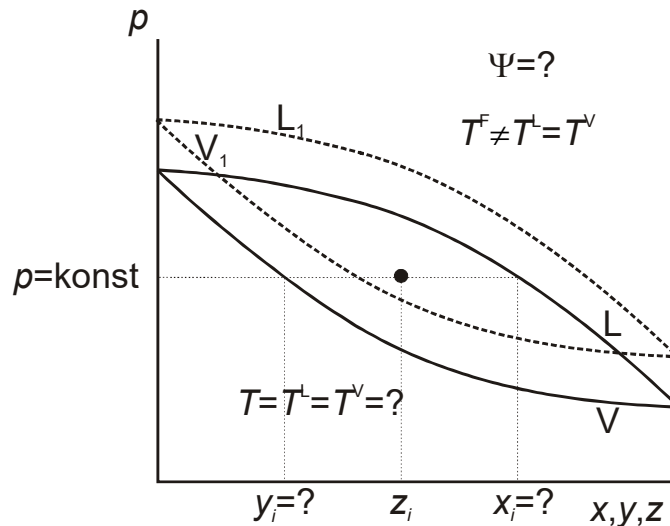
daje nove vrijednosti sastava kapljevine faze, različite od prvobitno pretpostavljenih. Proračun se vraća na korak izračunavanja koeficijenata aktivnosti. Prekid iteracije ostvaruje se kada sastavi kapljevine, izračunati u dvama uzastopnim koracima postanu praktički jednaki.

Dijagram toka proračuna nalazi se u **prilogu 10**, a konačni rezultati su: $x_1 = 0,4084$; $y_1 = 0,6300$; $\Psi = 0,4131$.

7.14. Proračun jednokratnoga isparavanja uz stalan tlak i entalpiju

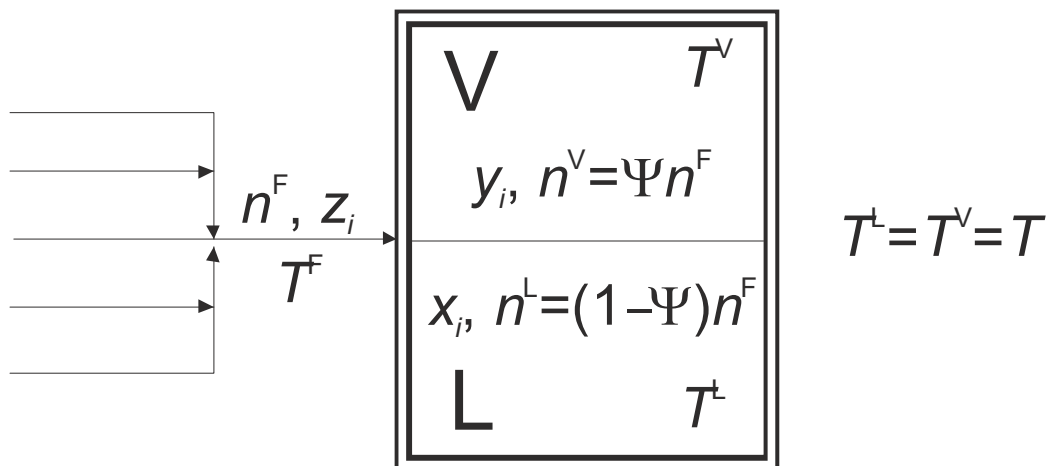
Engleski naziv za proračun iz podnaslova je *adiabatic flash problem*, od čega dolazi hrvatski kolokvijalno „adijabatski *flash*“. Razlika od proračuna jednokratnoga isparavanja u izotermnim uvjetima jest u uvjetima izmjene topline s okolinom. Kod adijabatskoga isparavanja ne dolazi do izmjene topline s okolinom. Sustav je ili izoliran, ili je pak brzina izmjene topline s okolinom znatno manja od brzine uspostavljanja termodinamičke ravnoteže. Ulazna struja, ili smjesa ulaznih struja, poznata ukupnoga sastava, z_i , i poznate ulazne temperature, T^F , uvodi se u procesnu posudu pod tlakom p . Dolazi li u sustavu do neto isparavanja, tj. kada je količina pare na izlazu iz procesne posude veća od količine pare na ulazu, izlazna temperatura, T , će se sniziti u odnosu na ulaznu vrijednost. To znači da se potrebna količina topline za isparavanje uzima iz same ulazne struje (ili ulaznih struja) Vrijedi, naravno i obrat. Kada u sustavu dolazi do neto kondenzacije, oslobođena toplina predaje se izlaznim strujama i povisuje im temperaturu u odnosu na ulaznu vrijednost.

Problem se shematski može ilustrirati na p - x - y -dijagramu, slika 7.28, ili na prikazu separacijskoga problema, slika 7.29.



Slika 7.28 Shematski prikaz problema proračuna jednokratnoga isparavanja uz stalan tlak i entalpiju na p - x - y -dijagramu dvokomponentnoga sustava. Crna točka označava poznati ukupni sastav jedne ili više ulaznih struja, z_i , pri poznatome tlaku sustava, p . Crtkano su označene krivulje *vaporusa* i *liquidusa* (V_1 i L_1) za ulaznu temperaturu T^F . Sustav je u nestabilnome području i dolazi do fazne separacije, u prikazanome slučaju do neto isparavanja. Količina topline potrebna za isparavanje uzima se iz samih ulaznih struja, što znači da se snižava temperatura do konačne vrijednosti $T^L = T^V = T$. Konačnoj temperaturi odgovaraju krivulje *vaporusa* i *liquidusa* iscrtane punom linijom (V i L). U stanju ravnoteže sastavi pare i kapljevine y_i i x_i , očitavaju se iz ucrtane vezne linije pri stalnome tlaku. Ukupni molarni udio pare u sustavu nakon separacije je Ψ , a ukupni molarni udio kapljevine $1-\Psi$.

$H, p = \text{konst}$



Slika 7.29 Shematski prikaz separacijskoga problema. Jedna ili više ulaznih struja (kapljeviti ili plinoviti), ukupne množine tvari n^F , ukupnoga sastava z_i , i definirane ulazne temperature T^F uvodi se u separator. Smjesa se razdvaja na paru, V , množine tvari n^V i sastava y_i , i kapljevinu L , množine tvari n^L i sastava x_i . Udio parne faze u sustavu označava se s Ψ . Ako u sustavu dolazi do neto isparavanja, troši se određena količina topline, ΔQ , a ako dolazi do neto ukapljivanja, oslobađa se određene količine topline, ΔQ . Sustav je izoliran, i utrošena ili oslobođena količina topline mijenjat će izlaznu temperaturu do njezine ravnotežne vrijednosti, T .

Problem adijabatskoga jednokratnoga isparavanja formulira se kao:

$$p, T^F, z_i \rightarrow x_i, y_i, \Psi, T.$$

Ukupan broj nepoznanica je $2nk+2$; to su nk molarnih udjela u parnoj fazi, y_i , nk molarnih udjela u kapljevitoj fazi, x_i , udio parne faze u sustavu Ψ i ravnotežna temperatura T . Za rješavanje problema treba postaviti nk ravnotežnih jednadžbi (7.155):

$$K_i(p, T, x_i, y_i) = \frac{y_i}{x_i},$$

nk bilančnih jednažbi za sve komponente (7.188):

$$n_i^F = n_i^L + n_i^V,$$

ili (7.3):

$$z_i n^F = x_i n^L + y_i n^V.$$

Dijeljenjem s ukupnom množinom tvari dobiva se ponovo (7.189):

$$z_i = (1 - \Psi)x_i + \Psi y_i.$$

Za potpuno formuliranje problema potrebne su još dvije jednažbe. Prva može biti bilančni uvjet za parnu fazu (7.5):

$$\sum_{i=1}^{nk} y_i = 1,$$

bilančni uvjet za kapljevitu fazu (7.6):

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i = 1,$$

ili pak kombinirani Rachford-Riceov bilančni uvjet (RACHFORD, 1952.) (7.190):

$$\sum_{i=1}^{nk} y_i - \sum_{i=1}^{nk} x_i = 0.$$

Posljednja jednažba je bilančna jednažba za entalpiju:

$$H^F(p, T, z_i) = H^L(p, T, x_i) + H^V(p, T, y_i). \quad (7.199)$$

Kao i kod izotermno-izobarnoga problema, bilančne jednažbe za komponente mogu se kombinirati s ravnotežnima. Zamjenom x_i s y_i/K_i dobiva se (7.191):

$$z_i = (1 - \Psi) \frac{y_i}{K_i} + \Psi y_i,$$

ili (7.192):

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + \Psi(K_i - 1)}.$$

te (7.193):

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \Psi(K_i - 1)}.$$

Uvrštavanjem u bilančni uvjet za kapljevitu fazu dobiva se (7.194):

$$f(\Psi) = -1 + \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i}{1 + \Psi(K_i - 1)} = 0.$$

Uvrštavanjem, u kombinirani Rachford-Riceov bilančni uvjet (7.190) dolazi se do (7.195):

$$f(\Psi) = \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + \Psi(K_i - 1)} = 0.$$

Koeficijenti raspodjele su, u načelu, funkcije tlaka, temperature, te sastava pare i kapljevine. Kod jednostavnih smjesa, poput smjesa ugljikovodika, ovisnost o sastavu u velikom se broju slučajeva može zanemariti. Za stalan tlak tada se može pisati, npr:

$$f(\Psi, T) = \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + \Psi(K_i - 1)} = 0. \quad (7.200)$$

Bilančna jednačina za entalpiju može se iskazati preko množina tvari u sustavu:

$$n^F h^F - n^L h^L - n^V h^V = 0. \quad (7.201)$$

Molarna entalpija smjese zbroj je molarnih entalpija komponenata, uzimajući u obzir sastav smjese i ekscerne entalpije. Uvrštavanjem se dobiva:

$$n^F \left(\sum_{i=1}^{nk} z_i h_i^{\bullet F} + h^{\text{ex},F} \right) - n^L \left(\sum_{i=1}^{nk} x_i h_i^{\bullet L} + h^{\text{ex},L} \right) - n^V \left(\sum_{i=1}^{nk} y_i h_i^{\bullet V} + h^{\text{ex},V} \right) = 0. \quad (7.202)$$

Dijeljenjem s ukupnom množinom tvari dobiva se:

$$\left(\sum_{i=1}^{nk} z_i h_i^{\bullet F} + h^{\text{ex},F} \right) - (1 - \Psi) \left(\sum_{i=1}^{nk} x_i h_i^{\bullet L} + h^{\text{ex},L} \right) - \Psi \left(\sum_{i=1}^{nk} y_i h_i^{\bullet V} + h^{\text{ex},V} \right) = 0. \quad (7.203)$$

Kod jednostavnih se smjesa ugljikovodika ekscerne entalpije mogu zanemariti pa slijedi:

$$\sum_{i=1}^{nk} z_i h_i^{\bullet F} - (1 - \Psi) \sum_{i=1}^{nk} x_i h_i^{\bullet L} - \Psi \sum_{i=1}^{nk} y_i h_i^{\bullet V} = 0. \quad (7.204)$$

Vrlo se često raspoložbe podacima za specifične entalpije, h_{sp} [J kg⁻¹], umjesto molarnih entalpija komponenata, h [J mol⁻¹]. Tada se može pisati:

$$\sum_{i=1}^{nk} M z_i h_{sp,i}^{\bullet F} - (1 - \Psi) \sum_{i=1}^{nk} M x_i h_{sp,i}^{\bullet L} - \Psi \sum_{i=1}^{nk} M y_i h_{sp,i}^{\bullet V} = 0. \quad (7.205)$$

Pri uvjetima stalnoga, razmjerno niskoga tlaka, entalpije komponenata, bilo u parnoj, bilo u kapljevitoj fazi, funkcije su temperature. Stoga se može pisati:

$$g(\Psi, T) = \sum_{i=1}^{nk} M z_i h_{sp,i}^{\bullet F} - (1 - \Psi) \sum_{i=1}^{nk} M x_i h_{sp,i}^{\bullet L} - \Psi \sum_{i=1}^{nk} M y_i h_{sp,i}^{\bullet V} = 0. \quad (7.206)$$

Jednačbe (7.200) i (7.206) tvore sustav dviju nelinearnih jednačbi s dvjema nepoznicama, koji se može rješavati, primjerice, razmjerno jednostavnim iterativnim Newton-Raphsonovim postupkom. U općem je slučaju potrebno uzeti u obzir još i ovisnost ekscernih entalpija i koeficijenata raspodjele o sastavu parne i kapljevite faze, pa je postupak rješavanja tih jednačbi znatno složeniji.

PRIMJER 7.17: Trokomponentna kapljevita smjesa propan(1) – *n*-butan(2) – *n*-pentan(3), sastava $z_1 = 0,5$; $z_2 = 0,1$; $z_3 = 0,4$; temperature 361,11 K, uvodi se u adijabatski jednokratni isparivač pri tlaku od 8,27 bar. Treba izračunati ravnotežne sastave pare i kapljevine i ravnotežni udio parne faze u sustavu.

RJEŠENJE: Radi se o ugljikovodičnoj smjesi za koju se može pretpostaviti da koeficijenti raspodjele (*K*-vrijednosti) neće ovisiti o sastavu, već o tlaku i temperaturi. Pri nazivnome tlaku (120 psi u anglosaksonskim jedinicama), ovisnost *K*-vrijednosti o temperaturi može se opisati empirijskim polinomnim izrazom oblika:

$$K = \alpha K_{ip} \quad (7.207)$$

α je relativna hlapljivost ugljikovodika u odnosu na *i*-pentan. K_{ip} je koeficijent raspodjele *i*-pentana. Temperaturne ovisnosti su:

$$K_{ip} = 16,0075 - 0,126508(T/K) + 3,10779 \cdot 10^{-4} (T/K)^2 - 2,16017 \cdot 10^{-7} (T/K)^3; \quad (7.208)$$

$$\alpha = a_1 + a_2 (T/K) + a_3 (T/K)^2; \quad (7.209)$$

Koeficijenti a_1 , a_2 , a_3 su:

	a_1	a_2	a_3
propan(1)	54,5095	-0,246664	$2,99664 \cdot 10^{-4}$
<i>n</i> -butan(2)	9,47755	$-3,51377 \cdot 10^{-2}$	$3,93466 \cdot 10^{-5}$
<i>n</i> -pentan(3)	0,536235	$6,34761 \cdot 10^{-4}$	$6,12360 \cdot 10^{-7}$

Prikazane ovisnosti vrijede u temperaturnome području od interesa.

Entalpije ugljikovodika, bilo u parnoj, bilo u kapljevitoj fazi, također su funkcije temperature, i opisane su empirijskim izrazima koji vrijede u promatranome temperaturnome području:

$$h_{sp}^L / (\text{J kg}^{-1}) = c_1 + c_2 (T/K) + c_3 (T/K)^2; \quad (7.210)$$

$$h_{sp}^V / (\text{J kg}^{-1}) = e_1 + e_2 (T/K) + e_3 (T/K)^2; \quad (7.211)$$

Koeficijenti su:

	c_1	c_2	c_3	e_1	e_2	e_3
propan(1)	$-1,83570 \cdot 10^7$	$3,80975 \cdot 10^4$	132,301	$2,60036 \cdot 10^6$	$4,28105 \cdot 10^4$	59,7882
<i>n</i> -butan(2)	$-1,19983 \cdot 10^7$	$-3,00576 \cdot 10^4$	301,682	$-4,80189 \cdot 10^7$	$3,38331 \cdot 10^5$	302,879
<i>n</i> -pentan(3)	$-2,88458 \cdot 10^7$	$6,48052 \cdot 10^4$	188,552	$-2,64246 \cdot 10^6$	$1,06783 \cdot 10^5$	50,8757

Empirijski izrazi dobiveni su integriranjem ovisnosti entalpije o temperaturi:

$$\left(\frac{\partial h_{sp}^{\bullet}}{\partial T} \right)_p = c_{sp}^{\bullet}(T), \quad (7.212)$$

gdje je c_{sp}^{\bullet} specifični toplinski kapacitet komponente kao (empirijska polinomna) funkcija temperature.

Molarne mase komponenata su: $M_1 = 44,096 \text{ g mol}^{-1}$, $M_2 = 58,08 \text{ g mol}^{-1}$, $M_3 = 72,15 \text{ g mol}^{-1}$.

Budući da se radi o smjesi ugljikovodika, očekuje se da će ekscesne entalpije biti zanemarive. Tada se molarna entalpija ulazne (kapljevite) smjese pri ulaznoj temperaturi T^F može izračunati prema:

$$h^F = \sum_{i=1}^{nk} M_i z_i h_{sp,i}^{\bullet L}, \quad (7.213)$$

i iznosi 927,2 kJ mol⁻¹. Entalpija ravnotežne smjese pare i kapljevine mora odgovarati ulaznoj.

Proračun se svodi na iterativno rješavanje Rachford-Riceova bilančnoga uvjeta (7.195):

$$\sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + \Psi (K_i - 1)} = 0.$$

Pretpostavlja se početna vrijednost temperature. Budući da je ulazna smjesa kapljevine, a dio kapljevine isparava, početna temperatura treba biti nešto niža od ulazne, T^F . Za pretpostavljenu temperaturu izračunaju se koeficijenti raspodjele prema gore priloženim korelacijama. Tada se određuje (iterativno, uz početnu pretpostavku npr. $\Psi = 0,5$) ravnotežni udio parne faze u sustavu, Ψ , koji zadovoljava Rachford-Riceov bilančni uvjet. Iz izračunatoga se Ψ i pretpostavljene temperature tada računa entalpija ravnotežne smjese pare i kapljevine, prema:

$$h = (1 - \Psi) \sum_{i=1}^{nk} M x_i h_{sp,i}^{\bullet L} + \Psi \sum_{i=1}^{nk} M y_i h_{sp,i}^{\bullet V} = 0. \quad (7.214)$$

Ukoliko je izračunata izlazna entalpija niža od ulazne, potrebno je povisiti početnu pretpostavku temperature, i obratno. Korekcija temperature može se provesti prema, npr:

$$T_{nova} = T_{stara} + C \frac{h^F - h}{|h|}, \quad (7.215)$$

gdje je C prikladno odabrana korekcijska konstanta pozitivnoga predznaka.

S novom se temperaturom proračun vraća na korak izračunavanja koeficijenata raspodjele. Kraj proračuna ostvaruje se podudaranjem izračunatih iznosa ulazne i izlazne entalpije sustava, h^F i h .

Konačni rezultati proračuna su: $h = h^F = 927,2$ kJ mol⁻¹; $\Psi = 0,2147$; $x_1 = 0,4186$; $x_2 = 0,1065$; $x_3 = 0,4749$; $y_1 = 0,7980$; $y_2 = 0,0761$; $y_3 = 0,1259$. Dijagram toka proračuna je u **prilogu 11**.

7.15. Pregled proračuna

U tablici 7.8 je zbirni pregled opisanih kemijsko-inženjerskih proračuna ravnoteže para-kapljevine. Njima treba dodati još i proračun jednokratnoga isparavanja pri stalnome tlaku i entropiji (za turbine gdje dolazi do djelomičnoga ukapljivanja višekomponentnoga radnoga fluida) i proračun jednokratnoga isparavanja pri stalnoj unutarnjoj energiji i volumenu (za dinamičke simulacije rada adijabatske posude za isparavanje).

Tablica 7.7 Pregled kemijsko-inženjerskih proračuna ravnoteže para-kapljevina. Uz naziv problema prikazana je njegova formulacija, broj nepoznanica, te jednažbe potrebne za njegovo rješavanje (označene slovom X).

Naziv	Proračun vrelišta (bubble point)	Proračun kapljišta (dew point)	Proračun jednokratnog isparavanja
Formulacija	$T, x_i \rightarrow p, y_i$	$T, y_i \rightarrow p, x_i$	$p, T, z_i \rightarrow x_i, y_i, \Psi, T$
Broj nepoznanica	n_{k+1}	n_{k+1}	$2nk+2$
Ravnotežne jednažbe $K_i = y_i/x_i$	X	X	X
Bilancične jednažbe po komponentama $z_i = (1-\Psi)x_i + \Psi y_i$	X	X	X
Bilancična jednažba za parnu fazu $\sum y_i = 1$	X		
Bilancična jednažba za kapljevitu fazu $\sum x_i = 1$		X	
Kombinirana Rachford-Riceova bilancična jednažba $\sum y_i - \sum x_i = 1$		X	X (jedna od dvije)
Entalpijska bilancična jednažba $H^F = H^L + H^V$			X

7.16. 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.
- (BARKER, 1953.) John A. Barker, *Determination of Activity Coefficients from Total Pressure Measurements*, Australian Journal of Chemistry **6** (1953) 207–210.
- (BERNATOVA, 2006.) Svatoslava Bernatová, Karel Aim, Ivan Wichterle, *Isothermal Vapour–Liquid Equilibrium with Chemical Reaction in the Quaternary Water + Methanol + Acetic Acid + Methyl Acetate System, and in Five Binary Subsystems*, Fluid Phase Equilibria **247** (2006) 96–101.
- (BICH, 1996.) Eckard Bich, A.-K. Neumann, Eckhard Vogel, *Dimerization in Acetic Acid Vapor and Evaluation of pT Measurements with an Equation of State for a Reactive Fluid*, Fluid Phase Equilibria, **125** (1996) 67–78.
- (CLAUSIUS, 1850.) Rudolf Clausius, *Über die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen*. Annalen der Physik **155** (1850) 500–524.
- (DELITALA, 1998.) Carla Delitala, Bruno Marongiu, Silvia Porcedda, *Steric and Inductive Effects in Binary Mixtures of Alkanones with Benzene or Tetrachloromethane. Comparison with DISQUAC Predictions*, Fluid Phase Equilibria **142** (1998) 1–14.
- (FOWLER, 1939.) Ralph H. Fowler, Edward A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics. A version of Statistical Mechanics for Students of Physics and Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 1939./1965.
- (GINER, 2007.) Beatriz Giner, Ana Villares, Santiago Martín, Carlos Lafuente, Félix M. Royo, *Isothermal Vapour–Liquid Equilibrium for Cyclic Ethers with 1-Chloropentane*, Fluid Phase Equilibria **251** (2007) 8–, 6.
- (GMEHLING, 2019.) Jürgen Gmehling, Michael Kleiber, Bärbel Kolbe, Jürgen Rarey, *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*, Wiley-VCH, Weinheim, 2019.
- (GOMEZ DE AZEVEDO, 2004.) Ricardo Gomes de Azevedo, Jerzy Szydłowski, Pedro F. Pires, José M. S. S. Esperança, Henrique J. R. Guedes, Luís Paulo N. Rebelo, *A Novel Non-Intrusive Microcell for Sound-Speed Measurements in Liquids. Speed of Sound and Thermodynamic Properties of 2-Propanone at Pressures up to 160 MPa*, The Journal of Chemical Thermodynamics, **36** (2004) 211–222.
- (HUMPHREY, 1967.) Jimmy L. Humphrey, Matthew Van Winkle, *Vapor-Liquid Equilibria at 60 °C for *n*-Hexane-Alkyl Amines and 1-Hexene-Alkyl Amines*, Journal of Chemical and Engineering Data **12** (1967) 526–531.
- (JACKSON, 1995.) Philip L. Jackson, Richard A. Wilsak, *Thermodynamic Consistency Tests Based on the Gibbs–Duhem Equation Applied to Isothermal, Binary Vapor-Liquid Equilibrium Data: Data Evaluation and Model Testing*, Fluid Phase Equilibria **103** (1995) 155–197.
- (KOJIMA, 1990.) Kazuo Kojima, Hung Man Moon, Kenji Ochi, Mikiyoshi Nakamichi, *Thermodynamic Consistency Test of Vapor-Liquid Equilibrium Data: Methanol ~ Water, Benzene ~ Cyclohexane and Ethyl Methyl Ketone ~ Water*, Fluid Phase Equilibria **56** (1990) 269–284.
- (KOJIMA, 1991.) Kazuo Kojima, Katsumi Tochigi, Kiyofumi Kurihara, Mikiyoshi Nakamichi, *Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Acetone + Chloroform + Benzene and the Three Constituent Binary Systems*, Journal of Chemical and Engineering Data **36** (1991) 343–345.
- (KUDRJAVCEVA, 1963.) L. S. Kudryavtseva, M. P. Susarev, *Liquid-Vapor Equilibrium in Chloroform – *n*-Hexane and Acetone – Chloroform Systems* (na ruskomu), Zhurnal Prikladnoi Khimii (Leningrad) **36** (1963) 1231–1237.
- (NAGAI, 1935.) J. Nagai, N. Ishii, *Vapor-Liquid Equilibrium. VI. Benzene-Methanol Mixtures* (na japanskomu), Journal of the Society of Chemical Industry Japan = Kōgyō Kagakkai **38** (1935) 8.
- (OSWAL, 1998.) Shanti L. Oswal, I. N. Patel, *Excess Molar Volumes of Binary Mixtures of Alkyl Acetates with Hexane, Tetrachloromethane, and Trichloromethane*, Fluid Phase Equilibria **149** (1998) 249–259.
- (OTHMER, 1943.) Donald F. Othmer, *Composition of Vapors from Boiling Binary Solutions*, Industrial and Engineering Chemistry **35** (1943) 614–620.
- (RACHFORD, 1952.) H. H. Rachford, J. D. Rice, *Procedure for Use of Electrical Digital Computers in Calculating Flash Vaporization. Hydrocarbon Equilibrium*, Journal of Petroleum Technology, **No 4** (1952) 19–

20, Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, **195** (1952) 327–328.

(RAOULT, 1882) François-Marie Raoult, *Loi générale de congélation des dissolvants*, Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de L'Académie des Sciences, **95** (1882) 1030–1033.

(SCATCHARD, 1946.) George Scatchard, Scott E. Wood, John M. Mochel, *Vapor-Liquid Equilibrium. VI. Benzene-Methanol Mixtures*, Journal of the American Chemical Society **68** (1946) 1957–1960.

(SMITH, 1996.) Joseph M. Smith, Hendrick C. Van Ness, Michael M. Abbott, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 6. izd., McGraw-Hill, New York, 2001.

(TASSIOS, 1967.) Dimitrios Tassios, Matthew Van Winkle, *Prediction of Binary Vapor-Liquid Equilibria. Members of Homologous Series and a Common Solvent*, Journal of Chemical and Engineering Data **12** (1967) 555–561.

(TEODORESCU, 1998.) Mariana Teodorescu, Karel Aim, Ivan Wichterle, *Isothermal Vapour-Liquid Equilibria for Pentan-3-one + 1,4-Dichlorobutane, + Trichloromethane, + 1,1,1-Trichloroethane, + 1,1,2,2-Tetrachloroethane Binary Mixtures*, Fluid Phase Equilibria **147** (1998) 215–228.

(US ENERGY, 2005.) US Department of Energy, Industrial Technologies Program, *Hybrid Separations/Distillation Technology, Research Opportunities for Energy and Emissions Reduction, April 2005.*, Study conducted for the U.S. Department of Energy by the University of Texas at Austin, the Oak Ridge National Laboratory, and the American Institute of Chemical Engineers, http://www1.eere.energy.gov/manufacturing/industries_technologies/chemicals/pdfs/hybrid_separation.pdf, pristup 5. listopada 2012.

(VALTZ, 2005.) Alain Valtz, Christophe Coquelet, Dominique Richon, *Volumetric Properties of the Monoethanolamine-Methanol Mixtures at Atmospheric Pressure from 283.15 to 353.15 K*, Thermochimica Acta **428** (2005) 185–191.

(VAN NESS, 1995.) Hendrick C. Van Ness, *Thermodynamics in the Treatment of Vapor/Liquid Equilibrium (VLE) Data*, Pure and Applied Chemistry **67** (1995) 859–872.

(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.

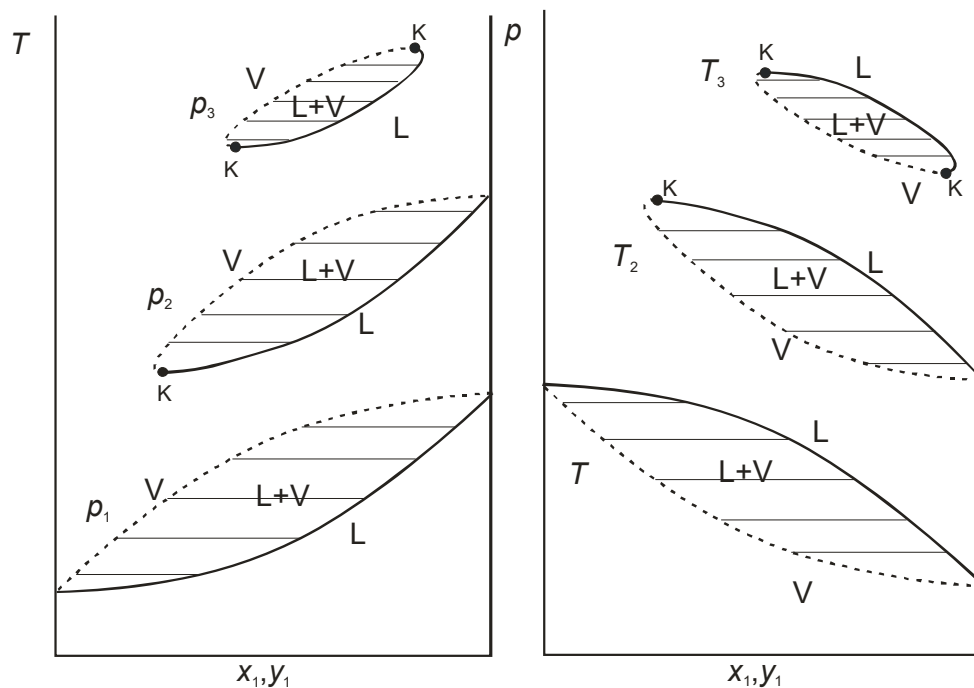
(WANG, 2004.) Haijun Wang, Wei Liu, *Experimental Densities and Excess Volumes for Binary Mixtures of (Dimethyl Sulfoxide + an Aromatic Hydrocarbon) at Temperatures from (293.15 to 353.15) K at Atmospheric Pressure*, The Journal of Chemical Thermodynamics, **36** (2004) 939–947.

Equation Section 88. Više o ravnoteži para-kapljevina

U ovom će se poglavlju obraditi još neki aspekti ravnoteže para-kapljevina, izvan granica osnovnoga tečaja.

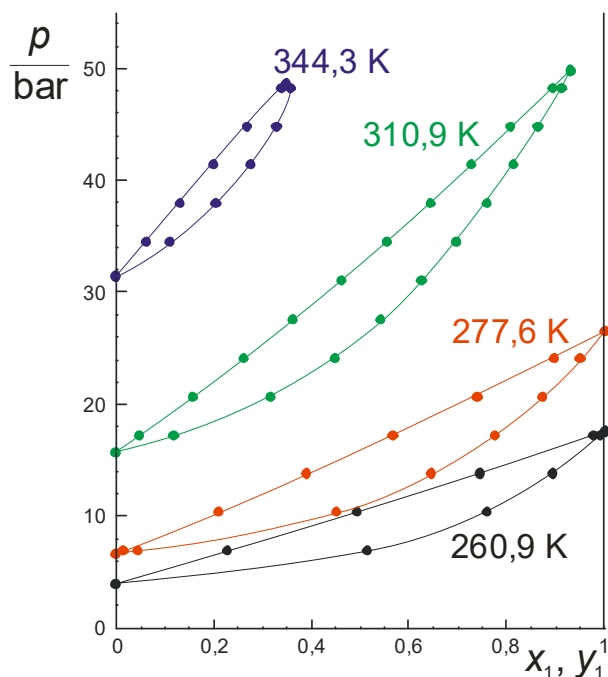
8.1. Fazni dijagrami ravnoteže para-kapljevina u kritičnom području

Promotri li se pomno trodimenzijski fazni dijagram ravnoteže para-kapljevina u dvokomponentnome sustavu, slika 7.2, u području visokih tlakova, može se opaziti da je načelno moguće ukapljiti neke dvokomponentne smjese čak i ako temperatura sustava prelazi kritične temperature obiju komponenata. Takvo se ponašanje ilustrira slikom 8.1.

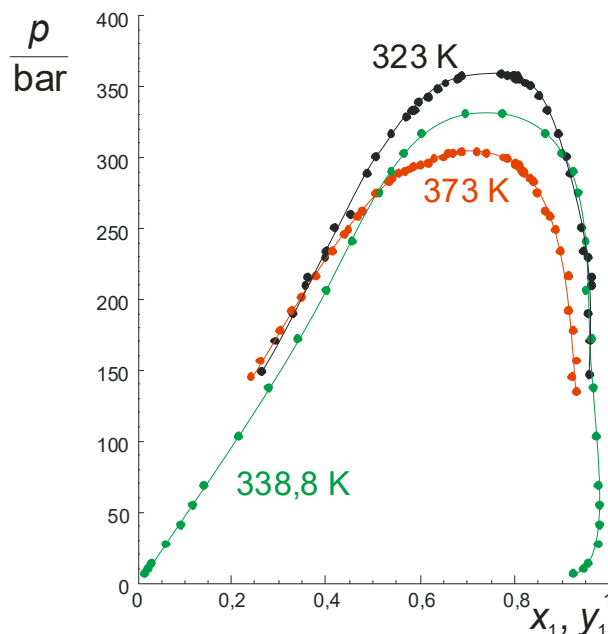


Slika 8.1 Ilustracija jednoga od mogućih oblika faznih dijagrama para-kapljevina u dvokomponentnim sustavima u blizini kritičnoga područja. Na lijevoj je slici T - x - y -dijagram. Pri tlaku p_1 , obje su komponente ispod kritičnih temperatura i fazna ravnoteža postoji u cijelome području sastava. Pri tlaku p_2 premašena je kritična temperatura komponente 2; fazna ravnoteža postoji samo za ograničeno područje sastava bogato komponentom 1. Pri tlaku p_3 premašene su kritične temperature obiju čistih komponenata; fazna ravnoteža postoji u ograničenome području sastava dvokomponentnih smjesa u sredini faznoga dijagrama. Označene su kritične točke dvokomponentnih sustava kod kojih sastavi i svojstva pare i kapljevina u ravnoteži postaju jednaki. Na desnoj je slici analogni p - x - y -dijagram. Ilustracija prema (SMITH, 1996.).

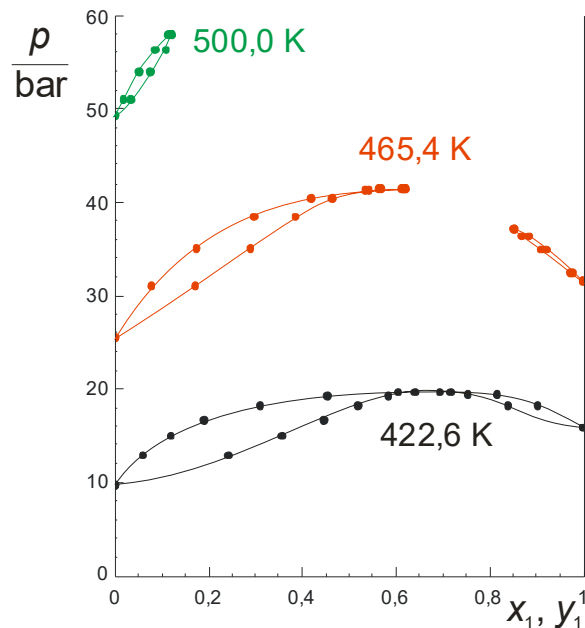
Na slikama 8.2 – 8.4 prikazani su primjeri eksperimentalnih faznih dijagrama u blizini kritičnoga područja dvokomponentnih smjesa.



Slika 8.2 Eksperimentalni p - x - y fazni dijagram u sustavu etan(1) – propen(2), prema podacima McKaya i suradnika (McKAY, 1951.). Točkama su označeni sastavi parne i kapljevite faze u međusobnoj ravnoteži; linije prikazuju krivulje *liquidusa* i *vaporusa* i iscrtane su radi jasnoće prikaza. Pri nižim temperaturama, smjesa ugljikovodika vlada se praktički idealno u kapljevitosti, o čemu svjedoče gotovo linearne krivulje *liquidusa*. Pri višim temperaturama premašena je kritična temperatura etana od 305,32 K. Smjesa se može ukapljiti tek u ograničenome području sastava.



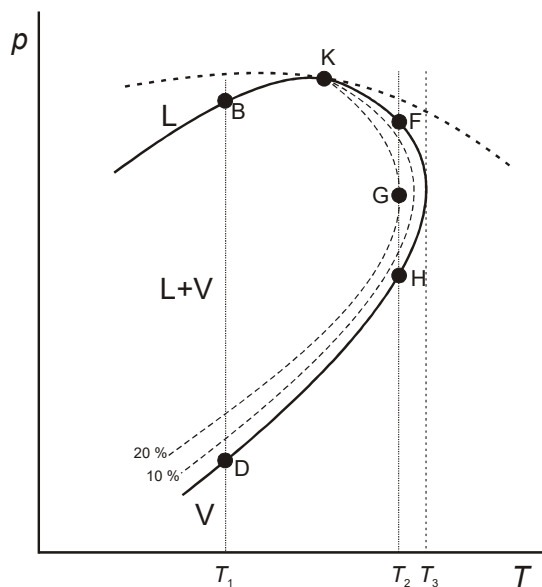
Slika 8.3 Eksperimentalni p - x - y fazni dijagram u sustavu metan(1) – benzen(2) pri 323 i 373 K, prema podacima Marteauea i suradnika (MARTEAU, 1997.), te Elbishlawija i suradnika pri 338,8 K (ELBIHSLAWI, 1951.). Točkama su označeni sastavi parne i kapljevite faze u međusobnoj ravnoteži; linije prikazuju krivulje *liquidusa* i *vaporusa* i iscrtane su radi jasnoće prikaza. Sve temperature su znatno iznad kritične temperature metana od 190,56 K. Unatoč tomu, smjese se mogu ukapljiti u širokome području sastava. Kritične točke – mjesta gdje se sastaju krivulje *liquidusa* i *vaporusa* – nalaze se na maksimumima prikazanih krivulja. Kod mjerenja pri 338,8 K, podaci pokazuju da vertikalni pravci stalnoga udjela metana od oko 0,93 – 0,98 dvaput presijecaju krivulju *vaporusa*, što znači da s povećanjem tlaka prvo dolazi do djelomične kondenzacije, a zatim do ponovnoga isparavanja. To znači da se u dijelu dijagrama s povećanjem tlaka odvija retrogradno isparavanje. Obrnuti se proces ukapljivanja sniženjem tlaka naziva retrogradna kondenzacija.



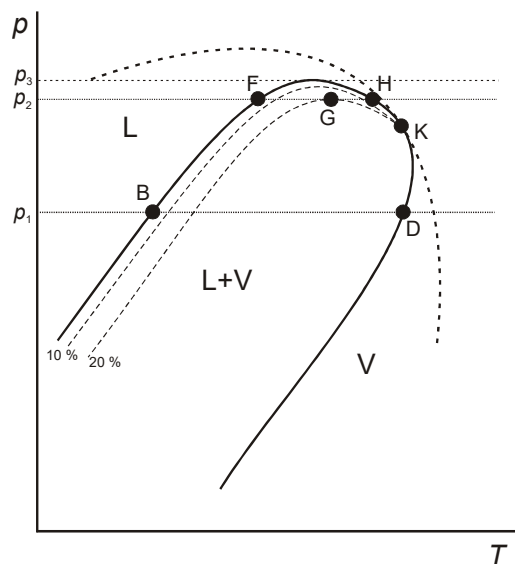
Slika 8.4 Eksperimentalni p - x - y fazni dijagram u sustavu n -pentan(1) – etanol(2), prema podacima Seo i suradnika (SEO, 2000.). Točkama su označeni sastavi parne i kapljevite faze u međusobnoj ravnoteži; linije prikazuju krivulje *liquidusa* i *vaporusa* i iscrtane su radi jasnoće prikaza. Temperatura od 422,6 K manja je od kritičnih temperatura komponenata, $T_{K1} = 469,70$ K, $T_{K2} = 513,92$ K. Oblik faznoga dijagrama upućuje na azeotropni sustav s maksimumom tlaka para. Kod temperature od 465,4 K, koja je bliska kritičnoj temperaturi n -pentana, ali još uvijek ispod nje, postoji srednje područje sastava u kojem se para ne može ukapljiti. Naime, ukapljivanje je zapriječeno snažnim odbojnim međudjelovanjima komponenata. Azeotropni dijagram stoga se dijeli na dvije grane, i u sustavu postoje dvije kritične točke pri dvama različitim sastavima. Temperatura od 500 K iznad je kritične temperature n -pentana. Ukapljiti se mogu samo smjese s velikim udjelom etanola.

8.2. Retrogradna kondenzacija

Na slici 7.5 shematski je prikazan p - T -dijagram za dvokomponentnu smjesu i definirana je kritična krivulja kao zakrivljena linija koja povezuje kritične točke pri različitim sastavima. Na slikama 8.5 i 8.6 prikazana su uvećanja shematskoga prikaza s ciljem razjašnjenja pojma retrogradne kondenzacije. Pod pojmom retrogradne kondenzacije podrazumijeva se pojava kada se smanjenjem tlaka ili povišenjem temperature povećava udio kapljevite faze u sustavu umjesto očekivanoga smanjenja. Također, slike razjašnjavaju pojmove **krikondenterme** kao najviše temperature višekomponentnoga sustava pri kojoj mogu postojati parna i kapljevita faza u ravnoteži i **krikondenbare** kao najvišega tlaka pri kojem mogu postojati parna i kapljevita faza u ravnoteži. Pojava retrogradne kondenzacije može se opaziti pri iskorištavanju ležišta prirodnoga plina i nafte, u kojima vladaju uvjeti dovoljno visokih tlakova i temperatura.



Slika 8.5 Uvećani shematski prikaz p - T -dijagrama za dvokomponentnu smjesu u blizini kritičnoga područja. Punim linijama označene su krivulje *vaporusa* i *liquidusa* koje se sastaju u kritičnoj točki K. Kritična točka ujedno leži na kritičnoj krivulji, iscrtanoj debljom isprekidanom crtom. Prikazana je i obitelj krivulja koje povezuju točke jednakoga udjela kapljevine u dvofaznoj smjesi. Pri temperaturi T_1 , s povećanjem tlaka odvija se ukapljivanje od točke D do točke B, uz postupno povećanje udjela kapljevine. Pri temperaturi T_2 , koja je iznad kritične za promatrani sustav, s povećanjem tlaka prvo se odvija ukapljivanje, od točke H do točke G; daljnjim rastom tlaka dolazi do povratnoga isparavanja; u točki F izoterma po drugi put presijeca krivulju *vaporusa* i sustav ulazi u područje čiste pare. Maksimalni udio kapljevine u točki G prema slici iznosi oko 20 %. T_3 je maksimalna temperatura pri kojoj uopće može postojati kapljevita i parna faza u ravnoteži za odabrani sastav sustava. Naziva se krikondenterma (kritična kondenzacijska izoterma), prema engl. *cricondenterm*, skraćeno od *critical condensation isotherm*.



Slika 8.6 Uvećani shematski prikaz p - T -dijagrama za dvokomponentnu smjesu u blizini kritičnoga područja. Punim linijama označene su krivulje *vaporusa* i *liquidusa* koje se sastaju u kritičnoj točki K. Kritična točka ujedno leži na kritičnoj krivulji, iscrtanoj debljom isprekidanom crtom. Prikazana je i obitelj krivulja koje povezuju točke jednakoga udjela pare u dvofaznoj smjesi. Pri tlaku p_1 , s povećanjem temperature odvija se isparavanje od točke B do točke D, uz postupno povećanje udjela pare. Pri tlaku p_2 , koji je iznad kritičnoga za promatrani sustav, s povišenjem temperature prvo se odvija isparavanje, od točke F do točke G; daljnjim rastom temperature dolazi do povratnoga ukapljivanja (retrogradne kondenzacije); u točki H izobara po drugi put presijeca *liquidus* krivulju i sustav ulazi u područje čiste kapljevine. Maksimalni udio pare u točki G iznosi oko 20 %. p_3 je maksimalni tlak pri kojem uopće može postojati kapljevita i parna faza u ravnoteži za odabrani sastav sustava. Naziva se krikondenbara (kritična kondenzacijska izobara), prema engl. *cricondenbar*, skraćeno od *critical condensation isobar*.

8.3. Proračun fazne ravnoteže u uvjetima visokih tlakova i temperatura

U uvjetima visokih tlakova i temperatura, plinovita faza ne može se smatrati idealnom. Stoga je pri proračunu neidealnost potrebno opisati prikladnim modelom. Najčešće se primjenjuju jednadžbe stanja realnih plinova trećeg stupnja, poglavito Soave-Redlich-Kwongova (SRK) ili Peng-Robinsonova (PR), ili njihove novije modifikacije: prediktivna inačica jednadžbe SRK (PSRK) ili PR-jednadžba s translacijom volumena (VTPR). Jednadžbe se kombiniraju sa standardnim pravilima miješanja ili, u posljednje vrijeme, s pravilima miješanja zasnovanima na razmatranjima M.-J. Huron i Vidala (HURON, 1979.), o kojima će više riječi biti u sljedećem odjeljku. Jednadžbe stanja trećega stupnja ne daju dobra rješenja u blizini kritične točke gdje predviđaju jednak kritični koeficijent kompresibilnosti svih tvari ($z_K = 1/3$ za SRK i $z_K = 0,3074$ za PR) koji nije u skladu s eksperimentalnim podacima. Osim navedenih, moguće je primijeniti i Starlingovu modifikaciju Benedict-Webb-Rubinove jednadžbe stanja – jednadžba, međutim, ima velik broj parametara i pripadajućih pravila miješanja, što ograničava njezinu primjenjivost. Slično vrijedi i za tzv. referentne jednadžbe stanja visoke preciznosti.

Postupak proračuna fazne ravnoteže para-kapljevina u području visokih temperatura i tlakova ilustrirat će se dvama primjerima.

PRIMJER 8.1: Treba izračunati vrelište (ravnotežni tlak) kapljevite smjese etan(1) – propan(2), molarnoga udjela etana od $x_1 = 0,4$, pri temperaturi od $30\text{ }^\circ\text{C}$.

RJEŠENJE: Kritične temperature komponenata su: $T_{K1} = 305,32\text{ K}$; $T_{K2} = 369,83\text{ K}$, a kritični tlakovi su: $p_{K1} = 48,72\text{ bar}$; $p_{K2} = 42,48\text{ bar}$. Pitzerovi koeficijenti acentričnosti su $\omega_1 = 0,099$ i $\omega_2 = 0,152$. Temperatura sustava je manja od kritičnih temperatura obiju komponenata, ali još uvijek razmjerno visoka, pa se može očekivati da će i ravnotežni tlak biti visok. U takvim se uvjetima očekuje neidealno vladanje parne faze. Budući da se radi o smjesi ugljikovodika, neidealnost obiju faza može se opisati jednadžbom stanja trećeg stupnja. Ovdje će to biti SRK-jednadžba.

Formulacija problema glasi:

$$T, x_i \rightarrow p, y_i.$$

Nepoznanice su y_1, y_2 i p . Potrebno je, dakle, prirediti sustav triju jednadžbi s trima nepoznicama koji će se riješiti prikladnom metodom. To su bilanca sastava parne faze, iskazana s:

$$-1 + \sum_{i=1}^{nk} y_i = 0, \quad (8.1)$$

te dvije ravnotežne jednadžbe (7.155):

$$K_i(p, T, x_i, y_i) = \frac{y_i}{x_i}.$$

Uvrštavanjem ravnotežnih jednadžbi u bilančnu dobije se nelinearna jednadžba oblika:

$$-1 + \sum_{i=1}^{nk} K_i x_i = 0. \quad (8.2)$$

Koeficijent raspodjele K_i izračunava se iz jednadžbe stanja, prema (7.24):

$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V}.$$

Postupak rješavanja sustava jednačbi može se provesti na sljedeći način.

Pretpostavi se početni tlak, prema (7.159):

$$p = \sum_{i=1}^{nk} x_i p_i^{\bullet}.$$

Ravnotežni tlakovi komponenata funkcija su temperature. U širem području tlakova bolje je, umjesto Antoineove, primijeniti Wagnerovu korelaciju (7.63):

$$\ln \frac{p^{\bullet}}{p_K} = \left(\frac{T_K}{T} \right) \left[a \left(1 - \frac{T}{T_K} \right) + b \left(1 - \frac{T}{T_K} \right)^{1,5} + c \left(1 - \frac{T}{T_K} \right)^{2,5} + d \left(1 - \frac{T}{T_K} \right)^5 \right].$$

Parametri za etan i propan su:

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
etan	-6,47500	1,41071	-1,1440	-1,8590
propan	-6,76368	1,55481	-1,5872	-2,024

Slijedi izračunavanje početne pretpostavke koeficijenta raspodjele, prema Raoultovu zakonu, iz (7.88):

$$K_i = \frac{p_i^{\bullet}}{p}, \quad (8.3)$$

te izračunavanje početne pretpostavke sastava pare, prema:

$$y_i = K_i x_i. \quad (8.4)$$

U sljedećem se koraku izračunavaju koeficijenti fugacitivnosti komponenta u pari i kapljevine, Varijable su (zadani) sastav kapljevine, (pretpostavljeni) sastav pare, (zadana) temperatura i (pretpostavljeni) tlak.

Prvo se izračunaju parametri a_i , α_i i b_i za obje komponente, izrazima za jednačbu stanja SRK prema (2.115), (2.103), (2.117) i (2.116):

$$a_i = \frac{0,427480 R^2 T_{Ki}^2}{p_{Ki}}, \quad (8.5)$$

$$b_i = \frac{0,086640 R T_{Ki}}{p_{Ki}}, \quad (8.6)$$

$$\kappa_i = 0,48508 + 1,55171 \omega_i - 0,15613 \omega_i^2, \quad (8.7)$$

$$\alpha_i = \left[1 + \kappa \left(1 - \sqrt{T/T_{Ki}} \right) \right]^2. \quad (8.8)$$

Izračunati parametri a_i , α_i i b_i funkcija su jedino zadane temperature i mogu se smatrati konstantnima u daljnjem tijeku proračuna.

Slijedi izračunavanje parametara $(a\alpha)_M$ i b_M za kapljevitu smjesu, prema odgovarajućim pravilima miješanja, (2.156) i (2.152):

$$(a\alpha)_M = \sum \sum x_i x_j (a\alpha)_{ij}. \quad (8.9)$$

$$b_M = \sum x_i b_i. \quad (8.10)$$

Potrebna vrijednost ukrštenoga parametra $(a\alpha)_{12}$ izračuna se prema (2.162):

$$(a\alpha)_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j},$$

uz $k_{ij} = 0$ za parove ugljikovodika.

I ti se parametri mogu smatrati konstantnima, jer ovise jedino o zadanome sastavu kapljevine i zadanjoj temperaturi.

Parametre je potrebno izračunati i za parnu smjesu. Primjenjuju se jednadžbe (8.9) i (8.10); sastavi x_i zamjenjuju se sa sastavima y_i . Ti će se parametri mijenjati tijekom proračuna, kako se bude mijenjala i trenutna vrijednost sastava pare.

Koeficijenti kompresibilnosti kapljevine i pare, z^L i z^V , izračunavaju se rješavanjem SRK-polinoma trećega stupnja za smjesu:

$$z^3 - z^2 - \left(\frac{b_M^2 p^2}{R^2 T^2} + \frac{b_M p}{RT} - \frac{(a\alpha)_M p}{R^2 T^2} \right) z - \frac{(a\alpha)_M b_M p^2}{R^3 T^3} = 0. \quad (8.11)$$

U prethodnu se jednadžbu uvrštavaju odgovarajući $(a\alpha)_M$ i b_M , već prema tome računa li se za paru ili kapljevinu. Ako je početni tlak dobro pretpostavljen, oba bi polinoma trebala imati tri pozitivna realna rješenja za z . Kod kapljevite se smjese izabire minimalno rješenje kao z^L , a kod parne maksimalno kao z^V .

Koeficijenti fugacitivnosti komponenata izračunavaju se (za SRK-jednadžbu) izrazom (7.39):

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b_M} (z - 1) - \ln \left[z \left(1 - \frac{b_M}{v} \right) \right] + \frac{1}{b_M RT} \left(\frac{(a\alpha)_M b_i}{b_M} - 2 \sum_j y_j (a\alpha)_{ij} \right) \ln \left(1 + \frac{b_M}{v} \right).$$

Iz koeficijenata fugacitivnosti komponenata u parnoj i kapljevitoj fazi izračunava se nova vrijednost koeficijenta raspodjele, prema (7.24):

$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V},$$

te novi sastav parne faze, prema (8.4):

$$y_i = K_i x_i.$$

Proračun se vraća na korak izračunavanja parametara $(a\alpha)_M$ i b_M za parnu smjesu, s novim vrijednostima y_i . Podudaranje uzastopno izračunatih sastava parne faze znak je da je došlo do konvergencije proračuna s obzirom na ravnotežne jednadžbe. Slijedi testiranje bilance tvari parne faze. Ukoliko je (7.4):

$$\sum_{i=1}^{nk} y_i = 1,$$

proračun je konvergirao i rješenja su trenutne vrijednosti p i y_i . U protivnom, treba izračunati novu pretpostavku tlaka, prema:

$$p^{\text{novi}} = p \sum_{i=1}^{nk} y_i, \quad (8.12)$$

i proračun vratiti na izračunavanje koeficijenta kompresibilnosti kapljevine. Dijagram toka proračuna je u [prilogu 12](#).

Rezultati proračuna za zadani primjer su: $p = 22,59$ bar; $y_1 = 0,625$; $y_2 = 0,375$.

PRIMJER 8.2: Primjenjujući jednadžbu stanja Soave-Redlich-Kwonga, treba izračunati sastav pare i kapljevine na koju se razdvaja nestabilna smjesa etan(1) – propan(2), molarnoga udjela etana od $x_1 = 0,4$, pri temperaturi od 30 °C i tlaku od 20 bar.

RJEŠENJE: Osnovni termodinamički podaci dani su u primjeru 8.1. Radi se o proračunu jednokratnoga isparavanja uz stalnu temperaturu i tlak i formulacija problema glasi:

$$p, T, z_i \rightarrow x_i, y_i, \Psi.$$

Ukupan broj nepoznanica je $2nk+1$, nepoznanice su y_1 i y_2 , x_1 i x_2 , te molarni udio parne faze u sustavu Ψ . Za rješavanje problema postavlja se nk ravnotežnih jednadžbi (7.155):

$$K_i(p, T, x_i, y_i) = \frac{y_i}{x_i},$$

nk bilančnih jednadžbi za komponente (7.189):

$$z_i = (1 - \Psi)x_i + \Psi y_i,$$

te npr. kombinirani Rachford-Riceov bilančni uvjet (7.190),

$$\sum_{i=1}^{nk} y_i - \sum_{i=1}^{nk} x_i = 0,$$

koji se uvrštavanjem prethodnih bilančnih i ravnotežnih jednadžbi prevodi u (7.195):

$$f(\Psi) = \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + \Psi (K_i - 1)} = 0.$$

Postupak rješavanja sustava jednadžbi može se provesti na sljedeći način.

U prvome se koraku izračunaju ravnotežni tlakovi komponenata za zadanu temperaturu, prema npr. Wagnerovoj jednadžbi (7.63). Početne pretpostavke koeficijenta raspodjele tada su, prema Raoultovu zakonu (7.88):

$$K_i = \frac{p_i^{\bullet}}{p}.$$

Slijedi pretpostavljanje početne vrijednosti molarnoga udjela parne faze u sustavu, npr. $\Psi = 0,5$. Iterativnim postupkom rješava se nelinearna jednadžba (7.195), $f(\Psi)$ po Ψ . Ukoliko jednadžba nema rješenja u intervalu $\Psi \in \{0,1\}$, vrlo je vjerojatno da se zadana smjesa ne rastavlja na paru i kapljevina, već je riječ o jednofaznome sustavu. Ako je $\Psi < 0$, sustav je kapljevina, a ako je $\Psi > 1$, sustav je para. Pronađe li se rješenje za $\Psi \in \{0,1\}$, tada iz dobivene vrijednosti i pretpostavljenih koeficijenata raspodjele treba izračunati sastave kapljevite i parne faze, primjenom izraza (7.193) i (8.4):

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \Psi(K_i - 1)},$$

$$y_i = K_i x_i.$$

Iz dobivenih sastava kapljevine i pare, te zadanoga tlaka i temperature izračunavaju se koeficijenti kompresibilnosti, z^L i z^V ; ukoliko je izračunati koeficijent kompresibilnosti kapljevine, z^L , veći od pseudokritičnoga, z_{KM} , izračunatoga prema:

$$z_{KM}^L = \sum_{i=1}^{nk} x_i z_{Ki}, \quad (8.13)$$

u sustavu vjerojatno nema kapljevine. Također, ako je izračunati koeficijent kompresibilnosti pare, z^V , manji od pseudokritičnoga:

$$z_{KM}^V = \sum_{i=1}^{nk} y_i z_{Ki}, \quad (8.14)$$

u sustavu vjerojatno nema pare.

Ako u sustavu postoji i kapljevine i para, izračunavaju se parcijalni koeficijenti fugacitivnosti, $\hat{\phi}_i^L$ i $\hat{\phi}_i^V$. Opis izračunavanja koeficijenata kompresibilnosti i fugacitivnosti prikazan je u prethodnome primjeru 8.1. Slijedi izračunavanje parcijalnih fugacitivnosti, prema:

$$\hat{f}_i^L = x_i \hat{\phi}_i^L p, \quad (8.15)$$

$$\hat{f}_i^V = y_i \hat{\phi}_i^V p. \quad (8.16)$$

U stanju fazne ravnoteže parcijalne fugacitivnosti komponenata moraju biti jednake u parnoj i kapljevitoj fazi (7.16):

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L.$$

Stoga zadovoljavanje uvjeta:

$$\sum_{i=1}^{nk} |\hat{f}_i^L - \hat{f}_i^V| < \varepsilon, \quad (8.17)$$

znači kraj proračuna; posljednje izračunate vrijednosti y_i , x_i i Ψ tražena su rješenja. ε je kriterij, po želji izabran mali broj. Ako kriterij kraja proračuna nije zadovoljen, tada se izračunava novi koeficijent raspodjele, prema (7.24):

$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V}.$$

Proračun se vraća na korak izračunavanja molarnoga udjela parne faze u sustavu, Ψ . Dijagram toka proračuna je u [prilogu 13](#).

Rezultati proračuna za zadani primjer su: $\Psi = 0,363$; $x_1 = 0,317$; $x_2 = 0,683$; $y_1 = 0,546$; $y_2 = 0,454$.

8.4. Huron-Vidalova pravila miješanja

Huron-Vidalova pravila miješanja (HURON, 1979.) razvijena su za opis ravnoteže para-kapljevine u sustavima s polarnim komponentama. Zasnivaju se na jednostavnoj postavci da model

koeficijenta aktivnosti i jednažba stanja trebaju dati približno jednaku vrijednost ekscesne Gibbsove energije pri prikladno odabranome referentnome tlaku:

$$g_{\text{EOS}}^{\text{ex}}(p = p^\circ) \approx g_\gamma^{\text{ex}}(p = p^\circ). \quad (8.18)$$

EOS u indeksu ovdje označava jednažbu stanja (engl. *equation of state*), a γ model koeficijenta aktivnosti. Referentni tlak treba definirati zbog toga što izraz za ekscesnu Gibbsovu energiju izveden iz jednažbe stanja, za razliku od onoga izvedenoga iz koeficijenta aktivnosti, eksplicitno ovisi o tlaku.

U izvođenju pravila miješanja polazi se od funkcije odstupanja Helmholtzove energije prema jednažbi (3.81), točnije od njezina rezidualnoga dijela koji isključuje ovisnost Helmholtzove energije idealnoga plina o volumenu:

$$a^{\text{R}} = a - a^\circ + RT \ln \frac{v}{v^\circ} = - \int_{\infty}^v \left(p - \frac{RT}{v} \right) dv. \quad (8.19)$$

Integral se može analitički riješiti za jednažbe stanja trećega stupnja. Za Peng-Robinsonovu jednažbu stanja glasi (usporedi s 3.99):

$$a^{\text{R}} = RT \ln \frac{v}{v-b} - \frac{a\alpha}{b 2\sqrt{2}} \ln \frac{v+b(1+\sqrt{2})}{v+b(1-\sqrt{2})}. \quad (8.20)$$

Ovdje je prikladno uvesti omjer molarnoga volumena, v , i parametra b ili tzv. inverznu gustoću pakiranja:

$$u = \frac{v}{b}. \quad (8.21)$$

Taj omjer teži jedinici kako se tlak približava beskonačnosti, jer se volumen plina približava svojoj asimptotskoj vrijednosti b . Ona pak još od van der Waalsove jednažbe stanja ima fizički smisao najmanjega mogućega molarnoga volumena skupa čestica i odgovara približno četverostrukomu molarnomu van der Waalsovu volumenu samih čestica. Uvođenjem izraza (8.21) u (8.20) dolazi se do:

$$a^{\text{R}} = RT \ln \frac{u}{u-1} - \frac{a\alpha}{b 2\sqrt{2}} \ln \frac{u+(1+\sqrt{2})}{u+(1-\sqrt{2})}. \quad (8.22)$$

Formula vrijedi i za smjese i za čiste tvari. Ekscesna Helmholtzova energija je razlika rezidualne Helmholtzove energije smjese i odgovarajućega zbroja Helmholtzovih energija čistih tvari prema:

$$a_{\text{EOS}}^{\text{ex}} = a^{\text{R}} - \sum z_i a_i^{\text{R}}. \quad (8.23)$$

Definicija implicitno podrazumijeva poništavanje odgovarajućih doprinosa ovisnosti Helmholtzove energije idealnoga plina o volumenu za smjesu i čiste tvari. Nadalje, definicija podrazumijeva da se množinski udjeli komponenata z_i jednakovrijedno mogu zamijeniti odgovarajućim udjelima u kapljevitost i plinovitoj fazi: x_i i y_i . Za kapljevinu se dakle može pisati:

$$a_{\text{EOS}}^{\text{ex}} = RT \ln \frac{u_{\text{M}}}{u_{\text{M}} - 1} - \frac{(a\alpha)_{\text{M}}}{b_{\text{M}} 2\sqrt{2}} \ln \frac{u_{\text{M}} + (1 + \sqrt{2})}{u_{\text{M}} + (1 - \sqrt{2})} - \sum x_i \left[RT \ln \frac{u_i}{u_i - 1} - \frac{(a\alpha)_i}{b_i 2\sqrt{2}} \ln \frac{u_i + (1 + \sqrt{2})}{u_i + (1 - \sqrt{2})} \right]. \quad (8.24)$$

Uz pretpostavku da je inverzna gustoća pakiranja jednaka za smjesu i za čiste tvari:

$$u_{\text{M}} = u_i, \quad (8.25)$$

dobiva se:

$$a_{\text{EOS}}^{\text{ex}} = -\frac{(a\alpha)_{\text{M}}}{b_{\text{M}} 2\sqrt{2}} \ln \frac{u + (1 + \sqrt{2})}{u + (1 - \sqrt{2})} + \sum x_i \left[\frac{(a\alpha)_i}{b_i 2\sqrt{2}} \ln \frac{u + (1 + \sqrt{2})}{u + (1 - \sqrt{2})} \right]. \quad (8.26)$$

Nakon uvođenja zamjene:

$$C = -\frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \frac{u + (1 + \sqrt{2})}{u + (1 - \sqrt{2})}, \quad (8.27)$$

dobiva se:

$$a_{\text{EOS}}^{\text{ex}} = C \left[\frac{(a\alpha)_{\text{M}}}{b_{\text{M}}} - \sum x_i \frac{(a\alpha)_i}{b_i} \right], \quad (8.28)$$

Kako je već rečeno, pri beskonačno velikom tlaku u teži jedinici pa konstanta C za Peng-Robinsonovu jednadžbu iznosi $-0,623$. Za Soave-Redlich-Kwongovu jednadžbu izraz glasi:

$$C = -\ln \frac{u + 1}{u}, \quad (8.29)$$

što za konstantu C daje $-0,693$.

Ekscesnu Helmholtzovu energiju sada treba pretvoriti u ekscesnu Gibbsovu energiju preko izraza:

$$g_{\text{EOS}}^{\text{ex}} = a_{\text{EOS}}^{\text{ex}} + pv^{\text{ex}}. \quad (8.30)$$

Međutim, budući da u teži jedinici pri beskonačno velikom tlaku kako za kapljevite smjese tako i za čiste kapljevine, ekscesni će volumen pri tim uvjetima biti jednak nuli. To znači da vrijedi:

$$a_{\text{EOS}}^{\text{ex}}(T, p \rightarrow \infty, x) = g_{\text{EOS}}^{\text{ex}}(T, p \rightarrow \infty, x) \approx g_{\gamma}^{\text{ex}}(T, p \rightarrow \infty, x), \quad (8.31)$$

te, iz izraza (8.28):

$$g_{\gamma}^{\text{ex}}(T, p \rightarrow \infty, x) = C \left[\frac{(a\alpha)_{\text{M}}}{b_{\text{M}}} - \sum x_i \frac{(a\alpha)_i}{b_i} \right]. \quad (8.32)$$

Izraz formalno omogućuje povezivanje parametara jednadžbe stanja trećega stupnja s ekscesnom Gibbsovom energijom određenom pomoću modela koeficijenta aktivnosti.

Nažalost, podrazumijeva i određivanje parametara tih modela pri vrlo visokim tlakovima, što u praksi najčešće nije slučaj.

Da bi se prevladalo to ograničenje, iznos ekscesne Helmholtzove energije može se povezati s ekscesnom Gibbsovom energijom pri nultome tlaku primjenom Mollerupova izraza (MOLLERUP, 1986.):

$$a_{\text{EOS}}^{\text{ex}} = g_{\gamma}^{\text{ex}}(T, p \rightarrow 0, x) - pv^{\text{ex}} + RT \sum x_i \ln \frac{b_M}{b_i}. \quad (8.33)$$

Prema tome izrazu, razlike parametra b_M za smjesu i b_i za čiste komponente pri niskim tlakovima doprinosit će volumenu miješanja u karakterističnome obliku Flory-Hugginsove sume na desnoj strani jednadžbe. U nastavku prilagodbe, Michelsen (MICHELSEN, 1990.) je prepoznao da Mollerupov doprinos volumenu miješanja zapravo sadrži glavninu ekscesnoga volumena pa se v^{ex} formalno može izostaviti:

$$a_{\text{EOS}}^{\text{ex}} = g_{\gamma}^{\text{ex}}(T, p \rightarrow 0, x) + RT \sum x_i \ln \frac{b_M}{b_i}. \quad (8.34)$$

Nakon zamjene prema jednadžbi (8.28) dobiva se:

$$C \left[\frac{(a\alpha)_M}{b_M} - \sum x_i \frac{(a\alpha)_i}{b_i} \right] = g_{\gamma}^{\text{ex}}(T, p \rightarrow 0, x) + RT \sum x_i \ln \frac{b_M}{b_i}. \quad (8.35)$$

Michelsen je, pretpostavivši konstantan u i provevši usporedbu s eksperimentalnim podacima, sugerirao optimalne vrijednosti konstante C za Peng-Robinsonovu i Soave-Redlich-Kwongovu jednadžbu od $-0,53$ i $-0,593$.

Na tragu navedenoga, sličan izraz predlaže se i za referentni tlak od 1 atm pri kojem je određena većina u literaturi dostupnih koeficijenata aktivnosti:

$$C \left[\frac{(a\alpha)_M}{b_M} - \sum x_i \frac{(a\alpha)_i}{b_i} \right] = g_{\gamma}^{\text{ex}}(T, p \rightarrow 1 \text{ atm}, x) + RT \sum x_i \ln \frac{b_M}{b_i}, \quad (8.36)$$

Odgovarajuće vrijednosti konstante C su $-0,64663$ za PSRK-jednadžbu i $-0,53087$ za VTPR-jednadžbu (GMEHLING 2019.).

Pravilo miješanja pokazalo se dovoljno dobrim za otopine komponenata slične veličine. Za otopine molekula različite veličine, primjerice etana i n -heksadekana, provedene su daljnje modifikacije. Kao model koeficijenta aktivnosti odabran je Dortmund-UNIFAC. Njegov kombinatorni doprinos sadrži dio koji ovisi o razlici u veličini molekula i praktički se poništava s drugim članom na desnoj strani prethodne jednadžbe. Drugi dio kombinatornoga doprinosa koji ovisi o razlici u obliku molekula u većini se realnih slučajeva može zanemariti. Dakle, od modela Dortmund-UNIFAC u pravila miješanja ulazi samo rezidualni doprinos pa odgovarajući izraz glasi:

$$C \left[\frac{(a\alpha)_M}{b_M} - \sum x_i \frac{(a\alpha)_i}{b_i} \right] = g_{\gamma, \text{UNIFAC}}^{\text{ex,R}}(T, p \rightarrow 1 \text{ atm}, x), \quad (8.37)$$

uz prethodno navedene vrijednosti C . Za primjenu je potrebno još definirati pravilo miješanja za volumni parametar b . Osim uobičajenoga izraza usporedivoga s (2.156):

$$b_M = \sum x_i b_i, \quad (8.38)$$

uz VTPR-jednadžbu upotrebljava se i:

$$b_M = \sum \sum x_i x_j b_{ij}, \quad (8.39)$$

$$b_{ij}^{3/4} = \frac{b_i^{3/4} + b_j^{3/4}}{2}. \quad (8.40)$$

Navedene relacije mogu poslužiti za izvođenje odgovarajućega izraza za parcijalni koeficijent fugalitvosti. Za VTPR-jednadžbu on glasi:

$$\ln \hat{\varphi}_i = \left[\frac{p(v + c_M)}{RT} - 1 \right] \left(\frac{2 \sum_j x_j b_{ij}}{b_M} - 1 \right) - \frac{pc_i}{RT} - \ln \left[z + \frac{p(c_M - b_M)}{RT} \right] - \frac{1}{2\sqrt{2}RT} \left[\frac{(a\alpha)_i}{b_i} + \frac{RT}{C} \ln \gamma_{i, \text{UNIFAC}}^R(T, p \rightarrow 1 \text{ atm}, x) \right] \ln \frac{v + c_M + (1 + \sqrt{2})b_M}{v + c_M + (1 - \sqrt{2})b_M}, \quad (8.41)$$

uz:

$$c_M = \sum x_i c_i. \quad (8.42)$$

8.5. Wong-Sandlerova pravila miješanja

Pri razvoju pravila miješanja, osnovni cilj Wonga i Sandlera (WONG, 1992.) bio je osigurati primjenjivost jednadžbe stanja za proračun neidealnosti obiju faza pri faznoj ravnoteži para-kapljevina u širokome području tlakova i temperatura. U dotadašnjim pristupima, pri primjeni jednadžbi stanja poput Peng-Robinsonove ili Soave-Redlich-Kwongove, ograničavajući čimbenik bio je empirijski parametar k_{ij} koji je bio nepoznata funkcija tlaka i temperature. Wong i Sandler pokušali su dati fizički smisao parametru k_{ij} u jako neidealnim sustavima, povezujući ga s neidealnošću kapljevite faze.

Najčešće primjenjivane jednadžbe stanja (Soave-Redlich-Kwong ili Peng-Robinson) svojim parametrima a i b mogu načelno zadovoljiti dva granična uvjeta.

U graničnome uvjetu niskih tlakova (plinsko stanje) troparametarska se jednadžba stanja mora svesti na egzaktnu virijalnu jednadžbu stanja, okrnjenu nakon kvadratnoga člana. Za drugi virijalni koeficijent, B , mora stoga vrijediti pravilo miješanja:

$$B_M(T, x) = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij}(T), \quad (8.43)$$

U usporedbi virijalne s troparametarskom jednadžbom stanja dobije se:

$$B(T) = b - \frac{(a\alpha)(T)}{RT}, \quad (8.44)$$

pa slijedi:

$$b_M - \frac{(a\alpha)_M}{RT} = \sum_i \sum_j y_i y_j \left[b_{ij} - \frac{(a\alpha)_{ij}}{RT} \right]. \quad (8.45)$$

U drugome graničnome uvjetu beskonačnoga tlaka (kapljevito stanje) izjednačava se ekscena Helmholtzova energija, a^{ex} , izračunata preko jednadžbe stanja (eng. *equation of state*, EOS) s onom izračunatom preko modela koeficijenta aktivnosti, γ . Drugim riječima, izjednačavaju se

dva načina tretiranja neidealnosti kapljevine faze. Ekscesna Helmholtzova energija neovisna je o tlaku, a pri niskim tlakovima po iznosu je približno jednaka ekscesnoj Gibbsovoj energiji, g^{ex} . Stoga vrijedi:

$$a_{\text{EOS}}^{\text{ex}}(T, p \rightarrow \infty, x) = a_{\gamma}^{\text{ex}}(T, p \rightarrow \infty, x) = a_{\gamma}^{\text{ex}}(T, p = 1 \text{ bar}, x) \approx g_{\gamma}^{\text{ex}}(T, p = 1 \text{ bar}, x). \quad (8.46)$$

Kada tlak teži beskonačnome, vrijede izrazi:

$$\lim_{p \rightarrow \infty} v_i = b_i, \quad (8.47)$$

$$\lim_{p \rightarrow \infty} v_M = b_M, \quad (8.48)$$

Stoga vrijedi već prikazan izraz (8.28) za ekscesnu Helmholtzovu energiju pri beskonačnome tlaku:

$$a_{\text{EOS}}^{\text{ex}} = C \left[\frac{(a\alpha)_M}{b_M} - \sum x_i \frac{(a\alpha)_i}{b_i} \right],$$

gdje je C konstanta čija vrijednost ovisi o primijenjenoj jednadžbi stanja.

Kombiniranjem i preuređenjem osnovnih jednadžbi (8.43 – 8.48 i 8.28) može se doći do konačnih iskaza Wong-Sandlerovih pravila miješanja:

$$\frac{(a\alpha)_M}{RT} = Q \frac{D}{1-D}, \quad (8.49)$$

$$b_M = \frac{Q}{1-D}, \quad (8.50)$$

$$Q = \sum \sum x_i x_j \left[b_{ij} - \frac{(a\alpha)_{ij}}{RT} \right], \quad (8.51)$$

$$D = \sum x_i \frac{(a\alpha)_i}{b_i RT} + \frac{g_{\gamma}^{\text{ex}}(T, x)}{CRT}, \quad (8.52)$$

$$b_{ij} - \frac{(a\alpha)_{ij}}{RT} = \sqrt{\left(b_{ii} - \frac{(a\alpha)_{ii}}{RT} \right) \left(b_{jj} - \frac{(a\alpha)_{jj}}{RT} \right)} (1 - k_{ij}). \quad (8.53)$$

Posljednjim u nizu izraza izračunava se tzv. ukršteni parametar smjese, $b_{ij} - (a\alpha)_{ij}/RT$. Ugrađeni korekcijski Wong-Sandlerov parametar k_{ij} karakterističan je za svaki par komponenata i povezan je s neidealnošću kapljevine faze u jako neidealnim sustavima. Jednom određen, parametar načelno vrijedi u širokome području tlakova i temperatura.

PRIMJER 8.3: Primjenjujući Stryjek-Verinu modifikaciju Peng-Robinsonove jednadžbe stanja uz Wong-Sandlerova pravila miješanja, treba opisati faznu ravnotežu u sustavu aceton(1) – benzen(2). Testirati treba eksperimentalne podatke Kojime i suradnika (KOJIMA, 1991.) dobivene pri 101325 Pa. Kao model koeficijenta aktivnosti primijeniti NRTL.

RJEŠENJE: Aceton i benzen tvore neidealnu otopinu, koja zbog razmjerno velike razlike ravnotežnih tlakova i vrelišta čistih komponenata ipak ne tvori azeotrop.

U prvome će se koraku odrediti parametri modela NRTL za sustav iz zadatka, prema podacima Kojime i suradnika. Podaci su prikazani u tablici 8.1 (eksperimentalni su podaci identični onima u primjeru 7.4).

Eksperimentalni koeficijenti aktivnosti izračunat će se prema:

$$\gamma_i^L = \frac{y_i P}{x_i p_i^*}.$$

Dakle, zanemarit će se neidealnost parne faze i Poyntingov faktor.

Potrebni podaci su Antoineovi parametri komponenata:

	A	B	C
acetone	4,21840	1197,010	228,060
benzen	3,98523	1184,240	217,572

za jednadžbu:

$$\log(p_i^*/\text{bar}) = A_i - \frac{B_i}{T/\text{K} + C_i - 273,15}.$$

Izračunati koeficijenti aktivnosti uključeni su u tablicu 8.1

Tablica 8.1 Eksperimentalni podaci o ravnoteži para-kapljevina u sustavu acetone(1) – benzen(2) pri tlaku od 101325 Pa prema Kojimi i suradnicima (KOJIMA, 1991.). Osim ravnotežnih sastava pare i kapljevine prikazani su još i izračunati koeficijenti aktivnosti komponenata.

x_1	y_1	$T/^\circ\text{C}$	γ_1	γ_2	x_1	y_1	$T/^\circ\text{C}$	γ_1	γ_2
0,139	0,321	72,23	1,37084	1,00862	0,602	0,753	61,05	1,05887	1,15784
0,193	0,399	70,21	1,30589	1,01753	0,627	0,769	60,71	1,04997	1,16931
0,270	0,488	67,88	1,22785	1,03534	0,673	0,798	60,01	1,03891	1,19553
0,387	0,601	64,99	1,15649	1,05945	0,730	0,833	59,24	1,02577	1,23021
0,428	0,63	64,16	1,12584	1,08323	0,733	0,834	59,21	1,02382	1,2379
0,446	0,647	63,79	1,1229	1,0807	0,849	0,905	57,75	1,00737	1,31985
0,466	0,661	63,39	1,11229	1,09167	0,872	0,919	57,48	1,0051	1,34052
0,498	0,683	62,82	1,09557	1,10754	0,883	0,926	57,34	1,00488	1,3466
0,550	0,721	61,91	1,07879	1,1224					

Optimalni parametri modela NRTL određeni su na osnovi jednadžbi:

$$OF = \sum_{i=1}^{nd} \left[\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{NRTL}} - \left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{exp}} \right]_i^2,$$

$$\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{exp}} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2,$$

i uobičajenih izraza modela NRTL (vidi odjeljak 5.9). Parametri su $\tau_{12} = -0,03888$; $\tau_{21} = 0,4594$, uz fiksni parametar $\alpha_{12} = 0,3$. Općenito, parametri modela funkcije su temperature, ali se ovdje ta ovisnost zanemaruje.

Prema jednadžbi (8.46), ekscena Gibbsova energija izračunata pri temperaturi sustava i niskome tlaku približna je ekscenoj Helmholtzovoj energiji pri temperaturi sustava i bilo kojem tlaku, i može se opisati jednadžbom stanja trećega stupnja. Odabrana je PRSV-jednadžba; Stryjek-Verinu modifikaciju Peng-Robinsonove jednadžbe stanja karakterizira temperaturna ovisnost interakcijskoga parametra $\alpha(T)$, dana izrazom (2.137):

$$\alpha = \left(1 + \kappa \left(1 - \sqrt{T_r}\right) + \kappa_1 (1 - T_r)(0,7 - T_r)\right)^2.$$

κ je univerzalna polinomna funkcija (2.138) koeficijenta acentričnosti ω :

$$\kappa = 0,378893 + 1,4897153\omega - 0,17131848\omega^2 + 0,0196554\omega^3.$$

κ_1 je dopunski parametar, karakteristika svakoga pojedinoga fluida, koji se prilagođava eksperimentalnim volumetrijskim podacima, posebice onima u blizini ravnotežne krivulje. Vrijednosti κ_1 za komponente smjese potrebno je pronaći u literaturi, ili se pak mogu izračunati, npr. iz empirijskih podataka za ravnotežni tlak. Ovdje će se primijeniti Antoineova funkcija u deklariranome području tlakova od 0,02 do 2 bar i u odgovarajućem području temperatura, iako bi bilo bolje primijeniti Wagnerovu jednadžbu i šire područje tlakova. Tražit će se minimalno odstupanje ravnotežnoga tlaka izračunatoga prema Antoineovoj jednadžbi i onoga izračunatoga iz PRSV-jednadžbe:

$$OF(\kappa_1) = \sum_{i=1}^{nd} \left(p_{i,\text{Ant}}^{\bullet} - p_{i,\text{PRSV}}^{\bullet}\right)^2 \rightarrow \min, \quad (8.54)$$

Ravnotežni tlak se iz jednadžbe stanja izračunava rješavanjem implicitne jednadžbe izvedene iz izraza (2.142):

$$p(v^v - v^l) = RT \ln \frac{v^v - b}{v^l - b} + \frac{a\alpha}{2\sqrt{2}b} \ln \frac{\left[v^v + b(1 + \sqrt{2})\right] \left[v^l + b(1 - \sqrt{2})\right]}{\left[v^v + b(1 - \sqrt{2})\right] \left[v^l + b(1 + \sqrt{2})\right]}. \quad (8.55)$$

v^l i v^v su ravnotežni molarni volumeni dobiveni rješavanjem PRSV-jednadžbe (2.121):

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

Parametri a i b za čiste komponente izračunavaju se prema (2.115) i (2.103):

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

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

uz $\Omega_a = 0,45724$, $\Omega_b = 0,07780$ Kritični parametri su: $T_{K1} = 508,10$ K, $p_{K1} = 47,00$ bar, $T_{K2} = 562,05$ K, $p_{K2} = 48,95$ bar. Pitzerovi koeficijenti acentričnosti su $\omega_1 = 0,307$; $\omega_2 = 0,210$.

Proračunom su procijenjene optimalne vrijednosti parametara, $\kappa_1 = -0,195$ i $\kappa_1 = 0,039$, za metanol i cikloheksan.

Sada je, za zadani par komponenata, potrebno izračunati ukršteni parametar k_{12} iz PRSV-jednadžbe. On će se odrediti prilagodbom ekscesne Helmholtzove energije, računate prema jednadžbi stanja, ekscesnoj Gibbsovoj energiji, računatoj prema modelu:

$$OF(k_{12}) = \frac{1}{nd} \sum_{i=1}^{nd} \left[\left(\frac{a_{\text{PRSV}}^{\text{ex}}}{RT} \right)_i - \left(\frac{g_{\text{NRTL}}^{\text{ex}}}{RT} \right)_i \right]^2. \quad (8.56)$$

Ekscesna Helmholtzova energija računa se prema:

$$\frac{a_{\text{PRSV}}^{\text{ex}}}{RT} = x_1 (\ln \hat{\phi}_1 - \ln \phi_1^{\bullet}) + x_2 (\ln \hat{\phi}_2 - \ln \phi_2^{\bullet}). \quad (8.57)$$

$\ln \phi^{\bullet}$ se odnosi na standardno stanje – čistu tvar i izračunava se prema:

$$\ln \phi^{\bullet} = \ln \frac{v^{\text{L}}}{v^{\text{L}} - b} - \frac{a\alpha}{bRT} \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \frac{v^{\text{L}} + b(1 + \sqrt{2})}{v^{\text{L}} + b(1 - \sqrt{2})} + (z^{\text{L}} - 1) - \ln z^{\text{L}}. \quad (8.58)$$

v^{L} i z^{L} su molarni volumen kapljevine i koeficijent kompresibilnosti kapljevine izračunati iz jednadžbe stanja (2.121).

$\ln \hat{\phi}_i$ je koeficijent fugacitivnosti komponente u kapljevitaj smjesi i izračunava se prema:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{b_{\text{M}}} \frac{\partial(Nb)}{\partial N_i} (z^{\text{L}} - 1) - \ln \left(z^{\text{L}} - \frac{b_{\text{M}} p}{RT} \right) - \frac{(a\alpha)_{\text{M}}}{2\sqrt{2}b_{\text{M}}RT} \left\{ \frac{1}{(a\alpha)_{\text{M}}} \frac{1}{N} \frac{\partial[N^2(a\alpha)]}{\partial N_i} - \frac{1}{b_{\text{M}}} \frac{\partial(Nb)}{\partial N_i} \right\} \ln \left[\frac{z^{\text{L}} + (1 + \sqrt{2}) \frac{b_{\text{M}} p}{RT}}{z^{\text{L}} + (1 - \sqrt{2}) \frac{b_{\text{M}} p}{RT}} \right]. \quad (8.59)$$

Za izračunavanje prethodnoga izraza potrebno je još definirati i derivacije:

$$\frac{1}{N} \frac{\partial[N^2(a\alpha)]}{\partial N_i} = RTD \frac{\partial(Nb)}{\partial N_i} + RTb_{\text{M}} \frac{\partial(ND)}{\partial N_i}. \quad (8.60)$$

$$\frac{\partial(Nb)}{\partial N_i} = \frac{1}{1-D} \frac{1}{N} \frac{\partial(N^2Q)}{\partial N_i} - \frac{Q}{(1-D)^2} \left[1 - \frac{\partial(ND)}{\partial N_i} \right]. \quad (8.61)$$

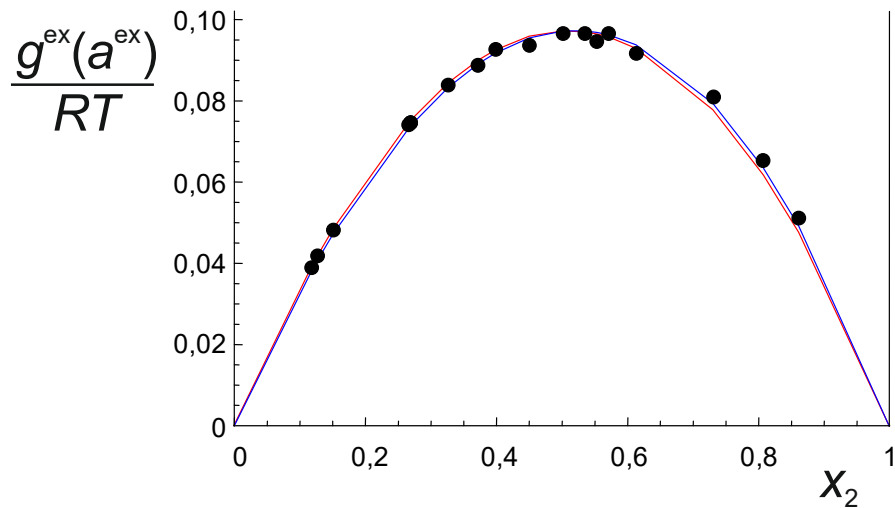
$$\frac{1}{N} \frac{\partial(N^2Q)}{\partial N_i} = 2 \sum_{j=1}^2 x_j \left[b - \frac{(a\alpha)_{ij}}{RT} \right]. \quad (8.62)$$

$$\frac{\partial(ND)}{\partial N_i} = \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{\ln \gamma_i}{C}. \quad (8.63)$$

Konstanta C za Peng-Robinsonovu jednadžbu iznosi $-0,623$. Izrazi za Q i D već su prikazani jednadžbama (8.26) i (8.27). Umjesto jednadžbe (8.53) (pravila miješanja za ukršteni parametar), češće se rabi:

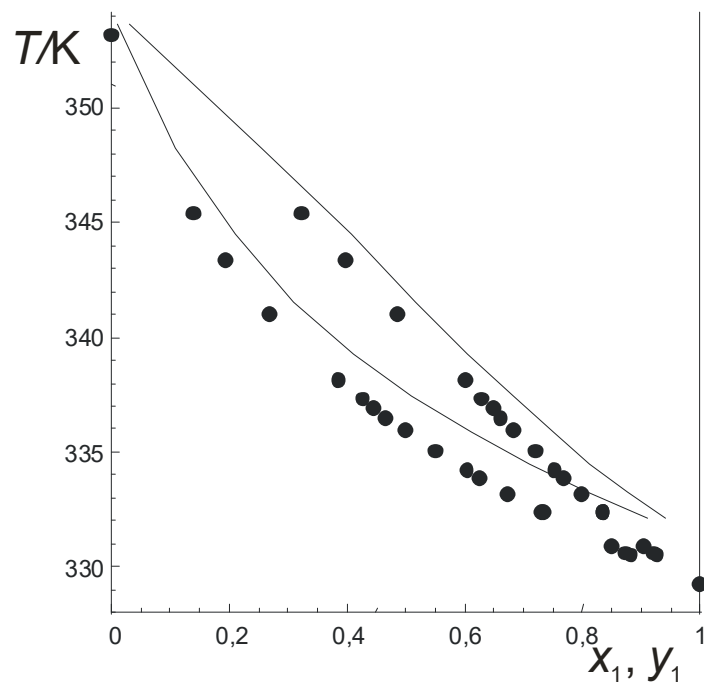
$$b_{ij} - \frac{(a\alpha)_{ij}}{RT} = \frac{b_i + b_j}{2} - \frac{\sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j}}{RT} (1 - k_{ij}). \quad (8.64)$$

Upravo se u ovoj posljednjoj jednadžbi nalazi ovisnost ekscesne Helmholtzove energije o ukrštenome parametru k_{12} , čiju optimalnu vrijednost treba odrediti. U ovome slučaju, optimalna vrijednost parametra iznosi $k_{12} = 0,049$. Na slici 8.7 prikazana je eksperimentom određena ekscesna Gibbsova energija, NRTL-modelom izračunata ekscesna Gibbsova energija te PRSV-jednadžbom izračunata ekscesna Helmholtzova energija za sustav aceton(1) – benzen(2).

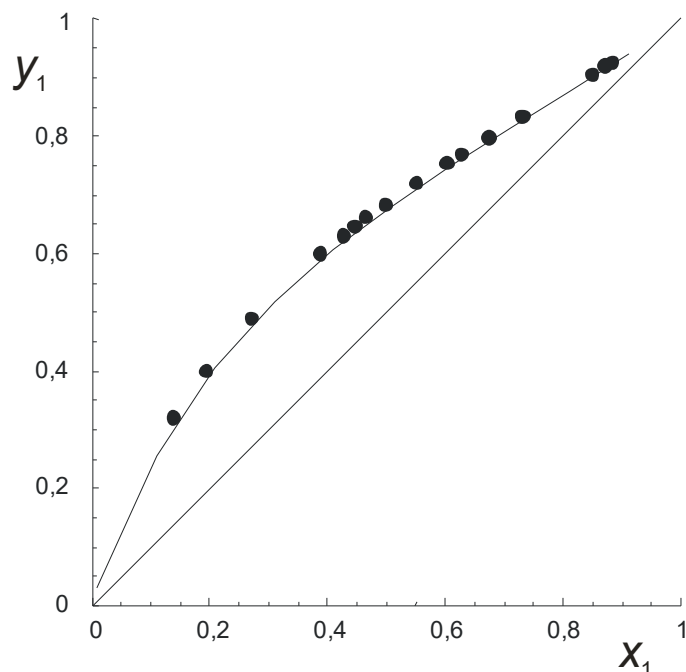


Slika 8.7 Ovisnost ekscesne Gibbsove (Helmholtzove) energije o sastavu za sustav aceton(1) – benzen(2) pri tlaku od 101325 Pa. Eksperimentalni podaci (Gibbs) prema Kojimi i suradnicima (KOJIMA, 1991.) prikazani su crnim kružićima. Plavom linijom prikazana je ekscesna Gibbsova energija izračunata prema modelu NRTL, a crvenom ekscesna Helmholtzova energija izračunata Peng-Robinson-Stryjek-Verinom jednadžbom stanja uz Wong-Sandlerova pravila miješanja.

Na kraju zadatka, preostaje izračunati fazne dijagrame, T - x - y -dijagram i x - y -dijagram, pomoću, npr. algoritma za proračun vrelišta pri stalnoj temperaturi ($p, x_i \rightarrow T, y_i$). Rezultati su prikazani na slikama 8.8 i 8.9.



Slika 8.8 Fazni T - x - y -dijagram za sustav aceton(1) – benzen(2) pri tlaku od 101325 Pa. Eksperimentalni podaci (Gibbs) prema Kojimi i suradnicima (KOJIMA, 1991.) prikazani su crnim kružićima. Crnim linijama prikazane su krivulje *vaporusa* i *liquidusa* izračunate Peng-Robinson-Stryjek-Verinom jednadžbom stanja uz Wong-Sandlerova pravila miješanja. Izračunate temperature vrenja previsoke su, što je posljedica brojnih primijenjenih aproksimacija proračuna.



Slika 8.9 Fazni x - y -dijagram za sustav aceton(1) – benzen(2) pri tlaku od 101325 Pa. Eksperimentalni podaci (Gibbs) prema Kojimi i suradnicima (KOJIMA, 1991.) prikazani su crnim kružićima. Crnom linijom prikazana je ovisnost ravnotežnoga sastava pare o ravnotežnom sastavu kapljevine izračunata Peng-Robinson-Stryjek-Verinom jednadžbom stanja uz Wong-Sandlerova pravila miješanja. Slaganje s eksperimentalnim podacima je zadovoljavajuće.

8.6. Topljivost plinova u kapljevinama

U okviru rasprave o ravnoteži para-kapljevine treba nešto reći i o izračunavanju topljivosti plinova u kapljevinama. Riječ plin ovdje označava tvar koja se nalazi iznad kritične temperature pa se u promatranim eksperimentalnim uvjetima ne da ukapljiti. To znači da se u sustavu mogu razlikovati dvije faze. Prvu fazu čini plin ili smjesa plinova iznad kritične temperature, uz eventualne tragove otapala. Količina otapala u plinskoj fazi određena je ravnotežnim tlakom para i obično je vrlo malena u eksperimentalnim uvjetima. Drugu fazu čini otapalo ili smjesa otapala te otopljeni plinovi. Takva se situacija u kemijsko-inženjerskoj praksi vrlo često susreće kod apsorpcijskih separacijskih procesa, npr. kod pročišćavanja dimnih plinova apsorpcijom prije ispuštanja u atmosferu ili u rafinerijskim procesima apsorpcije vodika i lakih ugljikovodika u smjesama teških ugljikovodika. Proces obratan apsorpciji je tzv. otplinjavanje, uklanjanje lakih komponenti iz kapljevitih smjesa.

Kapljevite smjese koje sadrže komponente vrlo različitih hlapljivosti imaju određene specifičnosti i često se razmatraju zasebno. Razmotri li se, npr. neidealna otopina plina, komponenta 1, u prikladnome otapalu, komponenta 2, i napiše li se mješoviti oblik jednadžbe fazne ravnoteže za otopljenu tvar, dolazi se do izraza (7.50):

$$y_1 p \hat{\phi}_1^V = x_1 \gamma_1^L f_1^{L^\circ} \quad (8.65)$$

Na lijevoj strani jednadžbe nalazi se parcijalni koeficijent fugacitivnosti plina iznad otopine, koji u slučaju razmjerno niskih tlakova, tj. idealne parne faze iznosi 1, a kod viših se tlakova može procijeniti jednadžbom stanja. Ostatak, produkt ukupnoga tlaka i molarnoga udjela komponente jest parcijalni tlak plina iznad otopine. Kada je otapalo slabo hlapivo, tada ga praktički nema iznad otopine i parcijalni tlak plina jednak je ukupnomu tlaku. Na desnoj strani jednadžbe nalazi se molarni udio otopljenoga plina u otopini, koeficijent aktivnosti

otopljenoga plina i fugacitivnost standardnoga stanja. No što je standardno stanje plina i kako izračunati njegovu fugacitivnost? Primijeni li se uobičajena definicija, kao standardno stanje trebalo bi odabrati stanje čistoga ukapljenoga plina pri temperaturi sustava. Plin se, međutim, ne može ukapljiti jer se nalazi iznad kritične temperature i stoga bi se radilo o hipotetskome standardnome stanju i njegovoj hipotetskoj fugacitivnosti koja se može tek grubo procijeniti. Glavni problem pri proračunu topljivosti plinova u kapljevinama upravo je izbor standardnoga stanja za otopljeni plin i izračunavanje fugacitivnosti plina u standardnome stanju. Rješenje problema ovisi o vrsti sustava i raspoloživim eksperimentalnim podacima.

Smjese jednostavna ponašanja u kapljevitofazi

Smjese jednostavna ponašanja u kapljevitofazi su otopine lakohlapljivih ugljikovodika i većine tehničkih plinova (vodik, kisik, dušik, ugljikov monoksid i dioksid, sumporovodik...) u kapljevitim ugljikovodicima. Dakle, radi se o smjesama koje se susreću uglavnom u rafinerijskim procesima. Ugljikovodične smjese tvore praktički idealne otopine i ravnoteža para-kapjevina u takvim sustavima može se opisati jednadžbama tipa (7.21):

$$\hat{\phi}_i^V y_i p = \hat{\phi}_i^L x_i p,$$

ili, izraženo koeficijentom raspodjele, izrazom (7.24):

$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V}.$$

U prikazanim se jednadžbama ne pojavljuje fugacitivnost standardnoga stanja otopljenoga plina, pa problem njegova izračunavanja ne postoji.

Koeficijenti fugacitivnosti izračunavaju se jednadžbama stanja poput Peng-Robinsonove ili se procjenjuju postupcima koji se zasnivaju na načelu termodinamičke sličnosti poput Lee-Keslerovog. Problemi fazne ravnoteže izračunavaju se već prikazanim algoritmima, prilozi 11 i 12, te primjerima, primjer 8.1 i 8.2. U faznim se dijagramima očekuje pojava zatvorenih petlji poput onih prikazanih na slikama 8.1, 8.2 ili 8.3. Također, moguće je očekivati i pojavu retrogradne kondenzacije.

Ekstrapolacijski postupak za smjese složenoga ponašanja u kapljevitofazi

Kada je apsorpcijsko otapalo voda, aromatski ugljikovodik ili polarno organsko otapalo i njihove smjese, tada se može očekivati neidealno vladanje kapljevite faze koje se ne da opisati jednadžbama stanja. Primjenjuje se mješoviti oblik jednadžbe ravnoteže u različitim inačicama.

Ukoliko je temperatura neznano viša od kritične temperature otopljenoga plina, može se primijeniti ekstrapolacijski postupak već opisan u poglavlju koje razmatra termodinamiku realnih otopina. Mješoviti oblik jednadžbe ravnoteže za otopljenu tvar je (8.65):

$$y_1 p \hat{\phi}_1^V = x_1 \gamma_1^L f_1^{L^\circ}.$$

Fugacitivnost standardnoga stanja određuje se iz fugacitivnosti ravnotežnoga stanja, primjenom Poyntingova faktora, prema (7.52):

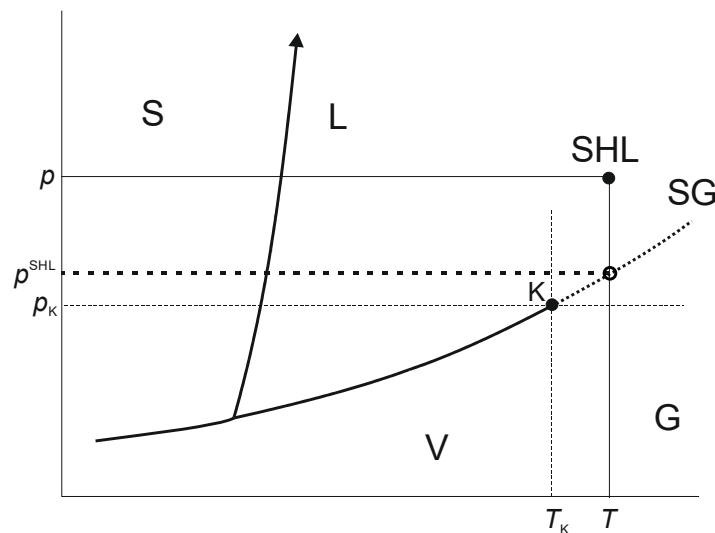
$$f_1^{L^\circ} = f_1^\bullet \exp \left[\frac{1}{RT} \int_{p_i^*}^p v_1^L dp \right], \quad (8.66)$$

$$f_1^{L^o} = f_1^*(PF)_1. \quad (8.67)$$

Kada je parna faza neidealna, fugacitivnost ravnotežnoga stanja izračunava se iz jednadžbe stanja realnoga plina kao produkt koeficijenta fugacitivnosti i ravnotežnoga tlaka plina. Vrijedi stoga:

$$f_1^{L^o} = \varphi_1^* p_1^*(PF)_1. \quad (8.68)$$

Kako je već rečeno, ravnotežni tlak plina ne postoji pri temperaturi sustava, već se uzima njegova ekstrapolirana vrijednost, hipotetski ravnotežni tlak. On se dobiva ekstrapolacijom krivulje isparavanja u područje temperatura i tlakova iznad kritičnih, prema slici 8.10 (usporedi sa slikom 4.21):



Slika 8.10 Ekstrapolacija krivulje isparavanja iznad kritične temperature. Umjesto ravnotežnoga tlaka određuje se ravnotežni tlak hipotetske kapljevine.

U praksi, hipotetski ravnotežni tlak određuje se iz empirijske aproksimacije krivulje isparavanja, Antoineove ili Wagnerove jednadžbe.

Da bi se primijenio opisani postupak, potrebno je odrediti ili procijeniti još jednu varijablu koja se pojavljuje u jednadžbi (8.66), a to je molarni volumen čistoga ukapljenoga plina, v_1^L i njegovu ovisnost o tlaku. Kako je već rečeno, plin ne može postojati kao kapljevina pri temperaturi iznad kritične, pa se i ovdje radi o hipotetskoj vrijednosti.

Asimetrična definicija standardnoga stanja

Topljivost plinova iznad kritične temperature u većini je kapljevina vrlo slaba, tj. otopine plinova u kapljevinama mogu se smatrati vrlo razrijeđenima. To upućuje na mogućnost primjene asimetrične definicije standardnoga stanja. Kao standardno stanje za otapalo odabire se čisto otapalo, dok se za otopljeni plin odabire stanje beskonačno razrijeđene otopine. To se stanje eksperimentom može ponovljivo karakterizirati mjerenjem iznosa termodinamičkih veličina u nizu otopina niskih koncentracija i ekstrapolacijom rezultata na beskonačno razrjeđenje, $x_1 \rightarrow 0$.

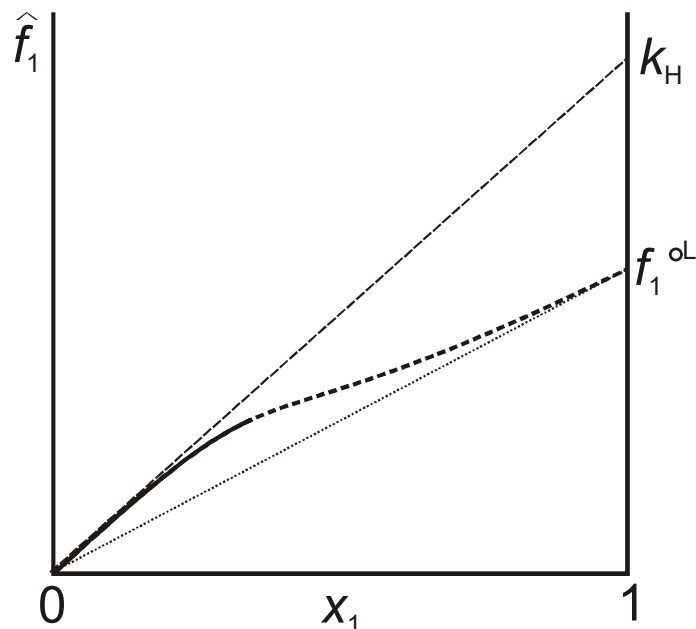
U mješovitome obliku jednadžbe fazne ravnoteže para-kapljevina za otopljenu tvar:

$$y_1 p \hat{\varphi}_1^V = \hat{f}_1^L, \quad (8.69)$$

parcijalna fugacitivnost izražava se s obzirom na stanje beskonačnoga razrjeđenja:

$$\hat{f}_1^L = x_1 \gamma_{H1} k_H, \quad (8.70)$$

gdje se fugacitivnost otopljene tvari u standardnome stanju beskonačno razrijeđene otopine naziva još i Henryjevom konstantom, k_H . Na slici 8.11 shematski je (usporedi sa slikom 4.22) prikazana razlika između dviju definicija standardnoga stanja.



Slika 8.11 Shematski prikaz ovisnosti parcijalne fugacitivnosti o molarnome udjelu otopljene tvari. Debljom linijom prikazana je fugacitivnost; puni dio označava eksperimentalno dostupno područje. Tanjom točkastom i isprekidanom linijom prikazana je idealna fugacitivnost prema dvjema definicijama standardnoga stanja, čistoj tvari i beskonačno razrijeđenoj otopini, i dvjema odgovarajućim definicijama idealnoga ponašanja: Raoultovu i Henryjevu zakonu.

γ_{H1} označava koeficijent aktivnosti otopljene tvari prema Henryjevu zakonu. Otopine plinova uglavnom su jako razrijeđene, osim ako na topljivost ne utječe kakva kemijska reakcija. Stoga se otopine plinova većinom mogu smatrati idealnima, $\gamma_{H1} = 1$. Jednadžba:

$$\gamma_{H1} = \frac{\gamma_1}{\gamma_1^\infty}, \quad (8.71)$$

daje vezu koeficijenta aktivnosti prema Henryjevu zakonu i koeficijenta aktivnosti prema Raoultovu zakonu, γ_1 . γ_1^∞ je koeficijent aktivnosti otopljene tvari pri beskonačnome razrjeđenju u skladu s Raoultovim zakonom i čistom tvari kao standardnim stanjem.

Grafička korelacija Prausnitza i Shaira

Prausnitz i Shair (PRAUSNITZ, 1961.) razvili su razmjerno jednostavan postupak za procjenu topljivosti plinova u otapalima i smjesama otapala. Postupak uključuje grafičku empirijsku korelaciju reducirane fugacitivnosti hipotetske kapljevine i reducirane temperature. Osnova za primjenu postupka je mješoviti oblik jednadžbe fazne ravnoteže para-kapljevine za otopljenju tvar (8.65):

$$y_1 p \hat{\phi}_1^V = x_1 \gamma_1^L f_1^{L^\circ}.$$

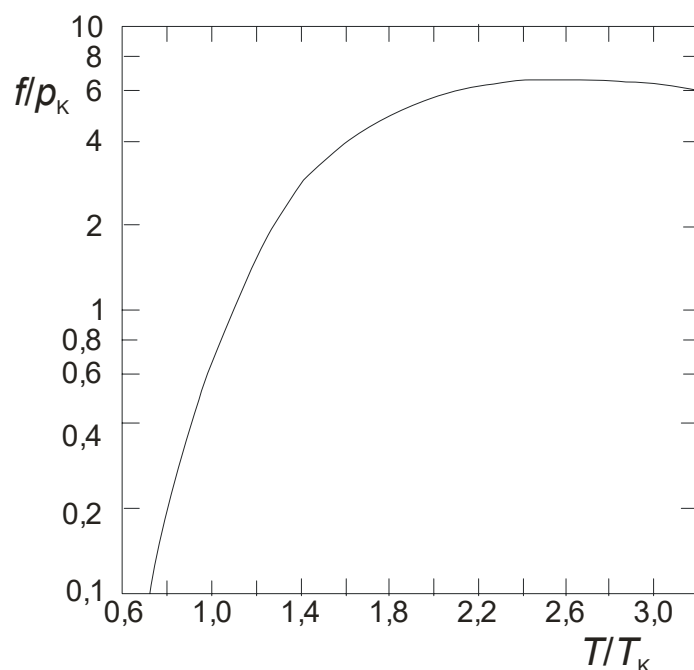
Kako je već razjašnjeno, $f_1^{L^\circ}$ je hipotetska fugacitivnost plina, tj. procijenjena fugacitivnost koju bi čisti plin imao kada bi se mogao ukapljiti pri temperaturi sustava. Fugacitivnost je

funkcija tlaka i temperature, i može se Poyntingovim faktorom povezati s fugacitivnošću pri temperaturi sustava i odabranome referentnome tlaku od 101325 Pa (1 atm):

$$f_1^{L^\circ}(T, p) = f_1^L(T, p^\circ = 1 \text{ atm}) \exp \left[\int_{p^\circ}^p \frac{v_1^L}{RT} dp \right] \approx$$

$$\approx f_1^L(T, p^\circ = 1 \text{ atm}) \exp \left[\frac{v_1^L (p - p^\circ)}{RT} \right], \quad (8.72)$$

Jednadžba sadrži dvije hipotetske termodinamičke funkcije. Prva je $f_1^L(T, p^\circ = 1 \text{ atm})$. Za njezino su određivanje Prausnitz i Shair priredili univerzalnu grafičku korelaciju zasnovanu na eksperimentalnim podacima za topljivost velikoga broja plinova u različitim otapalima, prikazanu na slici 8.12.



Slika 8.12 Grafički prikaz ovisnosti reducirane fugacitivnosti hipotetske kapljevine o reduciranoj temperaturi, prema Prausnitzu i Shairu (PRAUSNITZ, 1961.).

Druga hipotetska termodinamička funkcija je molarni volumen ukapljenoga plina, pri temperaturama iznad kritične, v_1^L . Prausnitz i Shair daju vrijednosti za niz tehnički važnih plinova, prikazane u tablici 8.2.

Tablica 8.2 Hipotetski molarni volumeni ukapljenoga plina, te hipotetski parametri topljivosti za niz tehnički važnih plinova pri nadkritičnim temperaturama.

plin	$v^L/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\delta/\text{MPa}^{1/2}$	plin	$v^L/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\delta/\text{MPa}^{1/2}$
N ₂	32,4	5,28	CO ₂	55	12,3
CO	32,1	6,40	Kr	65	13,1
O ₂	33,0	8,18	C ₂ H ₄	65	13,5
Ar	57,1	10,9	C ₂ H ₆	70	13,5
CH ₄	52	11,6	Cl ₂	74	17,8

Prausnitz i Shair predložili su Scatchard-Hildebrandov model za modeliranje neidealnosti kapljevite faze. Prema modelu, koeficijent aktivnosti otopljenoga plina izračunava se iz jednadžbe za čista otapala:

$$\ln \gamma_1 = \frac{v_1^L \phi_2^2}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (8.73)$$

te, za miješana otapala, iz jednadžbe:

$$\ln \gamma_1 = \frac{v_1^L (1 - \phi_1)^2}{RT} (\delta_1 - \bar{\delta})^2. \quad (8.74)$$

δ je Hildebrandov parametar topljivosti; njegove vrijednosti tabelirane su za veliki broj otapala u brojnim priručnicima, npr. (GRULKE, 1999.). Podaci za otopljene plinove prikazani su u tablici 8.2. $\bar{\delta}$ je parametar topljivosti miješanoga otapala, koji se izračunava iz parametara topljivosti komponenata i njihovih volumnih udjela, ϕ_i , u smjesi:

$$\bar{\delta} = \sum_{i=2}^{nk} \phi_i \delta_i, \quad (8.75)$$

$$\phi_i = \frac{x_i v_i^L}{\sum_{j=2}^{nk} x_j v_j^L}. \quad (8.76)$$

Za otopinu jednoga plina u smjesi otapala, uvrštavanjem izraza za fugacitivnost standardnoga stanja u jednadžbe fazne ravnoteže, dobije se sustav jednadžbi oblika:

$$x_1 = \frac{y_1 p \phi_1^V}{\gamma_1 f_1^L \exp \left[\frac{v_1^L (p - p_0)}{RT} \right]}, \quad (8.77)$$

$$x_{i \neq 1} = \frac{y_i p \phi_i^V}{\gamma_i p_i^\bullet \phi_i^\bullet \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right]}, \quad (8.78)$$

koji se, uz uvjete bilance tvari (7.5) i (7.189):

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i = 1,$$

$$z_i = (1 - \Psi) x_i + \Psi y_i,$$

može riješiti po nepoznicama, sastavima parne i kapljevite faze u ravnoteži.

PRIMJER 8.4: Metodom Prausnitza i Shaira treba procijeniti topljivost CO u etilbenzenu i ekvimolarnoj smjesi etilbenzena i toluena pri temperaturi od 25 °C i parcijalnome tlaku CO od 101325 Pa. Također, treba procijeniti vrijednost Henryjevih konstanti u istim otapalima.

RJEŠENJE: Promatrani se sustav sastoji od triju komponenata, CO(1), etilbenzena(2) i toluena(3). Jednadžba fazne ravnoteže para-kapljevina za CO u etilbenzenu je:

$$y_1 p \hat{\phi}_1^V = x_1 \exp \left[\frac{v_1^L \phi_2^2}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \right] f_1^L (T, p^\circ = 1 \text{ atm}) \exp \left[\frac{v_1^L (p - p^\circ)}{RT} \right], \quad (8.79)$$

a za CO u smjesi otapala

$$y_1 p \hat{\phi}_1^V = x_1 \exp \left[\frac{v_1^L (1 - \phi_1)^2}{RT} (\delta_1 - \bar{\delta})^2 \right] f_1^L (T, p^\circ = 1 \text{ atm}) \exp \left[\frac{v_1^L (p - p^\circ)}{RT} \right], \quad (8.80)$$

Na desnoj strani jednadžbi (8.54) i (8.55), u Poyntingovu faktoru, pojavljuje se ukupni tlak sustava, p . Da bi izračunali ukupni tlak sustava, potrebno je izračunati ravnotežne tlakove otapala pri temperaturi od 25 °C. Oni se računaju iz odgovarajućih Antoineovih parametara:

	A	B	C
etilbenzen	4,06861	1415,770	212,300
toluen	4,05043	1327,620	217,625

za jednadžbu:

$$\log(p_i^*/\text{bar}) = A_i - \frac{B_i}{T/\text{K} + C_i - 273,15}.$$

Izračunati ravnotežni tlakovi para etilbenzena i toluena pri 25 °C su: 1266 i 3789 Pa. Radi se, dakle, o razmjerno slabo hlapljivim tvarima pa će se zanemariti njihovo hlapljenje i parna će se faza promatrati kao čisti CO, $y_1 = 1$, pri zadatkom deklariranome tlaku od 101325 Pa. Budući da je tlak sustava jednak referentnome tlaku p° , Poyntingov faktor jednak je 1. Također, pretpostavit će se, zbog razmjerno niskih tlakova, idealno vladanje parne faze, $\hat{\phi}_1^V = 1$, pa se dobiva:

$$p = x_1 \exp \left[\frac{v_1^L \phi_2^2}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \right] f_1^L (T, p_0 = 1 \text{ atm}), \quad (8.81)$$

$$p = x_1 \exp \left[\frac{v_1^L (1 - \phi_1)^2}{RT} (\delta_1 - \bar{\delta})^2 \right] f_1^L (T, p_0 = 1 \text{ atm}), \quad (8.82)$$

Također, pretpostavit će se slaba topljivost CO u etilbenzenu i smjesi etilbenzena i toluena, što znači da će u prvome slučaju volumni udio etilbenzena u kapljevitoj fazi biti jednak $\phi_2 = 1$. Slijedi:

$$p = x_1 \exp \left[\frac{v_1^L}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \right] f_1^L (T, p_0 = 1 \text{ atm}), \quad (8.83)$$

Kritični tlak i temperatura CO su 34,94 bar i 132,85 K. To znači da se CO nalazi pri reduciranoj temperaturi od $T_r = 2,24$, pa se iz Prausnitz-Shairova dijagrama očitava vrijednost $f_1^L/p_K \approx 6$. Iz toga slijedi:

$$f_1^L = 6 \cdot 34,94 \text{ bar} = 2,0964 \cdot 10^7 \text{ Pa}.$$

Iz tablice 8.2 uzimaju se podaci o molarnome volumenu ukapljenoga CO i njegovu parametru topljivosti: $v_1^L = 32,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\delta_1 = 6,40 \text{ MPa}^{1/2}$. Parametri topljivosti etilbenzena i toluena su: $\delta_2 = 18,0 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_3 = 18,2 \text{ MPa}^{1/2}$.

Za prvi slučaj topljivosti CO u etilbenzenu dobiva se:

$$x_1 = \frac{p}{f_1^L} \left\{ \exp \left[\frac{v_1^L}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \right] \right\}^{-1} = 8,42 \cdot 10^{-4}.$$

I u drugome slučaju volumni udio otapala u kapljevitofazi bit će jednak jedinici, $\phi_2 + \phi_3 = 1$ i, $1 - \phi_1 = 1$. Za drugi slučaj topljivosti CO u smjesi etilbenzena i toluena prvo treba izračunati srednji parametar topljivosti otapala. Pretpostavlja se mala topljivost plina u smjesi, pa za ekvimolarnu smjesu vrijedi $x_2 = x_3 = 0,5$. Molarni volumeni otapala pri 25 °C su, $v_2^L = 123,08 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $v_3^L = 106,87 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Volumni udjeli su:

$$\phi_2 = \frac{x_2 v_2^L}{x_2 v_2^L + x_3 v_3^L} = 0,535;$$

$$\phi_3 = 1 - \phi_2 = \frac{x_3 v_3^L}{x_2 v_2^L + x_3 v_3^L} = 0,465.$$

Parametar topljivosti smjese otapala je:

$$\bar{\delta} = \phi_2 \delta_2 + \phi_3 \delta_3 = 18,09 \text{ MPa}^{1/2}.$$

Topljivost CO u ekvimolarnoj smjesi etilbenzena i toluena je:

$$x_1 = \frac{p}{f_1^L} \left\{ \exp \left[\frac{v_1^L}{RT} (\delta_1 - \bar{\delta})^2 \right] \right\}^{-1} = 8,18 \cdot 10^{-4}.$$

Razlika topljivosti u čistom etilbenzenu i u smjesi otapala nije velika. K tome, potvrđena je mala topljivost CO u odabranim otapalima, jedna od pretpostavki proračuna.

Za izračunavanje Henryjevih konstanti, iz (8.44) i (8.45) slijedi:

$$y_1 p \hat{\phi}_1^V = x_1 \gamma_{\text{HI}} k_{\text{H}}. \quad (8.84)$$

Uz pretpostavku idealnoga vladanja pare, $\hat{\phi}_1^V = 1$, te kapljevine prema Henryjevu zakonu, $\gamma_{\text{HI}} = 1$:

dobiva se izraz za izračunavanje Henryjeve konstante:

$$k_{\text{H}} = \frac{p_1}{x_1}. \quad (8.85)$$

Henryjeva konstanta za CO iznosi $k_{\text{H}} = 1,2039 \cdot 10^8 \text{ Pa}$ u čistom etilbenzenu i $k_{\text{H}} = 1,238 \cdot 10^8 \text{ Pa}$ u smjesi etilbenzen/toluen.

PRIMJER 8.5: Metodom Prausnitza i Shaira treba procijeniti raspodjelu CO(1), etilbenzena(2) i toluena(3) između parne i kapljevite faze u zatvorenoj posudi koja sadrži ekvimolarnu smjesu triju komponenata, pri temperaturi od 25 °C i ukupnome tlaku od 101325 Pa.

RJEŠENJE: Zadatak otkriva da se, zapravo, radi o proračunu jednokratnoga isparavanja pri stalnome tlaku i temperaturi. Ulazni molarni udjeli komponenata iznose $z_i = 1/3$. Za zadani tlak i temperaturu potrebno je izračunati udio parne faze u sustavu, Ψ , sastav pare, y_i , i sastav kapljevine, x_i .

Izrazi za koeficijent raspodjele komponenata za zadani tlak sustava od 101325 Pa i uz pretpostavku idealnoga vladanja parne faze, glase:

$$K_1 = \frac{y_1}{x_1} = \frac{f_1^L}{p} \exp \left[\frac{v_1^L}{RT} (\delta_1 - \bar{\delta}_{23})^2 \right], \quad (8.86)$$

$$K_2 = \frac{y_2}{x_2} = \frac{p_2^*}{p} \exp \left[\frac{v_2^L (p - p_2^*)}{RT} \right] \exp \left[\frac{v_2^L}{RT} (\delta_2 - \bar{\delta}_{13})^2 \right], \quad (8.87)$$

$$K_3 = \frac{y_3}{x_3} = \frac{p_3^*}{p} \exp \left[\frac{v_3^L (p - p_3^*)}{RT} \right] \exp \left[\frac{v_3^L}{RT} (\delta_3 - \bar{\delta}_{12})^2 \right]. \quad (8.88)$$

„Srednji“ parametri topljivosti računaju se prema:

$$\bar{\delta}_{ij} = \frac{x_i v_i^L \delta_i + x_j v_j^L \delta_j}{x_i v_i^L + x_j v_j^L}. \quad (8.89)$$

Ravnotežni se tlakovi izračunavaju prema Antoineovu izrazu:

U točki rješenja treba zadovoljiti bilančni uvjet Rachforda i Ricea, prema (7.195):

$$\sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + \Psi (K_i - 1)} = 0.$$

Proračun se provodi iterativno. U prvome se koraku pretpostavlja sastav kapljevite faze. Početna pretpostavka sastava treba približno odgovarati očekivanim vrijednostima. Budući da je očekivana topljivost CO vrlo mala, početni udio x_1 može biti oko 0,001. Hlapljivost toluena nešto je viša od hlapljivosti etilbenzena, pa ga u kapljevini treba očekivati nešto manje od početnoga omjera, ali ne puno manje, jer vrlo mali dio otapala hlapi. Stoga su razumne pretpostavke npr. $x_2/x_3 \approx 1,1$. U sljedećem se koraku izračunavaju koeficijenti raspodjele komponenata (K -vrijednosti). Uz izračunate K -vrijednosti, traži se Ψ koji zadovoljava prethodnu jednadžbu. Dobra početna pretpostavka za iterativno računanje je npr. $\Psi \approx 1/3$, jer otapala čine oko 2/3 ulazne smjese, a razmjerno malo otapala očekuje se u parnoj fazi. Nakon izračunavanja udjela parne faze u sustavu, jednadžba (7.198):

$$x'_i = \frac{z_i}{1 + \Psi (K_i - 1)},$$

daje nove vrijednosti sastava kapljevite faze i proračun se vraća na izračunavanje K -vrijednosti. Prekid iteracije ostvaruje se kada sastavi kapljevine, izračunati u dvama uzastopnim koracima postanu praktički jednaki. Posljednje izračunate vrijednosti, K_i , Ψ i x_i rezultati su proračuna. Sastav parne faze računa se prema:

$$y_i = K_i x_i$$

Svi potrebni podaci nalaze se u primjeru 8.4, a konačni rezultati su: $\mathbf{x} = \{7,97985 \cdot 10^{-4}, 0,502801, 0,496401\}$; $\mathbf{y} = \{0,975, 6,32558 \cdot 10^{-3}, 1,86748 \cdot 10^{-2}\}$; $\Psi = 0.341341$.

8.7. Literatura

(ELBIHSLAWI, 1951.) M. Elbishlawi, J. R. Spencer, *Equilibrium Relations of Two Methane-Aromatic Binary Systems at 150° F*, Industrial and Engineering Chemistry **43** (1951) 1811–1815.

(HURON, 1979.) Marie-José Huron, Jean Vidal, *New Mixing Rules in Simple Equations of State for Representing Vapour-Liquid Equilibria of Strongly Non-Ideal Mixtures*, Fluid Phase Equilibria **3** (1979) 255–271.

(GMEHLING, 2019.) Jürgen Gmehling, Michael Kleiber, Bärbel Kolbe, Jürgen Rarey, *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*, Wiley-VCH, Weinheim, 2019.

(GRULKE, 1999.) Eric A. Grulke, *Solubility Parameter Values u Polymer Handbook*, IV. izd., ur. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe i D. R. Bloch, Wiley, New York, 1999.

(KOJIMA, 1991.) Kazuo Kojima, Katsumi Tochigi, Kiyofumi Kurihara, Mikiyoshi Nakamichi, *Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Acetone + Chloroform + Benzene and the Three Constituent Binary Systems*, Journal of Chemical and Engineering Data **36** (1991) 343–345.

(MARTEAU, 1997.) Philippe Marteau, Jacques Obriot, Alain Barreau, Véronique Ruffier-Meray, Emmanuel Behar, *Experimental Determination of the Phase Behavior of Binary Mixtures: Methane–Hexane and Methane–Benzene*, Fluid Phase Equilibria **129** (1997) 285–305.

(McKAY, 1951.) R. A. McKay, H. H. Reamer, B. H. Sage, W. N. Lacey, *Volumetric and Phase Behavior in the Ethane-Propene System*, Industrial and Engineering Chemistry **43** (1951) 2112–2117.

(MICHELSEN, 1990.) Michael L. Michelsen, *A Modified Huron-Vidal Mixing Rule for Cubic Equations of State*, Fluid Phase Equilibria **60** (1990) 213–219.

(MOLLERUP, 1986.) Jørgen Mollerup, *A Note on the Derivation of Mixing Rules From Excess Gibbs Energy Models*, Fluid Phase Equilibria **25** (1986) 323–327.

(PRAUSNITZ, 1961.) John M. Prausnitz, Fredrick H. Shair, *A Thermodynamic Correlation of Gas Solubilities*, American Institute of Chemical Engineers Journal **7** (1961) 682–687.

(SEO, 2000.) Jung-ha Seo, Jong-cheon Lee, Hwayong Kim, *Isothermal Vapor–Liquid Equilibria for Ethanol and n-Pentane System at the Near Critical Region*, Fluid Phase Equilibria **172** (2000) 211–219.

(SMITH, 1996.) Joseph M. Smith, Hendrick C. Van Ness, Michael M. Abbott, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 6. izd., McGraw-Hill, New York, 2001.

(WONG, 1992.) David Shan Hill Wong, Stanley I. Sandler, *A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State*, American Institute of Chemical Engineers Journal **38** (1992) 671–680.

Equation Section 99. Ravnoteža kapljevina-kapljevina

U suvremenoj se praksi kemijske industrije destilacijska separacija destilacijom sve češće nastoji zamijeniti ekstrakcijskom, prvenstveno zbog manjeg utroška energije. Ekstrakcijski se procesi, naime, u pravilu provode pri temperaturama koje neznatno odstupaju od okolišne, čime se štedi energija potrebna za isparavanje. Također, dimenzije ekstrakcijskih uređaja često su znatno manje od onih pri destilacijama, jer je kapljevina, za razliku od pare, kondenzirana faza. Na svojstva kapljevina tlak ima praktički zanemariv učinak i većina se procesa provodi pri atmosferskome tlaku, što dodatno pojeftinjuje izvedbu opreme. Kapljevina je lakše održavati u definiranom procesnom prostoru nego paru, što smanjuje opasnost od ekoloških incidenata i zagađenja okoliša.

Pri ekstrakcijskim se procesima sustav sastoji od dviju ili više kapljevitih faza, među kojima se odvijaju procesi prijenosa tvari, i pritom se sustav približava ravnotežnome stanju. U skladu sa zakonima prijenosa (tvari, energije, količine gibanja), brzina procesa ovisi o pokretačkoj sili prijenosa, o međufaznoj površini i o otporima, izraženima koeficijentima prijenosa. Kod ekstrakcijskih je procesa pokretačka sila prijenosa mase razmjerna razlici koncentracija ili, strogo gledajući, razlici aktivnosti komponenata, a prienos mase teorijski odvija se do izjednačavanja koncentracija (prelaska sustava u jednu fazu) ili do postizanja ravnotežnih koncentracija. Stoga je za uspješno projektiranje ekstrakcijskih procesa nužno identificirati uvjete fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina, definirati probleme koji se s tim u vezi postavljaju pred kemijskoga inženjera i pomno istražiti načine njihova rješavanja.

9.1. Fizikalno-kemijske osnove ravnoteže kapljevina-kapljevina

Na početku razmatranja fizikalno-kemijskih osnova ravnoteže kapljevina-kapljevina potrebno se prisjetiti definicije kemijskoga potencijala, μ_i , kao parcijalne molarne Gibbsove energije komponente u smjesi, jednadžba (4.177):

$$\mu_i \equiv \bar{g}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}},$$

gdje su G Gibbsova energija (slobodna entalpija) otopine, n_i množina komponente i , a p i T tlak i temperatura sustava. Prema tome, kemijski potencijal komponente i je promjena Gibbsove energije sustava do koje dolazi beskonačno malom promjenom množine komponente i pri stalnome tlaku, temperaturi te množinama ostalih komponenti.

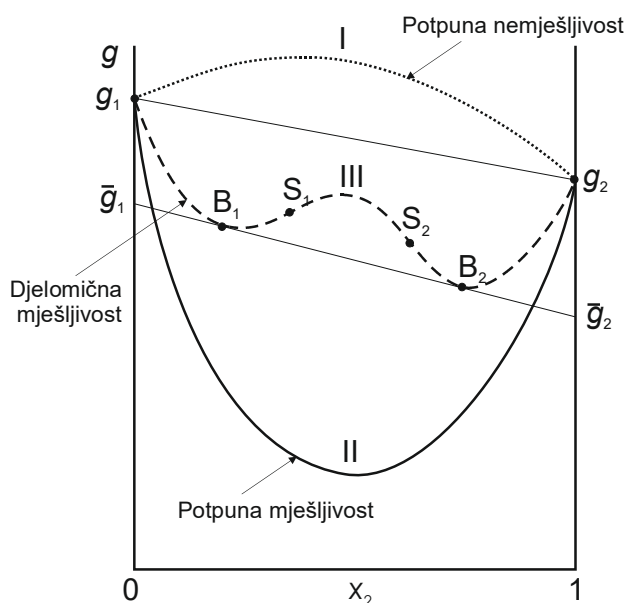
U ovome odjeljku razmatrat će se dvokomponentni sustavi – smjese dviju kapljevina. Komponente takvih sustava mogu biti međusobno potpuno ili djelomično mješljive, ili pak potpuno nemješljive. O međusobnoj topljivosti komponenti sustava može se zaključivati razmatranjem ovisnosti molarne Gibbsove energije sustava, g , o sastavu, iskazanome molarnim udjelima komponenata, x_i . Na slici 9.1 prikazani su osnovni oblici te ovisnosti, označeni slovima A, B i C. Komponente su označene brojevima 1 i 2. Dijagram se analizira usporedbom molarnih Gibbsovih energija čistih komponenti, g_i , s odgovarajućim parcijalnim molarnim Gibbsovim energijama. Može se pokazati, usporedbom primjerice s izrazima (4.53) i (4.53), da za dvokomponentne sustave vrijedi:

$$\mu_1 \equiv \bar{g}_1 = g + (1 - x_1) \frac{\partial g}{\partial x_1}, \quad (9.1)$$

$$\mu_2 \equiv \bar{g}_2 = g + (1-x_2) \frac{\partial g}{\partial x_2}. \quad (9.2)$$

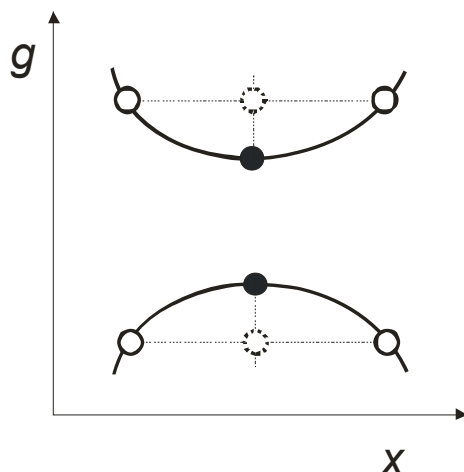
Uzevši u obzir smisao derivacije kao tangente, iz prethodne jednadžbe slijedi da se parcijalna molarna Gibbsova energija na dijagramu prikazuje odsječcima koje na ordinatama čistih komponenti 1 i 2 tvori pravac koji u točki promatranoga sastava tangira krivulju ovisnosti Gibbsove energije o sastavu. To je, uostalom, osnova metode određivanja parcijalnih molarnih veličina metodom odsječka (intercepta).

Oblik prikazan krivuljom I odgovara međusobno potpuno nemješljivim komponentama. Odsječci koje na osima komponenti ($x_i = 1$) tvori tangenta na takvu krivulju (tj. kemijski potencijali) uvijek su viši od molarnih Gibbsovih energija čistih komponenti. Stoga je promjena Gibbsove energije pri miješanju pozitivna, pa je otopina nestabilna. Oblik II odgovara sustavu u kojem su komponente mješljive u svim omjerima. Odsječci tangente na krivulju (kemijski potencijali) uvijek su niži od odgovarajućih molarnih Gibbsovih energija čistih komponenti. Oblik III odgovara djelomično mješljivim komponentama. Sustav je u područjima sastava $0 < x_2 < x_2(B_1)$ i $x_2(B_2) < x_2 < 1$ jednofazan. Područje sastava $0 < x_2 < x_2(B_1)$ odgovara otopinama komponente 2 u komponenti 1, a područje sastava $x_2(B_1) < x_2 < 1$ otopinama komponente 1 u komponenti 2. U području sastava $x_2(B_1) < x_2 < x_2(B_2)$ dolazi do razdvajanja otopine na dvije faze u ravnoteži. Sastavi ravnotežnih faza $x_2(B_1)$ i $x_2(B_2)$ određeni su zajedničkom (dvostrukom) tangentom na promatranu krivulju. Fizički smisao zajedničke tangente je jednakost kemijskih potencijala komponenata u objema fazama, odnosno zadovoljavanje osnovnoga uvjeta fazne ravnoteže.



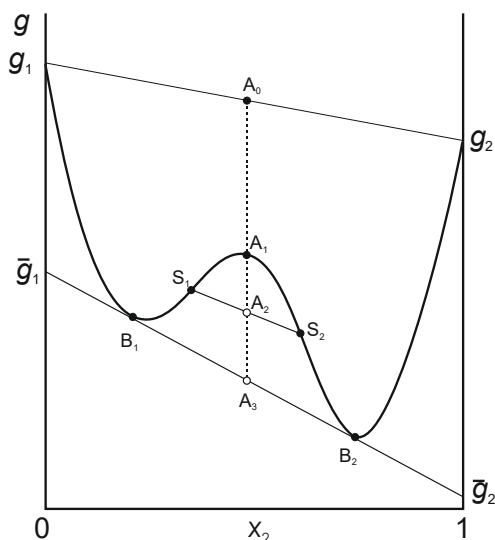
Slika 9.1 Osnovni oblici ovisnosti Gibbsove energije dvokomponentnoga sustava o sastavu; A(.....) potpuno nemješljive komponente, B(—) potpuno mješljive komponente, C(---) djelomično mješljive komponente.

Područje razdvajanja $x_2(B_1) < x_2 < x_2(B_2)$ može se dalje raščlaniti u tri dijela što ih omeđuju točke infleksije krivulje, S_1 i S_2 . Područje $x_2(S_1) < x_2 < x_2(S_2)$ je nestabilno područje, gdje je fazno razdvajanje spontano, uzrokovano već molekulskim gibanjima. Područja $x_2(B_1) < x_2 < x_2(S_1)$ i $x_2(S_2) < x_2 < x_2(B_2)$ su metastabilna. Sama molekulska gibanja nisu dovoljna da uzrokuju faznu separaciju; potrebni su vanjski poremećaji čiji intenzitet mora biti dovoljan da izbací sustav iz stanja metastabilne ravnoteže i prevede ga u termodinamički povoljnije stanje stabilne ravnoteže. Fundamentalna razlika između nestabilnoga i metastabilnoga područja shematski je ilustrirana slikom 9.2.



Slika 9.2 Shematski prikaz razlike između faznoga razdvajanja u nestabilnome i metastabilnome području. Na gornjoj je krivulji druga derivacija ovisnosti Gibbsove energije o sastavu pozitivna. Fluktuacije sastava, do kojih lokalno dolazi uslijed termičkoga gibanja čestica u otopine prevode sustav iz osnovnoga stanja (●) u stanje više energije (⊙), koje je zapravo zbroj dvaju stanja (○) u skladu s pravilom poluge. Budući da takav proces nije spontan jer se odvija uz lokalno povišenje Gibbsove energije, sustav se vraća u osnovno stanje – za faznu separaciju potrebna je nukleacija (snažan vanjski poremećaj) i govori se o metastabilnome području. Na donjoj je krivulji druga derivacija ovisnosti Gibbsove energije o sastavu negativna. Fluktuacije sastava lokalno snižavaju Gibbsovu energiju sustava i dolazi do spontanoga faznoga razdvajanja u pravome nestabilnome području.

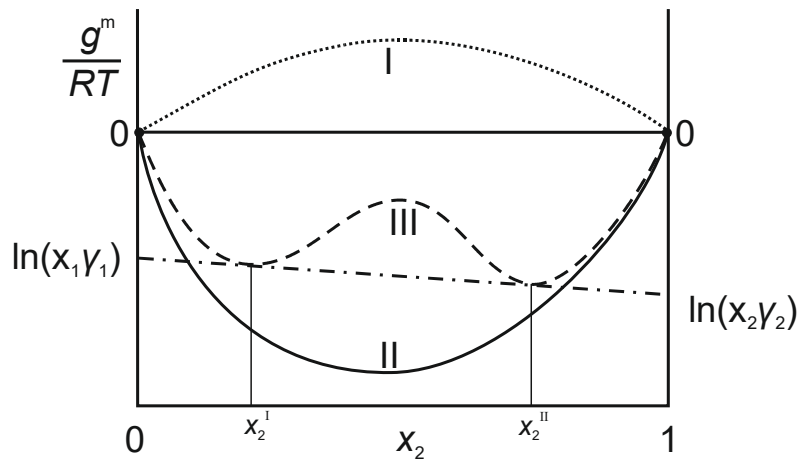
Na slici 9.3 ilustrirano je kako razdvajanje u dvije faze snižava ukupni iznos Gibbsove energije djelomično mješljivoga sustava.



Slika 9.3 Ovisnost Gibbsove energije djelomično mješljivoga sustava o sastavu. Stanje sustava prije miješanja označeno je molarnim zbrojem Gibbsovih energija čistih komponenata (točka A). Stanje jednofaznoga sustava nakon miješanja označeno je točkom A_0 . Premda je točka A_1 prema slici niže Gibbsove energije od točke A_0 , to nije i najstabilnije moguće stanje sustava, jer se sustav može razdijeliti npr. na dvije faze sastava označenih točkama S_1 i S_2 ukupne Gibbsove energije koja odgovara položaju točke A_2 . Razdvajanjem u faze označene točkama B_1 i B_2 postiže se najniža moguća ukupna Gibbsova energija sustava koja odgovara položaju točke A_3 . To pokazuje da je ravnotežni uvjet minimuma Gibbsove energije zatvorenoga sustava pri stalnome tlaku i temperaturi ekvivalentan uvjetu jednakosti kemijskih potencijala (parcijalnih molarnih Gibbsovih energija) komponenata u dvjema fazama.

Na slici 9.4 prikazana je ovisnost Gibbsove energije miješanja o sastavu za dvokomponentne sustave. Osnovni oblici ovisnosti analogni su onima prikazanim na slici 9.1. Dvostruka tangenta ovdje na ordinatama čistih komponenata pravi odsječke s fizikalnim smislom

logaritma aktivnosti komponenata. To znači da se uvjet fazne ravnoteže može iskazati i kao jednakost aktivnosti komponenata u objema fazama.

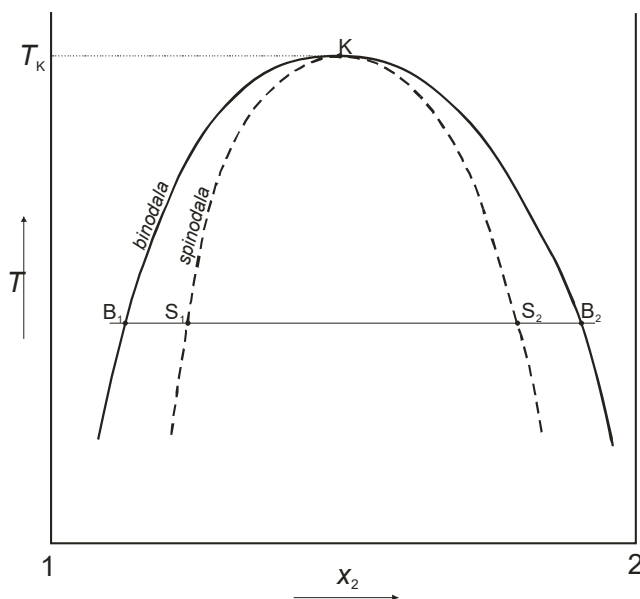


Slika 9.4 Osnovni oblici ovisnosti Gibbsove energije miješanja o sastavu dvokomponentnoga sustava; I(.....) potpuno nemješljive komponente, II(—) potpuno mješljive komponente, III(---) djelomično mješljive komponente; x_2^I i x_2^{II} označavaju udjele komponente 2 u dvjema ravnotežnim kapljevitim fazama.

Ovdje je potrebno napomenuti da krivulje tipa I na slikama 9.1 i 9.4, koje impliciraju potpunu nemješljivost, ipak imaju minimume u blizini čistih komponenata te da u točke čistih komponenata „ulaze“ s donje strane. To znači da je i na takve krivulje moguće povući dvostruku tangentu te da će se u „čistoj“ komponenti uvijek naći nešto druge komponente. Dakle „potpuna nemješljivost“ zapravo ne postoji.

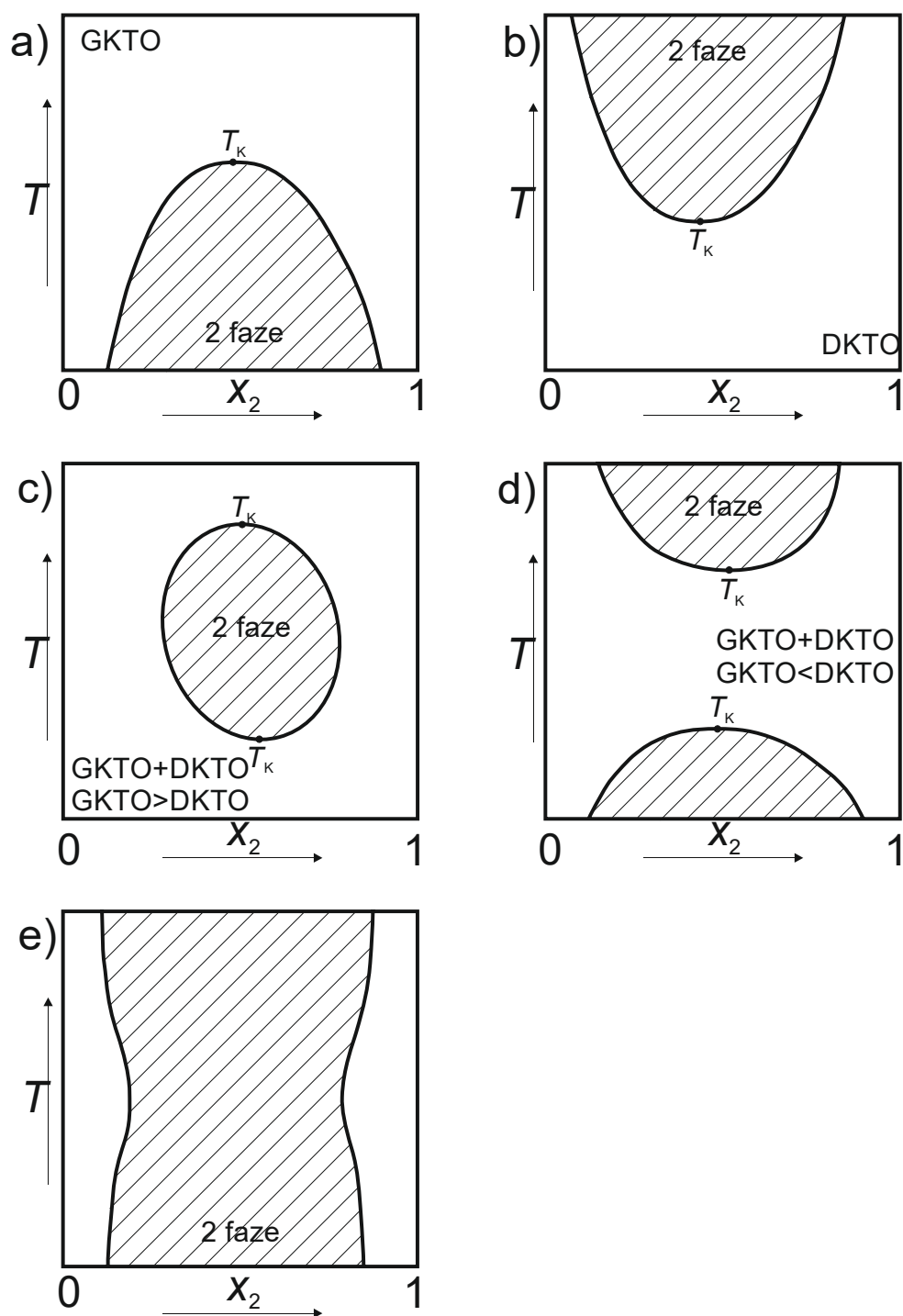
Ovisnost ravnotežnih sastava o temperaturi

U načelu, svojstva kapljevinu znatno se mijenjaju s temperaturom, ali neznatno ovise o tlaku. Stoga se može očekivati da će sastavi kapljevitih faza ovisiti o temperaturi, te da će sustav s promjenom temperature moći prelaziti iz jednofaznoga u dvofazni i obratno. Na slici 9.5 prikazan je shematski primjer ovisnosti ravnotežnih sastava o temperaturi, i to njegov najčešći oblik, gdje se s povišenjem temperature povećava međusobna topljivost komponenata.



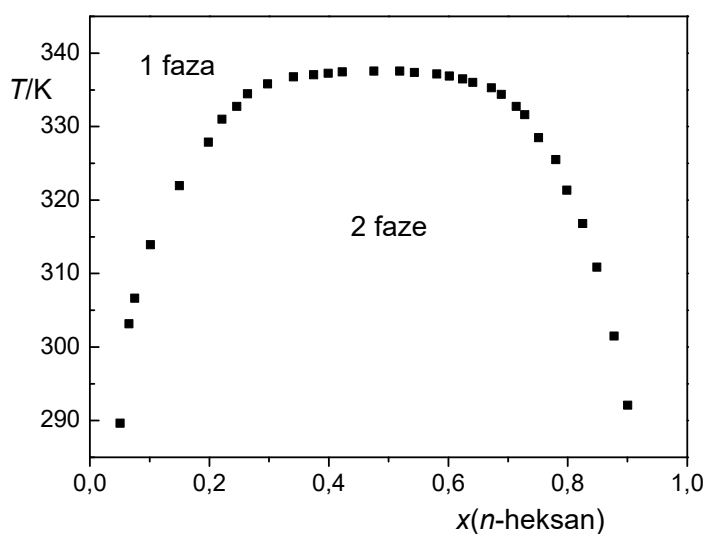
Slika 9.5 Fazni dijagram – shematski prikaz ovisnosti ravnotežnih sastava kapljevitih faza o temperaturi. Točke B_1 i B_2 označavaju ravnotežne sastave kapljevitih faza. Povezivanjem tih sastava pri različitim temperaturama dobiva se tzv. binodalna krivulja. Binodalna krivulja razdvaja područje stabilnih od područja metastabilnih i nestabilnih otopina. Točke S_1 i S_2 označavaju sastave koji odgovaraju infleksiji na krivulji ovisnosti Gibbsove energije o sastavu (slika 9.1). Njihovim se povezivanjem dobiva tzv. spinodalna krivulja, koja razdvaja metastabilno od pravoga nestabilnoga područja. Binodalna i spinodalna krivulja sastaju se u točki K pri kritičnoj temperaturi otopine (KTO ili CST, engl. *critical solution temperature*). U prikazanome slučaju dvije kapljevinu iznad KTO postaju potpuno mješljive.

Na slici 9.6 prikazani su različiti oblici ovisnosti ravnotežnih sastava faza o temperaturi u dvokomponentnim sustavima.

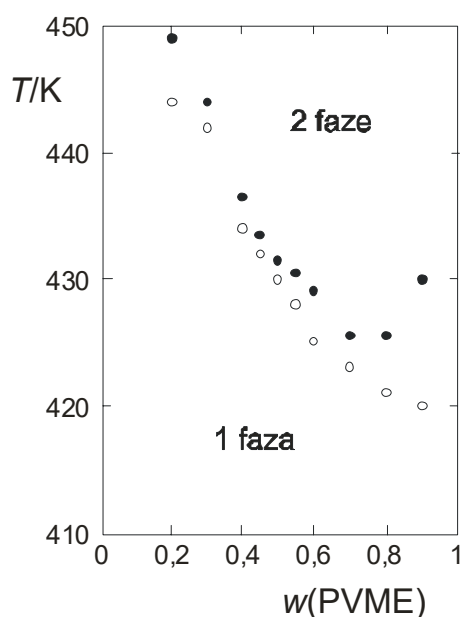


Slika 9.6 Različiti oblici ovisnosti ravnotežnih sastava kapljevitih faza o temperaturi. a) mješljivost kapljevitina raste s povišenjem temperature – GKTO (UCST, engl. *upper critical solution temperature*) označava tzv. gornju kritičnu temperaturu otopine, jer se kritična točka nalazi iznad dvofaznoga područja. b) sustav s donjom kritičnom temperaturom otopine, DKTO (LCST, engl. *lower critical solution temperature*) – mješljivost se smanjuje s povišenjem temperature – karakteristično za otopine dugolančanih ili polimernih molekula. c) sustav sa zatvorenom petljom nemješljivosti i dvjema kritičnim temperaturama, $GKTO > LKTO$ – karakterističan je za otopine s jakim vodikovim vezama. d) sustav s dvjema kritičnim temperaturama, $GKTO < LKTO$ – mješljivost je najbolja pri srednjim temperaturama. e) sustav s dijagramom u obliku tzv. pješčanoga sata (engl. *hourglass*) koji nastaje preklapanjem dvaju područja nemješljivosti iz prethodnoga oblika faznoga dijagrama – nema potpune mješljivosti niti KTO – karakterističan je za polimerne mješavine.

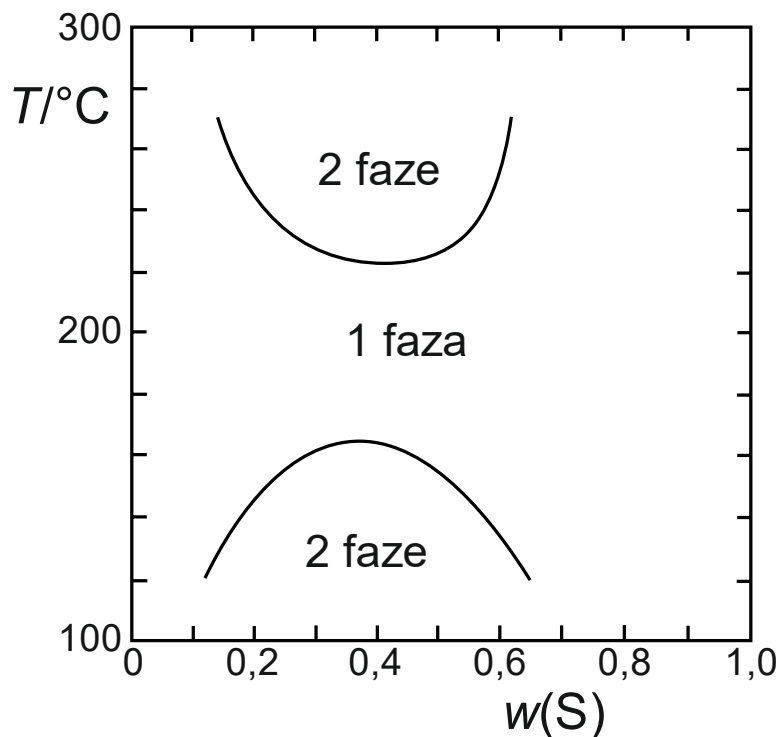
Primjeri faznih dijagrama za konkretne tvari prikazani su na slikama 9.7 – 9.10.



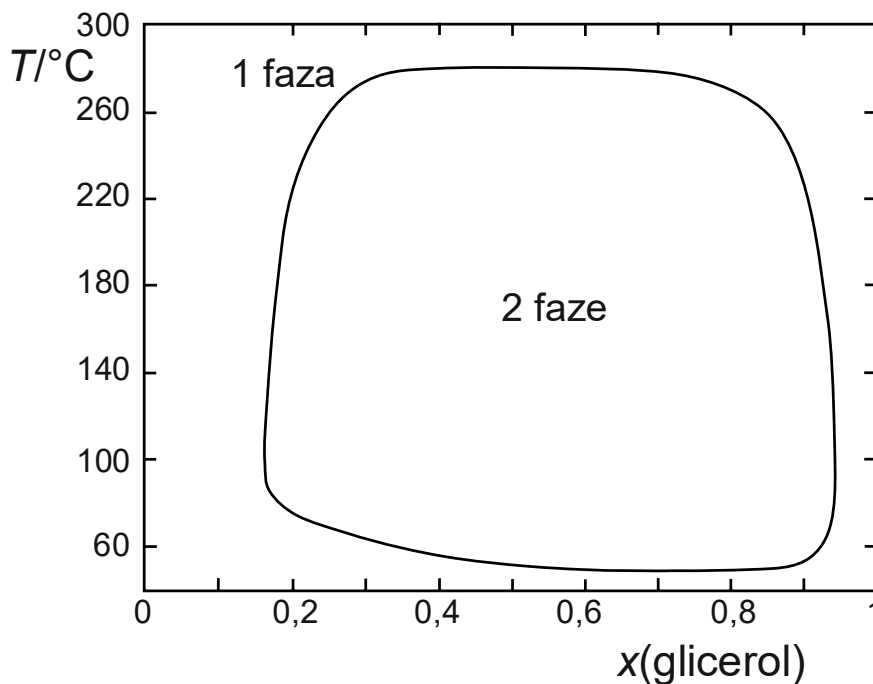
Slika 9.7 Ravnoteža kapljevina-kapljevina u sustavu dimetilformamid – *n*-heksan, podaci prema Matsudi i suradnicima (MATSUDA, 2007.). Povećanje topljivosti s porastom temperature (GKTO-dijagram) uobičajena je pojava jer pritom slabe odbojna međudjelovanja kemijski različitih čestica. Takvo se ponašanje može opisati već i Scatchard-Hildebrandovim modelom.



Slika 9.8 Ravnoteža kapljevina-kapljevina u sustavu polistiren – polivinilmetileter, podaci prema Xieu i suradnicima (XIE, 1992.). Maseni prosjek molarnih masa polistirena iznosio je 230 kg mol^{-1} (crni kružići) i 593 kg mol^{-1} (bijeli kružići). PVME označava polivinilmetileter od 389 kg mol^{-1} . Eksperimentalne točke odgovaraju spinodalnoj krivulji koja se kod polimernih mješavina znatno lakše određuje nego binodalna. Dijagram pokazuje smanjenje topljivosti (mješljivosti) s povišenjem temperature (DKTO-dijagram), karakteristično za polimerne mješavine i polimerne otopine. Do razmješavanja dolazi zbog bitno različitoga koeficijenta toplinskoga rastezanja dviju komponenata. Pri visokim temperaturama amplitude termičkih gibanja postaju toliko različite da sustav ne može opstati u jednoj fazi.



Slika 9.9 Ravnoteža kapljevina-kapjevina u sustavu sumpor – benzen, podaci prema Larkinu i suradnicima (LARKIN, 1967.). Elementarni sumpor s talištem od 115,21 °C sastoji se uglavnom od prstenova s osam sumporovih atoma. Djelomično se otapa u benzenu do temperatura od oko 160 °C, nakon čega slijedi «prozor» mješljivosti do oko 225 °C, gdje se ponovo pojavljuje fazna separacija.



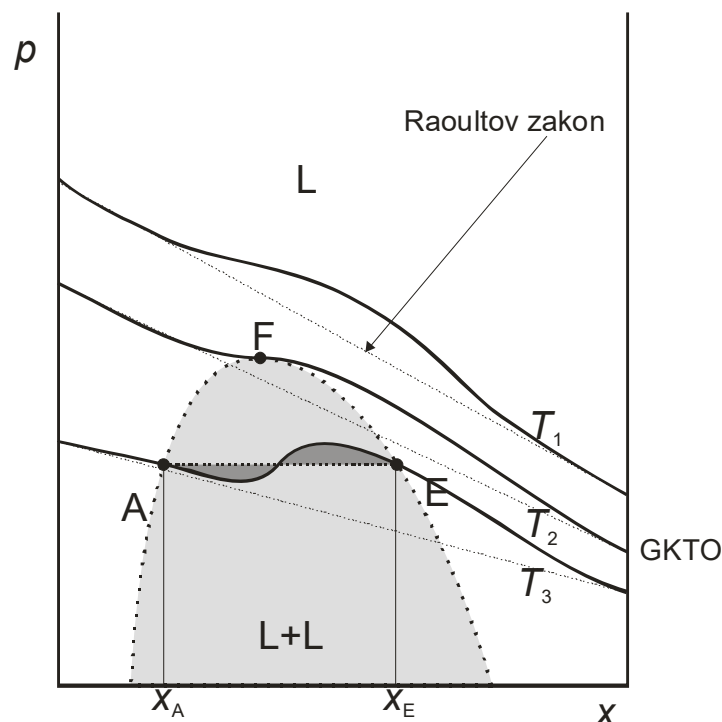
Slika 9.10 Ravnoteža kapljevina-kapjevina u sustavu glicerol – benziletilamin, prema podacima Parvatikera i McEwena (PARVATIKER, 1924.). Sustav pokazuje tzv. zatvorenu petlju mješljivosti. Obje su komponente sklone stvaranju vodikovih veza, i upravo su te veze odgovorne za mješljivost pri nižim temperaturama. S povišenjem temperature, relativni doprinos vodikovih veza ukupnoj energiji sustava naglo se smanjuje. Iznad oko 50 °C, pri DKTO, dvije su kapljevine dovoljno različite polarnosti i veličine i vodikove veze među komponentama dovoljno su slabe da se u sustavu pojavi nemješljivost. S daljnjim povišenjem temperature dolazi do uobičajenoga povećanja mješljivosti. Na oko 280 °C opaža se GKTO, i iznad te temperature dvije su kapljevine ponovo potpuno mješljive.

Pojava gornje kritične temperature otopine može se interpretirati shematskim prikazivanjem ovisnosti ravnotežnoga tlaka para sustava o temperaturi, slika 9.11. Pri temperaturi T_1 , kapljevine su potpuno mješljive. Tlak para pokazuje pozitivno odstupanje od Raoultova zakona, što znači da kapljevite komponente iskazuju određen stupanj inkompatibilnosti i sklone su faznome razdvajanju. Pri T_1 ta sklonost nije dovoljna da uzrokuje faznu separaciju u kapljevitoj fazi jer entropijski doprinos (koji promovira miješanje) nadvladava entalpijski. Snižavanjem temperature raste apsolutna vrijednost entalpije miješanja i time jača inkompatibilnost komponenata. Pri temperaturi T_2 krivulja ovisnosti tlaka para o sastavu u točki F ima nultu vrijednost derivacije. Radi se o kritičnoj točki (pri gornjoj kritičnoj temperaturi otopine) u kojoj se izjednačavaju entalpijski i entropijski doprinos Gibbsovoj energiji miješanja.

Ispod GKTO, npr. pri temperaturi T_3 , krivulja ovisnosti tlaka para o sastavu imala bi oblik po kojemu bi jednoj vrijednosti ravnotežnoga tlaka i temperature odgovarala tri različita ravnotežna sastava kapljevine. Takva interpretacija krši Gibbsovo pravilo faza, jednačba (2.12):

$$f = N_K - N_F + 2,$$

koje u prikazanome slučaju kaže da se u dvokomponentnome dvofaznome kapljevitoome sustavu ($N_K = 2$, $N_F = 2$ – para i kapljevina, $f = 2$) definiranjem dviju veličina, tlaka i temperature, jednoznačno definira i ravnotežni sastav kapljevine i pare. Kapljevina se stoga razdvaja u dvije faze, označene točkama A i E. Gibbsovo pravilo faza sada je zadovoljeno, ($N_K = 2$, $N_F = 3$ – para i dvije kapljevine, $f = 1$); zadavanje temperature istodobno definira sve preostale varijable, sastave parne i kapljevutih faza te ravnotežni tlak. U dvofaznome području, ravnotežni tlak para iznad otopine nije promjenjiv i jednak je po iznosu za sve ukupne sastave otopine u području: $x_2(A) < x_2 < x_2(E)$, a na slici je prikazan crtkanom linijom. Sivom bojom i oznakom L+L označeno je dvofazno područje ravnoteže kapljevina-kapljevina.



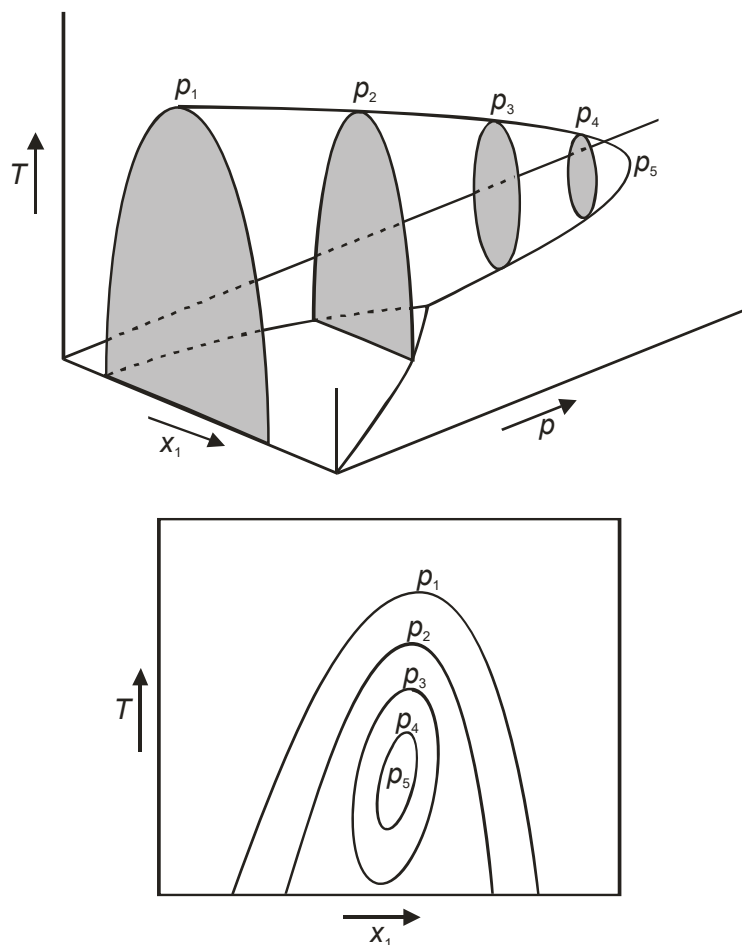
Slika 9.11 Ovisnost tlaka para djelomično mješljivoga dvokomponentnoga kapljevitoga sustava o temperaturi i interpretacija gornje kritične temperature otopine.

Ovisnost ravnotežnih sastava o tlaku

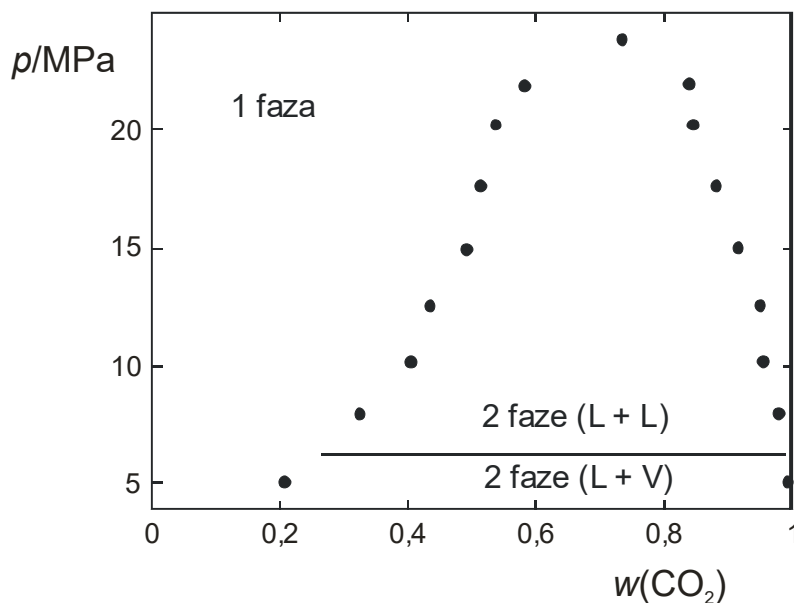
Već je napomenuto da se ne očekuje izražena ovisnost ravnotežnih sastava faza o tlaku, barem ne u razmjerno uskome području tlakova. Ipak, s ekstremnim promjenama tlaka sustav najčešće postaje mješljiviji, što je shematski prikazano slikom 9.12. U stvarnosti, odgovor sustava na promjene tlaka ovisit će o odnosu volumena jednofaznoga i dvofaznoga sustava, odnosno o ovisnosti volumena miješanja ili eksczesnoga volumena o sastavi. Porast tlaka kompenzirat će se smanjenjem volumena, u skladu s Le Chatelierovim načelom. Ukupni volumen dvofaznoga kapljevitoga sustava jest:

$$v = \Psi v^I + (1 - \Psi) v^{II} = \Psi (x_1^I v_1 + x_2^I v_2 + v^{\text{ex},I}) + (1 - \Psi) (x_1^{II} v_1 + x_2^{II} v_2 + v^{\text{ex},II}). \quad (9.3)$$

I i II označavaju dvije kapljevite faze u ravnoteži, a Ψ je molarni udio kapljevite faze I. Na slici 9.12 općenito je prikazana mješljivost kao funkcija tlaka; slika 9.13 prikazuje podatke za konkretan sustav.



Slika 9.12 Shematski prikaz ovisnosti mješljivosti dvokomponentnoga kapljevitoga sustava o tlaku i temperaturi – fazni dijagram. Mješljivost dviju kapljevina općenito se povećava s porastom tlaka. Prema (WALAS, 1985.)



Slika 9.13 Ravnoteža kapljevina-kapljevina u sustavu CO₂ – *n*-oktanol; ravnotežni sastavi u ovisnosti o tlaku pri 393 K, prema K. Gauter i suradnicima (GAUTER, 2000.). Ispod oko 6 MPa u sustavu postoji samo jedna kapljevita faza u ravnoteži s parom. Iznad toga tlaka u sustavu postoje dvije kapljevite faze, koje se pri tlaku od oko 28 MPa sljubljuju u jednu. Zanimljivo je da mala količina *n*-oktanola u fazi kojom dominira CO₂ omogućuje njeno ukapljivanje iako je temperatura iznad kritične temperature čistoga ugljikova dioksida. *n*-oktanol funkcionira pritom kao svojevrsno „vezivo“ za molekule CO₂.

9.2. Uvjeti fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina

Kao i kod ravnoteže para-kapljevina, i ovdje će se u stanju ravnoteže govoriti o zadovoljenju osnovnih termodinamičkih zakona. Prvi na redu je nulti zakon termodinamike (uvjet termičke ravnoteže):

$$T^I = T^{II}. \quad (9.4)$$

Temperature dviju kapljevitih faza, označenih slovima I i II u stanju termodinamičke ravnoteže jednake su.

Prvi zakon termodinamike daje skup bilančnih uvjeta za tvar i energiju. Pri uspostavljanju ravnoteže očuvana je ukupna množina tvari (F označava ukupni ulaz):

$$\sum_{i=1}^{nk} n_i^F = \sum_{i=1}^{nk} n_i^I + \sum_{i=1}^{nk} n_i^{II}. \quad (9.5)$$

Interpretacija prethodne jednadžbe je sljedeća: sva tvar koja se nalazi u izoliranome ili zatvorenome sustavu raspodjeljuje se između dviju kapljevitih faza u ravnoteži. Slično vrijedi i za svaku pojedinu komponentu, ako u sustavu nema kemijskih ili elektrokemijskih reakcija:

$$n^F z_i^F = n^I x_i^I + n^{II} x_i^{II}. \quad (9.6)$$

Vrijede i bilančni uvjeti za pojedine faze, iskazani jednostavnim zbrojem molarnih udjela:

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i^I = 1, \quad (9.7)$$

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i^{II} = 1. \quad (9.8)$$

Bilanca energije za izolirani sustav može se pisati kao:

$$H^F = H^I + H^{II}, \quad (9.9)$$

a za zatvoreni sustav, koji izmjenjuje toplinu, Q , s okolinom kao:

$$H^F = H^I + H^{II} + Q. \quad (9.10)$$

Drugi zakon termodinamike kao ravnotežni uvjet izoliranoga sustava daje maksimum entropije, vidi izraze (7.8) i (7.9):

$$S = \max,$$

$$dS = 0.$$

Jednakovrijedan skup kriterija u višekomponentnome sustavu koji se razdjeljuje na dvije kapljevite faze jest [vidi izraze (6.42), (6.44) i (6.49)]:

$$T^I = T^{II},$$

$$p^I = p^{II}$$

$$\mu_i^I = \mu_i^{II}. \quad (9.11)$$

U zatvorenim sustavima pri ograničenjima stalne temperature i tlaka, ravnotežni uvjet je minimum Gibbsove energije, vidi tablicu 6.1:

$$G = \min, \quad (9.12)$$

$$dG = 0. \quad (9.13)$$

Za dvokomponentni sustav koji se razdvaja na dvije kapljevite faze slijedi:

$$g = \Psi g^I + (1 - \Psi) g^{II} = \Psi (x_1^I \mu_1^I + x_2^I \mu_2^I) + (1 - \Psi) (x_1^{II} \mu_1^{II} + x_2^{II} \mu_2^{II}) = \min. \quad (9.14)$$

Ψ je molarni udio kapljevite faze I. Proračun fazne ravnoteže kapljevina-kapljevina može se, dakle, provoditi traženjem globalnoga minimuma molarne Gibbsove energije sustava kao funkcije x_1^I , x_2^I i Ψ , ali je u većini slučajeva praktičnije rješavati ekvivalentan skup jednadžbi (9.11):

$$\mu_i^I = \mu_i^{II},$$

zajedno s bilančnim uvjetima. Jednakovrijednost dvaju pristupa već je ilustrirana slikom 9.1.

Uvođenje koeficijenata aktivnosti

Treba se prisjetiti da se Gibbsova energija miješanja idealne dvokomponentne kapljevine može opisati izrazom:

$$\frac{g^{M,id}}{RT} = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2. \quad (9.15)$$

Radi se o negativnoj funkciji s minimumom pri ekvimolarnome sastavu koja odgovara jednofaznome sustavu. Dakle, u idealnoj kapljevitoj otopini nema razmješavanja.

Premda se termodinamička svojstva kapljevina i kapljevutih otopina mogu u načelu opisati i jednadžbama stanja, one nisu prikladne za jako neidealne sustave. Stoga se kod ravnoteže kapljevina-kapljevina odstupanja od idealnosti opisuju modelima koeficijenta aktivnosti. Od često primjenjivanih modela, u obzir dolaze NRTL, UNIQUAC, ASOG i UNIFAC. Wilsonov

model ne može proizvesti dijagram s dvostrukom tangentom, ali se ponekad primjenjuju njegove modifikacije opisane u poglavlju 5, koje to mogu.

Uvjet ravnoteže, jednakost kemijskih potencijala komponenata u dvjema fazama (9.11):

$$\mu_i^I = \mu_i^{II},$$

raspisuje se uvođenjem standardnih kemijskih potencijala i aktivnosti (4.184):

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i,$$

do:

$$\mu_i^{\text{lo}} + RT \ln a_i^I = \mu_i^{\text{lo}} + RT \ln a_i^{II}. \quad (9.16)$$

Kao prirodan izbor nameće se simetrična definicija standardnoga stanja, jer kapljevine koje tvore otopinu mogu, u pravilu, postojati kao čiste pri promatranim uvjetima tlaka i temperature. Stoga je standardno stanje isto za obje faze:

$$\mu_i^{\text{lo}} = \mu_i^{\text{lo}}, \quad (9.17)$$

iz čega slijedi:

$$\ln a_i^I = \ln a_i^{II}, \quad (9.18)$$

i:

$$a_i^I = a_i^{II}. \quad (9.19)$$

Uvjet ravnoteže, dakle, može se iskazati i kao jednakost aktivnosti komponenata u objema fazama.

Uvođenjem koeficijenta aktivnosti (7.48):

$$a_i = x_i \gamma_i,$$

dobiva se osobito prikladan oblik jednadžbe fazne ravnoteže kapljevine-kapljevine:

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II}. \quad (9.20)$$

I ta se jednadžba može prikazati u obliku koeficijenta raspodjele, K_γ , (analognome K -vrijednosti u ravnoteži para-kapljevine) prema:

$$K_\gamma = \frac{x_i^I}{x_i^{II}} = \frac{\gamma_i^{II}}{\gamma_i^I}. \quad (9.21)$$

9.3. Dvokomponentni sustavi: određivanje parametara modela iz eksperimenta

Najjednostavniji eksperiment određivanja fazne ravnoteže u dvokomponentnim dvofaznim sustavima sastoji se od pripreme otopine, intenzivnoga miješanja (potresanja) da se ubrza prijenos tvari i uspostavljanje ravnotežnoga stanja, te ekvibracije sustava u uvjetima stalnoga tlaka i temperature. Nakon odjeljivanja ravnotežnih faza na osnovi razlike u gustoći, sastav svake od faza određuje se prikladnim analitičkim metodama. Rezultat eksperimenta su, dakle, ravnotežni sastavi: $x_1^I, x_2^I = 1 - x_1^I, x_1^{II}, x_2^{II} = 1 - x_2^{II}$. U stanju ravnoteže vrijedi:

$$x_1^I \gamma_1^I(x_1^I, x_2^I, a, b, c, \dots) = x_1^{II} \gamma_1^{II}(x_1^{II}, x_2^{II}, a, b, c, \dots), \quad (9.22)$$

$$x_2^I \gamma_2^I(x_1^I, x_2^I, a, b, c \dots) = x_2^{II} \gamma_2^{II}(x_1^{II}, x_2^{II}, a, b, c \dots). \quad (9.23)$$

Nepoznanice su parametri modela, a , b , c .

Budući da se radi o sustavu dviju jednadžbi s dvjema nepoznanicama, jasno je da se opisanim eksperimentom ne mogu odrediti parametri tro- i višeparametarskih, već samo dvoparametarskih modela.

PRIMJER 9.1: Prema literaturi (RUBELJ, 2004.), voda(1) i 2-butanon(2) su pri temperaturi od 25 °C djelomično mješljivi. Maksimalna topljivost vode u metiletilketonu određena je molarnim udjelom $x_1^O = 0,3743$, a maksimalna topljivost metiletilketona u vodi molarnim udjelom $x_2^W = 0,0791$. Gornji indeksi O i W označavaju organsku i vodenu fazu. Treba odrediti parametre Margulesova i Van Laarova modela.

RJEŠENJE: Jednadžbe fazne ravnoteže su:

$$x_1^O \gamma_1^O = x_1^W \gamma_1^W,$$

$$x_2^O \gamma_2^O = x_2^W \gamma_2^W,$$

ili:

$$\ln \frac{x_1^O}{x_1^W} = \ln \gamma_1^W - \ln \gamma_1^O,$$

$$\ln \frac{x_2^O}{x_2^W} = \ln \gamma_2^W - \ln \gamma_2^O.$$

Izrazi za koeficijent aktivnosti prema Margulesovu dvoparametarskome modelu su:

$$\ln \gamma_1 = [A' + 2(B' - A')x_1]x_2^2,$$

$$\ln \gamma_2 = [B' + 2(A' - B')x_2]x_1^2.$$

Uvrštavanjem u jednadžbe fazne ravnoteže dobije se:

$$\ln \frac{x_1^O}{x_1^W} = [A' + 2(B' - A')x_1^W](x_2^W)^2 - [A' + 2(B' - A')x_1^O](x_2^O)^2,$$

$$\ln \frac{x_2^O}{x_2^W} = [B' + 2(A' - B')x_2^W](x_1^W)^2 - [B' + 2(A' - B')x_2^O](x_1^O)^2.$$

Radi se o sustavu dvije jednadžbe s dvjema nepoznanicama, A' i B' . Rješenja su: $A' = 1,03207$, $B' = 2,81751$.

Jednadžbe Van Laarova modela su:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'}{\left(1 + \frac{A'x_1}{B'x_2}\right)^2},$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{B'}{\left(1 + \frac{B'x_2}{A'x_1}\right)^2}.$$

Uvrštavanjem u izraze za faznu ravnotežu dobije se:

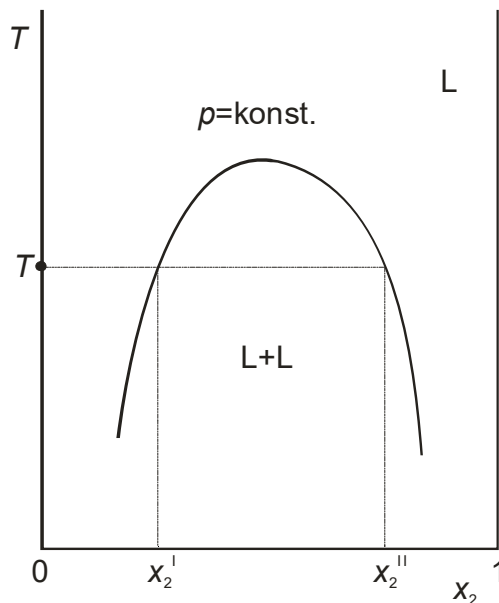
$$\ln \frac{x_1^O}{x_1^W} = \frac{A'}{\left(1 + \frac{A'x_1^W}{B'x_2^W}\right)^2} - \frac{A'}{\left(1 + \frac{A'x_1^O}{B'x_2^O}\right)^2},$$

$$\ln \frac{x_2^O}{x_2^W} = \frac{B'}{\left(1 + \frac{B'x_2^W}{A'x_1^W}\right)^2} - \frac{B'}{\left(1 + \frac{B'x_2^O}{A'x_1^O}\right)^2}.$$

Rješenja sustava su: $A'=1,62805$, $B'=3,0214$.

9.4. Dvokomponentni sustavi: izračunavanje ravnotežnih sastava faza

Problem izračunavanja ravnotežnih sastava faza shematski je prikazan na slici 9.14.



Slika 9.14 Shematski prikaz izračunavanja ravnotežnih sastava faza u dvokomponentnome, dvofaznome sustavu. Prikazana je binodalna krivulja pri tlaku p . Za zadanu temperaturu T , treba izračunati ravnotežne sastave kapljevitih faza, x_2^I i x_2^{II} .

Problem se može formulirati kao:

$$p, T \rightarrow x_2^I, x_2^{II}.$$

Uz poznate parametre modela, ravnotežni sastavi faza formalno je jednostavno izračunati rješavanjem sustava dviju jednačbi s dvjema nepoznicama, (9.22) i (9.23):

$$x_1^I \gamma_1^I(x_1^I, x_2^I, a, b, c, \dots) = x_1^{II} \gamma_1^{II}(x_1^{II}, x_2^{II}, a, b, c, \dots),$$

$$x_2^I \gamma_2^I(x_1^I, x_2^I, a, b, c \dots) = x_2^{II} \gamma_2^{II}(x_1^{II}, x_2^{II}, a, b, c \dots).$$

Za razliku od problema opisanoga u prethodnome odjeljku, nepoznanice sada nisu parametri modela a, b, c , već ravnotežni sastavi faza, x_1^I i x_1^{II} . Molarni udjeli druge komponente nisu nezavisne nepoznanice, jer se lako uvode zamjene prema $x_2^I = 1 - x_1^I$, $x_2^{II} = 1 - x_1^{II}$. To znači da proračun implicitno podrazumijeva istodobno zadovoljavanje uvjeta bilance svake od kapljevitih faza, prema izrazima (9.7) i (9.8):

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i^I = 1,$$

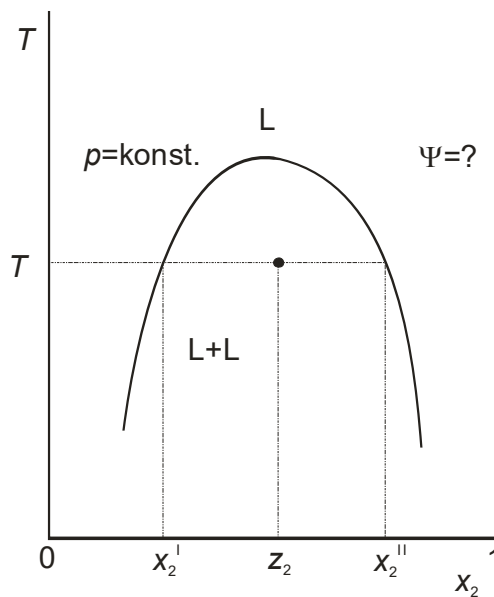
$$\sum_{i=1}^{nk} x_i^{II} = 1.$$

Unatoč formalnoj jednostavnosti postavljenoga rješenja, zbog izražene nelinearnosti modela koeficijenta aktivnosti postupak će rijetko konvergirati. Stoga se isti problem može formulirati na nešto drugačiji način:

$$p, T, z_i \rightarrow x_i^I, x_i^{II}, \Psi.$$

z_i je molarni udio komponente i u sustavu kao cjelini, a Ψ je ravnotežni molarni udio faze I u sustavu.

Shema problema izračunavanja ravnotežnih sastava faza prikazana je na slici 9.15.



Slika 9.15 Shematski prikaz izračunavanja ravnotežnih sastava faza u dvokomponentnome, dvofaznome sustavu. Prikazana je binodalna krivulja pri tlaku p . Za zadanu temperaturu T , i zadani ukupni sastav otopine, z_i , treba izračunati ravnotežne sastave kapljevitih faza, x_i^I i x_i^{II} , te ravnotežni molarni udio faze I u sustavu, Ψ .

U dvokomponentnome dvofaznome sustavu ukupan broj nepoznanica je pet. To su x_1^I , x_2^I , x_1^{II} , x_2^{II} i Ψ . Za rješenje problema potrebno je, dakle, postaviti ukupno pet jednadžbi. To su dvije jednadžbe fazne ravnoteže, prema (9.21):

$$K_\gamma = \frac{x_i^I}{x_i^{II}} = \frac{\gamma_i^{II}(p, T, x_i^{II})}{\gamma_i^I(p, T, x_i^I)}, \quad (9.24)$$

dvije bilančne jednadžbe za komponente:

$$n_i^F = n_i^I + n_i^{II}, \quad (9.25)$$

ili (9.6):

$$n^F z_i^F = n^I x_i^I + n^{II} x_i^{II}.$$

Dijeljenjem s ukupnom množinom tvari dobiva se:

$$z_i = x_i^I \Psi + x_i^{II} (1 - \Psi). \quad (9.26)$$

Preostala jednačba može biti bilančni uvjet za fazu I, prema (9.7):

$$\sum_{i=1}^2 x_i^I = 1,$$

bilančni uvjet za fazu II, prema (9.8):

$$\sum_{i=1}^2 x_i^{II} = 1,$$

ili kombinirani bilančni uvjet izveden po uzoru na Rachford-Riceov izraz za ravnotežu para-kapljevina:

$$\sum_{i=1}^2 x_i^I - \sum_{i=1}^2 x_i^{II} = 0. \quad (9.27)$$

Bilančne jednačbe za komponente mogu se kombinirati s ravnotežnim. Zamjenom x_i^{II} s $x_i^I/K_{\gamma i}$ dobiva se:

$$z_i = (1 - \Psi) \frac{x_i^I}{K_{\gamma i}} + \Psi x_i^I, \quad (9.28)$$

i nakon sređivanja:

$$x_i^I = \frac{z_i K_{\gamma i}}{1 + \Psi (K_{\gamma i} - 1)}. \quad (9.29)$$

Vrijedi također:

$$x_i^{II} = \frac{z_i}{1 + \Psi (K_{\gamma i} - 1)}. \quad (9.30)$$

Uvrštavanjem u bilančni uvjet za kapljevitu fazu I dobiva se:

$$f(\Psi) = -1 + \sum_{i=1}^2 \frac{K_{\gamma i} z_i}{1 + \Psi (K_{\gamma i} - 1)} = 0. \quad (9.31)$$

Uvrštavanjem u bilančni uvjet za kapljevitu fazu II dobiva se:

$$f(\Psi) = -1 + \sum_{i=1}^2 \frac{z_i}{1 + \Psi (K_{\gamma i} - 1)} = 0. \quad (9.32)$$

Uvrštavanjem u kombinirani bilančni uvjet tipa Rachford-Rice dolazi se do:

$$f(\Psi) = \sum_{i=1}^2 \frac{z_i(K_{\gamma i} - 1)}{1 + \Psi(K_{\gamma i} - 1)} = 0. \quad (9.33)$$

Rješavanjem bilo koje od prethodnih triju jednažbi može se odrediti ravnotežni udio parne faze u sustavu, Ψ . Jednažbe su izrazito nelinearne, pa se primjenjuju iterativni postupci rješavanja.

PRIMJER 9.2: Izračunati međusobnu topljivost vode(1) i fenola(2) pri 25 °C primjenom modela NRTL uz parametre $\alpha_{12} = 0,3$; $\tau_{12} = 4,75843$; $\tau_{21} = -0,90649$.

RJEŠENJE: Jednažbe modela koeficijenta aktivnosti NRTL u dvokomponentnome sustavu su:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_1 G_{12} + x_2)^2} \right],$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right],$$

uz:

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}),$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}).$$

Jednažbe ravnoteže za dvije komponente, prema (9.20):

$$x_1^I \gamma_1^I = x_1^{II} \gamma_1^{II},$$

$$x_2^I \gamma_2^I = x_2^{II} \gamma_2^{II},$$

tvore načelno rješiv sustav dviju jednažbi s dvjema nepoznicama x_1^I i x_1^{II} koji se zbog izražene nelinearnosti treba riješiti prikladno konstruiranim iterativnim postupkom sličnim onome za izotermno-izobarni *flash* kod ravnoteže para-kapljevina.

U točki rješenja treba zadovoljiti npr. bilančni uvjet za kapljevitu fazu I prema (9.7):

$$\sum_{i=1}^2 \frac{z_i K_{\gamma i}}{1 + \Psi(K_{\gamma i} - 1)} = 1. \quad (9.34)$$

Proračun se provodi iterativno. U prvome se koraku pretpostavlja npr. sastav kapljevite faze I te početna vrijednost Ψ . Na temelju početne vrijednosti Ψ izračunava se zatim sastav kapljevite faze II prema:

$$x_i^{II} = \frac{z_i - \Psi x_i^I}{1 - \Psi}. \quad (9.35)$$

Slijedi izračunavanje koeficijenata aktivnosti u dvjema fazama, pa koeficijenata raspodjele komponenata (K_{γ} -vrijednosti). Uz izračunate K_{γ} -vrijednosti, traži se Ψ koji zadovoljava izraz (9.34); jednažba je nelinearna i rješava se iterativno uz prethodno odabranu početnu pretpostavku Ψ . Nakon izračunavanja prave vrijednosti Ψ , jednažba (9.29) daje novu vrijednost sastava kapljevite faze I, a izraz:

$$x_i^{\text{II}} = \frac{x_i^{\text{I}}}{K_{\gamma i}}, \quad (9.36)$$

daje novu vrijednost sastava kapljevite faze II. Proračun se vraća na korak izračunavanja koeficijenata aktivnosti. Prekid iteracije ostvaruje se kada sastavi npr. kapljevite faze I, izračunati u dvama uzastopnim koracima, postanu praktički jednaki.

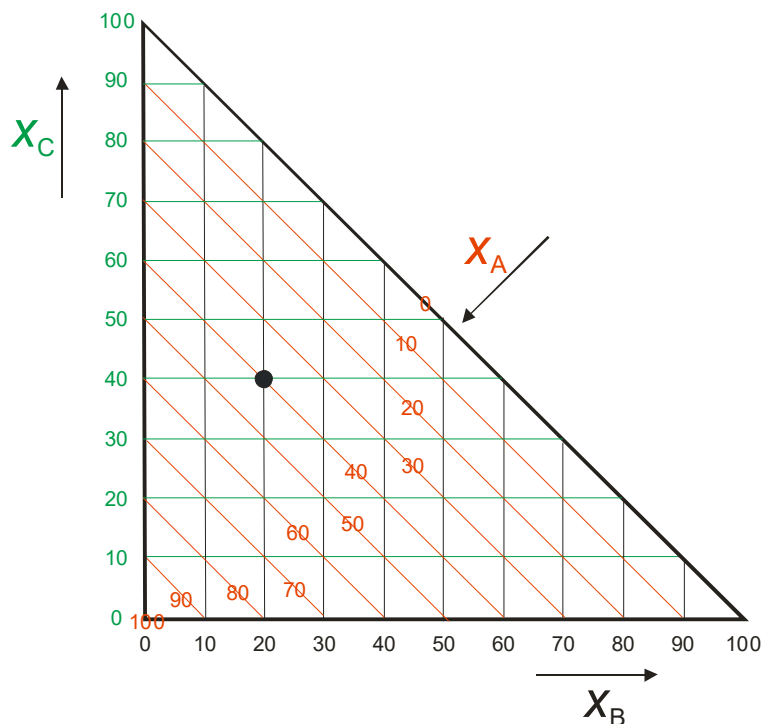
Takav je proračun primjenjiv za dvofazni sustav s bilo kojim brojem komponenata. Dijagram toka proračuna nalazi se u [prilogu 14](#). U ovome slučaju, rješenja primjera su: $x_1^{\text{I}} = 0,982606$; $x_1^{\text{II}} = 0,686807$, gdje I označava vodenu, a II „organsku“ fazu. Primjetno je da je voda pretežita komponenta u obje faze.

9.5. Trokomponentni sustavi: trokutni dijagrami

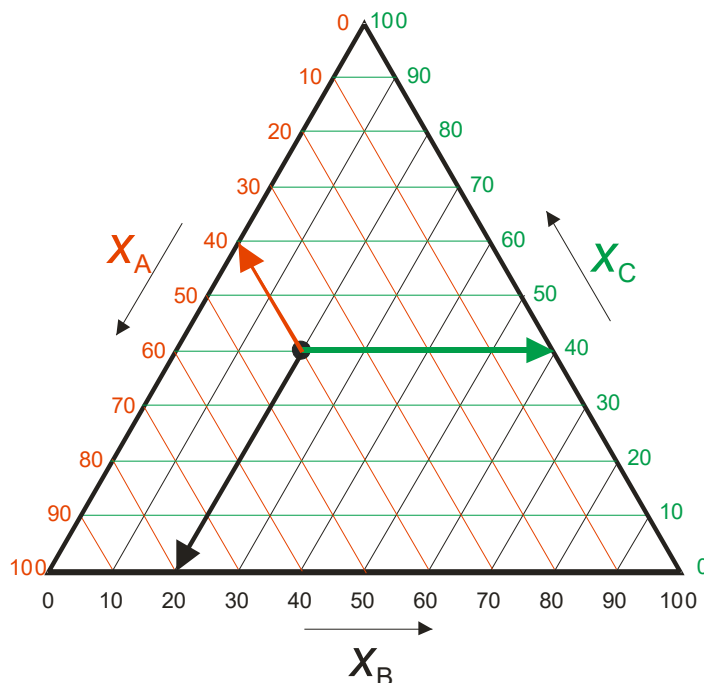
Za prikaz ravnoteže kapljevina-kapljevina u trokomponentnim sustavima uobičajeno se upotrebljavaju trokutni dijagrami, u obliku jednakostraničnoga ili pak jednakokračnoga pravokutnoga trokuta. Načela rada s obje vrste dijagrama su ista. Pedagoški je možda bolje početi s jednakokračnim trokutnim dijagramom, shematski prikazanim na slici 9.16.

Jednakokračni oblik trokutnoga dijagrama prikladan je za unošenje sastava svih trokomponentnih otopina. Međutim, može sugerirati da su komponente koje se nalaze na apscisi i ordinati na neki način „važnije“ od komponente s „kosom“ ljestvicom. Primjer su tzv. vodeni dvofazni sustavi (ATPS, od engl. *aqueous two-phase systems*) koji se sastoje od vode (u ishodištu dijagrama) u kojoj se u najčešćem slučaju otapa jedna anorganska sol i jedan vodotopljivi polimer. Udjeli soli i polimera nanose se na apscisi i ordinati. Sustavi služe za separaciju i pročišćavanje biomolekula.

Dojam podjednake „važnosti“ komponenata dobiva se na jednakostraničnome trokutnome dijagramu, slika 9.17. Radi usporedivosti, isti skup linija i odgovarajućih ljestvica, označen je jednakom bojom kao na slici 9.16. Jednakostranični trokutni dijagram nalazi se u [prilogu 15](#).



Slika 9.16 Shematski prikaz jednakokračnoga trokutnoga dijagrama. Udjeli komponenta izraženi su u molarnim postocima. Udio komponente B odabire se na apscisi (crne linije), udio komponente C na ordinati (zelene linije). Zabranjeno je unošenje točaka iznad hipotenuze, jer je u tom području $x_B + x_C > 100\%$. Tako npr. crna točka označava sastav trokomponentne otopine u kojem je $x_B = 20\%$, $x_C = 40\%$. Udio treće komponente tada je $x_A = 40\%$. Točke svih mogućih sastava otopine s $x_A = 40\%$ leže na ucrtanoj crvenoj crti paralelnoj s hipotenuzom. Tako se u dijagram može unijeti i treća ljestvica, označena crvenom bojom, na kojoj se izravno mogu očitati udjeli x_A .



Slika 9.17 Shematski prikaz jednakostraničnoga trokutnoga dijagrama, dobivenoga naginjanjem ordinate jednakokračnoga dijagrama za 30° u smjeru kazaljke na satu. Udjeli komponenta izraženi su u molarnim postocima. Udio komponente B odabire se na bazi trokuta, udio komponente C na desnoj stranici (zelene linije), a udio komponente A na lijevoj stranici (crvene linije). Treba primijetiti selidbu ljestvica u odnosu na prethodnu sliku. Crna točka označava sastav trokomponentne otopine u kojem je $x_B = 20\%$, $x_C = 40\%$, $x_A = 40\%$, a deblje strelice jedan od mogućih načina očitavanja na ljestvicama.

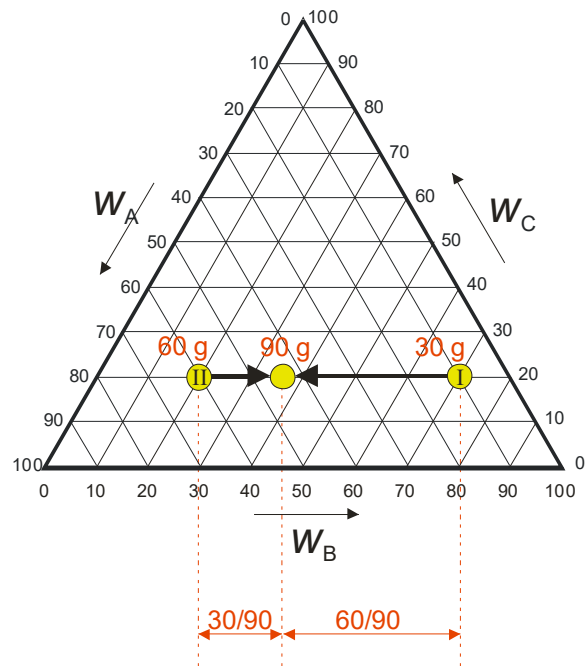
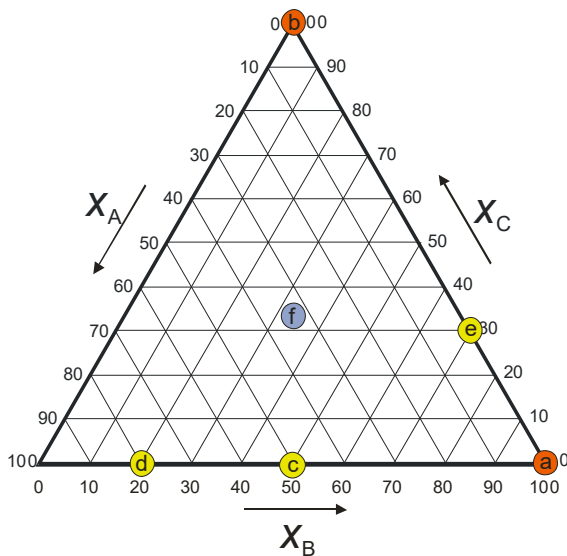
PRIMJER 9.3: U jednakostranični trokutni dijagram treba ucrtati točke trokomponentnih otopina sljedećih molarnih sastava:

- 100 % B (čista komponenta B)
- 100 % C (čista komponenta C)
- 50 % A i 50 % B (nema komponente C)
- 80 % A i 20% B (nema komponente C)
- 30 % C i 70 % B (nema komponente A)
- ekvimolarnu trokomponentnu smjesu.

RJEŠENJE: Rješenje je prikazano na slici 9.18:

PRIMJER 9.4: Miješa se 30 g otopine I koja sadrži 10 mas. % A i 70 mas. % B, sa 60 g otopine II koja sadrži 60 mas. % A i 20 mas. % B. Treba izračunati sastav nastale otopine i prikazati proces miješanja u trokutnome dijagramu.

RJEŠENJE: Mase komponenata u prvoj otopini su 3 g A, 21 g B i 6 g C. Mase komponenata u drugoj otopini su 36 g A, 12 g B i 12 g C. Ukupne mase komponenata su: 39 g A, 33 g B i 18 g C, a odgovarajući maseni udjeli su: $w_A = 43,33\%$, $w_B = 36,67\%$, $w_C = 20\%$. Miješanje je prikazano na slici 9.19.

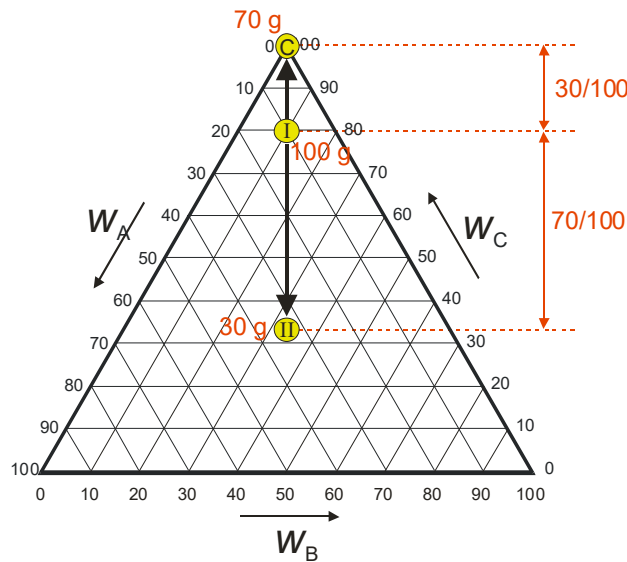


Slika 9.18 Rješenje primjera 9.3. Treba primijetiti da se točke čistih komponenata (narančasto) nalaze u vrhovima trokuta, točke dvokomponentnih sustava (žuto) na bridovima, a točke trokomponentnih sustava (sinje) u unutrašnjosti trokuta.

Slika 9.19 Rješenje primjera 9.4. Žuto su označene točke prije i poslije miješanja. Proces miješanja opisuje se u trokutnome dijagramu spojnicom dviju točaka, što je prikazano crnim strelicama. Crvenom bojom označena je primjena pravila poluge u trokutnome dijagramu – omjer udaljenosti između točaka početnih otopina i konačne točke obrnuto je razmjeran omjeru masenih ili molarnih udjela početnih otopina u smjesi.

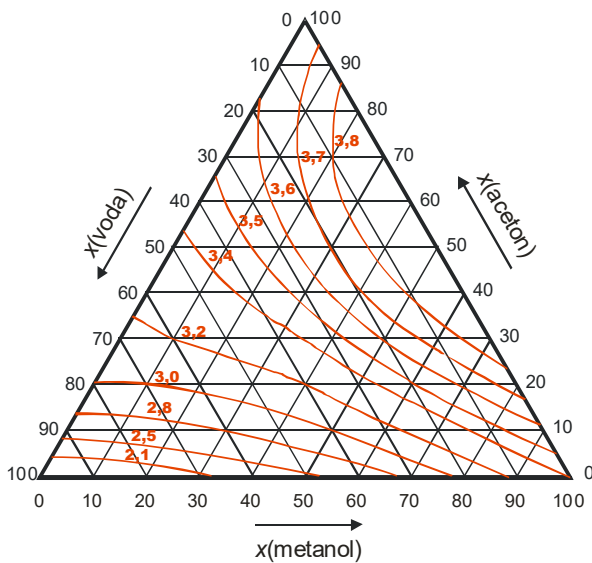
PRIMJER 9.5: Iz otopine koja sadrži 10 g A, 10 g B i 80 g C ispari 70 g otapala C. Izračunaj sastav konačne otopine i ucrtaj proces isparavanja u trokutni dijagram.

RJEŠENJE: Početni maseni udjeli po brojčanome iznosu odgovaraju deklariranim masama komponenata. Nakon isparavanja u otopini preostaje 10 g C, što daje ukupnu masu otopine od 30 g otopine, i jednake mase komponenata od po 10 g. Isparavanje je prikazano na slici 9.20.

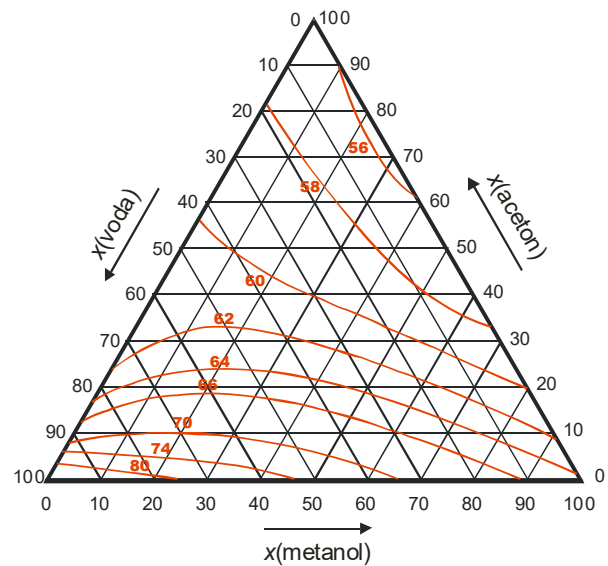


Slika 9.20 Rješenje primjera 9.5. Žuto su označene točke prije (I) i poslije isparavanja (II), te sastav koji isparava, tj. čista komponenta (C). Proces isparavanja iz ovoga primjera zapravo je proces razdvajanja početne otopine na dvije otopine – sastavnice i obrnut je miješanju iz prethodnoga primjera. Proces razdvajanja opisuje se u trokutnome dijagramu spojnicom dviju krajnjih točaka, što je prikazano crnim strelicama. Crvenom bojom označena je primjena pravila poluge.

Na trokutnim se dijagramima mogu prikazivati različita svojstva trokomponentnih sustava. Na slikama 9.21 i 9.22 prikazana je ovisnost tlaka para pri stalnoj temperaturi i vrelišta pri stalnome tlaku za jedan potpuno mješljiv trokomponentni sustav.

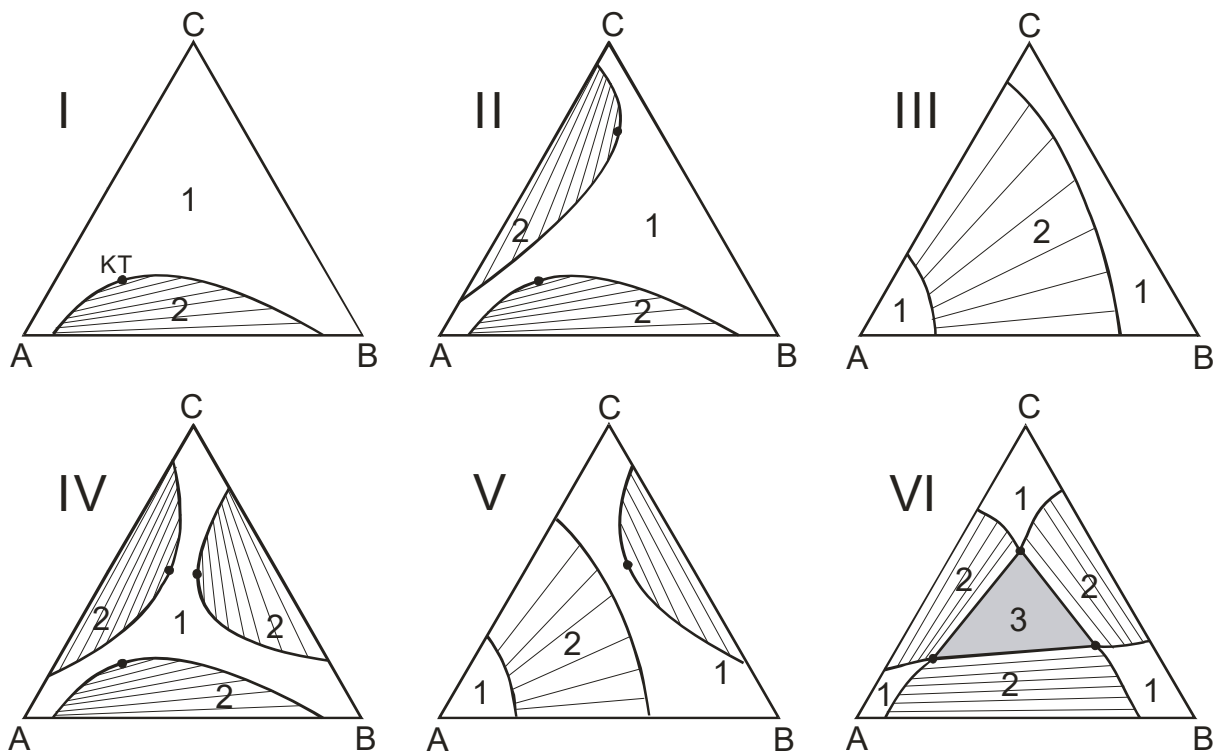


Slika 9.21 Ovisnost tlaka para o sastavu trokomponentnoga sustava metanol(1) – aceton(2) – voda(3). Ucrtane su izobare pri 100 °C. Jedinica tlaka je atmosfera. Prema (GRISWOLD, 1952.)



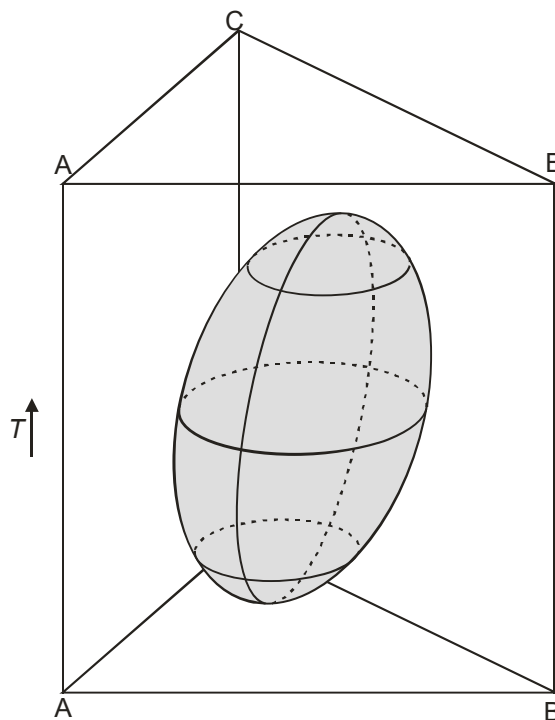
Slika 9.22 Ovisnost vrelišta o sastavu trokomponentnoga sustava metanol(1) – aceton(2) – voda(3). Ucrtane su izoterme pri 101325 Pa. Jedinica temperature je °C. Prema (GRISWOLD, 1952.)

Kod ravnoteže kapljevine-kapljevine u trokomponentnim sustavima, u trokutnim se dijagramima uobičajeno prikazuju područja potpune i djelomične mješljivosti. Ovisno o sustavu, dobivaju se različiti oblici dijagrama, shematski prikazani na slici 9.23.

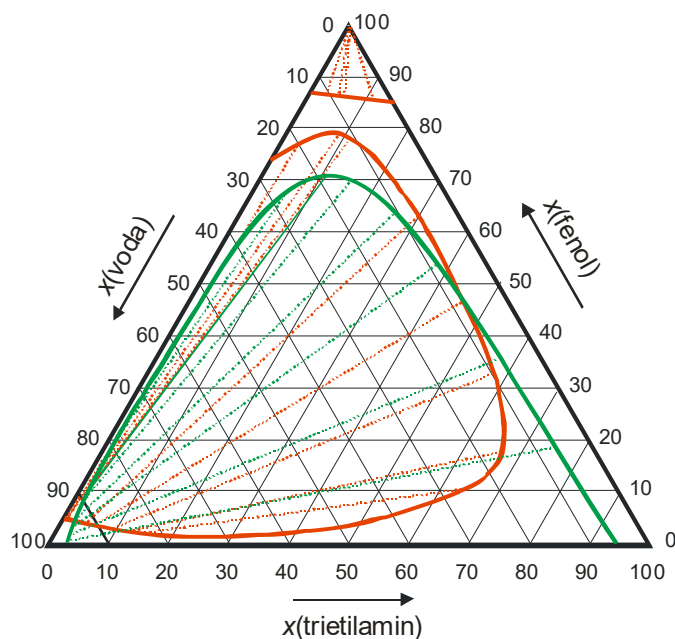


Slika 9.23 Shematski prikaz područja potpune i djelomične mješljivosti u trokomponentnim sustavima. I) Kapljevine A i B su djelomično mješljive; parovi AC i AB su potpuno mješljivi. Dvofazno je područje označeno brojkom 2. U dijagramu je ucrtana binodalna krivulja (ili krivulja topljivosti), koja razdvaja područja potpune i djelomične mješljivosti i tzv. vezne ili spojne linije, koje povezuju sastave dviju kapljevitih faza koji su u međusobnoj ravnoteži. Ako ukupni sastav kapljevine leži u dvofaznom području, razdvaja se po veznoj liniji na dvije faze koje se nalaze na binodalnoj krivulji. U prikazanome slučaju, kako raste udio komponente C, tako vezne linije postaju sve kraće, ravnotežni sastavi faza se približavaju i u tzv. kritičnoj točki (KT, engl. *plait point*) postaju jednaki, tj. dvije se faze sljubljuju. II) Kapljevine B i C su potpuno mješljive, parovi AB i AC su djelomično mješljivi. Područja djelomične mješljivosti ne preklapaju se i razlučuju se po dvije nezavisne binodalne krivulje i kritične točke. III) Kapljevine B i C su potpuno mješljive, parovi AB i AC su djelomično mješljivi. Područja djelomične mješljivosti se preklapaju. U dijagramu se razabiru dvije nezavisne grane jedne binodalne krivulje i nema kritičnih točaka. IV) Sva tri para kapljevine iskazuju djelomičnu mješljivost, ali se područja ne preklapaju. V) Sva tri para kapljevine su djelomično mješljiva. Područja nemješljivosti parova AB i AC preklapaju se. VI) Sva tri para kapljevine djelomično su mješljiva i sva se područja mješljivosti preklapaju. Na dijagramu se razabire trofazno područje. Točke čiji ukupni sastavi leže unutar trofaznoga područja razdvajaju se na faze čiji su sastavi označeni crnim kružićima.

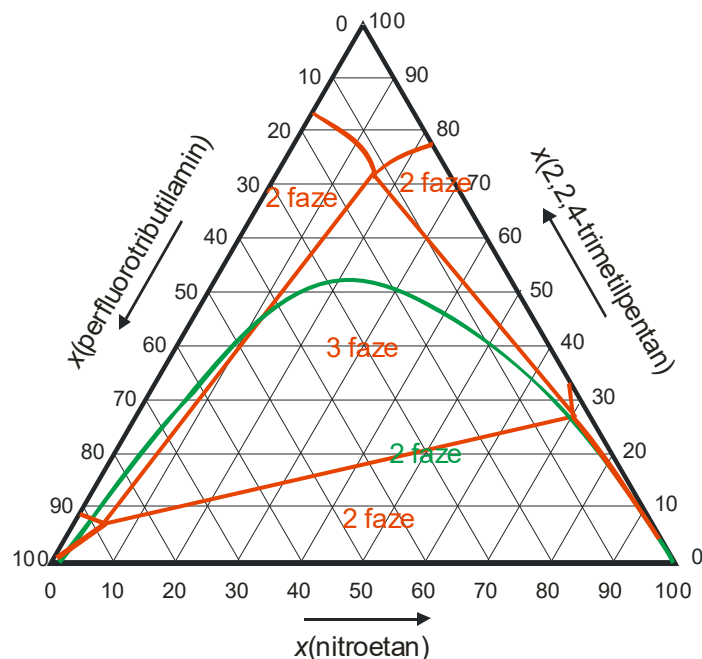
Općenito, mješljivost u trokomponentnim sustavima znatno će ovisiti o temperaturi, a manje o tlaku. Grafički se takve ovisnosti mogu prikazati u prizmatičnim dijagramima, slika 9.24, ili kao projekcije presjeka prizmatičnih dijagrama na bazu prizme – jednakostraničan trokutni dijagram, slike 9.25 i 9.26.



Slika 9.24 Shematski prikaz prizmatičnoga dijagrama koji prikazuje područje nemješljivosti u sustavu triju kapljevine, A, B i C u ovisnosti o temperaturi. Baza prizme je obični trokutni dijagram.



Slika 9.25 Znatna promjena oblika faznoga dijagrama kao posljedica promjene temperature u sustavu voda – fenol – trietilamin, prema (MEERBURG, 1902.). Pri 10 °C (crvena boja) voda i trietilamin su potpuno mješljivi, što je karakteristično za kapljevine s vodikovim vezama; fenol je potpuno topljiv u trietilaminu, a razmjerno slabo topljiv u vodi. Drugo dvofazno područje odgovara ravnoteži kapljevine–krutina, jer je fenol pri toj temperaturi krutina (tali se pri oko 40 °C) Pri 75 °C (zelena boja) fenol je kapljevine i preostaje samo jedno dvofazno područje. Ovaj su put djelomice mješljivi voda i trietilamin, što je posljedica razaranja vodikovih veza povišenjem temperature.



Slika 9.26 Promjena oblika faznoga dijagrama kao posljedica promjene temperature u sustavu nitroetan – 2,2,4-trimetilpentan – perfluorotributilamin, prema (VREELAND, 1957.). Pri 25 °C (crvena boja) tri su kapljevine kemijski dovoljno različite (polarna, nepolarna i fluorirana, usporediti npr. s ponašanjem kapljica vode i ulja na teflonskoj tavi) da oblikuju tri faze u ravnoteži. Pri 51,3 °C (zeleno boja) u sustavu zaostaje samo nemješljivost nitroetana i perfluorotributilamina. Ekstremni primjer nemješljivosti u kapljevitim sustavima priredio je J. Hildebrand (HILDEBRAND, 1949.), koji je miješajući heptan, anilin, vodu, perfluorokerozin (približno $C_{12}F_{24}$), kapljevit fosfor, galij i živu pri 45 °C dobio sedam kapljevitih slojeva. Jednu fazu više pri istoj temperaturi dobili su Kittsley i Goeden (KITTSLEY, 1950.), miješajući parafinsko ulje, silikonsko ulje, vodu, anilin, perfluorodimetilcikloheksan, kapljevit bijeli fosfor, galij i živu.

9.6. Nernstov zakon razdjeljenja

Na slici 9.27 shematski je prikazan trokutni dijagram za sustav koji se sastoji od djelomično mješljivih komponenta A i B i treće komponente C koja je potpuno topljiva u komponentama A i B. Komponenta C se „razdjeljuje“ između dviju faza. Jedna od faza sadrži pretežito komponentu A, a druga komponentu B. Vezne linije označene crvenom bojom ucrtane su tako da je molarni udio komponente C u jednoj fazi točno dvostruko veći od molarnoga udjela iste komponente u drugoj fazi.

Jednadžba fazne ravnoteže kapljevine-kapljevine za komponentu C može se pisati:

$$K_{\gamma_C} = \frac{x_C^I}{x_C^{II}} = \frac{\gamma_C^{II}}{\gamma_C^I}. \quad (9.37)$$

Budući da vrijedi:

$$\frac{x_C^I}{x_C^{II}} = 2, \quad (9.38)$$

koeficijent raspodjele, K_{γ} -vrijednost, je u određenome području sastava otopina stalan:

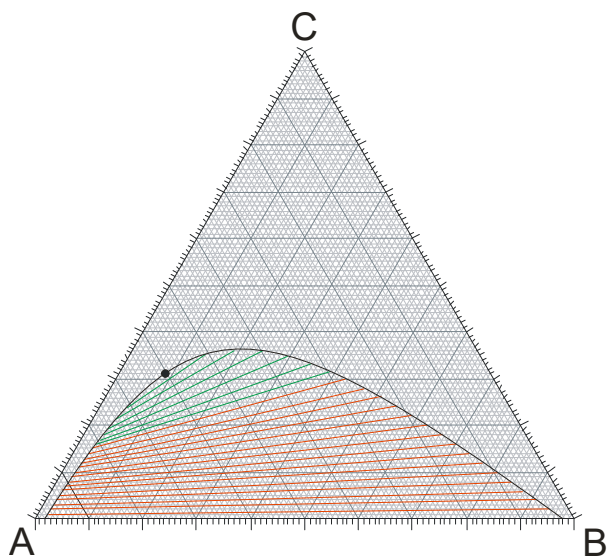
$$K_{\gamma_C} = 2. \quad (9.39)$$

K tome, u istome području stalan je i omjer koeficijenata aktivnosti:

$$\frac{\gamma_C^{\text{II}}}{\gamma_C^{\text{I}}} = 2. \quad (9.40)$$

Trokomponentni sustavi sa stalnim omjerom molarnoga udjela jedne od komponenata u dvjema prisutnim fazama slijede Nernstov zakon razdjeljenja (NERNST, 1891.):

$$K_{\gamma_i} = \frac{x_i^{\text{I}}}{x_i^{\text{II}}} = \text{konst.} \quad (9.41)$$



Slika 9.27 Trokutni dijagram hipotetskoga sustava koji slijedi Nernstov zakon razdjeljenja. Za vezne linije iscrtane crvenom bojom, molarni udio komponente C u fazi na desnoj grani binodalne krivulje točno je dvostruko veći od molarnoga udjela iste komponente u fazi na lijevoj grani binodalne krivulje. Očito je da Nernstov zakon razdjeljenja može vrijediti kao empirijski zakon u ograničenome području sastava.



Walther Hermann Nernst (1864. – 1941.)

9.7. Trokomponentni dvofazni sustavi: određivanje parametara modela koeficijenta aktivnosti

Modeli koeficijenta aktivnosti NRTL i UNIQUAC načelno pružaju mogućnost prijenosa parametara iz dvokomponentnoga u trokomponentni sustav. Trokomponentni sustav (1-2-3) obuhvaćau tri binarna podsustava (1-2, 1-3, 2-3). U djelomično mješljivome podsustavu ili podsustavima, binarni parametri modela mogu se odrediti iz međusobnih topljivosti parova komponenata. U potpuno mješljivim podsustavima, parametri modela mogu se odrediti npr. iz mjerenja ravnoteže para-kapljevina. Nažalost, izravna primjena dobivenih binarnih parametara za predviđanje ravnoteže kapljevina-kapljevina u trokomponentnim sustavima najčešće ne daje rezultate u skladu s eksperimentalnim podacima. Stoga se parametri modela uobičajeno određuju izravno iz eksperimenata u trokomponentnome sustavu.

Skup eksperimentalnih podataka o faznoj ravnoteži kapljevina-kapljevina u trokomponentnim dvofaznim sustavima sastoji se, u pravilu, od molarnih udjela komponenata u ravnotežnim fazama, ili kraće – od eksperimentalnih veznih linija:

$$x_1^I, x_2^I, x_3^I \leftrightarrow x_1^{II}, x_2^{II}, x_3^{II}.$$

Iz takvoga se skupa podataka načelno mogu odrediti parametri odabranoga modela koeficijenta aktivnosti (najčešće NRTL i UNIQUAC), ali to nije jednostavan zadatak.

Postupak prema Walasu

Walas (WALAS, 1985.) daje načelno i pedagoški instruktivno rješenje problema određivanja parametara modela koeficijenta aktivnosti iz eksperimentalnih podataka o ravnoteži kapljevina-kapljevina. Međutim, postupak prema Walasu nema dobra konvergencijska svojstva u tro- i višekomponentnim sustavima. Osnovna jednadžba proračuna izvodi se iz jednadžbe za ravnotežu kapljevina-kapljevina, koja se može preurediti u sljedeći oblik:

$$\ln \frac{x_i^I}{x_i^{II}} + \ln \gamma_i^I - \ln \gamma_i^{II} = 0, \quad (9.42)$$

nakon čega slijedi uvrštavanje izraza iz modela za $\ln \gamma_i = f(x_i)$.

U slučaju vrlo kvalitetno provedenoga mjerenja te savršenoga opisa sustava modelom, gornja jednadžba trebala bi vrijediti za svaku pojedinu komponentu u sustavu te za svako provedeno u nizu mjerenja. Međutim, zbog mjernih pogreški pri određivanju ravnotežnih sastava faza te nesavršenosti modela, izraz na lijevoj strani prethodne jednadžbe općenito će odstupati od nule. Stoga se provodi zbrajanje kvadrata lijeve strane prethodne jednadžbe po svim komponentama i te po svim eksperimentalnim veznim linijama j , pri čemu kvadriranje otklanja mogućnost poništavanja negativnih i pozitivnih odstupanja. Tako se dobiva tzv. funkcija cilja (engl., *objective function*, OF_1):

$$OF_1 = \sum_{j=1}^{nd} \sum_{i=1}^{nk} \left(\ln \frac{x_i^I}{x_i^{II}} + \ln \gamma_i^I - \ln \gamma_i^{II} \right)_j^2. \quad (9.43)$$

U slučaju modela NRTL, funkcija cilja je funkcija devet varijabli – parametara modela (α_{12} , α_{13} , α_{23} , τ_{12} , τ_{13} , τ_{21} , τ_{23} , τ_{31} , i τ_{32}); skup njihovih vrijednosti koji daje minimalnu funkciju cilja je skup parametara modela NRTL za istraživani sustav.

Minimum funkcije cilja može se naći na više načina. Prema jednome od njih, parcijalne derivacije neke funkcije u točki ekstrema (minimuma ili maksimuma) izjednačavaju se s

nulom. U konkretnome slučaju, takav postupak dovodi do izvoda sustava devet nelinearnih jednadžbi s devet nepoznanica:

$$\begin{aligned} \frac{\partial OF_1}{\partial \alpha_{12}} = 0 \quad \frac{\partial OF_1}{\partial \alpha_{13}} = 0 \quad \frac{\partial OF_1}{\partial \alpha_{23}} = 0 \\ \frac{\partial OF_1}{\partial \tau_{12}} = 0 \quad \frac{\partial OF_1}{\partial \tau_{13}} = 0 \quad \frac{\partial OF_1}{\partial \tau_{23}} = 0, \\ \frac{\partial OF_1}{\partial \tau_{21}} = 0 \quad \frac{\partial OF_1}{\partial \tau_{31}} = 0 \quad \frac{\partial OF_1}{\partial \tau_{32}} = 0 \end{aligned} \quad (9.44)$$

koji je načelno rješiv iterativnim postupcima, ali je slabih konvergencijskih svojstava.

Postupak prema Sørensen i Arltu

Sørensen i Arlt (SØRENSEN, 1979.) priredili su robustan postupak za određivanje parametara modela koeficijenta aktivnosti u trokomponentnim sustavima. Određivanje parametara provodi se u dva stupnja. Osnovni izraz prvoga stupnja proračuna je:

$$\frac{x_i^I \gamma_i^I - x_i^{II} \gamma_i^{II}}{x_i^I \gamma_i^I + x_i^{II} \gamma_i^{II}} = 0. \quad (9.45)$$

U brojniku jednadžbe prepoznaje se jednakost aktivnosti komponenata u dvjema prisutnim fazama, što je inačica jednadžbe fazne ravnoteže kapljevine-kapljevine. Nazivnik je normalizacijski faktor koji služi ujednačavanju doprinosa svake od komponenata i svake od eksperimentalnih veznih linija. (Aktivnosti komponenata se u pojedinim slučajevima, npr. u polimernim otopinama, mogu razlikovati i za nekoliko redova veličine.)

Funkcija cilja koja odgovara prethodnoj jednadžbi je:

$$OF_2 = \sum_{j=1}^{nd} \sum_{i=1}^{nk} \left(\frac{x_i^I \gamma_i^I - x_i^{II} \gamma_i^{II}}{x_i^I \gamma_i^I + x_i^{II} \gamma_i^{II}} \right)_j^2. \quad (9.46)$$

Minimum tako definirane funkcije cilja pronalazi se iterativno, npr. gradijentnom metodom Levenberga i Marquardta (LEVENBERG, 1944., MARQUARDT, 1963.). Metoda pritom relativno sigurno i brzo konvergira prema minimumu, no dobiveni parametri jamče tek najbolje moguće slaganje aktivnosti komponenata u dvjema kapljevitim fazama, tj. najbolji mogući opis fazne ravnoteže.

U uvjetima nesavršenih eksperimenata i modela, kemijskom inženjeru često je važnije postići dobar opis eksperimentom određenih ravnotežnih sastava. Stoga se u drugome stupnju kao funkcija cilja postavlja odstupanje eksperimentalnih (exp) i računskih (calc) sastava ravnotežnih faza:

$$OF_3 = \sum_{j=1}^{nd} \sum_{i=1}^{nk} \sum_{F=1}^2 \left[\left(x_i^F \right)_{\text{exp}} - \left(x_i^F \right)_{\text{calc}} \right]_j^2. \quad (9.47)$$

F ovdje označava svaku od dviju ravnotežnih faza.

Tako definirana funkcija cilja nije diferencijabilna, jer se sastavi (x_i^F) izračunavaju iterativno (postupak će biti opisan u odjeljku 9.8). Stoga se za traženje minimuma funkcije cilja, tj. optimalnih parametara modela, primjenjuju simpleksne metode optimiranja, primjerice metode Neldera i Meada (NELDER, 1965.).

PRIMJER 9.6: Postupkom prema Sorensenu i Arltu treba odrediti optimalne parametre modela koeficijenta aktivnosti NRTL u sustavu voda(1) – 2-butanon(2) – fenol(3), prema podacima M. Rubelj (RUBELJ, 2004.).

RJEŠENJE: Eksperimentalno određene vezne linije u sustavu voda(1) – 2-butanon(2) – fenol(3) prikazane su u tablici 9.1.

Tablica 9.1 Eksperimentalni i računski podaci o ravnotežnim sastavima kapljevitih faza u sustavu voda(1) – 2-butanon(2) – fenol(3) pri 25 °C, prema M. Rubelj (RUBELJ, 2004.). Računski podaci dobiveni modelom NRTL uz parametre $\alpha_{12} = 0,3$; $\alpha_{13} = 0,2$; $\alpha_{23} = 0,2$; $\tau_{12} = 2,6995$; $\tau_{13} = 3,6004$; $\tau_{21} = 0,1838$; $\tau_{23} = -2,4498$; $\tau_{31} = -0,5493$; $\tau_{32} = -2,1180$.

Eksperiment				Model NRTL			
vodena faza		organska faza		vodena faza		organska faza	
W_2	W_3	W_2	W_3	W_2	W_3	W_2	W_3
0,235	0,002	0,828	0,063	0,2604	0,0010	0,8294	0,0647
0,190	0,003	0,746	0,150	0,1964	0,0027	0,7485	0,1514
0,163	0,003	0,665	0,232	0,1443	0,0048	0,6700	0,2306
0,133	0,005	0,619	0,278	0,1177	0,0065	0,6229	0,2767
0,115	0,006	0,542	0,357	0,0816	0,0103	0,5462	0,3504
0,071	0,012	0,494	0,406	0,0613	0,0140	0,4924	0,4010
0,060	0,015	0,428	0,471	0,0416	0,0206	0,4270	0,4614
0,052	0,018	0,373	0,521	0,0294	0,0282	0,3741	0,5093
0,021	0,034	0,281	0,601	0,0146	0,0498	0,2806	0,5910
0,006	0,056	0,133	0,700	0,0038	0,1189	0,1389	0,6999
0,003	0,067	0,063	0,719	0,0016	0,1802	0,0709	0,7334

Nakon preračunavanja masenih u molarne udjele, konstruiraju se funkcije cilja za prvi i drugi korak optimiranja:

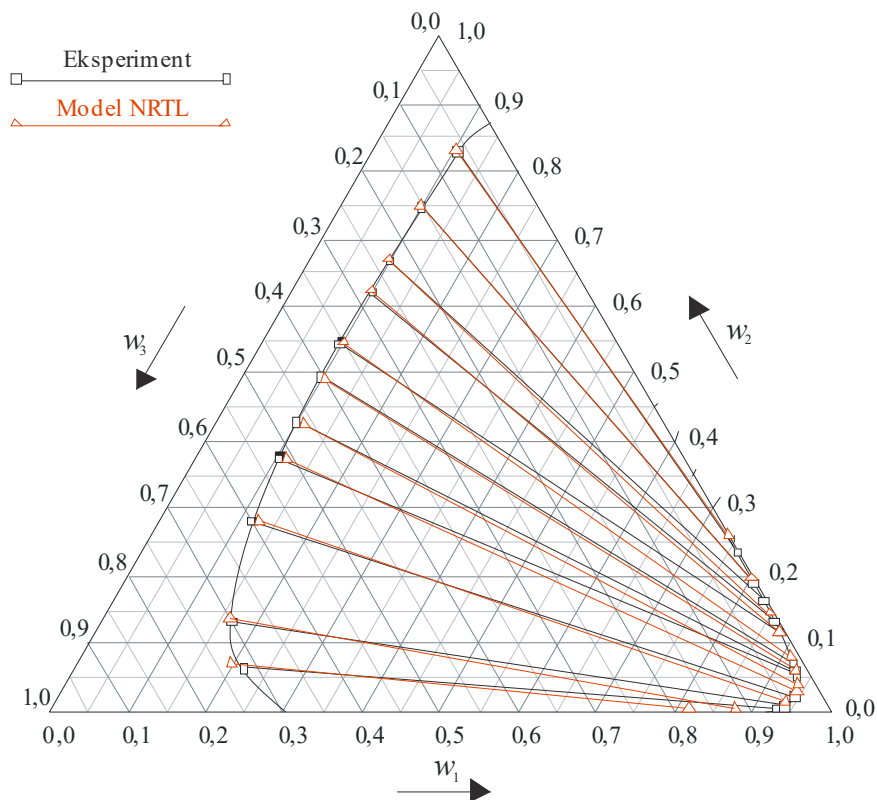
$$OF_4 = \sum_{j=1}^{nd} \sum_{i=1}^3 \left(\frac{x_i^I \gamma_i^I - x_i^{II} \gamma_i^{II}}{x_i^I \gamma_i^I + x_i^{II} \gamma_i^{II}} \right)_j^2 + Q(\tau_{12}^2 + \tau_{21}^2 + \tau_{13}^2 + \tau_{31}^2 + \tau_{23}^2 + \tau_{32}^2), \quad (9.48)$$

$$OF_5 = \sum_{j=1}^{nd} \sum_{i=1}^3 \sum_{F=1}^2 \left[(x_i^F)_{\text{exp}} - (x_i^F)_{\text{calc}} \right]_j^2 + Q(\tau_{12}^2 + \tau_{21}^2 + \tau_{13}^2 + \tau_{31}^2 + \tau_{23}^2 + \tau_{32}^2). \quad (9.49)$$

Potrebno je dodatno obrazložiti izbor ovakvih funkcija cilja.

- Parametri neslučajnosti, α_{ij} , uobičajeno nisu varijable procesa optimiranja, već se njihove vrijednosti iskustveno fiksiraju, obično na iznose 0,2 ili 0,3, ovisno o tipu sustava. U ovome su slučaju primijenjene vrijednosti $\alpha_{12}=0,3$; $\alpha_{13}=0,2$; $\alpha_{23}=0,2$.
- Drugi član na desnoj strani izraza za funkcije cilja je tzv. kaznena funkcija. Naime, iskustveno je opaženo da model NRTL može proizvesti „lažne“ minimume funkcija cilja pri nerealan velikim (po apsolutnoj vrijednosti) iznosima parametara τ_{ij} . Odabrana funkcija „kaznjava“ takve slučajeve. Q je iskustveni parametar, ovdje iznosi $Q = 0,001$.

U skladu s navedenim traže se optimalne vrijednosti šest interakcijskih parametara. One iznose: $\tau_{12} = 2,6995$; $\tau_{13} = 3,6004$; $\tau_{21} = 0,1838$; $\tau_{23} = -2,4498$; $\tau_{31} = -0,5493$; $\tau_{32} = -2,1180$. Računski podaci uključeni su u tablicu 9.1. Na slici 9.28 prikazano je slaganje eksperimentom određenih i računskih veznih linija.



Slika 9.28 Usporedba eksperimentalnih i modelnih veznih linija u sustavu voda(1) – 2-butanon(2) – fenol(3). Eksperimentalni podaci prema M. Rubelj (RUBELJ, 2004.); parametri modela NRTL su $\alpha_{12} = 0,3$; $\alpha_{13} = 0,2$; $\alpha_{23} = 0,2$; $\tau_{12} = 2,6995$; $\tau_{13} = 3,6004$; $\tau_{21} = 0,1838$; $\tau_{23} = -2,4498$; $\tau_{31} = -0,5493$; $\tau_{32} = -2,1180$.

PRIMJER 9.7: Postupkom prema Sorensenu i Arltu treba odrediti optimalne parametre modela koeficijenta aktivnosti UNIQUAC u sustavu voda(1) – 2-propanol (2) – fenol(3), prema podacima Župana (ŽUPAN, 2004.).

RJEŠENJE: Eksperimentalno određene vezne linije u sustavu voda(1) – 2-propanol (2) – fenol(3) prikazane su u tablici 9.2.

Tablica 9.2 Eksperimentalni i računski podaci o ravnotežnim sastavima kapljevitih faza u sustavu voda(1) – 2-propanol(2) – fenol(3) pri 25 °C, prema Županu (ŽUPAN, 2004.). Računski podaci dobiveni modelom UNIQUAC uz parametre $\tau_{12} = 0,9131$; $\tau_{13} = 0,2635$; $\tau_{21} = 0,2877$; $\tau_{23} = 0,2180$; $\tau_{31} = 1,8348$; $\tau_{32} = 1,5293$.

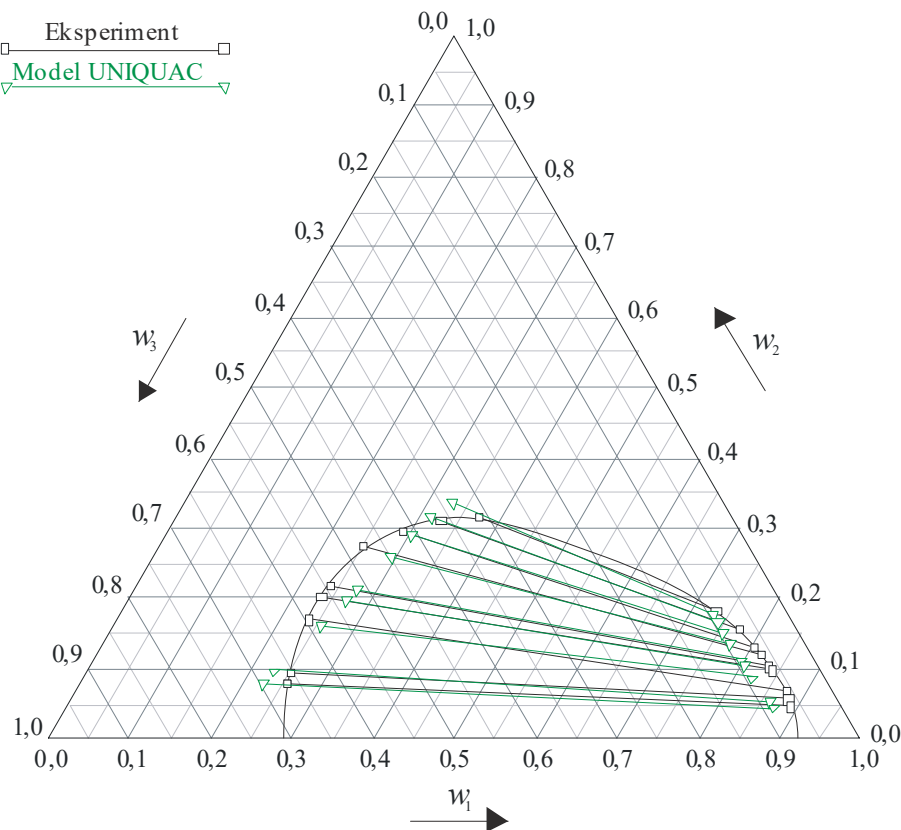
Eksperiment				Model UNIQUAC			
vodena faza		organska faza		vodena faza		organska faza	
w_2	w_3	w_2	w_3	w_2	w_3	w_2	w_3
0,046	0,063	0,078	0,666	0,0451	0,0841	0,0807	0,6955
0,056	0,060	0,094	0,655	0,0538	0,0854	0,0971	0,6729
0,069	0,056	0,170	0,593	0,0873	0,0898	0,1626	0,5823
0,098	0,059	0,203	0,562	0,1046	0,0916	0,1973	0,5342
0,103	0,061	0,219	0,544	0,1117	0,0922	0,2114	0,5145
0,120	0,061	0,273	0,475	0,1364	0,0935	0,2605	0,4465
0,131	0,065	0,296	0,416	0,1507	0,0937	0,2887	0,4080
0,157	0,071	0,310	0,362	0,1653	0,0931	0,3168	0,3703
0,181	0,087	0,317	0,312	0,1772	0,0923	0,3363	0,3341
0,046	0,063	0,078	0,666	0,0451	0,0841	0,0807	0,6955

Nakon preračunavanja masenih u molarne udjele, konstruiraju se funkcije cilja za prvi i drugi korak optimiranja, prema izrazima (9.42) i (9.43):

$$OF_2 = \sum_{j=1}^{nd} \sum_{i=1}^{nk} \left(\frac{x_i^I \gamma_i^I - x_i^II \gamma_i^{II}}{x_i^I \gamma_i^I + x_i^II \gamma_i^{II}} \right)_j^2,$$

$$OF_3 = \sum_{j=1}^{nd} \sum_{i=1}^{nk} \sum_{F=1}^2 \left[(x_i^F)_{\text{exp}} - (x_i^F)_{\text{calc}} \right]_j^2.$$

Traže se optimalne vrijednosti šest interakcijskih parametra. One iznose: $\tau_{12} = 0,9131$; $\tau_{13} = 0,2635$; $\tau_{21} = 0,2877$; $\tau_{23} = 0,2180$; $\tau_{31} = 1,8348$; $\tau_{32} = 1,5293$. Na slici 9.29 prikazano je slaganje eksperimentom određenih i računskih veznih linija.

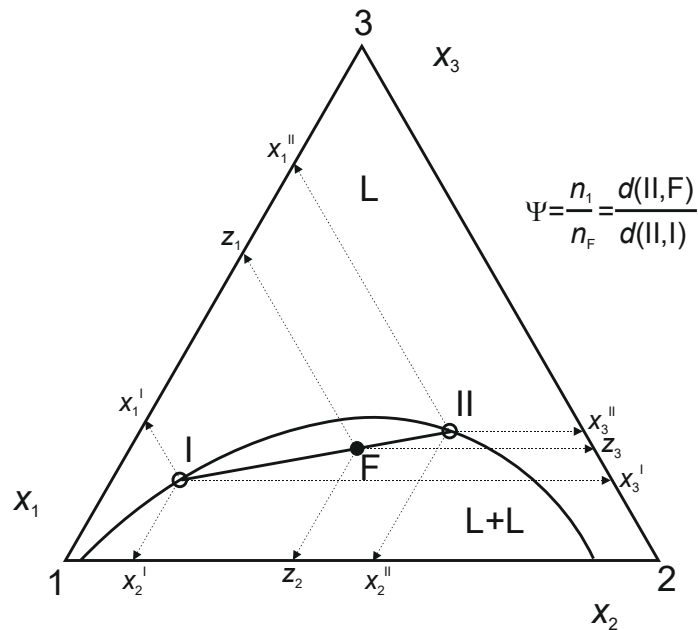


Slika 9.29 Usporedba eksperimentalnih i modelnih veznih linija u sustavu voda(1) – 2-propanol(2) – fenol(3). Eksperimentalni podaci prema Županu (Župan, 2004.); parametri modela UNIQUAC su $\tau_{12} = 0,9131$; $\tau_{13} = 0,2635$; $\tau_{21} = 0,2877$; $\tau_{23} = 0,2180$; $\tau_{31} = 1,8348$; $\tau_{32} = 1,5293$.

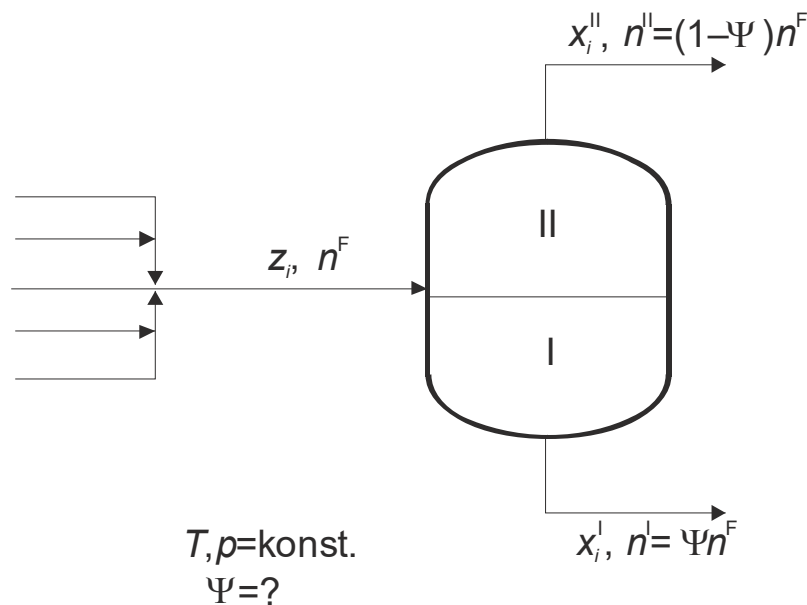
9.8. Trokomponentni dvofazni sustavi: izračunavanje veznih linija

U ovom odjeljku opisana vrsta kemijsko-inženjerskoga problema na engleskome se naziva *extraction flash problem*, što se onda prenosi u kolokvijalni hrvatski naziv „ekstrakcijski flash“. Jedna, dvije ili više kapljevitih struja poznatoga ukupnoga sastava, z_i , sastaju se u procesnoj posudi ili dijelu višestupanjskoga separatora, gdje se miješaju i dovode u stanje fazne ravnoteže kapljevin-kapljevin. Ravnoteža se obično ostvaruje u izotermno-izobarnim uvjetima, tj. pri definiranim T i p . Proračun je tipičan za npr. jedan stupanj višestupanjskoga protustrujnoga kolonskoga ekstraktora.

Problem se shematski može ilustrirati u trokutnome dijagramu 9.30 ili na dijagramu procesnih tokova 9.31.



Slika 9.30 Shematski prikaz problema proračuna veznih linija u trokomponentnome dvofaznome sustavu. Jedna kapljevita faza ili smjesa kapljevita faza ukupnoga sastava definiranoga točkom F razdvaja se po veznoj liniji na dvije kapljevite faze u međusobnoj ravnoteži (I i II). Ψ je molarni udio kapljevite faze I u ukupnome sustavu, i može se izračunati iz omjera duljina, prema formuli naznačenoj na slici (pravilo poluge).



Slika 9.31 Shematski prikaz separacijskoga problema. Jedna ili više ulaznih kapljevita struja, ukupne množine tvari n^F i ukupnoga sastava z_i , uvodi se u separator. Smjesa se razdvaja na kapljevitom fazu I, množine tvari n^I i sastava x_i^I , te kapljevitom fazu II, množine tvari n^II i sastava x_i^II . Udio kapljevite faze I u sustavu označava se s Ψ .

Formulacija problema identična je kao kod dvokomponentnoga sustava:

$$p, T, z_i \rightarrow x_i^I, x_i^{II}, \Psi.$$

z_i je molarni udio komponente i u sustavu kao cjelini, a Ψ je ravnotežni molarni udio faze I u sustavu.

Rješenje problema slijedi razmatranje već prikazano kod dvokomponentnih sustava. U trokomponentnome sustavu ukupan broj nepoznanica je sedam: $x_1^I, x_2^I, x_3^I, x_1^{II}, x_2^{II}, x_3^{II}$ i Ψ ,

što zahtijeva postavljanje sedam jednadžbi sa sedam nepoznanica. Postupak se može proširiti za po volji velik broj komponenata, sve dok u sustavu postoje samo dvije faze. Rješavaju se tri ravnotežne jednadžbe (9.24):

$$K_\gamma = \frac{x_i^I}{x_i^{II}} = \frac{\gamma_i^{II}(p, T, x_i^{II})}{\gamma_i^I(p, T, x_i^I)},$$

tri bilančne jednadžbe za komponente (9.26):

$$z_i = x_i^I \Psi + x_i^{II} (1 - \Psi),$$

te bilančni uvjet za fazu I (9.7):

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i^I = 1,$$

fazu II (9.8):

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i^{II} = 1,$$

ili kombinirani bilančni uvjet:

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i^I - \sum_{i=1}^{nk} x_i^{II} = 0. \quad (9.50)$$

Kombiniranjem svih jednadžbi dolazi se do:

$$f(\Psi) = -1 + \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i}{1 + \Psi(K_{\gamma_i} - 1)} = 0. \quad (9.51)$$

ili do:

$$f(\Psi) = \sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i (K_{\gamma_i} - 1)}{1 + \Psi(K_{\gamma_i} - 1)} = 0. \quad (9.52)$$

Rješavanjem bilo koje od prethodnih dviju jednadžbi može se odrediti ravnotežni udio parne faze u sustavu.

PRIMJER 9.8: U sustavu voda(1) – octena kiselina(2) – kloroform(3) treba izračunati vezne linije. Primijeniti model koeficijenta aktivnosti NRTL s parametrima $\alpha_{12} = 0,3$; $\alpha_{13} = 0,2$; $\alpha_{23} = 0,3$; $\tau_{12} = -0,401$; $\tau_{21} = 1,515$; $\tau_{13} = 2,947$; $\tau_{31} = 3,059$; $\tau_{23} = 0,730$; $\tau_{32} = -0,214$. Rezultate treba usporediti s eksperimentalnim podacima prikazanim u tablici 9.3.

RJEŠENJE: Eksperimentalno određene vezne linije u sustavu voda(1) – 2-propanol (2) – fenol(3) prikazane su u tablici 9.3.

Jednadžbe modela koeficijenta aktivnosti NRTL u tro- i višekomponentnim sustavima su:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{nk} x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{li}} + \sum_{j=1}^{nk} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^{nk} x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \right),$$

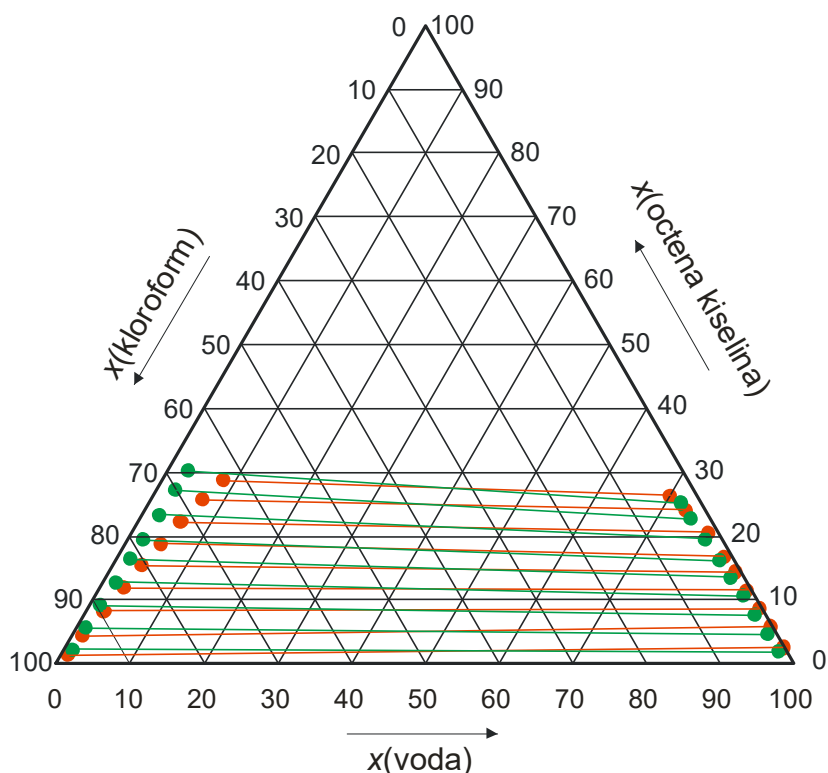
uz:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}).$$

Tablica 9.3 Eksperimentalni ravnotežni sastavi kapljevitih faza u sustavu voda(1) – octena kiselina(2) – kloroform(3).

vodena faza			organska faza		
X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃
0,97083	0,02649	0,00268	0,00785	0,01392	0,97823
0,93868	0,05784	0,00348	0,01409	0,04417	0,94174
0,90935	0,08610	0,00455	0,02243	0,08223	0,89534
0,87738	0,11611	0,00651	0,03093	0,11823	0,85084
0,84673	0,14438	0,00889	0,03894	0,15400	0,80706
0,82068	0,16778	0,01154	0,04765	0,18771	0,76464
0,77924	0,20530	0,01546	0,05792	0,22220	0,71988
0,73276	0,24037	0,02687	0,07002	0,25694	0,67304
0,69985	0,26449	0,03566	0,08337	0,28761	0,62902

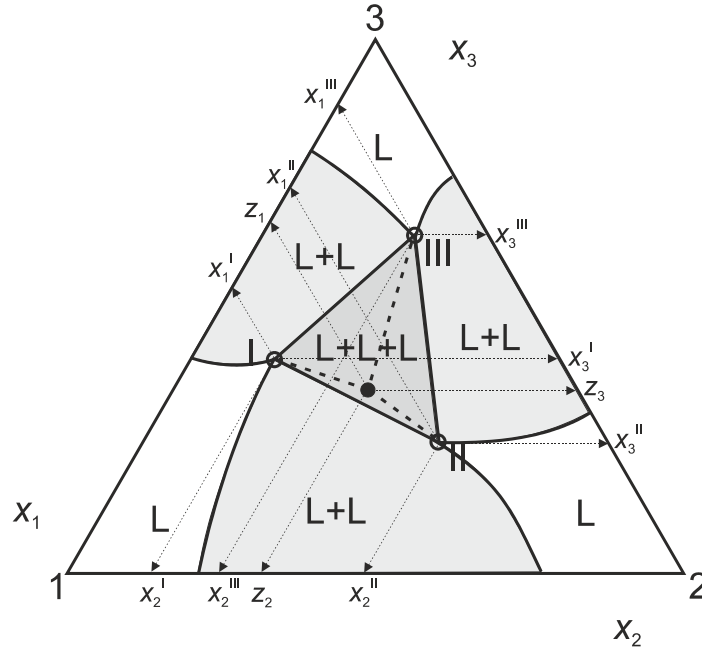
Postupak rješavanja problema potpuno je razrađen u primjeru 9.2 za dvokomponentni dvofazni sustav, za jednu veznu liniju. Dijagram toka proračuna nalazi se u [prilogu 14](#). Rezultati su prikazani na slici 9.32, kao usporedba računskih i eksperimentalnih veznih linija u trokutnome dijagramu.



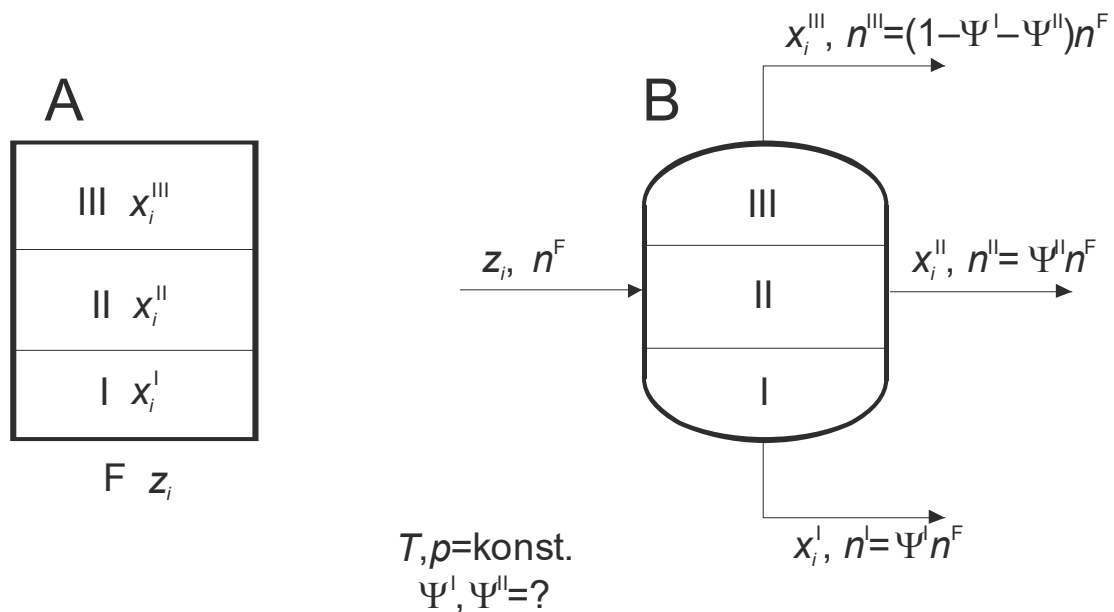
Slika 9.32 Usporedba eksperimentalnih (crveno) i računskih (zeleno) veznih linija u sustavu voda(1) – octena kiselina(2) – kloroform(3). Vezne linije izračunate su modelom NRTL s parametrima $\alpha_{12} = 0,3$; $\alpha_{13} = 0,2$; $\alpha_{23} = 0,3$; $\tau_{12} = -0,401$; $\tau_{21} = 1,515$; $\tau_{13} = 2,947$; $\tau_{31} = 3,059$; $\tau_{23} = 0,730$; $\tau_{32} = -0,214$, za početne sastave otopina koji leže u dvofaznome području, na polovici eksperimentalnih veznih linija. Računske vezne linije odstupaju od eksperimentalnih, posebice za organsku fazu i veće udjele octene kiseline.

9.9. Trokomponentni trofazni sustavi: izračunavanje ravnotežnih sastava i udjela faza

Problem izračunavanja ravnotežnih sastava i udjela faza u trokomponentnim trofaznim sustavima razmotrit će se samo načelno. Problem je ilustriran trokutnim dijagramom 9.33 i shemom 9.34.



Slika 9.33 Shematski prikaz problema proračuna ravnotežnih sastava u trokomponentnome trofaznome sustavu. Nestabilni kapljeviti sustav označen crnom točkom, ukupnoga sastava z_i , razdvaja se na tri kapljevite faze u međusobnoj ravnoteži (I, II i III); odgovarajući sastavi označeni su s x_i^I , x_i^{II} i x_i^{III} . Svaki ukupni sastav otopine koji leži unutar trofaznoga područja razdvaja se uvijek na iste tri faze; mijenjaju se samo udjeli pojedinih faza.



Slika 9.34 Smjesa ukupnoga sastava z_i i ukupne množine tvari n^F razdvaja se na tri kapljevite faze u međusobnoj ravnoteži (I, II i III); odgovarajući sastavi označeni su s x_i^I , x_i^{II} i x_i^{III} . S Ψ^I označen je ravnotežni udio faze I, a s Ψ^{II} ravnotežni udio faze II.

Formulacija problema je:

$$p, T, z_i \rightarrow x_i^I, x_i^{II}, x_i^{III}, \Psi^I, \Psi^{II}.$$

z_i je molarni udio komponente i u sustavu kao cjelini, Ψ^I je ravnotežni udio faze I, a Ψ^{II} ravnotežni udio faze II; odgovarajući sastavi označeni su s x_i^I, x_i^{II} i x_i^{III} .

Ukupni broj nepoznanica u sustavu je 11 ($x_1^I, x_1^{II}, x_1^{III}, x_2^I, x_2^{II}, x_2^{III}, x_3^I, x_3^{II}, x_3^{III}, \Psi^I, \Psi^{II}$) što zahtijeva postavljanje 11 jednadžbi. To su tri bilančne jednadžbe za komponente:

$$n^F z_i = n^I x_i^I + n^{II} x_i^{II} + n^{III} x_i^{III}, \quad (9.53)$$

ili:

$$z_i = \Psi^I x_i^I + \Psi^{II} x_i^{II} + (1 - \Psi^I - \Psi^{II}) x_i^{III}, \quad (9.54)$$

tri ravnotežne jednadžbe:

$$K_{\gamma_i}^I = \frac{x_i^I}{x_i^{III}} = \frac{\gamma_i^{III}}{\gamma_i^I}, \quad (9.55)$$

još tri ravnotežne jednadžbe:

$$K_{\gamma_i}^{II} = \frac{x_i^{II}}{x_i^{III}} = \frac{\gamma_i^{III}}{\gamma_i^{II}}, \quad (9.56)$$

te dvije bilančne jednadžbe za faze, npr.

$$\Omega^I(\Psi^I, \Psi^{II}) = \sum_{i=1}^3 (x_i^{III} - x_i^I) = \sum_{i=1}^3 x_i^{III} (1 - K_{\gamma_i}^I) = 0, \quad (9.57)$$

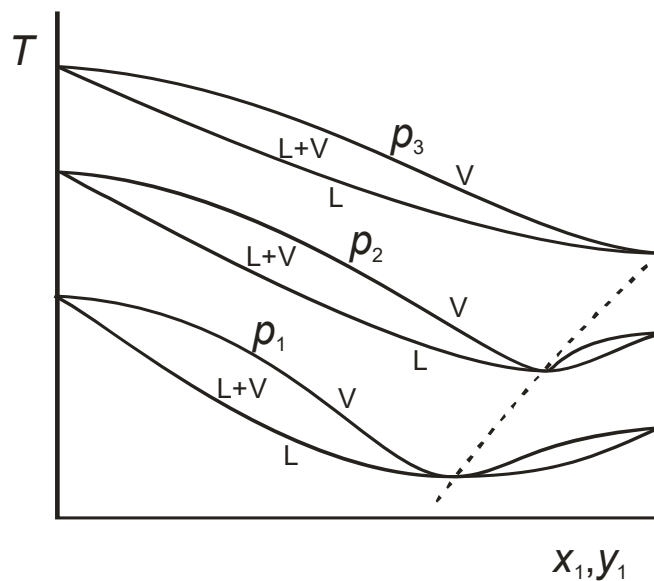
$$\Omega^{II}(\Psi^I, \Psi^{II}) = \sum_{i=1}^3 (x_i^{III} - x_i^{II}) = \sum_{i=1}^3 x_i^{III} (1 - K_{\gamma_i}^{II}) = 0. \quad (9.58)$$

Rješavanjem sustava prethodnih jednadžbi dobiju se tražene nepoznanice.

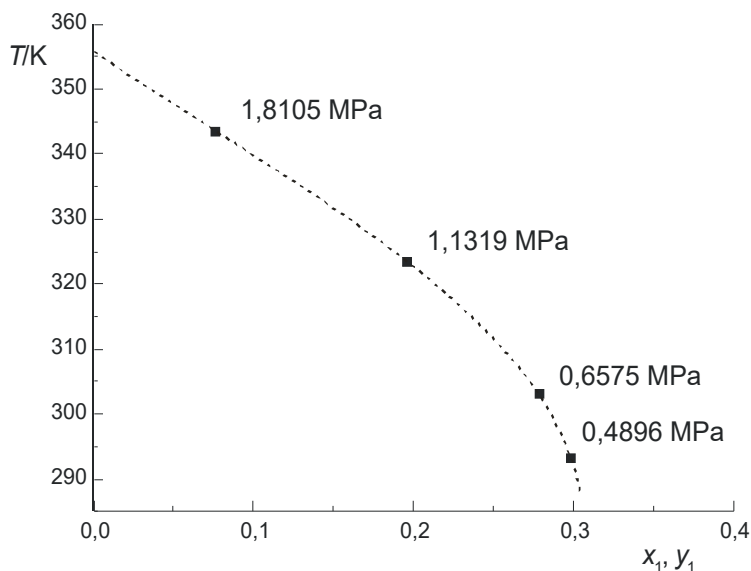
9.10. Razdvajanje azeotropa

U kemijskom inženjerstvu poseban problem čini razdvajanje komponenata što tvore azeotropnu smjesu. Naime, pri destilacijskom razdvajanju, kao produkt vrha ili dna destilacijske kolone pojavljuje se smjesa azeotropnoga sastava s minimumom ili maksimumom vrelišta.

Jedan od mogućih načina rješavanja je provedba destilacije pod drugačijim, najčešće višim tlakom, jer se azeotropni sastav mijenja s tlakom. „Istiskivanje“ azeotropa iz sustava povišenjem tlaka shematski je prikazano na slici 9.35. Primjer takvoga sustava je na slici 9.36.



Slika 9.35 „Istiskivanje“ azeotropa iz dvokomponentnoga sustava promjenom tlaka. S povećanjem tlaka, azeotropni sastav pomiče se prema većim udjelima komponente 1 i doseže, pri tlaku p_3 , granicu područja $x_1 = y_1 = 1$.

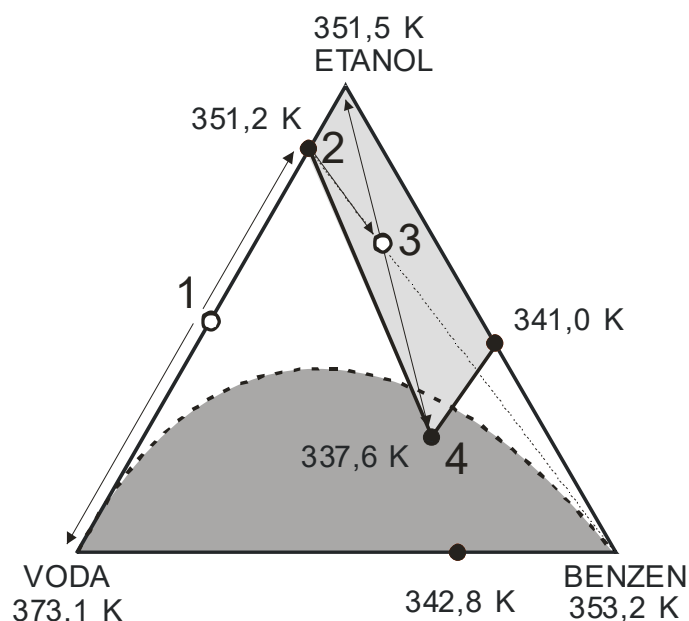


Slika 9.36 S porastom tlaka mijenja se azeotropni sastav i temperatura u sustavu 1,1,2,2-tetrafluoroetan (1) – dimetileter (2). Pri tlakovima iznad oko 2,45 MPa u sustavu nema azeotropa. Nestanak azeotropa posljedica je povećanja razlike u vrelištima (tlakovima para) komponenata smjese, tj. različitih nagiba krivulja isparavanja. (VALTZ, 2005.)

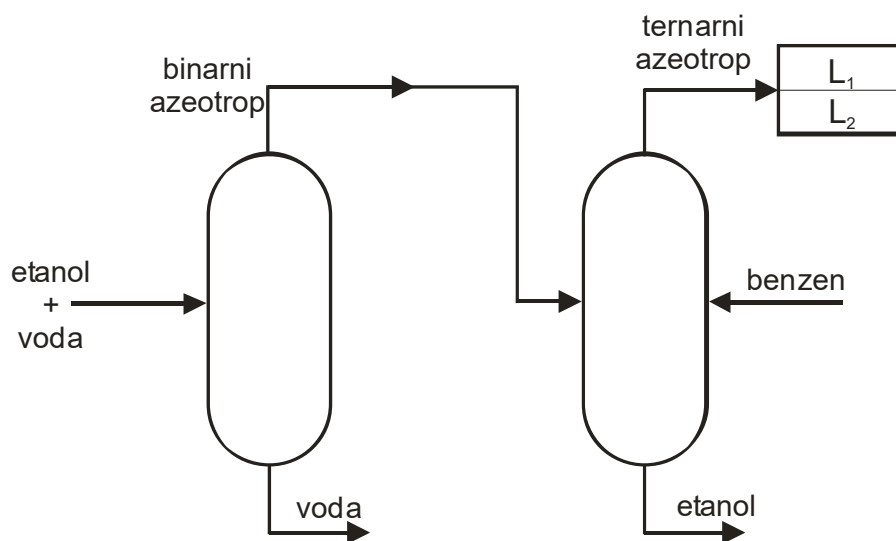
Povećanje tlaka ima za posljedicu i povišenje vrelišta, pa se metoda ne može primijeniti za razdvajanje termolabilnih komponenata (komпоненata koje degradiraju pri povišenim temperaturama). Međutim, pomak azeotropnoga sastava s tlakom može se iskoristiti za oblikovanje destilacijskoga separacijskoga procesa u dvije kolone. U prvoj koloni koja obično radi pri atmosferskome tlaku dobiva se jedna čista komponenta i azeotrop. Azeotrop se zatim uvodi u drugu kolonu kao pojna smjesa; druga kolona radi pri drugome tlaku što omogućuje izdvajanje druge čiste komponente i novoga azeotropa čiji se sastav razlikuje od prvoga. Taj se azeotrop reciklira, odnosno uvodi zajedno s izvornim pojenjem u prvu kolonu. Postupak se naziva azeotropnom destilacijom uz promjenu tlaka (engl. *pressure swing distillation*).

Razdvajanje azeotropa može se provesti i dodavanjem treće komponente u sustav. Pritom u (sada) trokomponentnome sustavu može nastati ternarni heterogeni azeotrop, a postupak se naziva heterogenom azeotropnom destilacijom.

Učinak dodatka treće komponente u sustav prikazan je na primjeru razdvajanja vode i etanola uz benzen, slika 9.37. Na slici 9.38 shematski je prikazan destilacijski postupak u takvome sustavu.



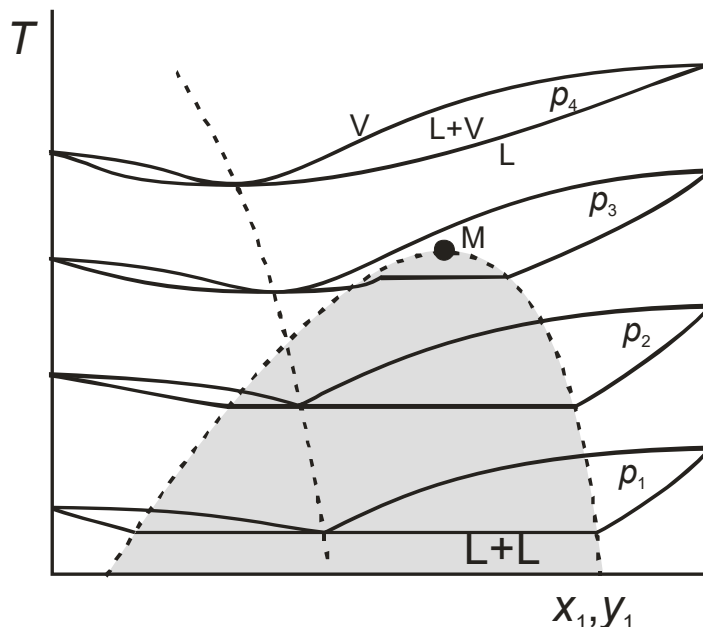
Slika 9.37 Razdvajanje azeotropa vode i etanola uz dodatak benzena pri atmosferskome tlaku (zbog jasnoće prikaza podaci nisu prikazani u pravome mjerilu). Voda i etanol tvore azeotrop (točka 2) s minimumom vrelišta (molarni udio etanola od oko 96 %). Destilacijom smjese vode i etanola (točka 1), kao produkt dna kolone dobiva se voda, a kao produkt vrha kolone azeotrop. Azeotropu se dodaje benzen, u takvoj količini da ukupni sastav smjese (točka 3) padne u svijetlo osjenčano područje. Destilacijom trokomponentne smjese tada se kao produkt dna druge kolone dobiva čisti etanol (najviše vrelište), a kao produkt vrha kolone ternarni azeotrop (točka 4) s minimumom vrelišta (337,6 K). Kondenzacijom takvog produkta dobiva se dvofazna kapljevitna smjesa, jer njezin sastav leži u nestabilnome području (tamno osjenčano područje) s obzirom na ravnotežu kapljevitina-kapljevitina.



Slika 9.38 Shematski prikaz razdvajanja smjese etanola i vode heterogenom azeotropnom destilacijom uz dodatak benzena. Radi jednostavnosti, nisu prikazane povratne struje kapljevitine (refluksa) iz kondenzatora i pare iz isparivača. Kod druge destilacijske kolone povratna struja je dvofazna kapljevitna smjesa, što upućuje na potrebu proračunavanja fazne ravnoteže para-kapljevitina-kapljevitina na nekoliko vršnih plitica.

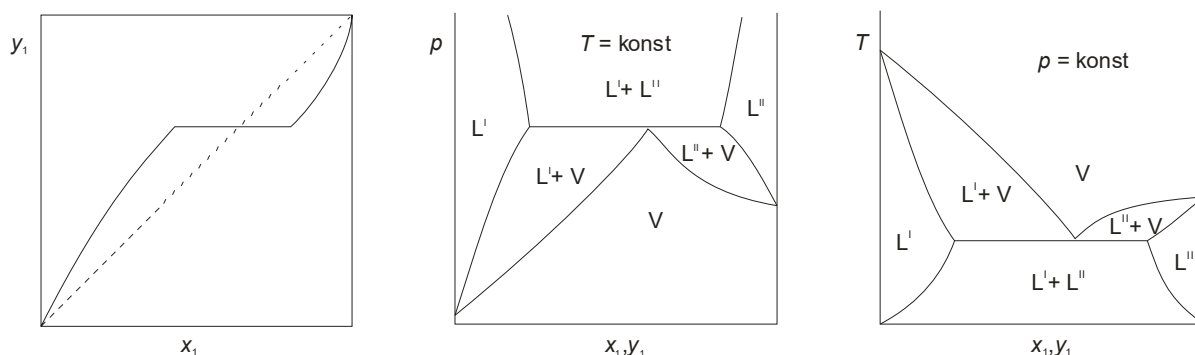
9.11. Ravnoteža para-kapljevina-kapljevina: fazni dijagrami

Pod ravnotežom para-kapljevina-kapljevina podrazumijeva se pojava triju ravnotežnih faza u sustavu, dviju kapljeviti i jedne parne. Na slici 9.39 shematski je prikazan slučaj kada se u dvokomponentnome sustavu pojavljuje takva vrsta ravnoteže.

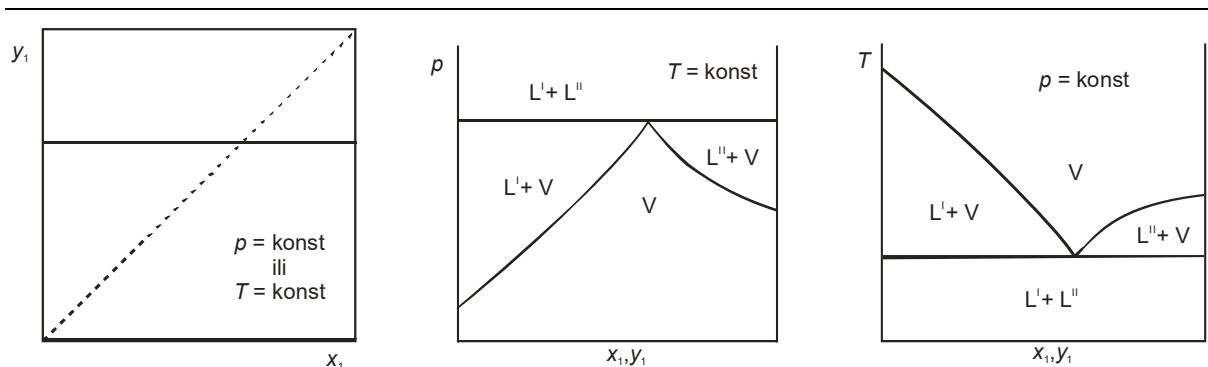


Slika 9.39 Karakteristični oblik faznoga dijagrama s heterogenim azeotropom pojavljuje se kada se preklopi dijagram homogenoga azeotropa s područjem faznoga razdvajanja kapljevina-kapljevina. U ravnoteži, uzduž V-L-L-linije, postoje dvije kapljevite faze (sastavi se nalaze na rubovima dvofaznoga L-L područja) i jedna parna faza, azeotropnoga sastava.

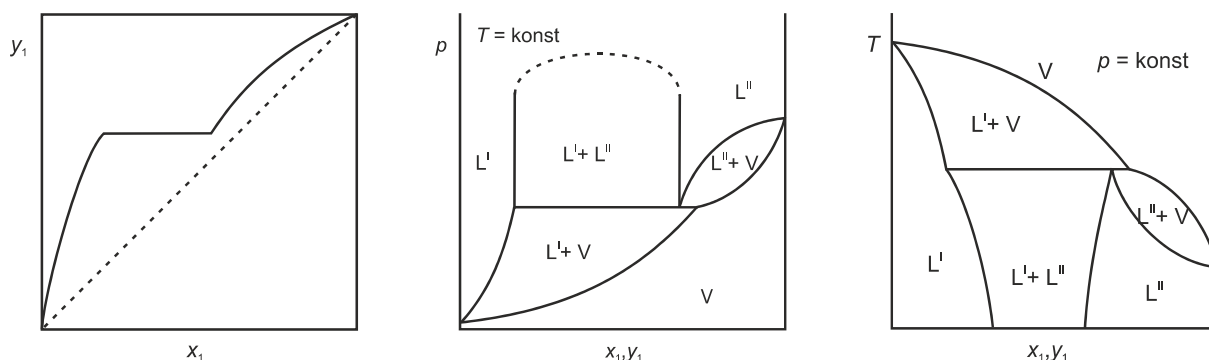
Na slikama 9.40 – 9.42 prikazani su različiti oblici faznih dijagrama u sustavima gdje se pojavljuje ravnoteža para-kapljevina-kapljevina.



Slika 9.40 Shematski prikaz faznih dijagrama za heterogene azeotropne sustave s minimumom vrelišta (maksimumom tlaka para). Prikazani su, slijeva nadesno, x - y -dijagram, p - x - y -dijagram uz stalnu temperaturu, te T - x - y -dijagram uz stalan tlak. Na drugim dvama dijagramima označeno je područje stabilne pare, V, i kapljeviti faza, L^I i L^{II} . Na x - y -dijagramu ravnotežna krivulja siječe dijagonalu u heterogenoj azeotropnoj točki.

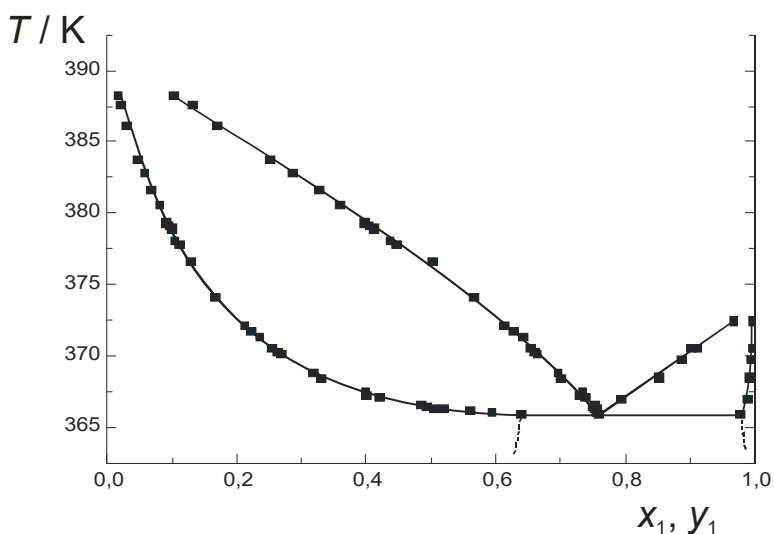


Slika 9.41 Shematski prikaz faznih dijagrama za heterogene azeotropne sustave s minimumom vrelišta (maksimumom tlaka para) i potpunom nemješljivosti u kapljevitom stanju. Prikazani su, slijeva nadesno, x - y -dijagram, p - x - y -dijagram uz stalnu temperaturu, te T - x - y -dijagram uz stalan tlak. Na drugim dvama dijagramima označeno je područje stabilne pare, V. Na x - y -dijagramu ravnotežna krivulja je pravac paralelan s apscisom koji siječe dijagonalu u heterogenoj azeotropnoj točki.

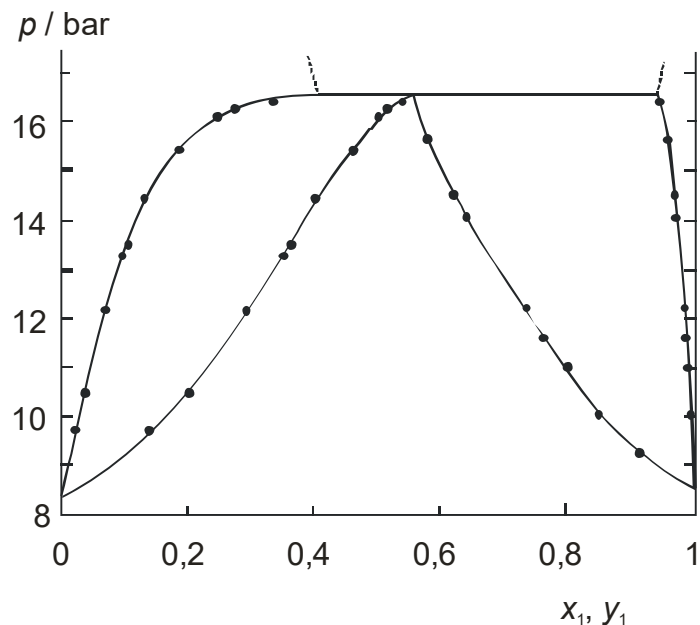


Slika 9.42 Shematski prikaz faznih dijagrama za heterogene sustave s djelomičnom mješljivošću u kapljevitome stanju koja se pojavljuje pri temperaturama između vrelišta čistih komponenata. Prikazani su, redom, x - y -dijagram, p - x - y -dijagram uz stalnu temperaturu, te T - x - y -dijagram uz stalan tlak. Na drugim dvama dijagramima označeno je područje stabilne pare, V, i kapljevitih faza, L^I i L^{II} . Na x - y -dijagramu ravnotežna krivulja ne siječe dijagonalu pa nema azeotropa.

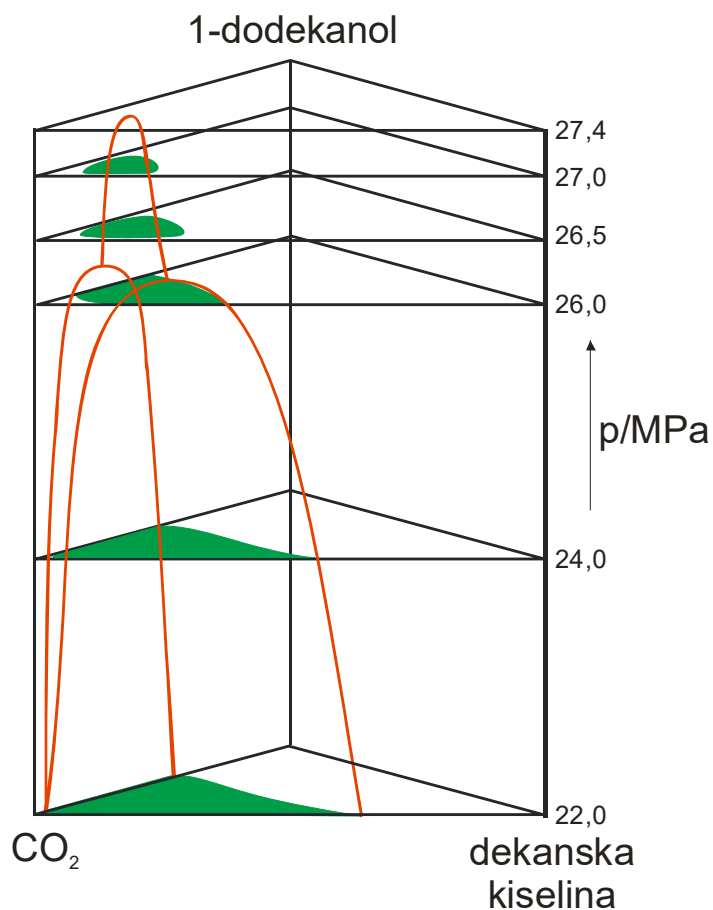
Na slikama 9.43 – 9.45 prikazani su eksperimentalni podaci o ravnoteži para-kapljevina-kapljevina ili plin-kapljevina-kapljevina, u različitim sustavima.



Slika 9.43 T - x - y -dijagram u sustavu voda (1) – n -butanol (2) pri 103,3 kPa, prema Iwakabeu i Kosugeu (IWAKABE, 2001.). Kapljevite komponente djelomično su mješljive, a sustav ima heterogeni azeotrop.

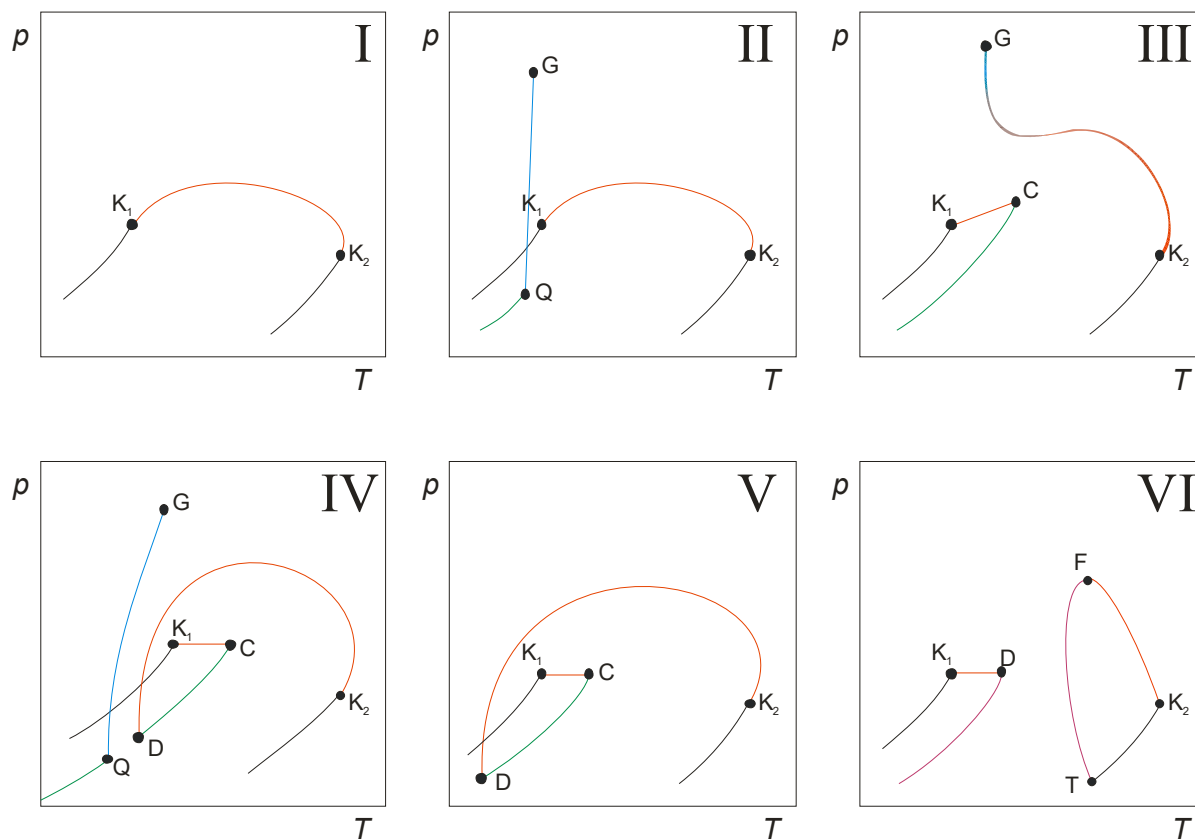


Slika 9.44 p - x - y -dijagram u sustavu amonijak (1) – voda (2) pri 293 K, podaci iz monografije Gmehlinga i suradnika (GMEHLING, 1977.). Kapljevite komponente djelomično su mješljive, a sustav ima heterogeni azeotrop.



Slika 9.45 Prizmatični dijagram koji prikazuje područje nemješljivosti u sustavu dviju kapljevina, dekanske kiseline i 1-dodekanola, i jednoga nadkritičnoga plina, CO_2 , u ovisnosti o tlaku pri 375 K, prema Scheidgenu i Schneideru (SCHEIDGEN, 2002.). Baza prizme je obični trokutni dijagram. Kapljevine su međusobno potpuno topljive, a djelomice su mješljive s CO_2 . Područja djelomične mješljivosti uočavaju se na stranicama prizme.

Bogatstvo mogućih oblika faznoga ponašanja u dvokomponentnim smjesama očituje se u njihovoj klasifikaciji prema Van Konynenburgu i Scottu (VAN KONYNENBURG, 1968., SCOTT, 1970.), ovisno o razlikama u vrelištima ili polarnosti komponenata. Shematski prikaz njihove klasifikacije na slici 9.46 dali su Paulaitis i suradnici (PAULAITIS, 1983.).



Slika 9.46 Šest općih razreda dvokomponentnih smjesa, razvrstanih prema odgovarajućim projekcijama njihova faznoga ponašanja u p - T -dijagramu.

Dijagram označen brojkom I karakterističan je za sustave s komponentama slične veličine čestica i polarnosti (primjer – $\text{CO}_2(1)$ – n -butan(2)). U dijagramu su crnom bojom ucrtane krivulje isparavanja čistih komponenata koje završavaju u kritičnim točkama komponenata (K_1 i K_2). Binarne smjese karakteriziraju odgovarajuće kritične točke. Sve kritične točke povezuje kritična krivulja ravnoteže para-kapljevina, iscrtana crvenom bojom.

Dijagram označen brojkom II karakterističan je za sustave kod kojih se pojavljuje razmješavanje, tj. fazna ravnoteža kapljevina-kapljevina kao posljedica većih razlika u veličini čestica (primjer $\text{CO}_2(1)$ – n -oktan(2)). Kod ravnoteže kapljevina-kapljevina u takvim sustavima, svakome ravnotežnome tlaku odgovara jedna (donja) kritična temperatura otopine, a krivulja koja povezuje odgovarajuće kritične točke iscrtana je plavom bojom. Krivulja na jednoj strani završava u rubnoj točki G (povećanje tlaka općenito povećava mješljivost komponenata, iznad kritičnoga tlaka u sustavu postoji jedna kapljevita faza), a na drugoj strani u rubnoj kritičnoj točki Q u kojoj se pri razmjerno niskome tlaku pojavljuje još i parna faza. Pri niskim tlakovima, ravnoteža prelazi iz oblika kapljevina-kapljevina u oblik para-kapljevina-kapljevina. Odgovarajuća je krivulja iscrtana zelenom bojom, i povezuje točke ravnotežnoga tlaka i odgovarajuće ravnotežne temperature, dakle ne radi se o kritičnoj, već o ravnotežnoj liniji.

Dijagram označen brojkom III karakterističan je za sustave s još većim razlikama u veličini čestica (primjer $\text{CO}_2(1) - \text{skvalan}(2)$; skvalan je izomerni zasićeni ugljikovodik bruto formule $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$). Ovdje je kritična krivulja ravnoteže para-kapljevina podijeljena na dva dijela. Polazeći od kritične točke lakše hlapive komponente, K_1 , s povećanjem udjela teže hlapive komponente slijedi se lijeva grana kritične krivulje, i razmatra se ravnoteža para-kapljevina u otopinama teže hlapive komponente u lakšoj. Kada udio teže hlapive komponente dosegne odgovarajuću rubnu vrijednost (maksimalnu topljivost), u sustavu se pojavljuje druga kapljevita faza, tj. ravnoteža para-kapljevina-kapljevina (rubna kritična točka C). Od točke C može se slijediti linija ravnoteže para-kapljevina-kapljevina prema nižim tlakovima, označena zelenom bojom, koja povezuje odgovarajuće ravnotežne tlakove i temperature. Polazeći od kritične točke teže hlapive komponente, K_2 , s povećanjem udjela lakše hlapive komponente slijedi se desna grana kritične krivulje koja se odnosi na otopine, *de facto*, plina u kapljevina, tj. na ravnotežu para-kapljevina. Ta grana kritične krivulje pri višim udjelima lakše hlapljive komponente bez prekida prelazi u kritičnu krivulju koja se odnosi na ravnotežu kapljevina-kapljevina pri visokim tlakovima, označenu plavom bojom. Kritična krivulja može završavati u točki G, pri tlaku dovoljno visokome da sljubi dvije kapljevite faze u jednu.

Dijagram označen brojkom V karakterističan je za sustave s malom razlikom u veličini čestica i znatnom razlikom u polarosti (primjer etan(1) – etanol(2)). I tu se kritična krivulja dijeli u dvije grane. Lijeva grana polazi od kritične točke lakše hlapive, nepolarne komponente i slijedi kritične točke dvokomponentnih sustava koje se odnose na ravnotežu para-kapljevina (otopine polarne komponente u nepolarnoj). U određenoj rubnoj točki sastava (rubna kritična točka C) pojavljuje se druga kapljevita faza, koja se sastoji od pretežito polarne komponente. Odatle je moguće slijediti krivulju, označenu zelenom bojom) koja povezuje ravnotežne tlakove i temperature za ravnotežu para-kapljevina-kapljevina prema nižim tlakovima, sve do rubne kritične točke D, gdje nestaje kapljevita faza koja se odnosi na nepolarnu, lakše hlapivu komponentu. Odatle se slijedi desna grana kritična krivulja za ravnotežu para-kapljevina, sve do kritične točke K_2 . Ovdje se razmatraju otopine nepolarne komponente u polarnoj. Treba primijetiti da se dvije kapljevite faze u sustavu opažaju u ograničenome području temperatura i tlakova, i to uvijek uz istodobnu prisutnost parne faze.

Dijagram označen brojkom IV karakterističan je za sustave sa znatnom razlikom u polarnosti, ali istodobno i većom razlikom u veličini čestica (primjer $\text{CO}_2(1) - \text{nitrobenzen}(2)$). Ovdje se opažaju sve karakteristike sustava tipa V, uz još po jednu ravnotežnu i kritičnu liniju, koje odgovaraju sustavu tipa II. Naime, razlika u veličini čestica potiče fazno razmješavanje kapljevina-kapljevina u području viših tlakova, koje karakterizira kritična linija označena plavom bojom. Linija može završavati u točki G, gdje visoki tlakovi sljubljuju dvije kapljevite faze u jednu, a s donje strane, pri niskome tlaku, ograničena je rubnom kritičnom točkom Q, gdje se pojavljuje još i parna faza. Od točke Q, prema nižim tlakovima, može se slijediti ravnotežna krivulja, označena zelenom bojom, koja se odnosi na ravnotežu para-kapljevina-kapljevina.

Dijagram označen brojkom VI karakterističan je za sustave vrlo različitih svojstava, tako da se trojna točka (T) i ravnotežna tališta teže hlapive komponente nalaze znatno iznad kritične točke lakše hlapive komponente (K_1) (primjer $\text{CO}_2(1) - \text{naftalen}(2)$). Kritična krivulja za ravnotežu para-kapljevina rascijepljena je na dvije grane. Lijeva grana polazi od točke K_1 i slijedi povećanje udjela teže hlapive komponente, tj. kritične točke ravnoteže para-kapljevina za otopine teže komponente u lakšoj. Kada udio teže hlapive komponente dosegne rubnu vrijednost, u sustavu se ne pojavljuje kapljevita, već čvrsta faza (rubna kritična točka D). Odatle je, prema nižim tlakovima, moguće slijediti ravnotežnu krivulju, iscrtanu ljubičastom, koja se odnosi na ravnotežu para-kapljevina-krutina. Desna grana polazi od točke K_2 . S povećanjem udjela lakše hlapive komponente ravnotežna krivulja slijedi kritične točke koje se

odnose na ravnotežu para-kapljevina za otopine lakše komponente u težoj, ali samo do rubnoga sastava, tj. rubne kritične točke F (maksimalna topljivost). Rubna kritična točka F, koja odgovara maksimalnoj topljivosti lakše komponente može se dosegnuti i s druge strane, polazeći od trojne točke teže komponente, T. Slijedi se ravnotežna krivulja koja se odnosi na ravnotežu para-kapljevina-krutina. Ravnotežne su faze: krutina (pretežito teža komponenta), kapljevina (otopina lakše komponente u talini teže) i para (pretežito lakša komponenta).

9.12. Ravnoteža para-kapljevina-kapljevina: proračuni

Proračuni fazne ravnoteže para-kapljevina-kapljevina, slično kao i proračuni ravnoteže para-kapljevina, mogu se podijeliti na proračune vrelišta, kapljišta te jednokratnoga isparavanja. Jedina je razlika u broju prisutnih kapljevinih faza (obično dvije, u dvo- ili trokomponentnim sustavima).

Načelno, postupci obvezno uključuju:

1. proračun ravnoteže kapljevina-kapljevina, nakon čega se provodi još i
2. proračun ravnoteže barem jedne od kapljevinih faza s parom.

Ravnoteža druge kapljevite faze s parom tada bi trebala biti automatski zadovoljena, ali se i ona, radi provjere, vrlo često izračunava.

Literatura (EUBANK, 2006.) spominje, primjerice, metodu dvostrukoga kapljišta za dvokomponentne sustave. Prvi korak metode je određivanje ravnoteže kapljevina-kapljevina nekim od uobičajenih postupaka, primjerice proračunom ekstrakcijskoga *flasha* ili traženjem globalnoga minimuma Gibbsove energije.

U drugome se koraku bilančne jednadžbe za dvije kapljevite faze:

$$x_1^I + x_2^I = 1, \quad (9.59)$$

$$x_1^{II} + x_2^{II} = 1, \quad (9.60)$$

kombiniraju prvo s ravnotežnim jednadžbama:

$$\frac{y_1}{K_1^I} + \frac{y_2}{K_2^I} = 1, \quad (9.61)$$

$$\frac{y_1}{K_1^{II}} + \frac{y_2}{K_2^{II}} = 1, \quad (9.62)$$

a zatim međusobno. Rezultat je:

$$\frac{K_2^I - 1}{\alpha^I - 1} = \frac{K_2^{II} - 1}{\alpha^{II} - 1}, \quad (9.63)$$

gdje je α^F relativna hlapljivost, omjer dviju K -vrijednosti za dvije kapljevite faze:

$$\alpha^I = \frac{K_2^I}{K_1^I}, \quad (9.64)$$

$$\alpha^{II} = \frac{K_2^{II}}{K_1^{II}}. \quad (9.65)$$

Uzme li se za K -vrijednost, npr. jednadžba:

$$K_i = \frac{\gamma_i^L p_i^\bullet}{p \hat{\phi}_i^V}. \quad (9.66)$$

dobivena iz (7.66) kada je koeficijent fugacitivnosti u ravnotežnome stanju jednak jedinici, nakon preuređenja dobiva se:

$$p = p_2^\bullet \frac{\tau \Phi \left[\gamma_2^I \gamma_2^{II} (\gamma_1^I - \gamma_1^{II}) \right] + \gamma_1^I \gamma_1^{II} (\gamma_2^{II} - \gamma_2^I)}{\tau \hat{\phi}_1 (\gamma_2^{II} \gamma_1^I - \gamma_2^I \gamma_1^{II})}. \quad (9.67)$$

gdje je:

$$\Phi = \frac{\hat{\phi}_1}{\hat{\phi}_2}, \quad (9.68)$$

i

$$\tau = \frac{p_2^\bullet}{p_1^\bullet}. \quad (9.69)$$

Jednadžba (9.67) prikladna je za dvokomponentne trofazne sustave, gdje je broj stupnjeva slobode prema Gibbsovu pravilu faza jednak 1. To znači da pri zadanoj temperaturi postoji samo jedan ravnotežni tlak, rješenje jednadžbe (9.67).

Za višekomponentne trofazne sustave često se primjenjuje dvostruka Rachford-Riceova metoda. Konstruiraju se dvije bilančne jednadžbe Rachford-Riceova tipa:

$$\sum_{i=1}^{nk} y_i - \sum_{i=1}^{nk} x_i^I = 0, \quad (9.70)$$

$$\sum_{i=1}^{nk} y_i - \sum_{i=1}^{nk} x_i^{II} = 0, \quad (9.71)$$

koje nakon uvrštenja ravnotežnih jednadžbi prelaze u:

$$\sum_{i=1}^{nk} y_i \frac{K_i^I - 1}{K_i^I} = 0, \quad (9.72)$$

$$\sum_{i=1}^{nk} y_i \frac{K_i^{II} - 1}{K_i^{II}} = 0. \quad (9.73)$$

Bilančne jednadžbe za komponente glase:

$$z_i = y_i \left[1 - \frac{(K_i^I - 1) \Psi^I}{K_i^I} - \frac{(K_i^{II} - 1) \Psi^{II}}{K_i^{II}} \right]. \quad (9.74)$$

Ψ^I i Ψ^{II} tu su molarni udjeli kapljevitih faza I i II u sustavu. Molarni udio pare je:

$$\Psi^V = 1 - \Psi^I - \Psi^{II}. \quad (9.75)$$

Kombiniranjem jednadžbe (9.74) s jednadžbama (9.72) i (9.73), dolazi se do:

$$\sum_{i=1}^{nk} \left[\frac{z_i K_i^I (K_i^{II} - 1)}{1 - K_i^{II} (K_i^I - 1) \Psi^I - K_i^I (K_i^{II} - 1) \Psi^{II}} \right] = 0, \quad (9.76)$$

$$\sum_{i=1}^{nk} \left[\frac{z_i K_i^{\text{II}} (K_i^{\text{I}} - 1)}{1 - K_i^{\text{II}} (K_i^{\text{I}} - 1) \Psi^{\text{I}} - K_i^{\text{I}} (K_i^{\text{II}} - 1) \Psi^{\text{II}}} \right] = 0. \quad (9.77)$$

Prethodne dvije jednačbe sadrže, načelno, četiri varijable: Ψ^{I} , Ψ^{II} , ravnotežni tlak i ravnotežnu temperaturu. Definiranjem dvije od njih sustav postaje rješiv.

PRIMJER 9.9: Treba odrediti vrelište i sastave triju ravnotežnih faza, pare i dviju kapljevine, u sustavu voda(1) – *n*-butanol(2) pri tlaku od 101325 Pa.

RJEŠENJE: Raspoloživi podaci su parametri modela koeficijenta aktivnosti NRTL: $\alpha_{12} = 0,4240$; $\tau_{12} = 1346,22/T$; $\tau_{21} = 247,156/T$, te parametri Antoineove korelacije za ravnotežne tlakove komponenata:

$$\log(p_i^*/\text{bar}) = A_i - \frac{B_i}{T/\text{K} + C_i - 273,15},$$

	A	B	C
voda	5,11564	1687,537	230,17
<i>n</i> -butanol	4,64930	1395,140	182,739

Rješenje problema predlažu Iwakabe i Kosuge (IWAKABE, 2008.).

Prema Gibbsovu pravilu faza, broj stupnjeva slobode u dvokomponentnome trofaznome sustavu iznosi 1, što znači da se definiranjem tlaka jednoznačno definiraju ravnotežna temperatura, udjeli i sastavi ravnotežnih faza.

Prvi je korak proračun ravnotežnih sastava kapljevitih faza. No, da bi se iterativni proračun ekstrakcijskoga *flasha* uspješno proveo, potrebno je pravilno odabrati početne pretpostavke za ravnotežne sastave kapljevitih faza. Iwakabe i Kosuge pritom se služe *x-y*-dijagramom pri konstantnome tlaku, odnosno odgovarajućom ravnotežnom krivuljom.

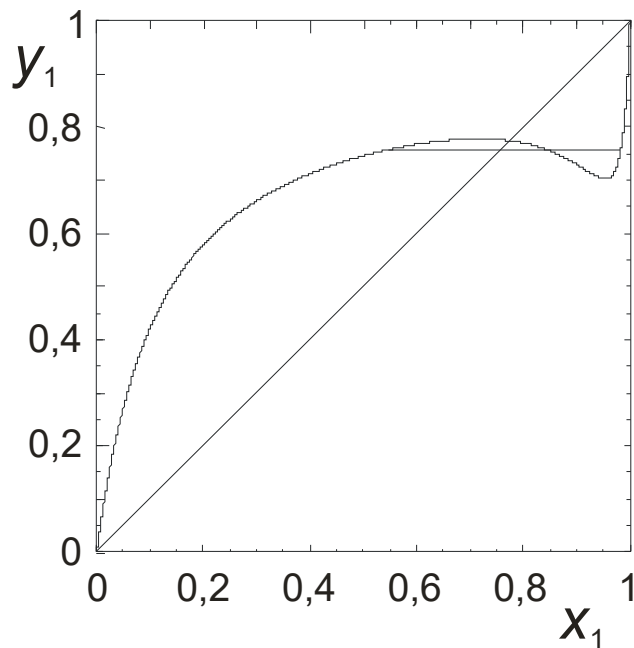
Kada se proračun vrelišta pri stalnome tlaku provodi djelomično mješljive kapljevine, dobiva se ravnotežna krivulja koja u jednome svome dijelu daje tri različite *x*-vrijednosti za jednu *y*-vrijednost. Budući da je to u suprotnosti s Gibbsovim pravilom faza, upravo se u tom području sastava kapljevine može očekivati uspostavljanje ravnoteže kapljevine-kapjevina. Točke dvaju ekstrema *x-y*-krivulje (gdje nagib krivulje mijenja predznak) daju dobre početne pretpostavke za izračunavanje ravnotežnih sastava kapljevine. Iwakabe i Kosuge oblikovali su algoritam kojim se, metodom pretraživanja, pronalaze dvije točke ekstrema na *x-y*-krivulji.

U prvome dijelu pretraživanja pri zadanome tlaku postupno se povećava zadani sastav kapljevine (počevši od $x_1 = 0,001$ s prikladnim korakom Δx) i proračunava vrelište, tj. ravnotežna temperatura i sastav pare. Proračun se prekida kada se dosegne maksimum krivulje, tj. kada vrijednost $\Delta x \Delta y_1(j) = \Delta x [y_1(j+1) - y_1(j)]$ izračunata iz dvaju uzastopnih vrelišta postane negativna. U drugome dijelu pretraživanja pri istome zadanome tlaku postupno se smanjuje zadani sastav kapljevine (počevši od $x_1 = 0,999$ uz negativni Δx). Proračun se prekida kada se dosegne minimum krivulje, tj. kada vrijednost $\Delta x \Delta y_1(j) = \Delta x [y_1(j+1) - y_1(j)]$ postane negativna. U konkretnome slučaju, ekstremi *x-y*-krivulje opažaju se pri sastavima kapljevitih faza $x_1^{\text{I}} = 0,7168$; $x_1^{\text{II}} = 0,9534$.

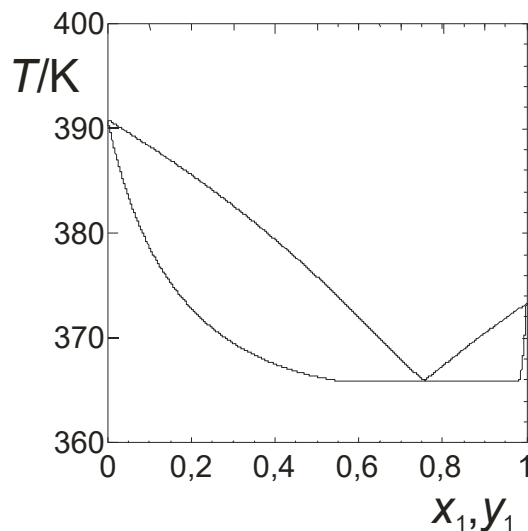
Izračunati će sastavi postati početne pretpostavke sastava kapljevine, a izračunavat će se ekstrakcijski *flash* pri stalnoj temperaturi. Iz dobivenih sastava kapljevitih faza izračunat će

se, za svaku fazu zasebno, novo vrelište i sastav parne faze. Ukoliko se vrelišta i ravnotežni sastavi parne faze dobiveni dvama proračunima ne podudaraju, temperatura vrenja se korigira, primjerice postavljanjem na srednju vrijednost dvaju prethodnih vrelišta i ponavlja se proračun ekstrakcijskoga *flasha* pri novoj temperaturi. Postupak se ponavlja do konvergiranja. Dijagram toka proračuna je u [prilogu 16](#).

Rezultati proračuna u obliku x - y -dijagrama i T - x - y -dijagrama prikazani su na slikama 9.47 i 9.48. Konačna rješenja su: $T^I = T^{II} = 365,93$ K; ($p^I = p^{II} = 101319$ Pa ≈ 101325 Pa); $x_1^I = 0,5465$; $x_1^{II} = 0,9833$; $y = 0,7571$.



Slika 9.47 Ravnoteža para-kapljevina-kapljevina; x - y -dijagram za sustav voda(1) – n -butanol pri 101325 Pa, izračunat na osnovi modela NRTL uz parametre $\alpha_{12} = 0,4240$; $\tau_{12} = 1346,22/T$; $\tau_{21} = 247,156/T$. Ravna crta (stalan sastav pare) odgovara području faznoga razdvajanja u kapljevini.



Slika 9.48 Ravnoteža para-kapljevina-kapljevina; T - x - y -dijagram za sustav voda(1) – n -butanol pri 101325 Pa, izračunat na osnovi modela NRTL uz parametre $\alpha_{12} = 0,4240$; $\tau_{12} = 1346,22/T$; $\tau_{21} = 247,156/T$. Ravna crta (stalno vrelište) odgovara području faznoga razdvajanja u kapljevini.

9.13. Literatura

- (EUBANK, 2006.) Philip T. Eubank, *Equations and Procedures for VLLE Calculations* **241** (2006) 81–85.
- (GAUTER, 2000.) Kerstin Gauter, Cor J. Peters, Arndt L. Scheidgen, Gerhard M. Schneider, *Cosolvency Effects, Miscibility Windows and Two-Phase LG Holes in Three-Phase LLG Surfaces in Ternary Systems: a Status Report*, *Fluid Phase Equilibria* **171** (2000) 127–149.
- (GMEHLING, 1979.) Jürgen Gmehling, Ulfert Onken, Wolfgang Arlt, *DECHEMA Chemistry Data Series, Vapor-liquid equilibrium data collection*, Frankfurt, 1977.
- (GRISWOLD, 1952.) John Griswold, S. Y. Wong, *Phase-Equilibria of the Acetone-Methanol-Water System from 100°C into the Critical Region*, *Chemical Engineering Progress Symposium Series* **48** (1952) 18–34.
- (HILDEBRAND, 1949.) Joel H. Hildebrand, *Seven Liquid Phases in Equilibrium*, *Journal of Physical Chemistry* **53** (1949) 944–947.
- (IWAKABE, 2001.) Koichi Iwakabe, Hitoshi Kosuge, *Isobaric Vapor–Liquid–Liquid Equilibria with a Newly Developed Still*, *Fluid Phase Equilibria* **192** (2001) 171–186.
- (IWAKABE, 2008.) Koichi Iwakabe, Hitoshi Kosuge, *A Correlation Method for Isobaric Vapor–Liquid and Vapor–Liquid–Liquid Equilibria Data of Binary Systems*, *Fluid Phase Equilibria* **266** (2008) 202–210.
- (KITTSLEY, 1950.) Scott L. Kittsley, Herbert A. Goeden, *Eight Liquid Phases in Stable Equilibrium*, *Journal of the American Chemical Society* **72** (1950) 4841–4842.
- (LARKIN, 1967.) John A. Larkin, Jeffrey Katz, Robert L. Scott, *Phase Equilibria in Solutions of Liquid Sulfur. II. Experimental Studies in Ten Solvents: Carbon Disulfide, Carbon Tetrachloride, Benzene, Toluene, o-Xylene, Naphthalene, Biphenyl, Triphenylmethane, cis-Decalin, and trans-Decalin*, *Journal of Physical Chemistry* **71** (1967) 352–358.
- (LEVENBERG, 1944.) Kenneth Levenberg, *A Method for the Solution of Certain Non-Linear Problems in Least Squares*, *Quarterly of Applied Mathematics* **2** (1944) 164–168.
- (MARQUARDT, 1963.) Donald Marquardt, *An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters*, *SIAM Journal on Applied Mathematics* **11** (1963) 431–441.
- (MATSUDA, 2007.) Hiroyuki Matsuda, Daisuke Taniguchi, Junichi Hashimoto, Kiyofumi Kurihara, Kenji Ochi, Kazuo Kojima, *Determination and Correlation of Liquid–Liquid equilibria for Four Binary N,N-Dimethylformamide + Hydrocarbon Systems*, *Fluid Phase Equilibria* **260** (2007) 81–86.
- (MEERBURG, 1902.) Pieter A. Meerburg, *Zeitschrift für physikalische Chemie* **40** (1902) 641–688 u (WALAS, 1985.)
- (NELDER, 1965.) John A. Nelder, Roger Mead, *A Simplex Method for Function Minimization*, *Computer Journal* **7** (1965) 308–313.
- (NERNST, 1891.) Walther Nernst, *Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln und Dampfraum*, *Zeitschrift für physikalische Chemie* **8** (1891) 110–139.
- (PARVATIKER, 1924.) Ram Rao Parvatiker, Basil Charles McEwen, *CXCIII. – Studies in Mutual Solubility. Part III. The Mutual Solubility of Glycerol and Amino- and Hydroxy-Compounds*, *Journal of the Chemical Society, Transactions* **125** (1924) 1484–1492.
- (PAULAITIS, 1983.) Michael E. Paulaitis, Val J. Krukonis, Ronald T. Kurnik, Robert C. Reid, *Supercritical Fluid Extraction*, *Reviews in Chemical Engineering* **1** (1983) 179–250.
- (RUBELJ, 2004.) Marijana Rubelj, *Fazna ravnoteža kapljevina-kapljevina u trokomponentnom sustavu fenol – voda – 2-butanon*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, diplomski rad, 2004.
- (SCHEIDGEN, 2002.) Arndt L. Scheidgen, Gerhard M. Schneider, *Complex Phase Equilibrium Phenomena in Fluid Ternary Mixtures up to 100 MPa: Cosolvency, Holes, Windows, and Islands—Review and New Results*, *Fluid Phase Equilibria* **194-197** (2002) 1009–1028.
- (SCOTT, 1970.) Robert L. Scott, Peter H. van Konynenburg, *Static Properties of Solutions: van der Waals and Related Models for Hydrocarbon Mixtures*, *Discussions of the Faraday Society* **29** (1970) 87–97.
- (SØRENSEN, 1979.) Jens M. Sørensen, Wolfgang Arlt, *DECHEMA Chemistry Data Series, Vol. V (Liquid-Liquid Equilibrium)*, 3 Bände, Frankfurt, 1979.

(VALTZ, 2005.) Alain Valtz, Leila Gicquel, Christophe Coquelet, Dominique Richon, *Vapour-Liquid Equilibrium Data for the 1,1,1,2 Tetrafluoroethane (R134a) + Dimethyl Ether (DME) System at Temperatures from 293.18 to 358.15 K and Pressures up to about 3 MPa*, *Fluid Phase Equilibria* **230** (2005) 184–191.

(VAN KONYNENBURG, 1968.) Peter H. van Konynenburg, *Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Mixtures*, University of California Los Angeles, disertacija, 1968.

(VREELAND, 1957.) Jay Vreeland, Robert Dunlap, *The Ternary System Perfluorotri-n-butylamine – 2,3,4-Tri-methylpentane – Nitroethane*, *Journal of Physical Chemistry* **61** (1957) 329–333.

(WALAS, 1985.) Stanley M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth, Boston, 1985.

(XIE, 1992.) Hankun Xie, Erik Nies, Alexander Stroeks, Robert Simha, *Some Considerations on Equation of State and Phase Relations: Polymer Solutions and Blends*, *Polymer Engineering and Science* **32** (1992) 1654–1664.

(ŽUPAN, 2004.) Mario Župan, *Fazna ravnoteža kapljevina-kapljevina u sustavu fenol – voda – 2-propanol*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, diplomski rad, 2004.

Equation Section 1010. Ravnoteža kapljevina-krutina

Ravnateža kapljevina-krutina susreće se pri separaciji komponenata kristalizacijom iz otopine te pri različitim procesima koji uključuju taljenje krutih sirovina ili pročišćavanje pretaljivanjem. U osnovi svih proračuna metalurških procesa nalazi se upravo ravnateža kapljevina-krutina, a proračuni te ravnateže imaju ključnu ulogu i u geologiji, pri proučavanju uvjeta nastanka pojedinih stijena i minerala u zemljinoj kori.

Ravnateža kapljevina-krutina uspostavlja se između dviju kondenziranih faza čiju neidealnost dominantno određuju međudjelovanja čestica. S obzirom na ograničene mogućnosti opisa tih međudjelovanja postojećim modelima, kemijskom je inženjeru na raspolaganju razmjerno skroman aparat za proračun ravnateže kapljevina-krutina, u usporedbi s, primjerice, ravnatežom para-kapljevina. Stoga je većinu podataka potrebno i danas odrediti eksperimentom za svaki pojedini sustav. Ipak, u ovom će se poglavlju pokušati prikazati neke opće zakonitosti kojima se ta ravnateža može opisati.

Poglavlje će sadržavati i osnove termodinamičke ravnateže plin-krutina, koja se pojavljuje u sublimacijskim procesima, ali i tehnološki sve važnijem procesu ekstrakcije nadkritičnim fluidima.

10.1. Uvjeti fazne ravnateže kapljevina-krutina

U stanju ravnateže zadovoljeni su svi osnovni zakoni termodinamike. Uvjet termičke ravnateže daje nulti zakon termodinamike koji za ravnatežu kapljevina-krutina glasi:

$$T^L = T^S. \quad (10.1)$$

L ovdje označava kapljevitu (engl. *liquid*), a S čvrstu (engl. *solid*) fazu.

Prvim zakonom termodinamike obuhvaćene su bilance tvari i energije. Ukupna bilanca tvari u višekomponentnome dvofaznome sustavu iskazuje se izrazom:

$$\sum_{i=1}^{nk} n_i^F = \sum_{i=1}^{nk} n_i^L + \sum_{i=1}^{nk} n_i^S. \quad (10.2)$$

Bilanca tvari po komponentama je:

$$n^F z_i^F = n^L x_i^L + n^S x_i^S, \quad (10.3)$$

a bilančne jednadžbe za pojedine faze u ravnateži su:

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i^L = 1, \quad (10.4)$$

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i^S = 1. \quad (10.5)$$

Bilanca entalpije se, u slučaju adijabatske kristalizacije ili taljenja, prikazuje izrazom:

$$H^F = H^S + H^L. \quad (10.6)$$

S obzirom na razmjernu sporost kristalizacije ili taljenja, toplina se stigne izmijeniti s okolinom i proces se najčešće odvija izotermno. Stoga se entalpijska bilanca obično ne razmatra.

Ravnotežne jednačbe izvode se iz uvjeta maksimuma entropije u izoliranome sustavu, izrazi (7.8) i (7.9), prema drugome zakonu termodinamike:

$$S = \max ,$$

$$dS = 0 .$$

Skup ekvivalentnih uvjeta je:

$$T^L = T^S , \quad (10.7)$$

$$p^L = p^S , \quad (10.8)$$

$$\mu_i^L = \mu_i^S . \quad (10.9)$$

10.2. Jednačba fazne ravnoteže kapljevina-krutina

Prikladan oblik jednačbe fazne ravnoteže kapljevina-krutina zavisi o raspoloživim eksperimentalnim podacima za promatrani sustav. Kao osnovna jednačba može poslužiti jednakost parcijalnih fugacitivnosti komponenata. Promjena kemijskoga potencijala čvrste komponente pri taljenju ili otapanju jednaka je nuli:

$$\left(\mu_i^L - \mu_i^S \right)_T = RT \ln \frac{\hat{f}_i^L}{\hat{f}_i^S} = 0 , \quad (10.10)$$

iz čega slijedi:

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^S . \quad (10.11)$$

Uvrštavanjem definicijskih izraza za aktivnost (7.47):

$$a_i = \frac{\hat{f}_i^L}{f_i^{L^\circ}} ,$$

i:

$$a_i = \frac{\hat{f}_i^S}{f_i^{S^\circ}} , \quad (10.12)$$

te za koeficijent aktivnosti (7.48):

$$a_i = x_i \gamma_i ,$$

dolazi se do sljedećega oblika jednačbe fazne ravnoteže kapljevina-krutina:

$$x_i^L \gamma_i^L f_i^{L^\circ} = x_i^S \gamma_i^S f_i^{S^\circ} . \quad (10.13)$$

Primjena jednačbe zahtijeva poznavanje fugacitivnosti komponenata u standardnome stanju, pri čemu se kao standardno stanje najčešće uzima stanje čiste kapljevine ili krutine pri temperaturi i tlaku sustava.

Fugacitivnosti čiste kapljevine i krutine mogu se odrediti metodologijom već opisanom u odjeljku 4.17. Tako se, primjerice, fugacitivnost čiste kapljevine može odrediti primjenom izraza:

$$f_i^{L_0} = f_i^* \exp \left[\int_{p_i^*}^p \frac{v_i^L}{RT} dp \right] \approx f_i^* \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^*)}{RT} \right] = f_i^* (PF)_i. \quad (10.14)$$

Potrebni eksperimentalni podaci su ravnotežni tlak para kapljevite komponente pri temperaturi sustava, p_i^* (iz npr. Antoineove ili Wagnerove jednadžbe), te molarni volumen čiste kapljevine pri temperaturi sustava, v_i^L .

U slučaju visokih ravnotežnih tlakova, ravnotežna fugacitivnost, f_i^* , može se izračunati prema:

$$f_i^* = \phi_i^* p_i^*. \quad (10.15)$$

ϕ_i^* je ravnotežni koeficijent fugacitivnosti koji se izračunava iz jednadžbe stanja za čisti fluid. Kod razmjerno niskih tlakova vrijedi:

$$\phi_i^* = 1, \quad (10.16)$$

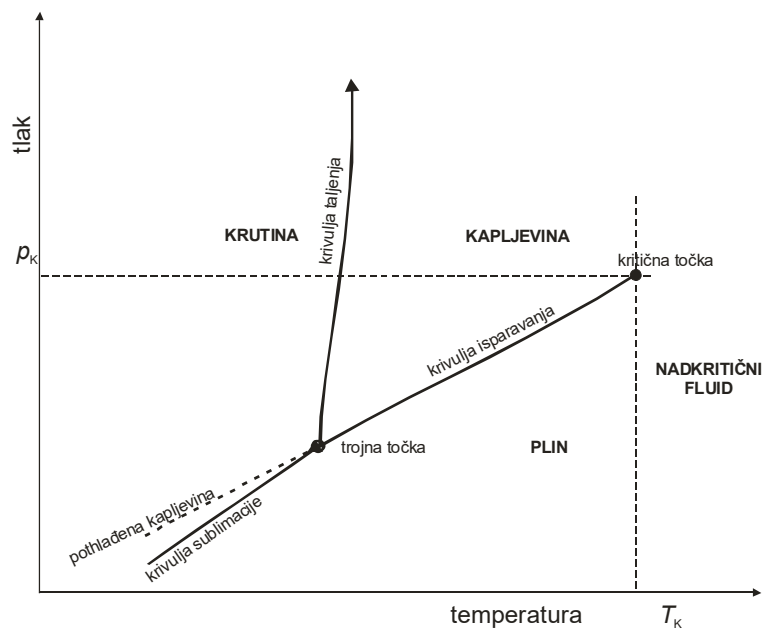
i jednadžba stanja nije potrebna.

Ukoliko je temperatura sustava niža od temperature trojne točke za promatranu komponentu, standardno stanje najčešće je hipotetsko stanje čiste pothlađene kapljevine (engl. *subcooled liquid*, SCL, vidi odjeljak 4.19). Kada razlika temperatura nije prevelika, može se provesti ekstrapolacija krivulje isparavanja prema nižim temperaturama, pa se fugacitivnost takvoga stanja, $f_i^{SCL_0}$ može izračunati prema:

$$f_i^{SCL_0} = f_i^* \exp \left[\int_{p_i^*}^p \frac{v_i^L}{RT} dp \right] \approx f_i^* \exp \left[\frac{v_i^L (p - p_i^*)}{RT} \right] = f_i^* (PF)_i, \quad (10.17)$$

$$f_i^{SCL_0} = \phi_i^* p_i^* (PF)_i. \quad (10.18)$$

Na slici 10.1 prikazana je ekstrapolacija krivulje isparavanja u područje nižih temperatura, tj. stanje pothlađene kapljevine:



Slika 10.1 p - T -dijagram za čistu tvar. Ekstrapolacija krivulje isparavanja u područje nižih temperatura, tj. stanje pothlađene kapljevine.

Fugacitivnost standardne krutine određuje se primjenom jednadžbe analogne onoj za kapljevinu:

$$f_i^{S^\circ} = f_i^\bullet \exp \left[\int_{p_i^\bullet}^p \frac{v_i^S}{RT} dp \right] \approx f_i^\bullet \exp \left[\frac{v_i^S (p - p_i^\bullet)}{RT} \right] = f_i^\bullet (PF)_i. \quad (10.19)$$

Potrebni eksperimentalni podaci su ravnotežni tlak para krute komponente (sublimacijski tlak) pri temperaturi sustava, p_i^\bullet , te molarni volumen čiste krutine pri temperaturi sustava, v_i^S .

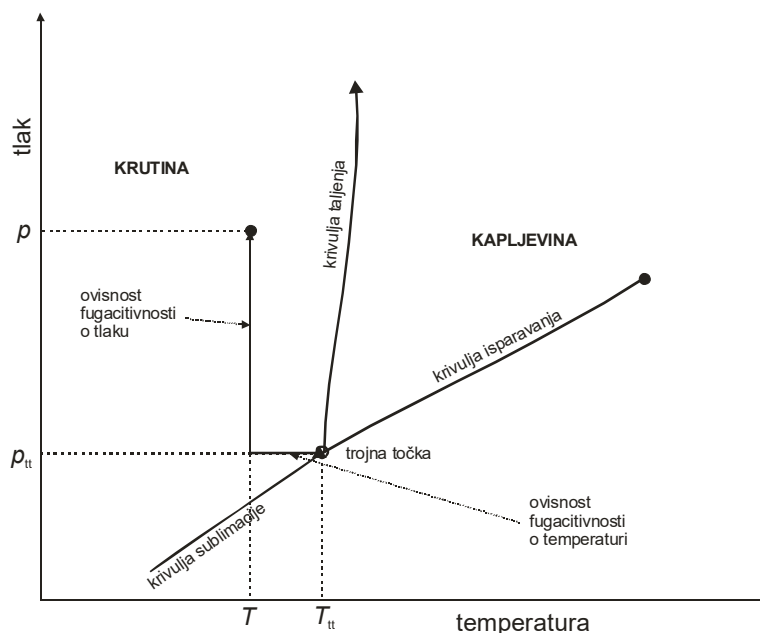
Podaci o sublimacijskome tlaku znatno su rjeđi nego podaci o ravnotežnome tlaku para kapljevine i obično nisu dostupni u širokome području temperatura. Za krutinu, obično se raspolaže s podacima o temperaturi i tlaku trojne točke. U tom se slučaju za izračunavanje fugacitivnosti standardne krutine primjenjuju jednadžbe za ovisnost fugacitivnosti o tlaku i temperaturi, vidi odjeljke 3.10 i 3.11. Izraz je:

$$\ln \frac{f_i^{S^\circ}}{f_{tt,i}} = \int_{p_{tt,i}}^p \frac{v_i^S}{RT} dp + \int_{T_{tt,i}}^T \frac{h_i^\circ - h_i^S}{RT^2} dT. \quad (10.20)$$

Na lijevoj je strani logaritam omjera fugacitivnosti standardne krutine i fugacitivnosti trojne točke koja je jednaka za kapljevinu, krutinu i paru. Na desnoj su strani dva člana. Prvi daje promjenu fugacitivnosti s tlakom, i za njegovo je izračunavanje potreban molarni volumen krutine pri temperaturi sustava. Drugi član daje promjenu fugacitivnosti s temperaturom, i za njegovo je izračunavanje potrebna razlika molarnih entalpija idealnoga plina i krutine, tj. molarna entalpija sublimacije u vakuum:

$$h_i^\circ - h_i^S \approx \Delta h_i^{\text{subl}}. \quad (10.21)$$

Znak približne jednakosti govori o tome da je molarna entalpija sublimacije poznata obično pri eksperimentalno dostupnome, razmjerno malome tlaku, koji se ipak razlikuje od beskonačno maloga tlaka. Molarna entalpija sublimacije u vakuum ovisi o temperaturi, ali se u slučaju malih temperaturnih razlika može smatrati praktički konstantnom. Na slici 10.2 shematski je prikazan put izračunavanja fugacitivnosti:



Slika 10.2 p - T -dijagram za čistu tvar. Shematski prikaz izračunavanja fugacitivnosti standardne krutine iz fugacitivnosti trojne točke s izdvojenim doprinosima ovisnosti fugacitivnosti o temperaturi i tlaku.

U slučaju da entalpija sublimacije nije poznata, ona se može aproksimirati zbrojem entalpija taljenja i isparavanja:

$$\Delta h_i^{\text{subl}} \approx \Delta h_i^{\text{talj}} + \Delta h_i^{\text{is}}. \quad (10.22)$$

Trojna se točka opaža, za većinu krutina, pri vrlo niskim tlakovima, gdje se plin vlada idealno, pa se fugacitivnost trojne točke obično može bez veće pogreške zamijeniti tlakom trojne točke:

$$f_{\text{tt},i} \approx p_{\text{tt},i}. \quad (10.23)$$

10.3. Fazni dijagrami u dvokomponentnim sustavima

Fazni dijagrami za ravnotežu kapljevine-krutina općenito su znatno složeniji nego za ravnotežu para-kapljevine. Uobičajeni, razmjerno jednostavni oblici faznoga ponašanja u krutoj fazi su:

- potpuna nemješljivost (svaka komponenta kristalizira zasebno),
- djelimična mješljivost (u kristale jedne komponente može se ugraditi ograničena količina čestica druge komponente).

Jednostavan oblik faznoga ponašanja koji se susreće vrlo rijetko jest:

- potpuna mješljivost (čestice dviju komponenti zbog velike sličnosti potpuno se slobodno ugrađuju u kristalnu rešetku u bilo kojem omjeru).

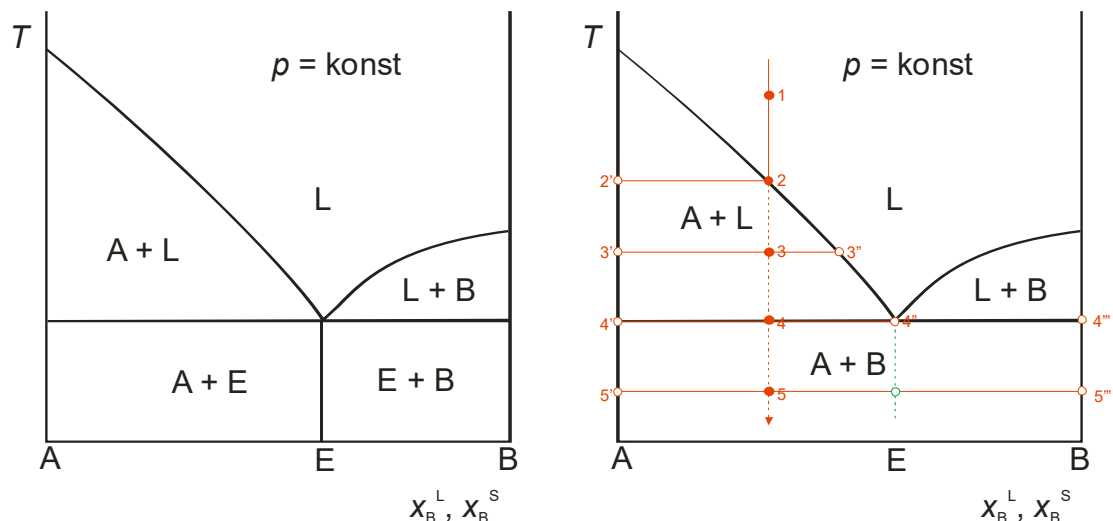
Fazno ponašanje mogu komplicirati sljedeće pojave:

- različiti kristalni oblici komponenata pri različitim temperaturama ili tlakovima,
- različita sposobnost kristalne rešetke jedne komponente da smjesti čestice druge komponente pri različitim temperaturama ili tlakovima (djelimična mješljivost ovisi o temperaturi i tlaku),
- djelimična mješljivost u kapljevitij fazi, ovisna o temperaturi i tlaku.

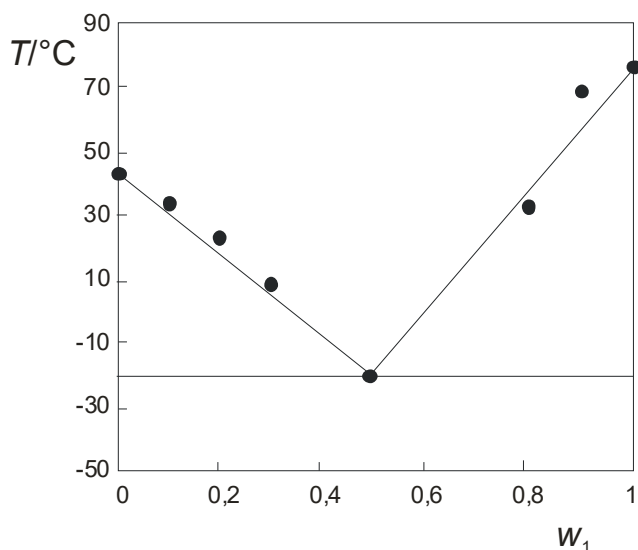
U čvrstoj fazi mogu nastajati i:

- međumolekulski spojevi (dvije čestice tvore kristalnu rešetku točno određenoga sastava, koja je po svojim svojstvima potpuno različita od kristalnih rešetki komponenata; međumolekulski spojevi mogu biti stabilni u ograničenome području temperatura i tlakova).

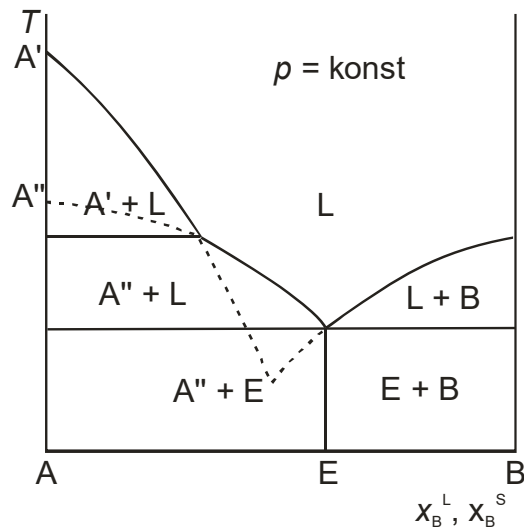
Na slikama 10.3 – 10.21 shematski su prikazani neki mogući tipovi faznih dijagrama koji se opažaju pri ravnoteži kapljevine-krutina u dvokomponentnim sustavima i primjeri realnih sustava.



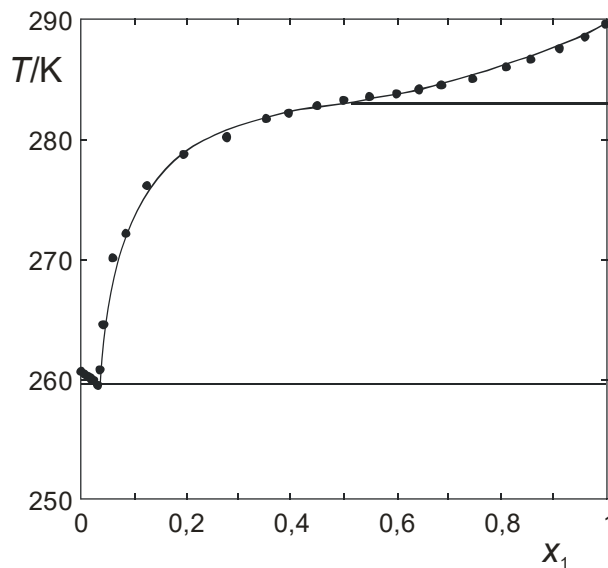
Slika 10.3 Ravnoteža kapljevine-krutina u binarnim sustavima s eutektikom. Kapljevite su komponente potpuno mješljive, a krutine su potpuno nemješljive. **Binarni eutektik** (grč. *ευτεκτοσ*, lako taljiv) je smjesa dviju komponenata minimalnoga tališta. Kristalizacija smjesa takvoga sastava odvija se razmjerno velikom brzinom, pri čemu nastaju uređene, obično slojevite kristalne strukture. Na desnoj je slici shematski prikazana kristalizacija talina sastava različitoga od eutektičkoga. U prikazanome slučaju, u točki 2 pojavljuju se prvi kristali komponente A, točka 2'. Daljnjim hlađenjem izlučuju se kristali komponente A, a sastav preostale taline slijedi krivulju *liquidusa*, tako da u točki 3 u ravnoteži postoji krutina 3' i talina 3''. Kada temperatura dosegne liniju *solidusa*, pojavljuju se prvi kristali komponente B, a u ravnoteži mogu postojati tri faze, krutine 4' i 4'', te eutektička talina 4''. Daljnjim hlađenjem, kristalizira eutektička smjesa. U točki 5, u ravnoteži su krutine 5' i 5'''. Nakon potpune kristalizacije, međutim, u sustavu se makroskopski obično opažaju dvije vrste zrna, krupniji kristali čiste komponente A, nastali prvobitnom kristalizacijom između točaka 2 i 4 te eutektička zrna, sastavljena od sitnih uređenih kristalića obiju čistih komponenata (zeleni točka). Kod brze kristalizacije eutektičkih smjesa, umjesto slojevite uređene strukture može nastati amorfna krutina. U svim prikazanim slučajevima udio pojedinih faza u smjesi, uključujući i udio eutektičkih zrna, može se odrediti pravilom poluge.



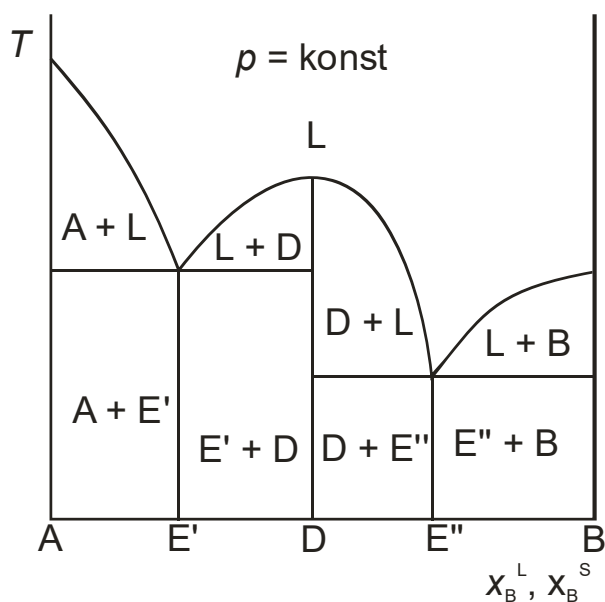
Slika 10.4 Primjer eutektičkoga sustava koji tvore ibuprofen(1) i metil-nikotinat(2) pri atmosferskome tlaku, prema (PASSMORE, 2005.).



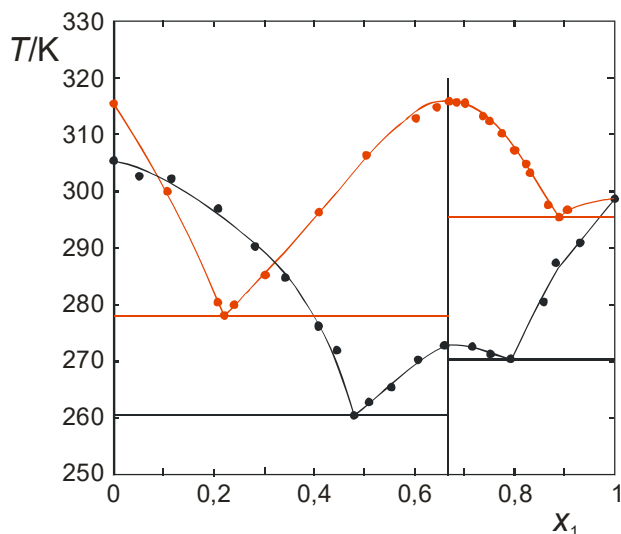
Slika 10.5 Ravnoteža kapljevina-krutina u binarnim sustavima s eutektikom. Krutina A može postojati u dvjema kristalnim oblicima. Kapljevite komponente su potpuno mješljive, a krutine su potpuno nemješljive. Pri kristalizaciji talina bogatih komponentom A nastajat će kristalni oblik koji odgovara temperaturi kristalizacije, u području viših temperatura oblik A', a u području nižih temperatura oblik A''. Prema (WALAS, 1985.).



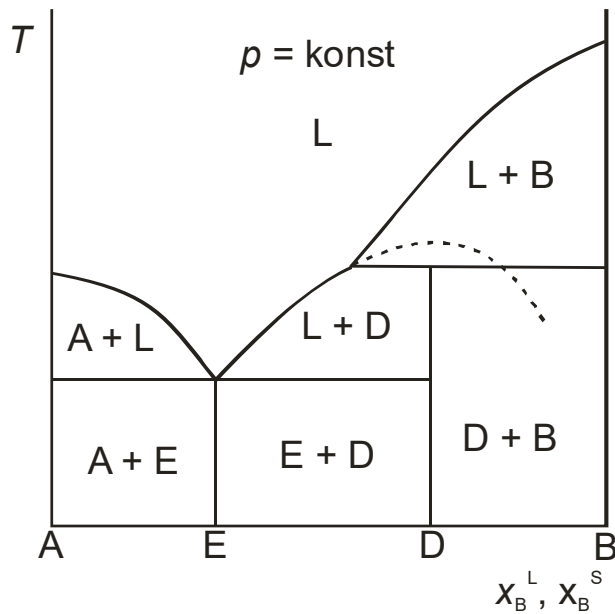
Slika 10.6 Primjer eutektičkoga sustava koji tvore undekan-1-ol(1) i benzonitril(2) pri atmosferskome tlaku, prema Domańskoj i M. Marciniak (DOMAŃSKA, 2007.). Undekan-1-ol pokazuje fazni prijelaz krutina-krutina pri 284,57 K. Krivulja *liquidusa* izračunata je nakon koreliranja eksperimentalnih podataka modelom NRTL.



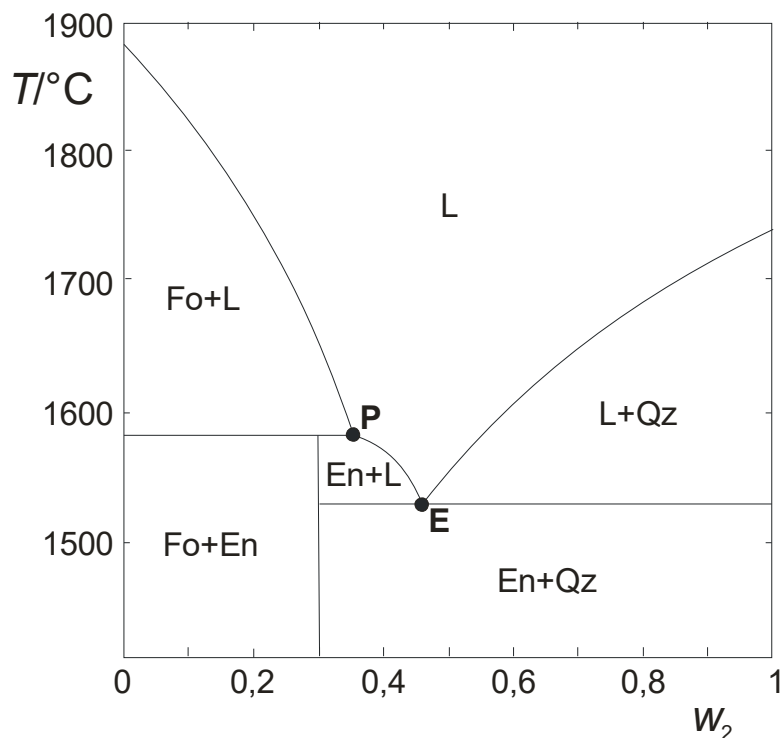
Slika 10.7 Ravnoteža kapljevina-krutina u binarnim sustavima s međumolekulskim spojem. Krutine A i B mogu kristalizirati tvoreći zajedničku kristalnu rešetku, sastava označenoga slovom D. **Međumolekulski spoj D** zapravo je sasvim nova kemijska specija u sustavu, pa je sustav u osnovi trokomponentan. U međumolekulskom se spoju u pravilu nalaze jednostavni cjelobrojni omjeri komponenata. Komponenta D je u prikazanome slučaju potpuno nemješljiva s komponentama A i B i s njima tvori eutektičke smjese E' i E''. Međumolekulski spoj stabilan je do temperature taljenja; takvo se taljenje naziva kongruentno. Prema (WALAS, 1985.).



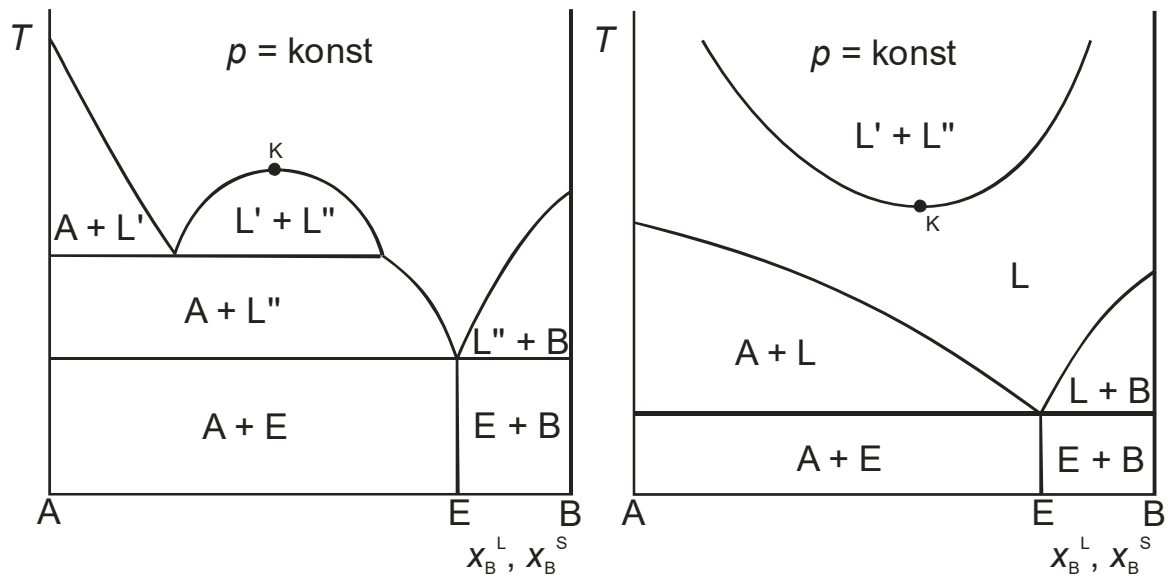
Slika 10.8 Ravnoteža kapljevina-krutina u sustavima *tert*-butanol(1) – *m*-klorofenol(2) (crna boja) i *tert*-butanol(1) – *p*-klorofenol(2) (crvena boja) pri atmosferskome tlaku, prema Heru i suradnicima (HER; 2005.); *tert*-butanol s oba klorofenola tvori međumolekulski spoj u krutoj fazi, u omjeru $x_1/x_2 = 2/1$. Krivulje *liquidusa* izračunate su nakon opisa eksperimentalnih podataka jednadžbom Otta i J. Goates (OTT, 1983.).



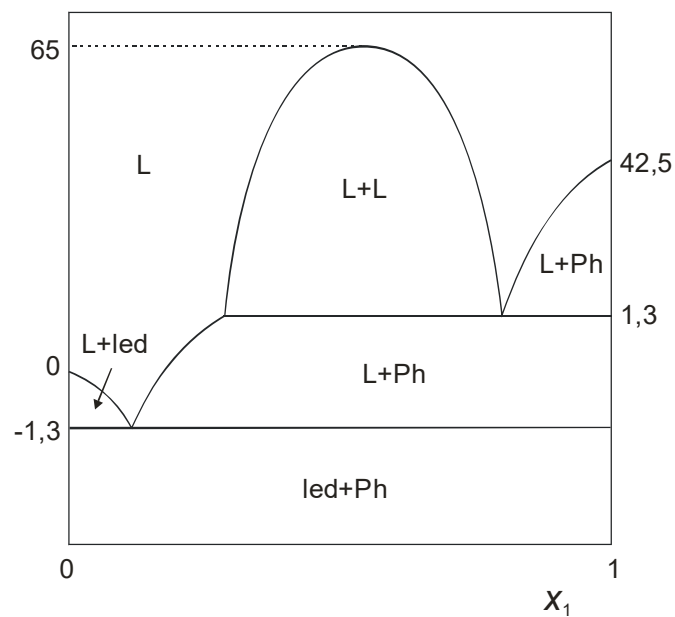
Slika 10.9 Ravnoteža kapljevina-krutina u binarnim sustavima s međumolekulskim spojem, jednim eutektikom i jednim **peritektikom**. Međumolekulski spoj D raspada se prije temperature taljenja (**nekongruentno taljenje**). Reakcija raspada međumolekulskoga spoja na kapljevinu i krutinu pri zagrijavanju, ili obrnuto, reakcija krutine i kapljevine pri hlađenju, pri čemu nastaje međumolekulski spoj, naziva se **peritektička transformacija**. Međumolekulski spoj D je, u području temperatura gdje je stabilan, potpuno nemješljiv s komponentama A i B; s komponentom A tvori eutektik E. Prema (WALAS, 1985.).



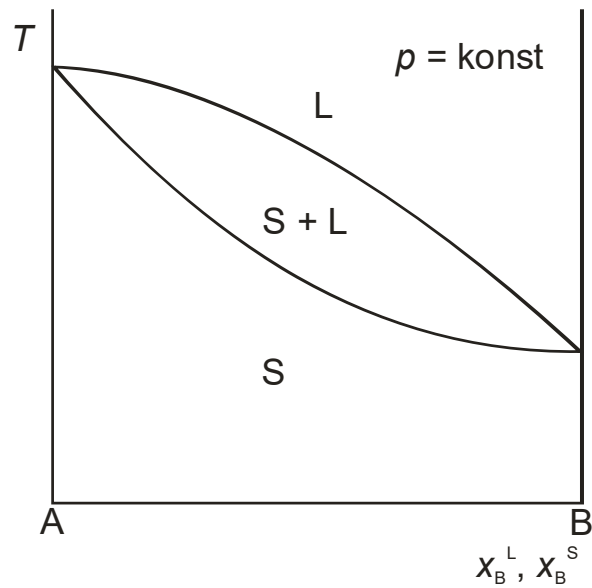
Slika 10.10 Ravnoteža kapljevina-krutina u sustavu forsterit(1) – kvarc(2) pri atmosferskome tlaku. Prepoznatljive komponente u sustavu su forsterit (Fo, Mg_2SiO_4), enstatit (En, $MgSiO_3$) i kvarc (Qz, SiO_2). Pri tzv. peritektičnoj (**P**) temperaturi od oko 1580 °C, u području nižih udjela kvarca u sustavu mogu postojati tri faze u ravnoteži, forsterit, enstatit i talina. Odgovarajuća kemijska reakcija nekongruentnoga taljenja je $2MgSiO_3(s) \rightarrow Mg_2SiO_4(s) + SiO_2(l)$. Pri eutektičkoj (**E**) temperaturi od oko 1530 °C i višim udjelima kvarca u sustavu se također mogu pojaviti tri ravnotežne faze, kristali enstatita i kvarca te talina eutektičkoga sastava.



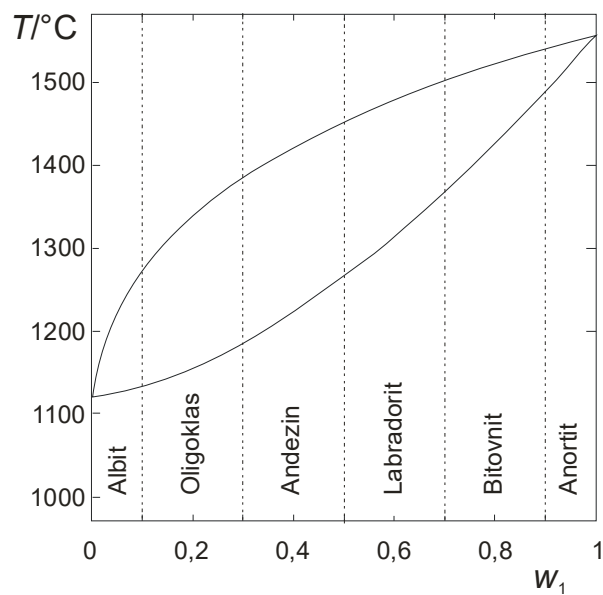
Slika 10.11 Ravnoteža kapljevina-krutina u binarnim sustavima s jednim eutektikom i djelimičnom mješljivošću u kapljevitj fazi (talini). Oblik faznoga razmješavanja u kapljevitj fazi može biti GKTO (lijevo) ili DKTO (desno). Slovom K označene su odgovarajuće kritične točke. Prema (WALAS, 1985.)



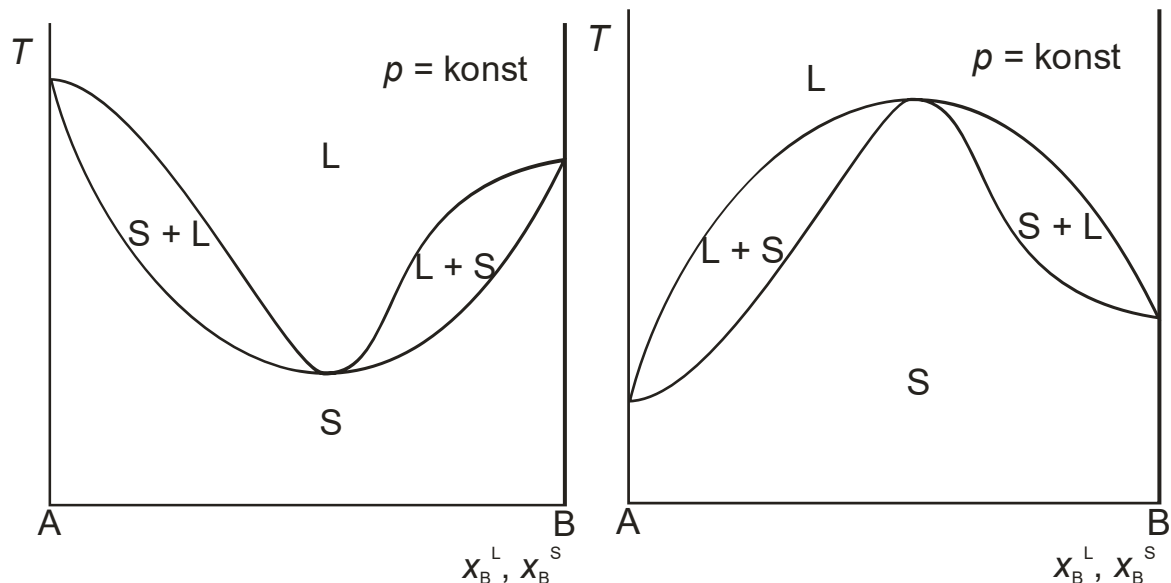
Slika 10.12 Shematski prikaz ravnoteže kapljevina-krutina u sustavu fenol (1) – voda (2) pri atmosferskome tlaku (dijagram nije prikazan u mjerilu, Ph onačava fenol). Označene su karakteristične temperature: gornja kritična temperatura otopine (GKTO), 65 °C; ravnotežna SLL temperatura, 1,3 °C, eutektička temperatura (–1,3 °C), te tališta čistih komponenata, 0 °C i 42,5 °C. Prema (WALAS, 1985.)



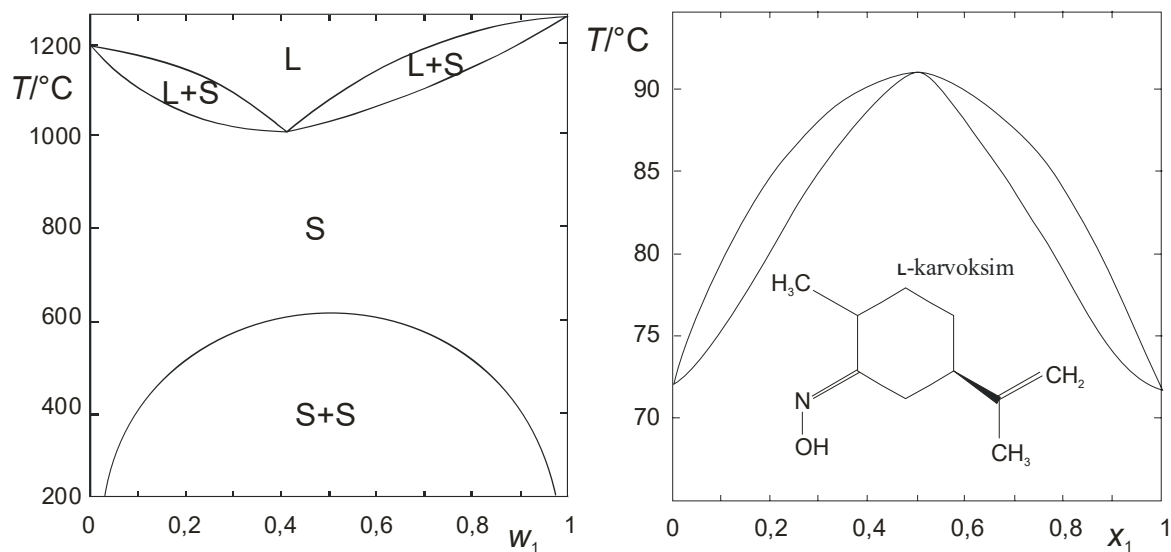
Slika 10.13 Ravnoteža kapljevina-krutina u binarnim sustavima s potpunom mješljivošću u kapljevitj i krutoj fazi. Čestice komponenata A i B se bez ograničenja ugrađuju u jedinstvenu kristalnu rešetku.



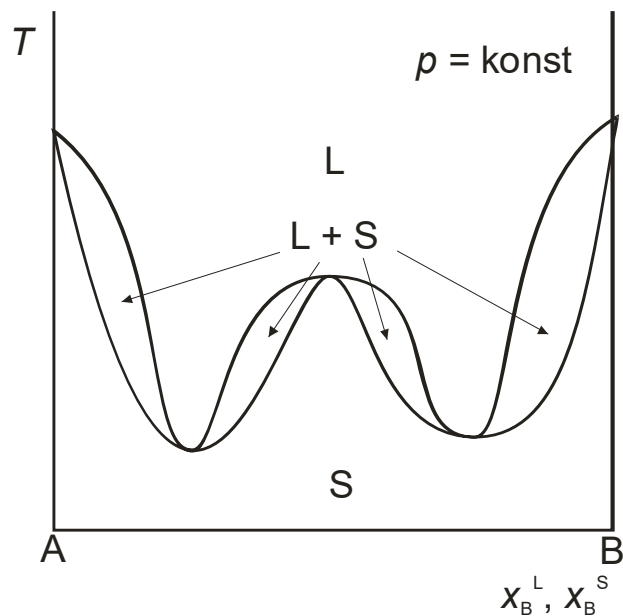
Slika 10.14 Ravnoteža kapljevina-krutina u sustavu anortit($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, 1) – albit($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, 2); w_1 je maseni udio kalcija prema natriju: $m(\text{Ca})/[m(\text{Ca})+m(\text{Na})]$. Kristalna rešetka prikazane skupine minerala ima strukturu u kojoj se metalni ioni slobodno izmjenjuju. Nazivi pojedinih minerala ovise o masenome udjelu kalcija i naznačeni su na slici.



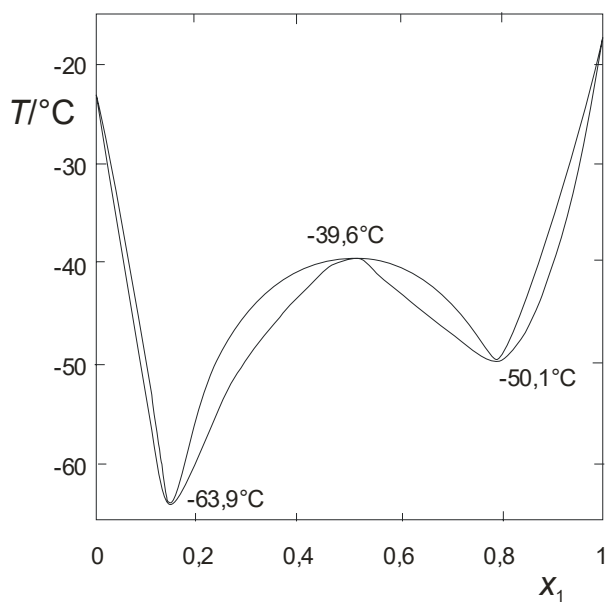
Slika 10.15 Ravnoteža kapljevina-krutina u binarnim sustavima s potpunom mješljivošću u kapljevitom i krutoj fazi. Čestice komponentata A i B se bez ograničenja ugrađuju u jedinstvenu kristalnu rešetku. U slučaju lijevo, entropijski doprinos promovira „miješanje“, tj. ugradnju u jedinstvenu rešetku, ali u kristal unosi određenu napetost strukture, što rezultira minimumom tališta. U slučaju krutine s maksimumom tališta, ugradnja različitih čestica u kristalnu rešetku „stabilizira“ kristal, pa miješani kristali imaju više talište od kristala čistih komponentata.



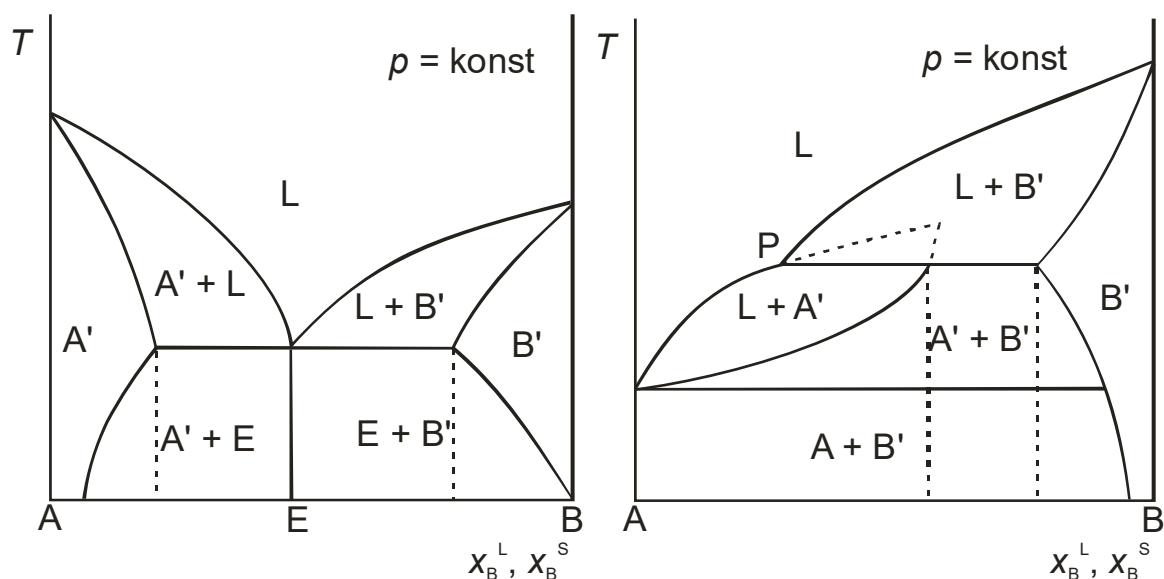
Slika 10.16 Lijevo. Ravnoteža kapljevina-krutina u sustavu alkalnih feldšpata ortoklas(KAlSi_3O_8 , 1) – albit($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, 2); w_1 je maseni udio kalija prema natriju: $m(\text{K})/[m(\text{K})+m(\text{Na})]$. Kristalna rešetka prikazanih feldšpata ima strukturu u kojoj se ioni Na i K slobodno izmjenjuju. Ipak, ugradnja natrija i kalija u istu rešetku uzrokuje određenu napetost. Posljedice su pojava minimuma na krivulji *solidusa* te fazno razmješavanje – izlučivanje dvije vrste kristala u području nižih temperatura, tj. pojava ravnoteže krutina-krutina. **Desno.** Ravnoteža kapljevina-krutina u sustavu optičkih izomera L-karvoksim(1) – D-karvoksim(1), prema T. Calvet i Oonku (CALVET, 1995.). Takav tip faznoga ponašanja vrlo je rijedak. Dva optička izomera tvore niz kristalnih otopina neuređene strukture. Pri maksimumu, međutim, kristal je potpuno uređen.



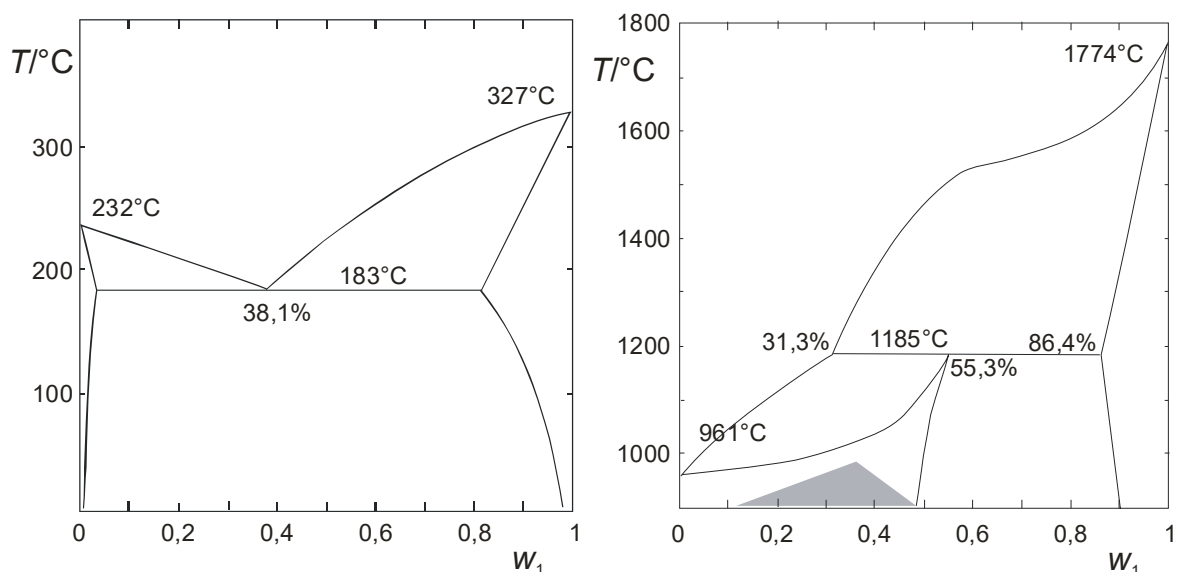
Slika 10.17 Ravnoteža kapljevina-krutina u binarnim sustavima u kojima komponente tvore međumolekulski spoj u čvrstoj fazi, potpuno mješljiv s čistim komponentama.



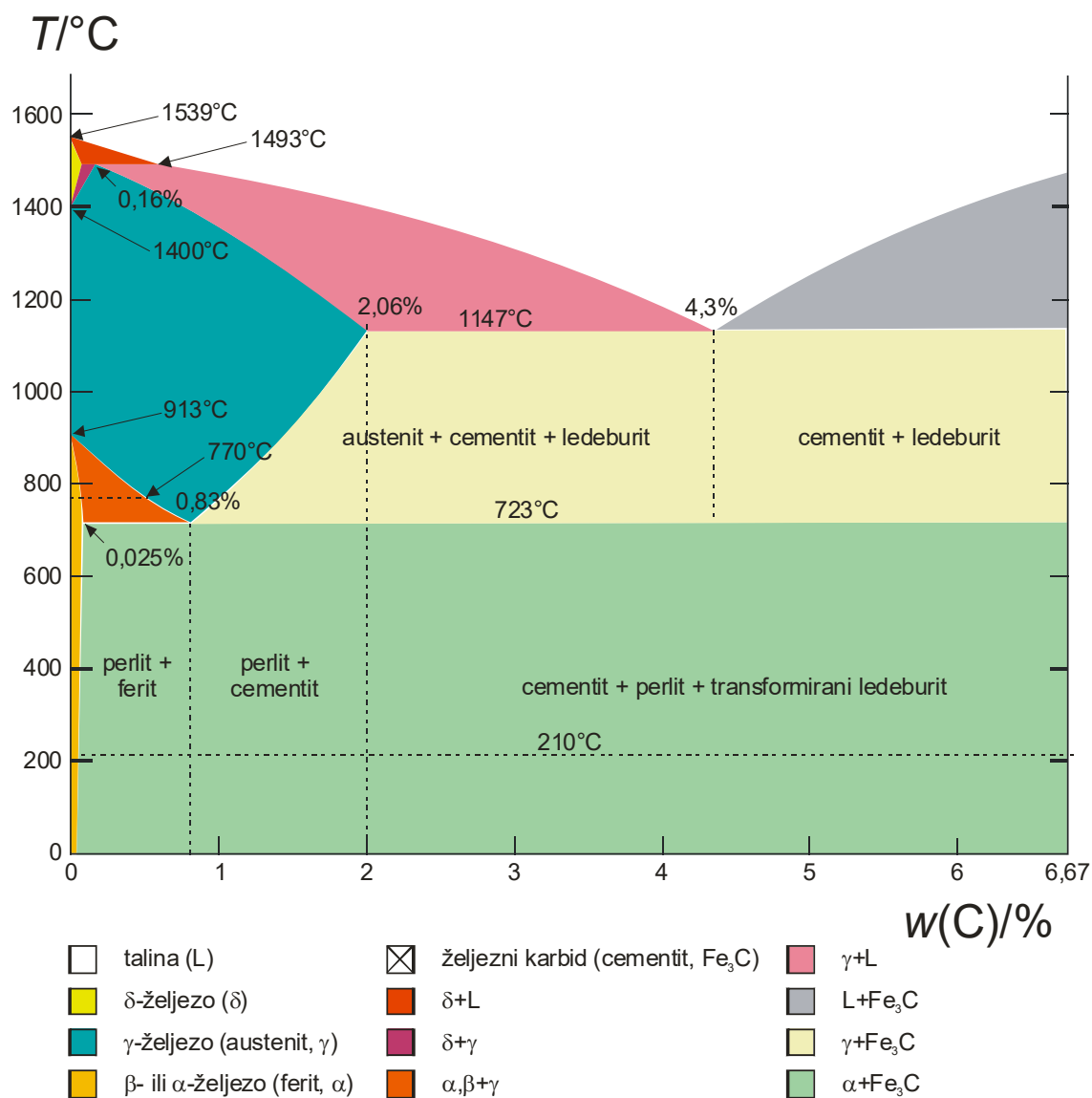
Slika 10.18 Ravnoteža kapljevina-krutina u sustavu cikloheksanon(1) – tetraklormetan(2), prema Pariaudu (PARIAUD, 1950.). Komponente tvore međumolekulski spoj u molarnome omjeru 1/1, mješljiv s kristalima čistih komponenata.



Slika 10.19 *Lijevo*: Ravnoteža kapljevine-krutina u binarnim sustavima s eutektikom. Kapljevite komponente su potpuno mješljive, a krutine su djelomično mješljive, pri čemu se njihova mješljivost smanjuje sa sniženjem temperature. Kristali čistih komponenata mogu inkorporirati određenu, manju količinu druge komponente. *Desno*: Ravnoteža kapljevine-krutina u binarnim sustavima s peritektikom. Kapljevite su komponente potpuno mješljive. U krutoj fazi, kristali komponente B mogu otopiti određenu količinu komponente A pri svim temperaturama; topljivost komponente B u komponenti A ograničena je na usko temperaturno područje. Peritektička transformacija opaža se pri hlađenju ravnotežne smjese krutine B' i taline L. Pri peritektičkoj temperaturi dolazi do kristalizacije nove faze u sustavu, krutine A', koja međutim ubrzano izlučuje komponentu B pri daljnjem snižavanju temperature.



Slika 10.20 *Lijevo*: Ravnoteža kapljevine-krutina u sustavu olovo(1) – kositar(2). Kristali čistoga olova i kositra mogu smjestiti određenu količinu druge komponente. Topljivost kositra u olovu i obratno smanjuje se sniženjem temperature. *Desno*: Ravnoteža kapljevine-krutina sustavu platina(1) – srebro(2). U sustavu se opaža peritektička transformacija. U sivome, zasjenjenome području odvijaju se fazni prijelazi u krutini.



Slika 10.21 Primjer složenoga faznoga dijagrama u, u osnovi, dvokomponentnome sustavu željezo – ugljik (ugljični čelici). Čisto željezo kristalizira u nekoliko kristalnih oblika (δ -željezo – prostorno centrirana kubična rešetka, 1400–1539 °C; γ -željezo ili austenit – plošno centrirana kubična rešetka, nemagnetni materijal, 913–1400 °C; β -željezo, prostorno centrirana kubična rešetka, nemagnetni materijal, 770–913 °C, α -željezo ili ferit, prostorno centrirana kubična rešetka, feromagnetni materijal, do 770 °C). Druga glavna komponenta je željezni karbid, Fe_3C , cementit, s naznačenim magnetnim prijelazom pri oko 210 °C. Karakteristične transformacije dvokomponentnih sustava su: **1**) peritektička transformacija pri 1493 °C, reakcija δ -željeza (s nešto otopljena ugljika) s ravnotežnom talinom, pri čemu nastaje austenitna otopina s 0,16 % ugljika; **2**) eutektička transformacija (kristalizacija) pri 1147 °C pri čemu nastaje eutektička smjesa kristala austenita s 2,06 % ugljika i kristala cementita, nazvana ledeburit; **3**) transformacija eutektoidnoga tipa (eutektička transformacija u čvrstome stanju, s krutom otopinom umjesto taline) pri 723 °C, gdje se austenit s 0,83 % ugljika transformira (raspada) na eutektoidnu smjesu kristala ferita s 0,025 % ugljika i kristala cementita, nazvanu perlit. Ispod 723 °C ledeburit se pojavljuje u transformiranome obliku, jer se i njegova austenitna komponenta transformira u perlit. Materijali u različitim područjima faznoga dijagrama imaju drukčija svojstva, što se iskorištava u crnoj metalurgiji za pripremu različitih tipova ugljičnih čelika.

10.4. Topljivost krutina u kapljevini

Jedan od osnovnih problema koje u praksi mogu susresti kemijski inženjeri jest procjena topljivosti krutina u kapljevini. Ovdje se podrazumijeva da su krutina i kapljevina dovoljno različitih svojstava, tj. da u razmatranome području temperatura otapalo ne kristalizira i ne može postojati kao krutina. Utjecaj tlaka na topljivost može se, u pravilu, zanemariti, jer su obje razmatrane faze kondenzirane, tj. za malu promjenu njihovih svojstava potrebna je velika promjena tlaka.

Osnova proračuna je jednadžba fazne ravnoteže, iskazana kao jednakost parcijalnih fugacitivnosti komponenata u krutoj i kapljevitoj fazi (10.11):

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^S.$$

Označi li se otapalo brojkom 1, a topljiva krutina brojkom 2, u ovom je slučaju potrebno razmatrati jedino jednadžbu ravnoteže za topljivu krutinu:

$$\hat{f}_2^L = \hat{f}_2^S. \quad (10.24)$$

Budući da otapalo ne kristalizira, kruta faza je čista komponenta 2, parcijalna fugacitivnost jednaka je fugacitivnosti čiste krutine, pa se može pisati:

$$\hat{f}_2^S = f_2^S. \quad (10.25)$$

Način izračunavanja parcijalne fugacitivnosti topljive krutine u kapljevitoj fazi ovisi o raspoloživim termodinamičkim podacima.

Raspolaže li se podacima o ravnotežnome tlaku para sublimacije i isparavanja pri temperaturi sustava, može se primijeniti sljedeći postupak. Kao standardno stanje odabire se stanje čiste pothlađene kapljevine (SCL, engl. *sub-cooled liquid*). Parcijalna fugacitivnost tada je:

$$\hat{f}_2^L = x_2^L \gamma_2^L f_2^{\text{SCL}^\circ}. \quad (10.26)$$

Uvrštavanjem prethodnih dviju jednadžbi u izraz (10.24) dobiva se, nakon preuređenja:

$$x_2^L = \frac{1}{\gamma_2^L} \cdot \frac{f_2^S}{f_2^{\text{SCL}^\circ}}. \quad (10.27)$$

Dakle, topljivost krutine (molarni udio otopljene krutine u kapljevitoj fazi, x_2 , ovisit će o omjeru fugacitivnosti čiste krutine i pothlađene kapljevine pri temperaturi i tlaku sustava, te o neidealnosti kapljevite faze, izražene koeficijentom aktivnosti.

Fugacitivnosti čiste krutine i čiste pothlađene kapljevine su:

$$f_2^S = f_2^{S^\bullet} \exp \left[\int_{p_2^{S^\bullet}}^p \frac{v_2^S}{RT} dp \right] = \phi_2^{S^\bullet} p_2^{S^\bullet} \exp \left[\int_{p_2^{S^\bullet}}^p \frac{v_2^S}{RT} dp \right], \quad (10.28)$$

$$f_2^{\text{SCL}^\circ} = f_2^{\text{SCL}^\bullet} \exp \left[\int_{p_2^{\text{SCL}^\bullet}}^p \frac{v_2^L}{RT} dp \right] = \phi_2^{\text{SCL}^\bullet} p_2^{\text{SCL}^\bullet} \exp \left[\int_{p_2^{\text{SCL}^\bullet}}^p \frac{v_2^L}{RT} dp \right]. \quad (10.29)$$

Primijeni li se aproksimacija o stalnome molarnome volumenu krutine i pothlađene kapljevine (neovisnome o tlaku), izrazi prelaze u:

$$f_2^S = \varphi_2^{S\bullet} p_2^{S\bullet} \exp \left[\frac{v_2^S (p - p_2^{S\bullet})}{RT} \right] = \varphi_2^{S\bullet} p_2^{S\bullet} PF_2^S, \quad (10.30)$$

$$f_2^{SCL\bullet} = \varphi_2^{SCL\bullet} p_2^{SCL\bullet} \exp \left[\frac{v_2^L (p - p_2^{SCL\bullet})}{RT} \right] = \varphi_2^{SCL\bullet} p_2^{SCL\bullet} PF_2^{SCL\bullet}. \quad (10.31)$$

U uvjetima malih razlika tlaka sustava i ravnotežnih tlakova, eksponencijalni član (Poyntingov faktor) može se zanemariti:

$$v_2^S (p - p_2^{S\bullet}) \ll RT \Rightarrow PF_2^S \rightarrow 1, \quad (10.32)$$

$$v_2^L (p - p_2^{SCL\bullet}) \ll RT \Rightarrow PF_2^{SCL\bullet} \rightarrow 1. \quad \cdot \quad (10.33)$$

Također, kod razmjerno malih tlakova sustava može se zanemariti i neidealnost parne faze:

$$p_2^{S\bullet} \rightarrow 0 \Rightarrow \varphi_2^{S\bullet} \rightarrow 1, \quad (10.34)$$

$$p_2^{SCL\bullet} \rightarrow 0 \Rightarrow \varphi_2^{SCL\bullet} \rightarrow 1. \quad \cdot \quad (10.35)$$

Iz navedenoga slijedi izraz za izračunavanje topljivosti:

$$x_2^L = \frac{1}{\gamma_2^L} \cdot \frac{p_2^{S\bullet}}{p_2^{SCL\bullet}}. \quad \cdot \quad (10.36)$$

Dakle, za procjenu topljivosti dovoljno je poznavati ravnotežne tlakove para za sublimaciju i isparavanje.

PRIMJER 10.1: Treba procijeniti topljivost naftalena u toluenu pri 1 bar, kao funkciju temperature, uz pretpostavku da otapanjem nastaje idealna otopina. Literaturni podatak o topljivosti je 200 g naftalena po litri toluena pri 25 °C.

RJEŠENJE: Ravnotežni tlak para sublimacije naftalena može se opisati jednadžbom krivulje sublimacije, na osnovi podataka Schmitta i Reida (SCHMITT, 1986.):

$$\log(p_2^{S\bullet}/\text{bar}) = 8,583 - \frac{3733,9}{T}.$$

Ravnotežni tlak para za isparavanje dan je Antoineovim izrazom za krivulju isparavanja:

$$\log(p_2^{SCL\bullet}/\text{bar}) = 4,13555 - \frac{1733,710}{T + 201,859 - 273,15}.$$

Molarni volumen čvrstoga naftalena je 110 cm³mol⁻¹. Temperatura trojne točke naftalena je 80,28 °C. Molarni volumen kapljevitooga naftalena je 129,13 cm³mol⁻¹ pri 60 °C.

Prvo će se izračunati tlak trojne točke, uvrštavanjem temperature trojne točke u izraz za krivulju sublimacije:

$$p_{2,tt} = 10^{8,583 - \frac{3733,9}{80,28 + 273,15}} = 1042,91 \text{ Pa}.$$

Zatim će se izračunati ravnotežni tlak para kapljevine, također za temperaturu trojne točke:

$$p_{2,t} = 10^{\frac{4,13555 - \frac{1733,710}{80,28 + 201,859}}{T}} = 978,75 \text{ Pa} .$$

Ravnotežni tlakovi para krutine i kapljevine trebali bi u trojnoj točki biti identični. Izračunato je određeno odstupanje, koje međutim nije preveliko, pa se prikazani izrazi za krivulje isparavanja i sublimacije mogu smatrati konzistentnima.

U sljedećem će se koraku procijeniti Poyntingov faktor za krutinu pri 25 °C i 1 bar:

$$PF_2^S = \exp \left[\frac{110 \cdot 10^{-6} \left(1 - 10^{\frac{8,583 - \frac{3733,9}{25 + 273,15}}{T}} \right)}{8,314 \cdot (25 + 273,15)} \right] \approx 1 ,$$

te za kapljevinu pri 60 °C i 1 bar:

$$PF_2^{SCL} = \exp \left[\frac{129,13 \cdot 10^{-6} \left(1 - 10^{\frac{4,13555 - \frac{1733,710}{60 + 201,859}}{T}} \right)}{8,314 \cdot (25 + 273,15)} \right] \approx 1 .$$

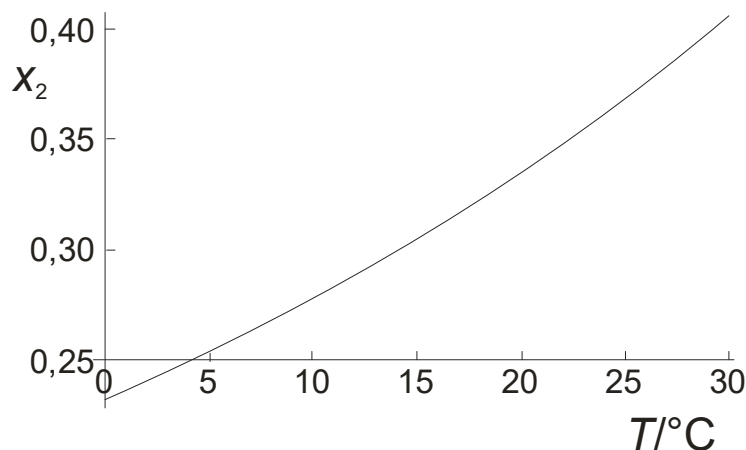
Procijenjeni Poyntingovi faktori iznose približno 1 pa ih zapravo ne treba uzimati u obzir pri izračunavanju topljivosti naftalena u toluenu.

Područje temperatura ispod temperature trojne točke odgovara niskim tlakovima, ispod oko 1000 Pa, što znači da se parna faza vlada praktički idealno. Stoga koeficijenti fugacitivnosti čiste pare u ravnoteži s krutinom i pothlađenom kapljevinom iznose 1.

Uz pretpostavku idealnosti otopine toluena u naftalenu ($\gamma_2^L = 1$), temperaturna ovisnost topljivosti naftalena u toluenu procijenit će se u temperaturnome području od 0 °C do 40 °C, prema izrazu:

$$x_2^L = \frac{10^{\frac{8,583 - \frac{3733,9}{T}}{T}}}{10^{\frac{4,13555 - \frac{1733,710}{T + 201,859 - 273,15}}{T}}} .$$

Grafički prikaz je na slici 10.22.



Slika 10.22 Procijenjena topljivost naftalena u toluenu smanjuje se sa sniženjem temperature, kako raste razlika ravnotežnih tlakova sublimacije i isparavanja.

Literaturni podatak o topljivosti naftalena u toluenu iznosi $x_2 = 0,2920$ pri $25\text{ }^\circ\text{C}$ (ACREE, 2001.) i upućuje na to da prikazani postupak precjenjuje topljivost. Mogući uzroci su pogreška ekstrapolacije krivulje isparavanja u područje pothlađene kapljevine i neidealnost otopine naftalena u toluenu.

Ravnotežni tlakovi sublimacije za većinu su krutina vrlo mali i stoga teško izravno mjerljivi. Mnogo su dostupniji podaci o temperaturi i tlaku trojne točke. U jednadžbi topljivosti (10.27) nepoznat je omjer fugacitivnosti čiste krutine i pothlađene kapljevine pri temperaturi i tlaku sustava. Taj se omjer može procijeniti iz osnovne jednadžbe ovisnosti fugacitivnosti o tlaku i temperaturi:

$$d \ln f = \frac{v}{RT} dp - \frac{h - h^\circ}{RT^2} dT. \quad (10.37)$$

h° je molarna entalpija idealnoga plina pri temperaturi sustava i referentnome tlaku. Budući da entalpija idealnoga plina ne ovisi o tlaku i po definiciji je jednaka entalpiji realnoga plina kad $p \rightarrow 0$, član $h - h^\circ$ zapravo opisuje (negativnu) promjenu entalpije pri ekspanziji plina u vakuum (za plinovite faze), isparavanju u vakuum (za kapljevite faze) ili sublimaciji u vakuum (za krutine).

Ovisnost fugacitivnosti topljive komponente o tlaku i temperaturi u krutini i pothlađenoj kapljevini jest:

$$d \ln f_2^S = \frac{v_2^S}{RT} dp - \frac{h_2^S - h_2^\circ}{RT^2} dT, \quad (10.38)$$

$$d \ln f_2^{\text{SCL}^\circ} = \frac{v_2^{\text{SCL}^\circ}}{RT} dp - \frac{h_2^{\text{SCL}^\circ} - h_2^\circ}{RT^2} dT, \quad (10.39)$$

a ovisnost traženoga omjera fugacitivnosti tada je:

$$d \ln \frac{f_2^S}{f_2^{\text{SCL}^\circ}} = \frac{h_2^{\text{SCL}^\circ} - h_2^S}{RT^2} dT - \frac{v_2^{\text{SCL}^\circ} - v_2^S}{RT} dp. \quad (10.40)$$

U brojniku drugoga člana na desnoj strani prepoznaje se molarni volumen taljenja pri stalnoj temperaturi, koji je praktički neovisan o tlaku:

$$v_2^{\text{SCL}^\circ} - v_2^S = \Delta v_2^{\text{talj}} \neq f(p). \quad (10.41)$$

U brojniku prvoga člana na desnoj strani prepoznaje se pak molarna entalpija taljenja pri stalnome tlaku, u načelu ovisna o temperaturi:

$$h_2^{\text{SCL}^\circ} - h_2^S = \Delta h_2^{\text{talj}} = f(T). \quad (10.42)$$

Ovisnost o temperaturi opisuje se izrazom:

$$h_2^{\text{SCL}^\circ} - h_2^S = (h_2^{\text{SCL}^\circ} - h_2^S)_{2,\text{tt}} + \int_{T_{2,\text{tt}}}^T (c_{p2}^{\text{SCL}^\circ} - c_{p2}^S) dT. \quad (10.43)$$

Prvi član daje entalpiju taljenja u trojnoj točki, a drugi u podintegralnome izrazu sadrži razliku toplinskih kapaciteta kapljevine i krutine. Premda je i ta razlika načelno funkcija temperature, može se aproksimirati jednom vrijednošću, određenom primjerice pri temperaturi trojne točke:

$$\Delta c_{p2,\text{tt}}^{\text{talj}} = \text{konst} \approx c_{p2}^{\text{SCL}^\circ} - c_{p2}^S. \quad (10.44)$$

Integriranjem se dobije:

$$h_2^{\text{SCL}^\circ} - h_2^{\text{S}} \approx \Delta h_{2,\text{tt}}^{\text{talj}} + \Delta c_{p2,\text{tt}}^{\text{talj}} (T - T_{2,\text{tt}}). \quad (10.45)$$

Dakle, izraz za traženu ovisnost omjera fugacitivnosti krutine i pothlađene kapljevine o tlaku i temperaturi glasi:

$$d \ln \frac{f_2^{\text{S}}}{f_2^{\text{SCL}^\circ}} = \frac{\Delta h_{2,\text{tt}}^{\text{talj}} + \Delta c_{p2,\text{tt}}^{\text{talj}} (T - T_{2,\text{tt}})}{RT^2} dT - \frac{\Delta v_2^{\text{talj}}}{RT} dp. \quad (10.46)$$

Integriranjem lijeve strane od trojne točke do temperature i tlaka sustava dobije se:

$$\int_{2,\text{tt}}^{\text{sist}} d \ln \frac{f_2^{\text{S}}}{f_2^{\text{SCL}^\circ}} = \ln \frac{f_2^{\text{S}}}{f_2^{\text{SCL}^\circ}} - \left(\ln \frac{f_2^{\text{S}}}{f_2^{\text{SCL}^\circ}} \right)_{2,\text{tt}}. \quad (10.47)$$

Međutim, drugi član na desnoj strani jednak je nuli, jer su fugacitivnosti krutine i kapljevine (i pare, naravno) jednake u trojnoj točki budući da su sve tri faze u ravnoteži:

$$\left(\ln \frac{f_2^{\text{S}}}{f_2^{\text{SCL}^\circ}} \right)_{2,\text{tt}} = 0. \quad (10.48)$$

Integral desne strane jednadžbe (10.46) jest:

$$\begin{aligned} & \int_{T_{2,\text{tt}}}^T \frac{\Delta h_{2,\text{tt}}^{\text{talj}} + \Delta c_{p2,\text{tt}}^{\text{talj}} (T - T_{2,\text{tt}})}{RT^2} dT - \int_{p_{2,\text{tt}}}^p \frac{\Delta v_2^{\text{talj}}}{RT} dp = \\ & = \frac{\Delta h_{2,\text{tt}}^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_{2,\text{tt}}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta c_{p2,\text{tt}}^{\text{talj}}}{R} \left(\ln \frac{T_{2,\text{tt}}}{T} - \frac{T_{2,\text{tt}}}{T} + 1 \right) - \frac{\Delta v_2^{\text{talj}}}{RT} (p - p_{2,\text{tt}}) \end{aligned} \quad (10.49)$$

Izjednačavanjem izvedenih izraza za desnu i lijevu stranu jednadžbe (10.46) dobije se traženi omjer fugacitivnosti krutine i pothlađene kapljevine pri temperaturi i tlaku sustava kao funkcija termodinamičkih veličina mjerenih u trojnoj točki:

$$\ln \frac{f_2^{\text{S}}}{f_2^{\text{SCL}^\circ}} = \frac{\Delta h_{2,\text{tt}}^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_{2,\text{tt}}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta c_{p2,\text{tt}}^{\text{talj}}}{R} \left(\ln \frac{T_{2,\text{tt}}}{T} - \frac{T_{2,\text{tt}}}{T} + 1 \right) - \frac{\Delta v_2^{\text{talj}}}{RT} (p - p_{2,\text{tt}}). \quad (10.50)$$

Ovisno o raspoloživim podacima i iznosima veličina moguće je u većini slučajeva provesti određena pojednostavljenja. Ukoliko se tlak sustava malo razlikuje od tlaka trojne točke, vrijedi:

$$\frac{\Delta v_2^{\text{talj}}}{RT} (p - p_{2,\text{tt}}) \approx 0. \quad (10.51)$$

Također, često je moguće pisati:

$$\Delta c_{p2,\text{tt}}^{\text{talj}} \approx 0. \quad (10.52)$$

Slijedi da se omjer fugacitivnosti može pisati kao:

$$\ln \frac{f_2^{\text{S}}}{f_2^{\text{SCL}^\circ}} = \frac{\Delta h_{2,\text{tt}}^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_{2,\text{tt}}} - \frac{1}{T} \right). \quad (10.53)$$

Jednadžba topljivosti tada je:

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2} \exp \left[\frac{\Delta h_{2,tt}^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_{2,tt}} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (10.54)$$

ili, uzimajući u obzir egzaktni izraz:

$$\Delta h_{2,tt}^{\text{talj}} = \frac{\Delta s_{2,tt}^{\text{talj}}}{T_{2,tt}}, \quad (10.55)$$

slijedi:

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2} \exp \left[\frac{\Delta s_{2,tt}^{\text{talj}}}{R} \left(1 - \frac{T_{2,tt}}{T} \right) \right]. \quad (10.56)$$

Na osnovi entalpije ili entropije taljenja u trojnoj točki i temperature trojne točke moguće je procijeniti topljivost krutine.

Temperaturu trojne točke i odgovarajuću entalpiju taljenja za mnoge je krutine moguće aproksimirati podacima o atmosferskome talištu i entalpiji taljenja pri atmosferskome tlaku. Jednadžba topljivosti tada je:

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2} \exp \left[\frac{\Delta h_2^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_2^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (10.57)$$

Kada komponente tvore idealnu otopinu, jednadžba se svodi na:

$$x_2 = \exp \left[\frac{\Delta h_2^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_2^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (10.58)$$

što je formulacija poznate Schröderove jednadžbe za topljivost (SCHRÖDER, 1893.).

PRIMJER 10.2: Kao i u primjeru 10.1, treba procijeniti topljivost naftalena u toluenu pri 1 bar kao funkciju temperature, uz dostupne podatke o temperaturi trojne točke (80,28 °C) i entalpiji taljenja u trojnoj točki (18,979 kJ/mol). Neidealnost otopine treba opisati Scatchard-Hildebrandovim modelom koeficijenta aktivnosti. Potrebni podaci su parametri topljivosti: $\delta_1 = 18,2 \text{ (MPa)}^{1/2}$; $\delta_2 = 20,3 \text{ (MPa)}^{1/2}$ i molarni volumeni kapljevine.

RJEŠENJE: Za molarni volumen kapljevitoga toluena uzet će se podatak pri 25 °C, $v_1 = 106,87 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, a za molarni volumen kapljevitoga naftalena podatak pri 60 °C, $v_2 = 129,13 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Pretpostavit će se da su molarni volumeni neovisni o temperaturi i o sastavu otopine, tj. da vrijedi aditivnost volumena u promatranome sustavu.

Prvo će se izvesti izraz za koeficijent aktivnosti. Prema Scatchard-Hildebrandovu modelu izraz glasi:

$$\gamma_2 = \exp \left[\frac{v_2^L \phi_1^2}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \right].$$

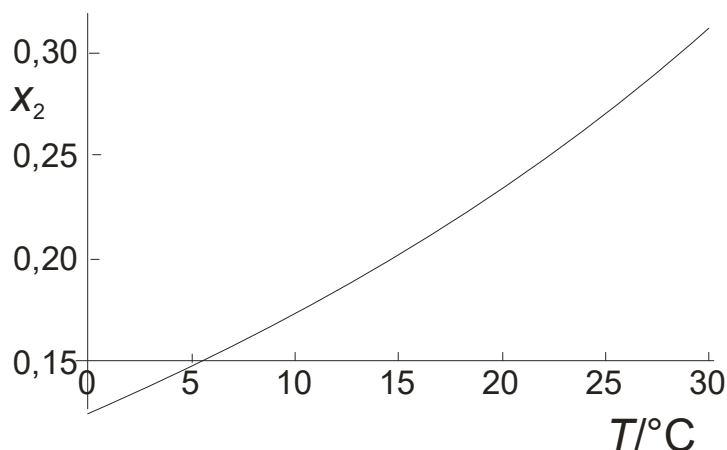
ϕ_1 je volumni udio otapala (ovdje toluena), koji se izračunava prema:

$$\phi_1 = \frac{v_1^L x_1}{v_1^L x_1 + v_2^L x_2}.$$

Uvrštavanjem u jednadžbu za topljivost te nakon sređivanja dobiva se:

$$x_2 = \exp \left[\frac{\Delta h_{2,tt}^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_{tt}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{v_2^L}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \left(1 + \frac{v_2^L}{v_1^L} \cdot \frac{x_2}{1-x_2} \right)^{-2} \right].$$

Očito, radi se o nelinearnoj jednadžbi po x_2 koju treba riješiti iterativnim postupkom. Rješenje je prikazano na slici 10.23



Slika 10.23 Procijenjena topljivost naftalena u toluenu smanjuje se sa sniženjem temperature. Razlika u odnosu na eksperimentalnu topljivost znatno je manja nego u primjeru 10.1. Proračun za topljivost pri 25 °C daje $x_2 = 0,2706$, što je slično literaturnoj vrijednosti od $x_2 = 0,2920$. Modeli poput UNIFAC-a ili MOSCED-a, prema engl. *modified separation of cohesive energy density* (THOMAS, 1984.), daju još bolje slaganje s literaturnim podacima (LAZZARONI, 2005.).

10.5. Ravnoteža taljenja u dvokomponentnim sustavima

Nasuprot ravnoteži otapanja, ravnoteža taljenja podrazumijeva da su dvije razmatrane komponente bliskih tališta, pa se stoga obje komponente mogu pojaviti u krutoj fazi. Osnovni oblik jednadžbe ravnoteže, jednakost parcijalnih fugacitivnosti komponenti u dvjema fazama prevodi se, uzimajući u obzir uobičajenu definiciju standardnih stanja, u izraz:

$$x_i^S \gamma_i^S f_i^{S^\circ} = x_i^L \gamma_i^L f_i^{SCL^\circ}. \quad (10.59)$$

U dvokomponentnome sustavu postavljaju se dvije jednadžbe. Modeli koeficijenta aktivnosti služe za opis neidealnosti kapljevine i čvrste otopine, ako takva nastaje. Preoblikovanjem prethodne jednadžbe dolazi se do izraza:

$$\ln \frac{f_i^{S^\circ}}{f_i^{SCL^\circ}} = \ln \frac{x_i^L \gamma_i^L}{x_i^S \gamma_i^S}, \quad (10.60)$$

gdje se opet pojavljuje omjer fugacitivnosti standardne (čiste) krutine i standardne (čiste) pothlađene kapljevine pri temperaturi i tlaku sustava. Potreban izraz za njegovo izračunavanje (10.50) već je izveden kod ravnoteže otapanja i glasi:

$$\ln \frac{f_i^{S^\circ}}{f_i^{SCL^\circ}} = \frac{\Delta h_{i,tt}^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_{i,tt}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta c_{pi,tt}^{\text{talj}}}{R} \left(\ln \frac{T_{i,tt}}{T} - \frac{T_{i,tt}}{T} + 1 \right) - \frac{\Delta v_i^{\text{talj}}}{RT} (p - p_{i,tt}). \quad (10.61)$$

Uz zanemarivanje doprinosa razlike tlakova slijedi jednadžba ravnoteže:

$$\ln \frac{x_i^L \gamma_i^L}{x_i^S \gamma_i^S} = \frac{\Delta h_{i,tt}^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_{i,tt}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta c_{pi,tt}^{\text{talj}}}{R} \left(\ln \frac{T_{i,tt}}{T} - \frac{T_{i,tt}}{T} + 1 \right). \quad (10.62)$$

Umjesto entalpije taljenja u trojnoj točki, promjene toplinskoga kapaciteta u trojnoj točki i temperature trojne točke često se mogu primijeniti odgovarajuće veličine pri atmosferskome tlaku:

$$\ln \frac{x_i^L \gamma_i^L}{x_i^S \gamma_i^S} = \frac{\Delta h_i^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_i^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta c_{pi}^{\text{talj}}}{R} \left(\ln \frac{T_i^{\text{talj}}}{T} - \frac{T_i^{\text{talj}}}{T} + 1 \right). \quad (10.63)$$

Uz zanemarivanje doprinosa toplinskoga kapaciteta dolazi se do izraza:

$$\ln \frac{x_i^L \gamma_i^L}{x_i^S \gamma_i^S} = \frac{\Delta h_i^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_i^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right). \quad (10.64)$$

PRIMJER 10.3: Treba izračunati fazni dijagram za ravnotežu kapljevine-krutina u sustavu indol(1) – naftalen(2). Indol je dvoprstenasti heterociklički aromatski spoj u kojem je šesteročlani benzenski prsten kondenziran s peteročlanim pirolnim prstenom (s jednim dušikovim atomom). Eksperimenti pokazuju da su u sustavu krutine djelomično mješljive.

RJEŠENJE: Raspoloživi termodinamički podaci su tališta komponenti pri atmosferskome tlaku, $T_1^{\text{talj}} = 52 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_2^{\text{talj}} = 80,2 \text{ }^\circ\text{C}$, molarne mase, $M_1 = 117,15 \text{ g mol}^{-1}$, $M_2 = 128,17 \text{ g mol}^{-1}$, specifična entalpija taljenja naftalena pri atmosferskome tlaku $\Delta h_{\text{sp}2}^{\text{talj}} = 148,3 \text{ J g}^{-1}$. Ostale podatke daje Takiyama i suradnici (TAKIYAMA, 2002.); to su eutektička točka $T^e = 313,2 \text{ K}$, $x_1^e = 0,77$, zbroj entalpija taljenja smjese čistih komponenti koja odgovara eutektičkome sastavu, $x_1^e \Delta h_{\text{sp}1}^{\text{talj}} + (1-x_1^e) \Delta h_{\text{sp}2}^{\text{talj}} = 115,57 \text{ J g}^{-1}$ te parametri Margulesova modela koeficijenta aktivnosti u kapljevitaj i krutoj fazi: $A^{\text{L}} = 0,032$; $B^{\text{L}} = 0,541$; $A^{\text{S}} = 0,898$; $B^{\text{S}} = 2,57$. Jednadžbe Margulesova modela koeficijenta aktivnosti su:

$$\ln \gamma_1 = [A' + 2(B' - A')x_1](1 - x_1)^2,$$

$$\ln \gamma_2 = [B' + 2(A' - B')(1 - x_1)]x_1^2.$$

Prvo će se izračunati entalpija taljenja čistoga indena. Prema formuli, koja vrijedi uz pretpostavku zanemarivanja entalpije miješanja u talini:

$$x_1^e \Delta h_{\text{sp}1}^{\text{talj}} + (1 - x_1^e) \Delta h_{\text{sp}2}^{\text{talj}} = 115,57,$$

nakon uvrštavanja poznatih vrijednosti dobije se:

$$0,77 \Delta h_{\text{sp}1}^{\text{talj}} + (1 - 0,77)148,3 = 115,57.$$

Odatle slijedi $\Delta h_{\text{sp}1}^{\text{talj}} = 105,8 \text{ J g}^{-1}$.

Sada će se, uvođenjem molarnih masa, proračunati molarne entalpije taljenja komponenata, koje iznose: $\Delta h_1^{\text{talj}} = 12,39 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta h_2^{\text{talj}} = 19,01 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Za izračunavanje ravnoteže taljenja primijenit će se algoritam izračunavanja tališta pri stalnome tlaku, formuliran kao:

$$p, x_i^{\text{S}} \rightarrow T, x_i^{\text{L}}.$$

Sustav dviju ravnotežnih jednadžbi:

$$x_1^L \gamma_1^L = x_1^S \gamma_1^S \exp \left[\frac{\Delta h_1^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_1^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right],$$

$$(1 - x_1^L) \gamma_2^L = (1 - x_1^S) \gamma_2^S \exp \left[\frac{\Delta h_2^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_2^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right],$$

riješit će se za zadani x_1^S i dobiti nepoznanice T i x_1^L . Potrebne izraze za koeficijente aktivnosti daje Margulesov model.

Dvije grane izračunate *liquidus* krivulje sijeku se u eutektičkoj točki, pri $x_1^e = 0,760$ i $T^e = 314,3$ K. Rezultati se donekle razlikuju od eksperimentalno dobivenih vrijednosti.

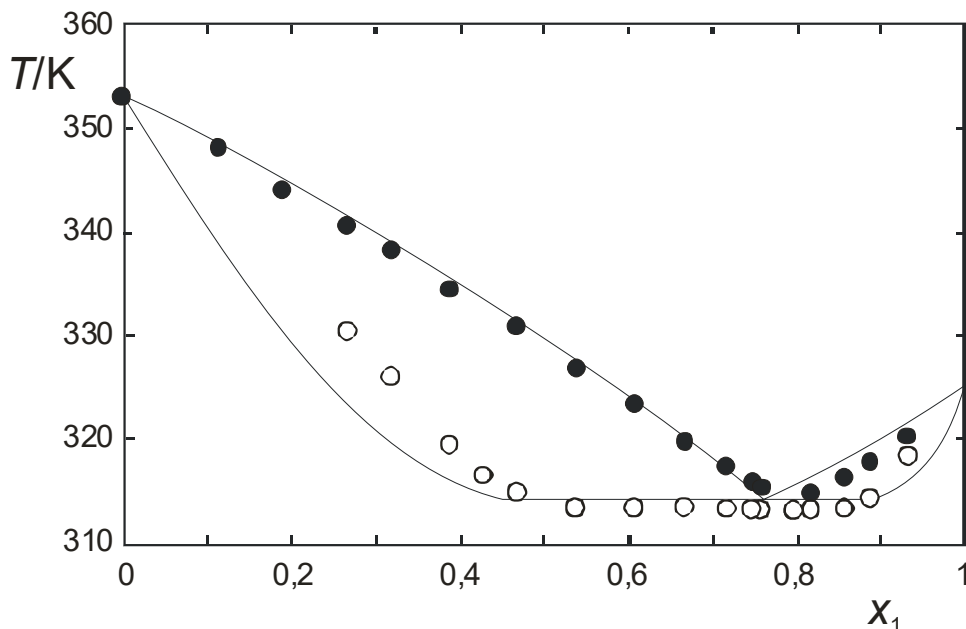
U izračunatoj eutektičkoj točki mogu se izračunati ravnotežni sastavi čvrstih otopina, primjenom jedne od jednadžbi:

$$x_1^e \gamma_1^e = x_1^S \gamma_1^S \exp \left[\frac{\Delta h_2^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_2^{\text{talj}}} - \frac{1}{T^e} \right) \right],$$

$$(1 - x_1^e) \gamma_2^e = (1 - x_1^S) \gamma_2^S \exp \left[\frac{\Delta h_2^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_2^{\text{talj}}} - \frac{1}{T^e} \right) \right].$$

Svaka od dviju jednadžbi daje dva rješenja za x_1^S , jer je eutektička kapljevinu u ravnoteži s dvjema krutim otopinama. Premda se rješenja dobivena dvjema jednadžbama ponešto razlikuju, razlika nije prevelika. Stoga su ravnotežni sastavi krutih otopina izračunati kao srednja vrijednost dobivenih rezultata i iznose $x_1^{S,I} = 0,453$ i $x_1^{S,II} = 0,886$.

Na slici 10.24 uspoređen je izračunati fazni dijagram s eksperimentalnim podacima za istraživani sustav iz zbirke podataka (LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1964.).



Slika 10.24 Usporedba izračunatoga faznoga dijagrama za ravnotežu kapljevinu-krutina pri atmosferskom tlaku u sustavu indol(1) – naftalen(2) s eksperimentalnim podacima (LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1964.).

10.6. Izračunavanje eutektičkih uvjeta u dvokomponentnim sustavima

Kod sustava s potpunom nemješljivošću u čvrstoj fazi, dvije čvrste faze su čiste krutine. Jednadžbe ravnoteže taljenja tada umjesto oblika (10.59):

$$x_i^S \gamma_i^S f_i^{S_0} = x_i^L \gamma_i^L f_i^{SCL_0}$$

poprimaju oblik:

$$f_i^{S_0} = x_i^L \gamma_i^L f_i^{SCL_0}, \quad (10.65)$$

jer je molarni udio komponente u čvrstoj fazi jednak $x_i^S = 1$, a budući da je kao standardno stanje odabrana čista krutina, vrijedi i $\gamma_i^S = 1$. Treba primijetiti da je jednadžba formalno identična ranije izvedenome izrazu (10.27) za ravnotežu otapanja.

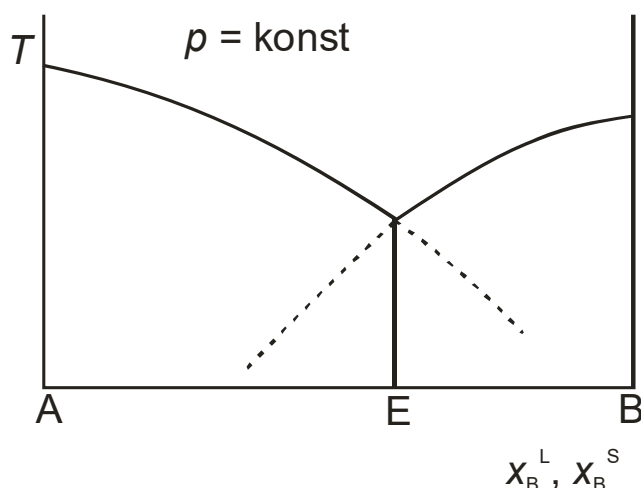
Već prikazanim izvodom, uz već opisana ograničenja, omjer fugacitivnosti komponenata u stanju krutine i pothlađene kapljevine zamjenjuje se dostupnim termodinamičkim podacima. U praksi, jednadžbe fazne ravnoteže svode se najčešće na oblik:

$$x_i^L = \frac{1}{\gamma_i^L} \exp \left[\frac{\Delta h_i^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_i^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (10.66)$$

i:

$$x_i^L = \exp \left[\frac{\Delta h_i^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_i^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (10.67)$$

za idealne kapljevite otopine, što je zapravo već spomenuta Schröderova jednadžba, vidi (10.58). U dvokomponentnome sustavu postoje dvije takve jednadžbe. Njihovi su grafovi, u invertiranome obliku ovisnosti temperature taljenja o sastavu, shematski prikazani na slici 10.25.



Slika 10.25 Shematski prikaz dviju Schröderovih jednadžbi u binarnome sustavu pri ravnoteži taljenja. Schröderove jednadžbe u potpunosti definiraju krivulju *liquidusa*. Odogovarajuća krivulja *solidusa* je ravna crta – eutektička izoterma.

Iz dijagrama je razvidno da se eutektički uvjeti (eutektički sastav i temperatura) dobivaju zapravo kao sjecište dviju Schröderovih jednadžbi što definiraju krivulju *liquidusa* eutektičkoga sustava.

Budući da zbroj molarnih udjela komponenti u eutektičkoj točki mora biti jednak 1, zbrajanjem izraza (10.67) za dvije komponente dobiva se jednačba:

$$\exp\left[\frac{\Delta h_2^{\text{talj}}}{R}\left(\frac{1}{T_2^{\text{talj}}}-\frac{1}{T^e}\right)\right]+\exp\left[\frac{\Delta h_1^{\text{talj}}}{R}\left(\frac{1}{T_1^{\text{talj}}}-\frac{1}{T^e}\right)\right]=1, \quad (10.68)$$

s jednom nepoznanicom, eutektičkom temperaturom, T^e .

U neidealnim sustavima izraz glasi:

$$\frac{1}{\gamma_2^L}\exp\left[\frac{\Delta h_2^{\text{talj}}}{R}\left(\frac{1}{T_2^{\text{talj}}}-\frac{1}{T^e}\right)\right]+\frac{1}{\gamma_1^L}\exp\left[\frac{\Delta h_1^{\text{talj}}}{R}\left(\frac{1}{T_1^{\text{talj}}}-\frac{1}{T^e}\right)\right]=1, \quad (10.69)$$

pa, budući da su koeficijenti aktivnosti u pravilu funkcije sastava i temperature, jednačba sadrži dvije nepoznanice i ne može se izravno riješiti, već se rješava sustav od dvije jednačbe s dvjema nepoznanicama:

$$\gamma_1(x_1, T^e)x_1 = \exp\left[\frac{\Delta h_1^{\text{talj}}}{R}\left(\frac{1}{T_1^{\text{talj}}}-\frac{1}{T^e}\right)\right], \quad (10.70)$$

$$\gamma_2(x_1, T^e)(1-x_1) = \exp\left[\frac{\Delta h_2^{\text{talj}}}{R}\left(\frac{1}{T_2^{\text{talj}}}-\frac{1}{T^e}\right)\right]. \quad (10.71)$$

PRIMJER 10.4: Treba izračunati dijagram za ravnotežu kapljevine-krutina u sustavu naftalen(1) – katehol(2) za slučajeve idealne i neidealne kapljevite otopine. Katehol je *o*-dihidroksibenzen. Eksperimenti pokazuju da su krutine potpuno nemješljive.

RJEŠENJE: Raspoloživi termodinamički podaci u sustavu su tališta komponenti pri atmosferskome tlaku, $T_2^{\text{talj}} = 103\text{ }^\circ\text{C}$; $T_1^{\text{talj}} = 80,2\text{ }^\circ\text{C}$, molarne mase, $M_2 = 110,1\text{ g mol}^{-1}$, $M_1 = 128,17\text{ g mol}^{-1}$, specifične entalpije taljenja komponenti pri atmosferskome tlaku $\Delta h_{\text{sp1}}^{\text{talj}} = 148,3\text{ J g}^{-1}$, $\Delta h_{\text{sp2}}^{\text{talj}} = 209,9\text{ J g}^{-1}$. Ostale podatke daje Takiyama i suradnici (TAKIYAMA, 2002.); to su eutektička točka $T^e = 347,0\text{ K}$, $x_1^e = 0,81$ te parametri modela koeficijenta aktivnosti NRTL u kapljevitoj fazi: $g_{12}-g_{22} = 4932,5\text{ J mol}^{-1}$; $g_{21}-g_{11} = 749,8\text{ J mol}^{-1}$, $\alpha_{12} = 0,3$.

Molarne entalpije taljenja izračunavaju se iz specifičnih, množenjem s molarnom masom: $\Delta h_1^{\text{talj}} = 19,01\text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta h_2^{\text{talj}} = 37,23\text{ kJ mol}^{-1}$.

Ravnotežne jednačbe su:

$$x_1^L \gamma_1^L = \exp\left[\frac{\Delta h_1^{\text{talj}}}{R}\left(\frac{1}{T_1^{\text{talj}}}-\frac{1}{T}\right)\right],$$

$$x_2^L \gamma_2^L = \exp\left[\frac{\Delta h_2^{\text{talj}}}{R}\left(\frac{1}{T_2^{\text{talj}}}-\frac{1}{T}\right)\right].$$

Jednačbe modela NRTL su:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_1 G_{12} + x_2)^2} \right],$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right],$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}),$$

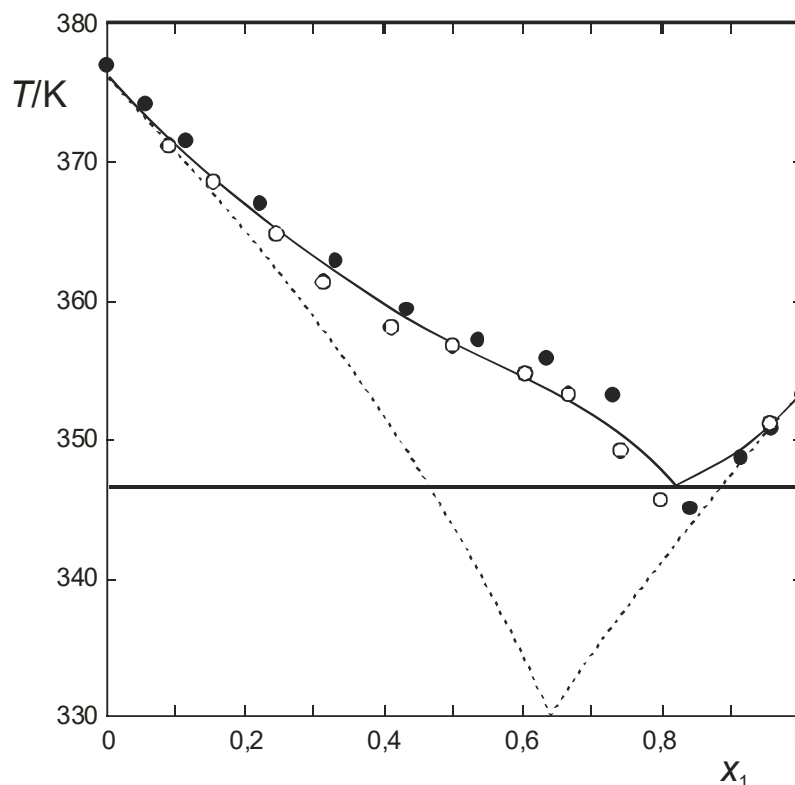
$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}),$$

$$\tau_{12} = (g_{12} - g_{22})/RT,$$

$$\tau_{21} = (g_{21} - g_{11})/RT.$$

Nakon zamjene $x_2 = 1 - x_1$ u dvama ravnotežnim jednažbama i jednažbama modela koeficijenta aktivnosti jasno se pokazuje da dvije ravnotežne jednažbe tvore sustav dviju nelinearnih jednažbi s dvjema nepoznicama, x_1^L i T , koji za rješenja ima eutektičke parametre x_1^e i T^e . Izračunati eutektički parametri su $x_1^e = 0,814$; $T^e = 346,9$ za neidealnu, te $x_1^e = 0,640$; $T^e = 330,5$ za idealnu kapljevitu fazu. U slučaju idealne kapljevine rješenja znatno odstupaju od deklariranih eksperimentalnih vrijednosti.

Krivulja *liquidusa* najjednostavnije se konstruira tako da se za zadani sastav kapljevine x_1^L izračuna ravnotežna temperatura iz obiju ravnotežnih jednažbi. Prava temperatura kristalizacije tada je ona viša od dvije izračunate. Na slici 10.26 prikazana je izračunata krivulja *liquidusa* u usporedbi s eksperimentalnim podacima za istraživani sustav iz zbirke podataka (LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1964.).



Slika 10.26 Usporedba izračunatoga faznoga dijagrama za ravnotežu kapljevina-krutina pri atmosferskome tlaku u sustavu naftalen(1) – katehol(2) s eksperimentalnim podacima (LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1964.). Punim linijama iscrtane su krivulja *liquidusa* i *solidusa* za sustav u kojem se kapljevita faza vlada neidealno. Isprekidanom linijom iscrtana je krivulja *liquidusa* uz pretpostavku idealnoga vladanja kapljevite faze.

10.7. Ternarni eutektik i eutektički kanali u trokomponentnim sustavima

Kao što se može pretpostaviti, fazni dijagrami ravnoteža kapljevina-krutina u trokomponentnim sustavima mogu imati vrlo složene oblike. U ovom će se odjeljku definirati samo neki osnovni pojmovi povezani s ravnotežom taljenja u takvim sustavima.

Ternarni eutektik. U sustavima koji pokazuju potpunu nemješljivost u čvrstoj fazi moguće je postaviti tri jednadžbe fazne ravnoteže kapljevina-krutina (10.66):

$$x_i^L = \frac{1}{\gamma_i^L} \exp \left[\frac{\Delta h_i^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_i^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

Raspisivanjem jednadžbi u obliku:

$$x_1 = \frac{1}{\gamma_1^L(x_1, x_2, 1-x_1-x_2)} \exp \left[\frac{\Delta h_1^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_1^{\text{talj}}} - \frac{1}{T^e} \right) \right], \quad (10.72)$$

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2^L(x_1, x_2, 1-x_1-x_2)} \exp \left[\frac{\Delta h_2^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_2^{\text{talj}}} - \frac{1}{T^e} \right) \right], \quad (10.73)$$

$$1-x_1-x_2 = \frac{1}{\gamma_3^L(x_1, x_2, 1-x_1-x_2)} \exp \left[\frac{\Delta h_3^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_3^{\text{talj}}} - \frac{1}{T^e} \right) \right], \quad (10.74)$$

pokazuje se da se radi o sustavu triju jednadžbi s trima nepoznicama, x_1 , x_2 , T^e , koji se može jednoznačno riješiti. Rješenja određuju tzv. ternarni eutektik, točku minimalnoga tališta trokomponentnoga sustava.

Eutektički kanal. U sustavima koji pokazuju potpunu nemješljivost u čvrstoj fazi i tvore idealnu otopinu u kapljevitoj fazi, zbrajanjem Schröderovih jednadžbi za komponente 1 i 2 dobiva se:

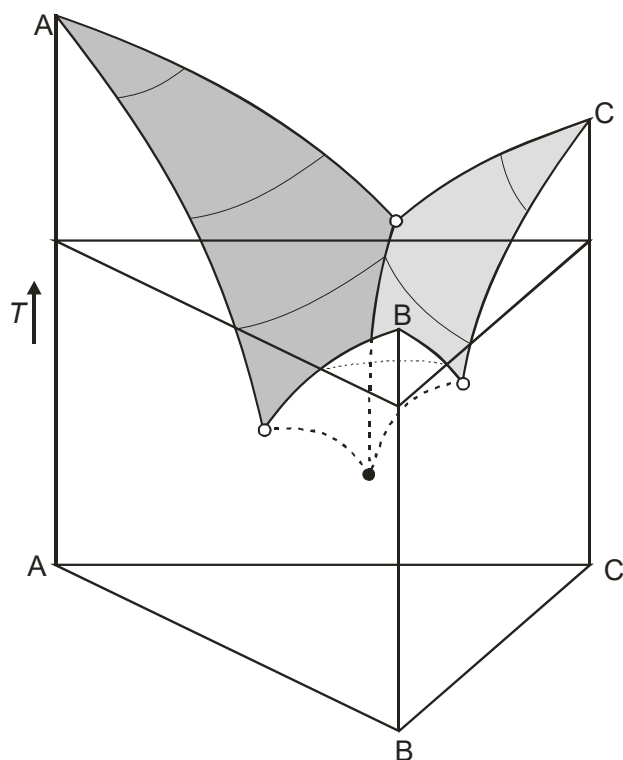
$$1-x_3 = x_1 + x_2 = \exp \left[\frac{\Delta h_1^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_1^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right] + \exp \left[\frac{\Delta h_2^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_2^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (10.75)$$

Za svaki definirani x_3 , jednadžba omogućuje izračunavanje temperature T koja odgovara sjecištu dviju Schröderovih ploha u trokomponentnome sustavu. Prikazani izraz ujedno je jednadžba tzv. eutektičkoga kanala, koji vodi od točke binarnoga do točke ternarnoga eutektika u trodimenzijskome prikazu plohe *liquidusa*, $T = f(x_1, x_2)$. Odgovarajuća jednadžba eutektičkoga kanala za sustav s neidealnom otopinom u kapljevitoj fazi glasi:

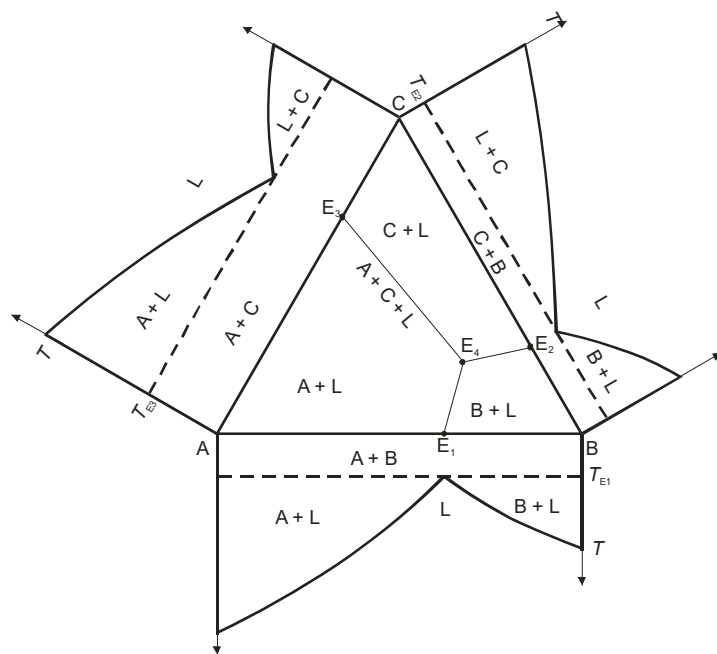
$$x_1 + x_2 = \frac{1}{\gamma_1^L(x_1, x_2, 1-x_1-x_2)} \exp \left[\frac{\Delta h_1^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_1^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right] + \frac{1}{\gamma_2^L(x_1, x_2, 1-x_1-x_2)} \exp \left[\frac{\Delta h_2^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_2^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (10.76)$$

Shematski prikaz plohe *liquidusa* prikazan je na slici 10.27, u prizmatičnome dijagramu. Vidljivi su binarni eutektici, ternarni eutektik i eutektički kanali. Na slici 10.28 prikazana je projekcija plohe *liquidusa* na standardni trokutni dijagram. U trokutnome dijagramu moguće je naznačiti odgovarajuće izoterme što povezuju sastave jednakoga tališta, slika 10.29. Na

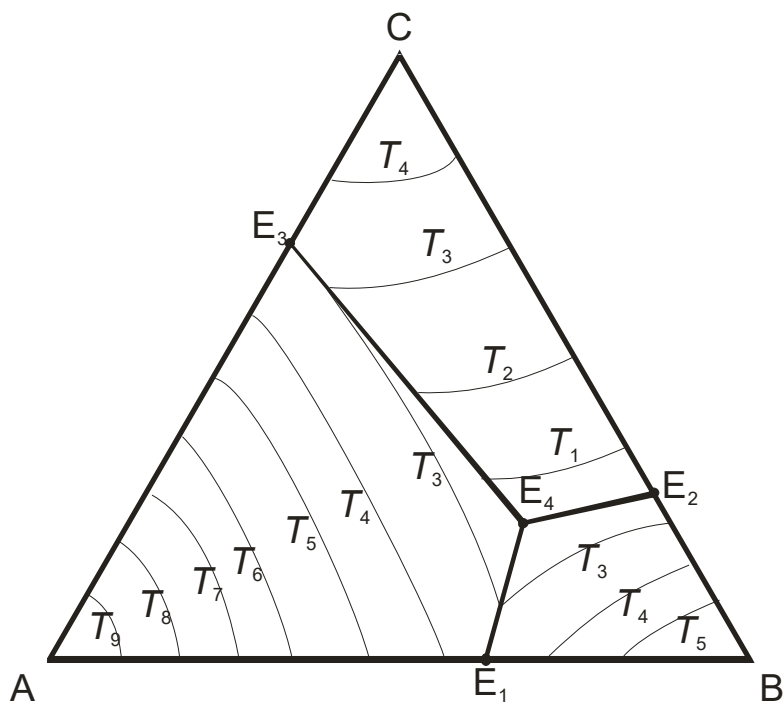
slikama 10.30–10.32 prikazani su primjeri trokutnih dijagrama za ravnotežu kapljevine-krutina.



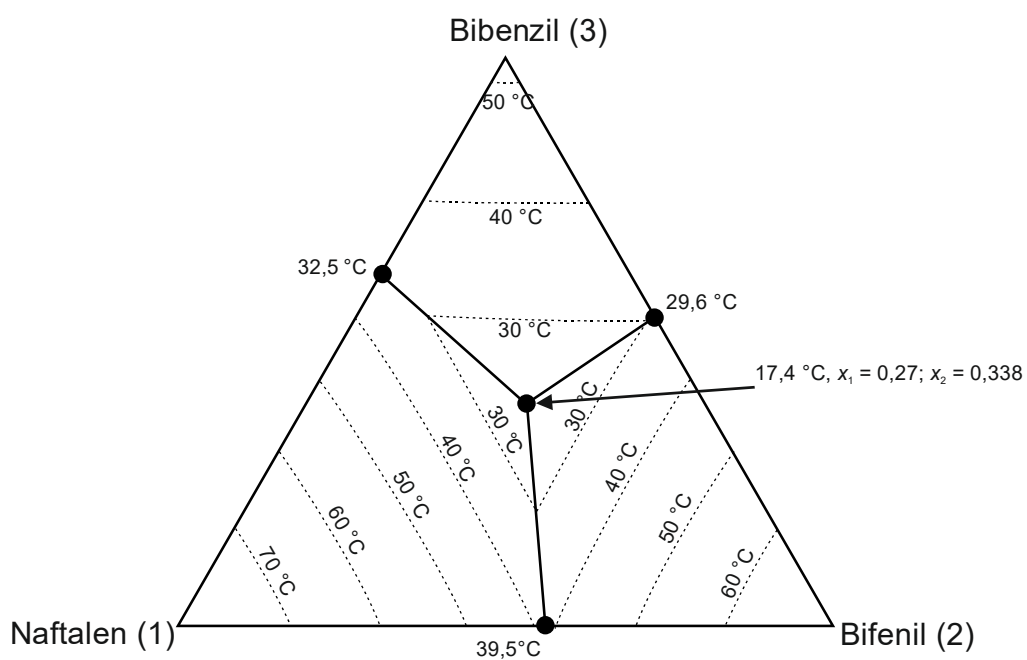
Slika 10.27 Shematski prikaz plohe *liquidusa* u prizmatičnome dijagramu. Crna točka označava ternarni eutektik, bijela točka tri binarna eutektika. Binarne eutektike s ternarnim povezuju eutektički kanali.



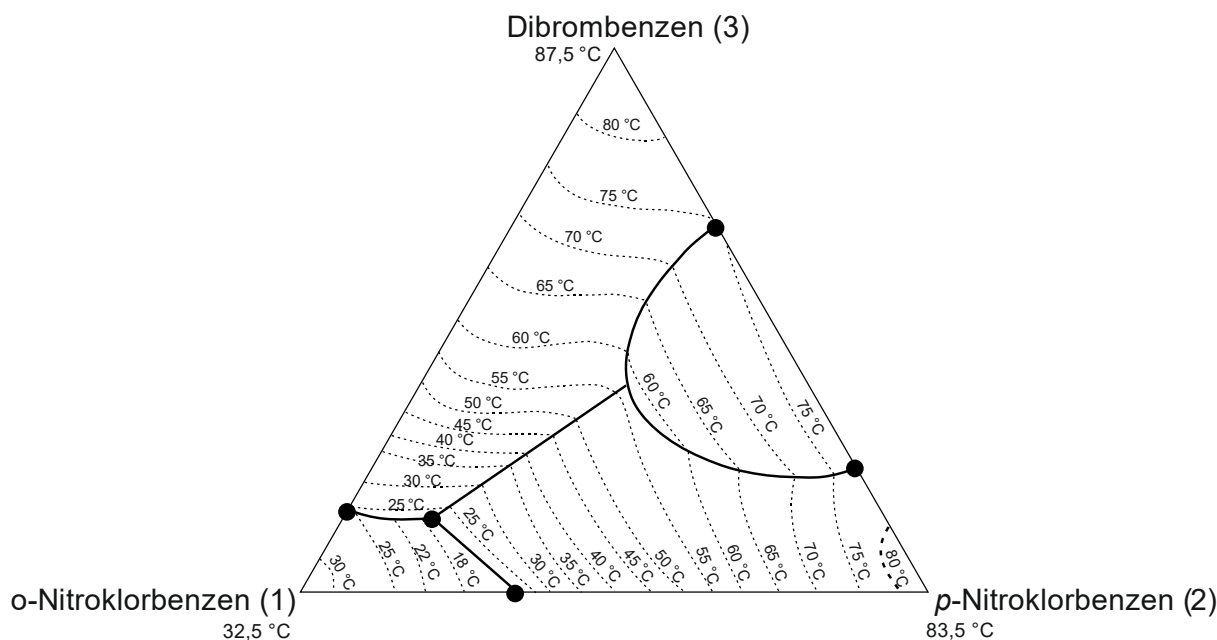
Slika 10.28 U središnjemu dijelu dijagrama prikazana je projekcija plohe *liquidusa* na standardni trokutni dijagram. Komponente A, B i C tvore tri binarna eutektika, E_1 , E_2 i E_3 , i jedan ternarni eutektik, E_4 . Binarne eutektike s ternarnim povezuju eutektički kanali koji su u prikazanome slučaju ravne crte (što vrijedi za idealne otopine komponenti sličnih entalpija taljenja). Naznačena su područja u kojima dolazi do faznoga razdvajanja i odgovarajuće ravnotežne faze (L označava talinu). Na bridovima trokutnoga dijagrama razvijene su bočne plohe prizmatičnoga dijagrama s odgovarajućim prikazom binarnih eutektičkih sustava.



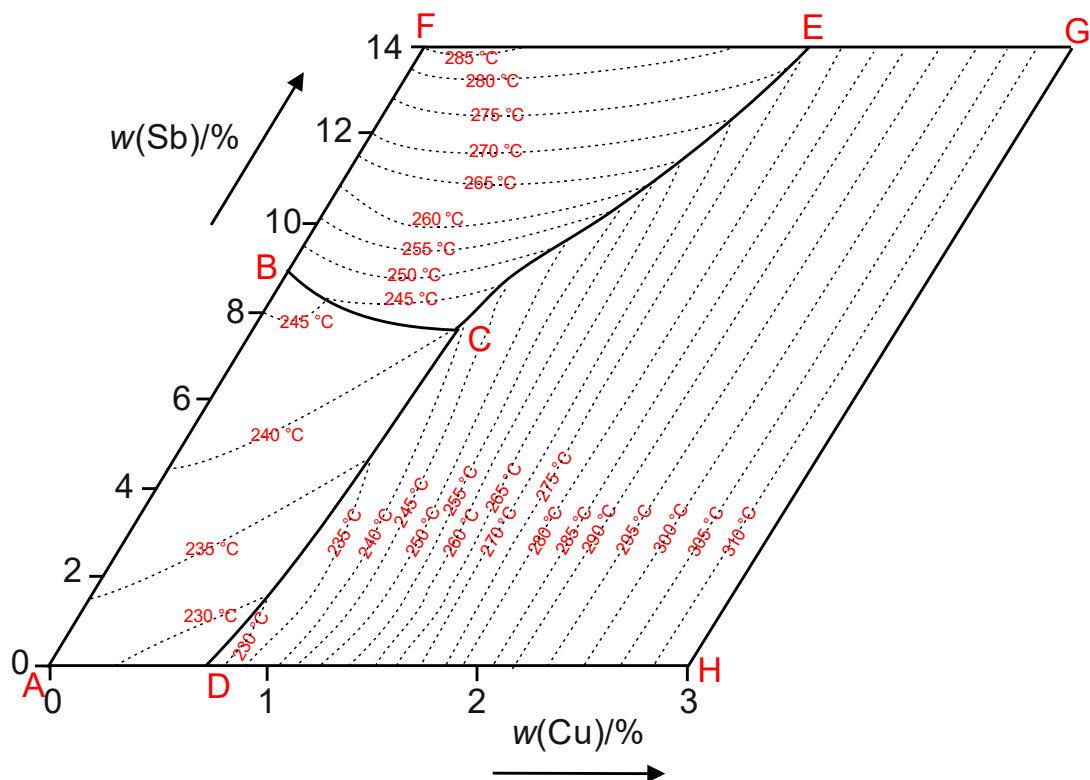
Slika 10.29 Trokutni dijagram za sustav s trima binarnima i jednim ternarnim eutektikom. Slovicima T označene su izoterme, linije koje povezuju sastave trokomponentnih otopina jednake temperature kristalizacije.



Slika 10.30 Trokutni dijagram za sustav naftalen(1) – bifenil(2) – bibenzil(3), prema (LEE, 1935.). Komponente tvore jedan ternarni i tri binarna eutektika. Ucertane su izoterme – linije koje povezuju sastave otopina jednake temperature kristalizacije, te eutektički kanali.



Slika 10.31 Trokutni dijagram za sustav *o*-nitroklorbenzen (1) – *p*-nitroklorbenzen(2) – dibrombenzen(3). Sastavi su iskazani molarnim udjelima. Komponente 2 i 3 tvore međumolekulski spoj, koji s čistim komponentama tvori binarni eutektik. Ostali parovi komponenata također tvore binarne eutektike. U sustavu se opaža i ternarni eutektik. Ucrtane su izoterme – linije koje povezuju sastave otopina jednake temperature kristalizacije, te eutektički kanali. Prema (DALE, 1981.).



Slika 10.32 Dio trokutnoga dijagrama za sustav kositar – bakar – antimon. Sastavi su iskazani masenim udjelima. Prikazana je projekcija plohe *liquidusa*. U području ABCD kristalizira čvrsta otopina metala u bakru (α -faza). U području BCEF kristalizira faza temeljena na međumetalnome spoju SbSn (β -faza), a u području DCEGH faza na osnovi Cu_6Sn_5 (γ -faza). Točka B odgovara peritektičkoj reakciji u binarnome sustavu $\alpha - \beta$: $\beta + L \rightarrow \alpha$; slična se reakcija odvija uzduž reza BC. Točka D je eutektik u sustavu $\alpha - \gamma$; uzduž kanala DC kristalizira eutektik zasnovan na tom sustavu. Točka C je sjecište reza BC i kanala DC – ternarna peritektička točka za reakciju $\beta + L \rightarrow \alpha + \gamma$. Uzduž reza CE kristalizira eutektička smjesa $\beta + \gamma$. Prema (HARDING, 1948.).

10.8. Ravnoteža taljenja u trokomponentnim sustavima

Osnovne jednadžbe za izračunavanje ravnoteže taljenja u trokomponentnim sustavima prikazane su u prethodnome odjeljku. U ovom će se odjeljku, na nekoliko primjera, prikazati postupak izračunavanja ravnoteže taljenja.

PRIMJER 10.5: U sustavu *p*-metoksifenol(1) – katehol(2) – *p*-krezol(3) pri atmosferskome tlaku treba izračunati eutektičke kanale i položaj ternarnoga eutektika za slučajeve idealne i neidealne kapljevitih otopina. Neidealnost kapljevitih otopina treba proračunati Wilsonovim i modelom NRTL. Potrebne termodinamičke podatke daju H.-M. Lin i suradnici (LIN, 2004.) i prikazani su u tablici 10.1.

Tablica 10.1 Termodinamički podaci potrebni za proračun ravnoteže taljenja u sustavu *p*-metoksifenol(1) – katehol(2) – *p*-krezol(3) prema H.-M. Linu i suradnicima (LIN, 2004.)

	T^{talj}/K	$\Delta h^{\text{talj}}/(\text{kJ mol}^{-1})$	$v^{\text{L}}/(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$	$\frac{(a_{i1}-a_{ii})/R}{(g_{i1}-g_{11})/R}$ α_{i1}	$\frac{(a_{i2}-a_{ii})/R}{(g_{i2}-g_{22})/R}$ α_{i2}	$\frac{(a_{i3}-a_{ii})/R}{(g_{i3}-g_{33})/R}$ α_{i3}
<i>p</i>-metoksifenol(1)	328,3	18,30	84,47	0	–321,18 K	–301,25 K
				0	–132,25 K	–180,65 K
				0	0,300	0,545
katehol(2)	377,7	22,54	53,95	972,81 K	0	342,64 K
				–63,73 K	0	649,07 K
				0,300	0	0,237
<i>p</i>-krezol(3)	307,2	12,706	104,95	358,32 K	–42,13 K	0
				172,67 K	–406,93 K	0
				0,545	0,237	0

RJEŠENJE: Izraz za temperaturu ternarnoga eutektika u sustavu gdje se kapljevitina vlada idealno dobiva se zbrajanjem triju Schröderovih jednadžbi:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 = \exp\left[\frac{\Delta h_1^{\text{talj}}}{R}\left(\frac{1}{T_1^{\text{talj}}} - \frac{1}{T^e}\right)\right] + \exp\left[\frac{\Delta h_2^{\text{talj}}}{R}\left(\frac{1}{T_2^{\text{talj}}} - \frac{1}{T^e}\right)\right] + \exp\left[\frac{\Delta h_3^{\text{talj}}}{R}\left(\frac{1}{T_3^{\text{talj}}} - \frac{1}{T^e}\right)\right],$$

nakon čega se eutektički sastav izračunava iz pojedinačnih Schröderovih izraza:

$$x_i^{\text{L}} = \frac{1}{\gamma_i^{\text{L}}} \exp\left[\frac{\Delta h_i^{\text{talj}}}{R}\left(\frac{1}{T_i^{\text{talj}}} - \frac{1}{T}\right)\right].$$

U realnome sustavu potrebno je riješiti sustav triju jednadžbi s trima nepoznicama:

$$x_1 = \frac{1}{\gamma_1^{\text{L}}} \exp\left[\frac{\Delta h_1^{\text{talj}}}{R}\left(\frac{1}{T_1^{\text{talj}}} - \frac{1}{T^e}\right)\right],$$

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2^{\text{L}}} \exp\left[\frac{\Delta h_2^{\text{talj}}}{R}\left(\frac{1}{T_2^{\text{talj}}} - \frac{1}{T^e}\right)\right],$$

$$1 - x_1 - x_2 = \frac{1}{\gamma_3^L} \exp \left[\frac{\Delta h_3^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_3^{\text{talj}}} - \frac{1}{T^e} \right) \right].$$

Izraze za koeficijente aktivnosti daje Wilsonov:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \sum_{j=1}^{nk} x_j \Lambda_{ij} - \sum_{k=1}^{nk} \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^{nk} x_j \Lambda_{kj}},$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \left(-\frac{a_{ji} - a_{ii}}{RT} \right),$$

i model NRTL:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{nk} x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{li}} + \sum_{j=1}^{nk} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^{nk} x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \right),$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}),$$

$$\tau_{ij} = (g_{ij} - g_{jj})/RT.$$

Parametri izračunatih ternarnih eutektika prikazani su u tablici 10.2

Tablica 10.2 Izračunate ternarne eutektičke točke u sustavu *p*-metoksifenol(1) – katehol(2) – *p*-krezol(3)

	T_e/K	x_1^e	x_2^e
Idealna kapljevina	279,4	0,3097	0,0802
Wilsonov model	276,3	0,3254	0,0891
Model NRTL	275,2	0,3213	0,1067

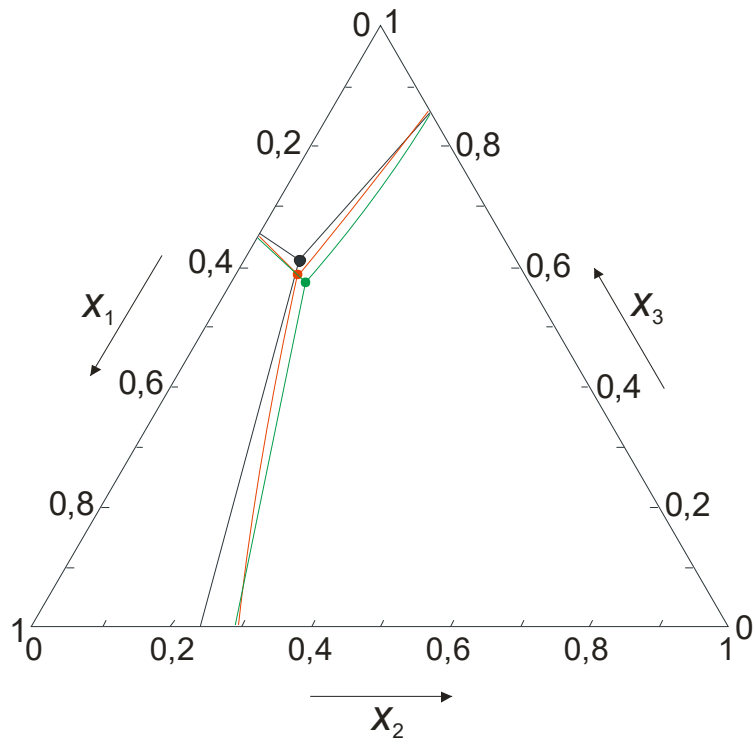
Eutektički se kanali izračunavaju svaki zasebno. Tako se, npr. eutektički kanal koji vodi od binarnoga eutektika komponenta 1 i 2 do ternarnoga eutektika izračunava fiksiranjem vrijednosti x_3 , i rješavanjem sustava jednadžbi:

$$x_1 = \frac{1}{\gamma_1^L} \exp \left[\frac{\Delta h_1^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_1^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

$$1 - x_1 - x_3 = \frac{1}{\gamma_2^L} \exp \left[\frac{\Delta h_3^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_3^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right],$$

po nepoznicama T i x_1 .

Analogan se postupak zatim provodi za ostala dva eutektička kanala. Rezultati proračuna prikazani su na slici 10.33.



Slika 10.33 Prikaz izračunatih eutektičkih kanala u sustavu *p*-metoksifenol(1) – katehol(2) – *p*-krezol(3). Crnom je bojom označen slučaj idealnoga vladanja kapljevine; crvenom i zelenom bojom prikazani su slučajevi neidealnoga vladanja kapljevine opisani Wilsonovim i modelom NRTL.

Konstrukcija plohe *liquidusa* u trokomponentnome sustavu provodi se na način koji je analogan onome u dvokomponentnome sustavu. Tri jednadžbe fazne ravnoteže kapljevinakrutina za komponente zapravo su tri plohe u prizmatičnome dijagramu prikazanom na slici 10.27. Sjecišta dviju plohi definiraju eutektički kanal, a zajedničko sjecište svih triju plohi određuje ternarni eutektik. Temperatura kristalizacije smjese zadanoga sastava izračunava se neovisnim rješavanjem svih triju jednadžbi fazne ravnoteže, a kao relevantna temperatura početka kristalizacije uzima se maksimalna od triju izračunatih temperatura. Za idealni sustav to se može prikazati jednadžbama (10.67):

$$x_i^L = \exp \left[\frac{\Delta h_i^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_i^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right],$$

i uvjetom:

$$T = \max(T_i). \quad (10.77)$$

Povezivanjem točaka jednake temperature dobivaju se odgovarajuće izoterme na plohi *liquidusa*.

PRIMJER 10.5: Treba nactati plohu *liquidusa* i kristalizacijske izoterme u sustavu *n*-dekanol(1) – decilamin(2) – benzonitril(3). Potrebne termodinamičke podatke daju Domańska i Marciniak (DOMAŃSKA; 2007.) i prikazani su u tablici 10.3. Neidalnost kapljevite faze opisuje se modelom NRTL.

Tablica 10.3 Termodinamički podaci potrebni za proračun plohe *liquidusa* u sustavu *n*-dekanol(1) – decilamin(2) – benzonitril(3) prema Domanskoj i M. Marciniak (DOMAŃSKA, 2007.).

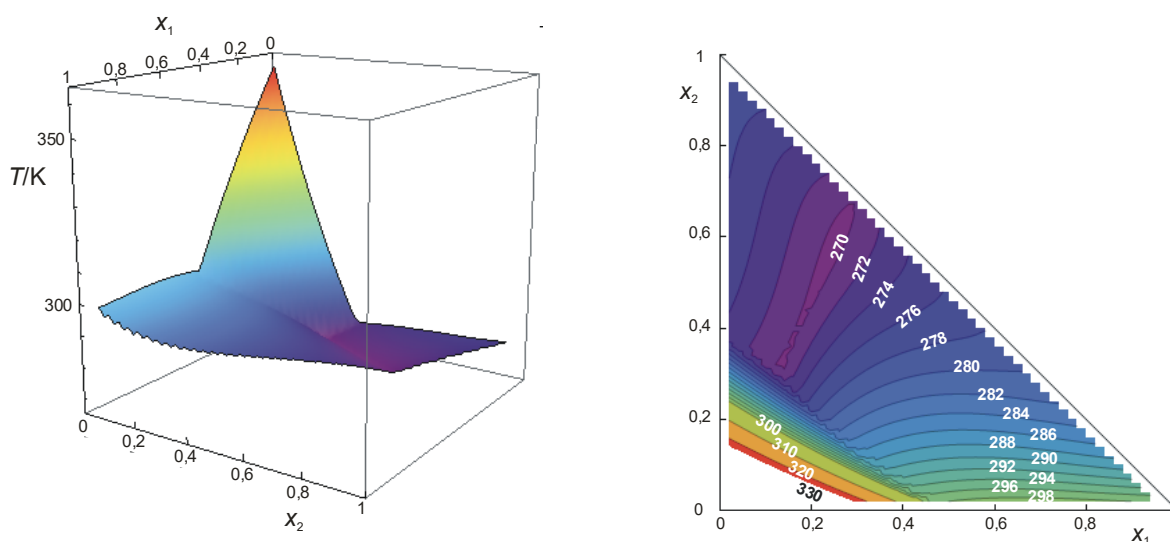
	T^{talj}/K	$\Delta h^{\text{talj}}/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta c_p^{\text{talj}}/(\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1})$	$(g_{i1}-g_{11})/(\text{J mol}^{-1})$ α_{i1}	$(g_{i2}-g_{22})/(\text{J mol}^{-1})$ α_{i2}	$(g_{i3}-g_{33})/(\text{J mol}^{-1})$ α_{i3}
<i>n</i>-dekanol(1)	278,67	31,40	82,65	0 0	-3824,84 0,3	4307,50 0,52
decilamin(2)	289,16	42,70	33,40	7771,78 0,3	0 0	6061,83 0,30
benzonitril(3)	260,67	10,98	-	2514,40 0,52	-1930,54 0,30	0 0

RJEŠENJE: Jednadžbe fazne ravnoteže kapljevina i krutina u istraživanome sustavu su:

$$x_i = \frac{1}{\gamma_i^L} \exp \left[\frac{\Delta h_i^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_i^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta c_{pi}^{\text{talj}}}{R} \left(\ln \frac{T}{T_i^{\text{talj}}} + \frac{T_i^{\text{talj}}}{T} - 1 \right) \right].$$

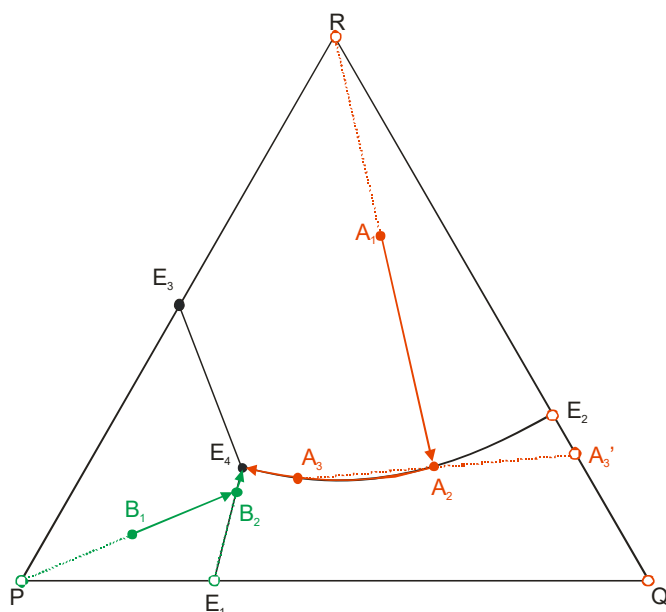
Jednadžbe se, na osnovi raspoloživih termodinamičkih podataka, mogu riješiti za zadani sastav otopine po temperaturi taljenja. Za benzonitril, gdje nedostaje podatak o promjeni toplinskoga kapaciteta pri taljenju, odgovarajući član se zanemaruje. Jednadžbe modela NRTL jednake su onima iz primjera 10.4.

Od dobivenih rješenja, za svaki sastav otopine odabire se maksimalna izračunata temperatura. Rezultati su prikazani na slici 10.34.



Slika 10.34 Prikaz izračunate plohe *liquidusa* u sustavu *n*-dekanol(1) – decilamin(2) – benzonitril(3). Na trokutnome dijagramu ucrtane su izoterme s temperaturom u K.

Jedan od važnih proračuna u kemijskom inženjerstvu (i ne samo u njemu), povezan s ravnotežom kapljevin-krutina je **izračunavanje putanja kristalizacije**. Na slici 10.35 shematski su prikazane putanje kristalizacije u trokomponentnome sustavu.



Slika 10.35 Shematski prikaz putanja kristalizacije u trokomponentnome sustavu.

Poznavanje *liquidus* plohe u trokomponentnome sustavu omogućuje izračunavanje ovisnosti sastava preostale taline o temperaturi. U slučaju da su komponente sustava potpuno nemješljive u krutini, tj. da zasebno kristaliziraju, moguće je izračunati i ovisnost sastava nastale krutine o temperaturi, što sve definira putanju kristalizacije. Na slici 10.35 prikazan je karakterističan dijagram za trokomponentni sustav, s trima binarnim eutekticima, E₁, E₂ i E₃, te jednim ternarnim eutetikom, E₄. Eutektički kanali dijele dijagram na tri područja.

U prvoj fazi kristalizacije, u području RE₂E₄E₃ hlađenjem taline prvo se izlučuje komponenta R. Točka kristalizacije za sastav taline A₁ može se izračunati rješavanjem jednadžbe ravnoteže kapljevin-krutina za komponentu 1:

$$x_R = \frac{1}{\gamma_R^L} \exp \left[\frac{\Delta h_R^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_R^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (10.78)$$

Izlučivanjem kristala komponente A₁ sastav preostale taline mijenja se u smjeru suprotne od linije A₁R dok ne dosegne eutektički kanal E₂E₄, dakle po putanji A₁A₂. Ovisnost sastava preostale taline o temperaturi može se izračunati prethodnom jednadžbom, a količine preostale taline i izlučenih kristala o temperaturi (za slučaj nemješljivih krutina) mogu se izračunati pravilom poluge.

U drugoj fazi kristalizacije, od točke A₂, počinje istodobno izlučivanje kristala komponenta R i Q, a sastav preostale taline slijedi eutektički kanal. Temperatura i sastav taline u eutektičkome kanalu izračunavaju se rješavanjem sustava jednadžbi (10.77):

$$x_R = \frac{1}{\gamma_R^L} \exp \left[\frac{\Delta h_R^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_R^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right],$$

i:

$$1 - x_R - x_P = \frac{1}{\gamma_Q^L} \exp \left[\frac{\Delta h_Q^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_Q^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right],$$

za zadani x_P .

U točki sastava preostale taline A_3 , sastav izlučenih kristala odgovara točki A_3' , a količina kristala izračunava se pravilom poluge. Zrna A_3' su (približno eutektička) smjesa kristala R i Q. Količine kristala i zrna ponovo je moguće izračunati pravilom poluge.

Kada sastav preostale taline dosegne ternarni eutektik, E_4 , kristaliziraju ternarna eutektička zrna, a temperatura otopine više se ne mijenja.

Kod kristalizacije taline sastava B_1 , u prvoj fazi kristalizira komponenta P, a zatim eutektička smjesa E_1 . Slučaj se razlikuje od prethodnoga po tome što je projekcija eutektičkoga kanala u trokutnome dijagramu ravna linija. „Ravni“ eutektički kanali često se opažaju kod komponenata bliskih vrelišta što tvore idealne kapljevitote otopine.

PRIMJER 10.6: Za sustav *p*-metoksifenol(1) – katehol(2) – *p*-krezol(3) potrebno je izračunati putanju kristalizacije taline početnoga sastava $x_{20} = 0,6$; $x_{30} = 0,2$. Potrebni termodinamički podaci dani su u primjeru 10.5.

RJEŠENJE: Rezultat proračuna u primjeru 10.5 (slika 10.34) pokazuje da će se u prvoj fazi kristalizacije izlučivati kristali čistoga katehola(2). Sastav preostale taline (x_2, x_3) mijenjat će se po liniji koju određuju zadani sastav otopine i točka čistoga katehola:

$$\frac{x_2 - x_{20}}{x_3 - x_{30}} = \frac{1 - x_{20}}{0 - x_{30}},$$

sve do sjecišta s eutektičkim kanalom koji vodi od binarnoga eutektika u sustavu *p*-metoksifenol(1) – katehol(2) do ternarnoga eutektika.

Točke toga eutektičkoga kanala izračunate su u primjeru 10.5 (neidealnost kapljevitote opisana Wilsonovim modelom) i prikazane su u tablici 10.4:

Tablica 10.4 Točke eutektičkoga kanala koji vodi od binarnoga eutektika u sustavu *p*-metoksifenol(1) – katehol(2) do ternarnoga eutektika.

T°/K	x_1	x_2	x_3	T°/K	x_1	x_2	x_3
310,495	0,703658	0,296342	0,	293,076	0,483965	0,166035	0,35
308,334	0,673237	0,276763	0,05	289,996	0,451148	0,148852	0,4
306,084	0,642516	0,257484	0,1	286,694	0,417906	0,132094	0,45
303,736	0,611483	0,238517	0,15	283,129	0,384206	0,115794	0,5
301,278	0,580126	0,219874	0,2	279,247	0,350006	0,0999941	0,55
298,693	0,548433	0,201567	0,25	279,446*	0,325366	0,089095	0,585539
295,967	0,516386	0,183614	0,3				

* Ternarni eutektik

Sastav eutektičkoga kanala i njegova temperatura mogu se aproksimirati polinomnim funkcijama:

$$x_3 = 0,87936 - 3,46704x_2 + 1,69937x_2^2,$$

$$T/\text{K} = 245,069 + 441,668x_2 - 1136,55x_2^2 + 1322,47x_2^3.$$

Sjecište kvadratne funkcije i linije sastava preostale taline daje prijelomnu točku eutektičkoga kanala u kojoj počinje izlučivanje metoksifenola(1): $x_{2P}=0,13891$; $x_{3P}=0,430545$. Odgovarajuća temperatura dobije se iz polinomne ovisnosti: $T=287,868$ K.

Sada se može konstruirati postupak za izračunavanje putanje kristalizacije. Pretpostavit će se da se početna talina sastoji od ukupno 1 mol komponenata. U prvoj će se fazi, kako je već spomenuto, izlučivati katehol(2). Udio preostale taline smanjivat će se od jedinice. Prema pravilu poluge, vrijedi:

$$\Psi = \frac{1-x_{20}}{1-x_2},$$

$$\Psi = \frac{0-x_{30}}{0-x_3},$$

$$x_1 = 1 - x_2 - x_3.$$

Količina kristaliziranoga katehola(2) tada je $1-\Psi$. Temperatura preostale taline izračunat će se prema jednadžbi ravnoteže za katehol:

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2^L} \exp \left[\frac{\Delta h_2^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_2^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right].$$

Postupak izračunavanja prekinut će se kada temperatura taline padne ispod prethodno izračunate vrijednosti od $T=287,868$ K, jer tada počinje druga faza kristalizacije.

Druga faza kristalizacije počinje u prethodno izračunatoj prijelomnoj točki sastava $x_{2P} = 0,13891$; $x_{3P} = 0,430545$ i temperature $T = 287,868$ K. Udio preostale taline koji odgovara tome sastavu izračunat će se prema:

$$\Psi_P = \frac{1-x_{20}}{1-x_{2P}},$$

i to je nova baza proračuna.

Sastav preostale otopine dalje slijedi eutektički kanal. Točke sastava i temperature eutektičkoga kanala već su prikazane u tablici 10.4. Bilanciranje tvari provest će se samo za dio kanala prema nižim temperaturama, tj. ternarnome eutektiku.

Točka na kanalu, prijelomna točka i točka ukupnoga sastava izlučenih kristala u drugoj fazi kristalizacije, x_Q , leže na pravcu. K tome vrijedi $x_{3Q} = 0$, jer se kristali *p*-krezola(3) ne izlučuju sve dok sastav otopine ne dosegne ternarni eutektik. Dakle, vrijedi:

$$\frac{x_2 - x_{2Q}}{x_3 - 0} = \frac{x_{2P} - x_{2Q}}{x_{3P} - 0},$$

$$x_{1Q} = 1 - x_{2Q}.$$

Iz jednadžbi se stoga može izračunati ukupni sastav izlučenih kristala u drugoj fazi. Bilanca tvari iskazana pravilom poluge daje ukupnu količinu preostale otopine:

$$\frac{\Psi}{\Psi_P} = \left| \frac{x_{2P} - x_{2Q}}{x_2 - x_{2Q}} \right|,$$

ukupnu količinu izlučenih kristala:

$$\Psi_B = |\Psi_P - \Psi|,$$

te pojedinih komponenata u drugoj fazi kristalizacije:

$$n_{1B} = x_{1Q} |\Psi_P - \Psi|,$$

$$n_{2B} = x_{2Q} |\Psi_P - \Psi|.$$

Budući da eutektički kanal nije nužno pravac, sastav izlučenih kristala nije jednak sastavu binarnoga eutektika u sustavu *p*-metoksifenol(1) – katehol(2), premda se radi o eutektičkim dvokomponentnim zrnima. K tome, mijenja se tijekom putanje kristalizacije, a lako se izračunava iz izlučenih količina:

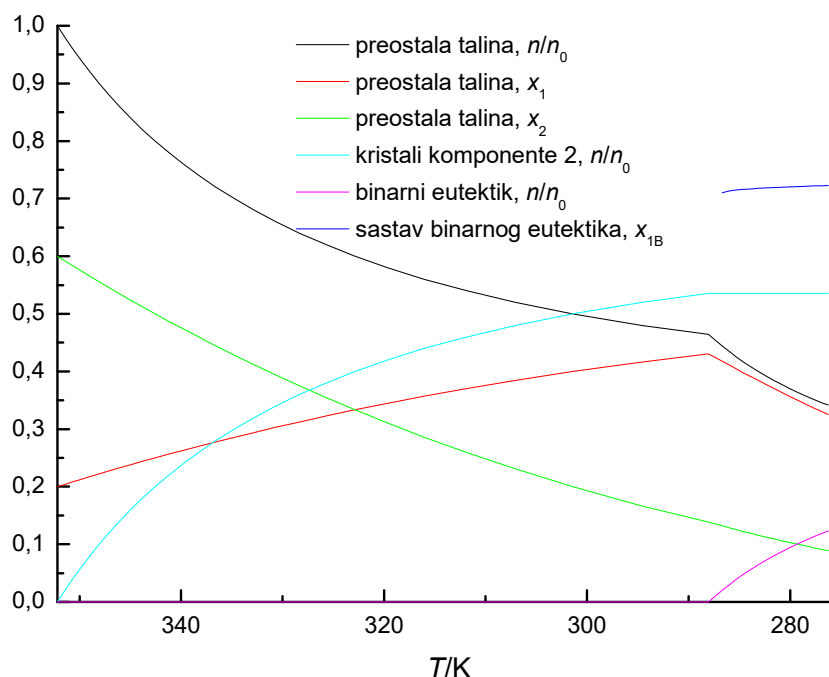
$$x_{1B} = \frac{n_{1B}}{n_{1B} + n_{2B}},$$

$$x_{2B} = \frac{n_{2B}}{n_{1B} + n_{2B}}.$$

Tek će zadnji izlučeni kristali u drugoj fazi odgovarati sastavu binarnoga eutektika u sustavu *p*-metoksifenol(1) – katehol(2).

Na kraju, u trećoj fazi kristalizacije kristalizira ternarni eutektik, identičnoga sastava kao preostala otopina.

Na slici 10.36 prikazana je izračunata ravnotežna putanja kristalizacije.



Slika 10.36 Ravnotežna putanja kristalizacije u sustavu *p*-metoksifenol(1) – katehol(2) – *p*-krezol(3) prikazana je u obliku ovisnosti odabranih veličina o temperaturi. Na slici se jasno vidi prijelomna točka, kada počinje druga faza kristalizacije, izlučivanje binarnoga eutektika promjenjiva sastava.

10.9. Ravnoteža topljivosti u trokomponentnim sustavima

U ovom će se odjeljku razmatrati zajednička topljivost dviju komponenata (2 i 3) u otapalu (1). Komponente kristaliziraju zasebno, tj. svaka od komponenata oblikuje svoju kristalnu rešetku. Tališta topljivih komponenata znatno su viša od tališta otapala, pa otapalo neće kristalizirati u promatranome temperaturnome području. Čvrsta će se faza, dakle, sastojati samo od smjese čistih kristala dviju komponenata.

Problem određivanja topljivosti svest će se na priređivanje trokutnoga dijagrama topljivosti pri zadanoj temperaturi T .

Dijagram je shematski prikazan na slici 10.37 i ima tri karakteristične točke.

Karakteristične točke maksimalne topljivosti svake od komponenata izračunavaju se zasebnim rješavanjem svake od prikazanih jednadžbi za zadanu temperaturu:

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2^L} \exp \left[\frac{\Delta h_2^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_2^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (10.79)$$

$$x_3 = \frac{1}{\gamma_3^L} \exp \left[\frac{\Delta h_3^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_3^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (10.80)$$

uz sljedeće vektore sastava za računanje koeficijenata aktivnosti: $\mathbf{x} = \{1-x_2, x_2, 0\}$ i $\mathbf{x} = \{1-x_3, 0, x_3\}$.

Eutonička točka, karakteristična točka maksimalne istodobne topljivosti komponenata 2 i 3 pri zadanoj temperaturi leži na odgovarajućemu binarnome eutektičkome kanalu. Jednadžbe eutektičkoga kanala za komponente 2 i 3 su:

$$1 - x_1 - x_3 = \frac{1}{\gamma_2^L} \exp \left[\frac{\Delta h_2^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_2^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (10.81)$$

$$x_3 = \frac{1}{\gamma_3^L} \exp \left[\frac{\Delta h_3^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_3^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (10.82)$$

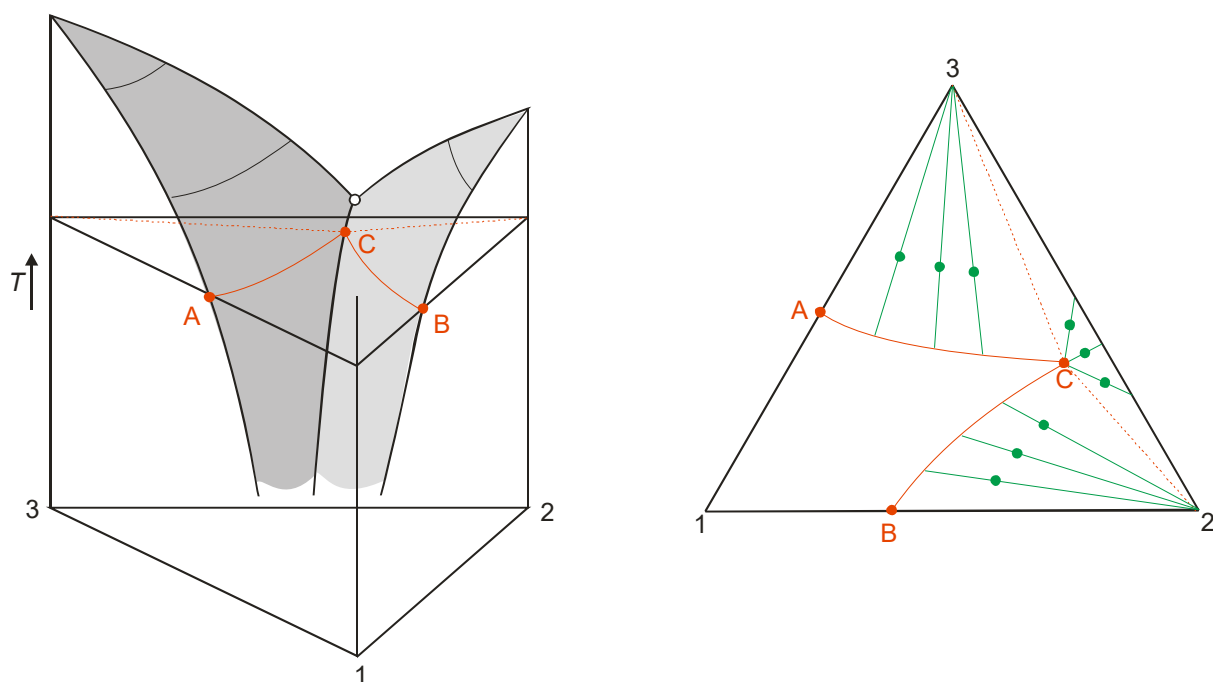
Za zadanu temperaturu, sustav ima dvije nepoznanice, x_1 i x_3 , koje definiraju traženu točku.

Linije koje povezuju karakteristične točke (izoterme topljivosti) određuju se zadavanjem molarnoga udjela otapala, x_1 , i rješavanjem pojedinačnih jednadžbi topljivosti po preostalom molarnome udjelu, npr. prema:

$$1 - x_1 - x_3 = \frac{1}{\gamma_2^L} \exp \left[\frac{\Delta h_3^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_3^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (10.83)$$

$$1 - x_1 - x_2 = \frac{1}{\gamma_3^L} \exp \left[\frac{\Delta h_3^{\text{talj}}}{R} \left(\frac{1}{T_3^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (10.84)$$

uz sljedeće vektore sastava za računanje koeficijenata aktivnosti: $\mathbf{x} = \{x_1, 1-x_1-x_3, x_3\}$ i $\mathbf{x} = \{x_1, x_2, 1-x_1-x_2\}$.



Slika 10.37 Lijevo je prizmatični dijagram topljivosti dviju komponenti u zajedničkom otapalu. Prikazane su dvije plohe topljivosti koje određuju krivulju *liquidusa* i sijeku se u binarnome eutektičkome kanalu. Točke A i B su točke maksimalne topljivosti komponenta 3 i 2 u otapalu 1 pri zadanoj temperaturi. Točka C je eutonička točka. Na desnoj slici prikazan je odgovarajući presjek prizmatičnoga 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 kapljevine-krutina u odgovarajućim područjima.

PRIMJER 10.7: Treba prirediti dijagrame zajedničke topljivosti u sustavu *n*-oktanol(1) – *p*-aminobenzojeva kiselina(2) – *o*-aminobenzojeva kiselina(3) na osnovi raspoloživih termodinamičkih podataka Q. Jie i suradnika (JIA, 2007.) pri temperaturama od 20, 40, 60, 80 i 100 °C, prikazanih u tablici 10.5. Pri proračunu treba zanemariti mogućnost nastajanja međumolekulskih adukata ili solvata.

Tablica 10.5 Termodinamički podaci potrebni za proračun *topljivosti* u sustavu *n*-oktanol(1) – *p*-aminobenzojeva kiselina(2) – *o*-aminobenzojeva kiselina(3) prema Q. Jii i suradnicima (JIA, 2007.).

	T^{talj} °C	Δh^{talj} (kJ mol ⁻¹)	λ_{i1} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	λ_{i2} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	λ_{i3} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
<i>n</i> -oktanol(1)	-	-	0	35,9315	-1408,44
<i>p</i> -aminobenzojeva kiselina(2)	188,25	20,92	37759,1	0	-
<i>o</i> -aminobenzojeva kiselina(2)	144,10	20,38	8633,32	-	0

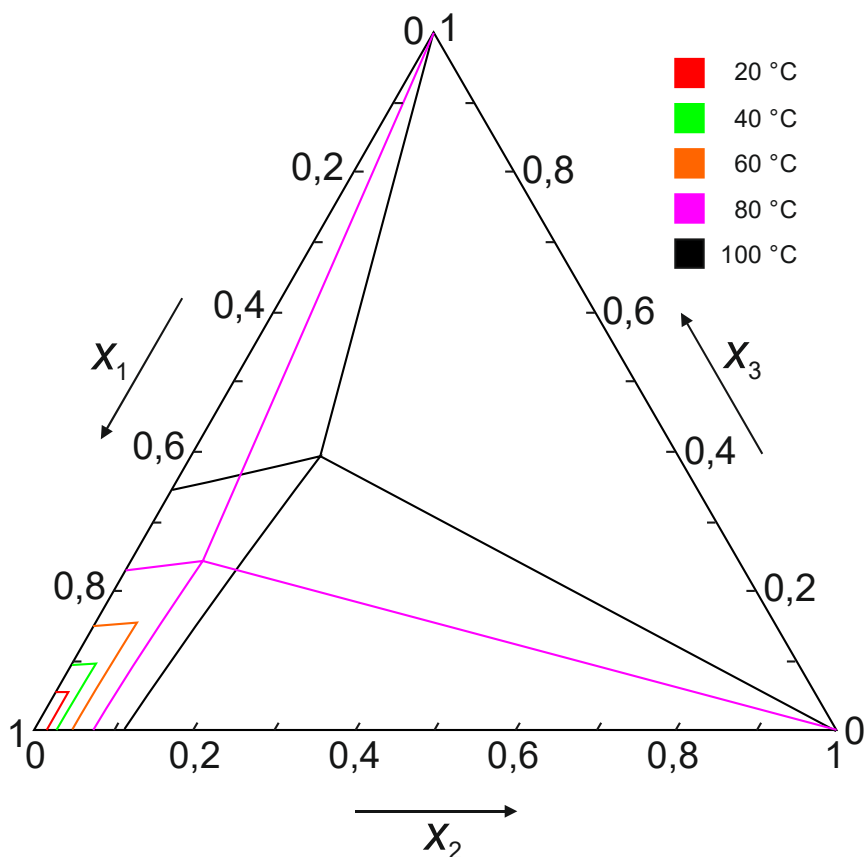
RJEŠENJE: Koeficijenti aktivnosti u sustavu izračunavaju se Wilsonovim modelom, prema jednadžbama:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \sum_{j=1}^{nk} x_j \Lambda_{ij} - \sum_{k=1}^{nk} \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^{nk} x_j \Lambda_{kj}},$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij}}{RT}\right).$$

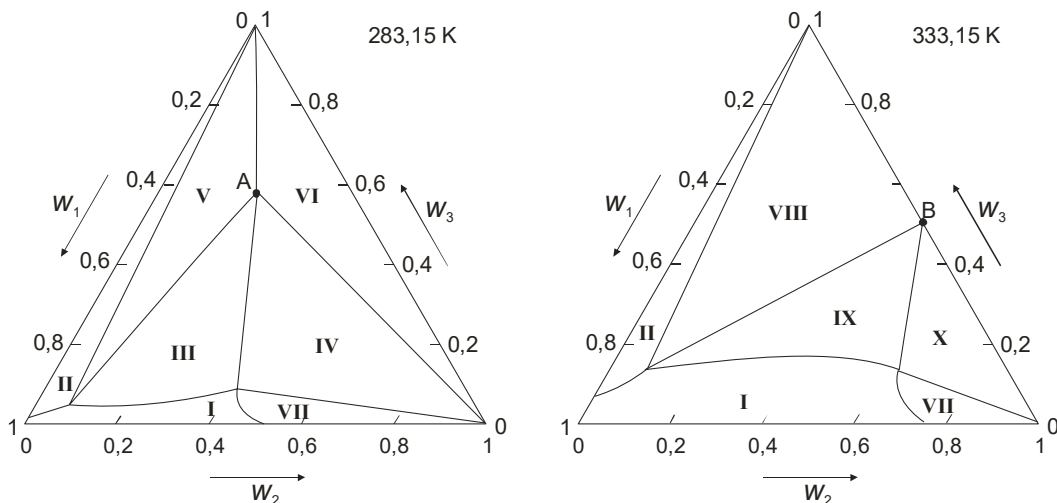
Podaci ne sadrže molarne volumene komponenta, pa će se oni smatrati konstantnima. Također, parametri međudjelovanja topljivih komponenta bit će jednaki nuli.

Topljivosti pojedinih komponenta u *n*-oktanolu pri zadanim temperaturama izračunate su jednadžbama (10.79) i (10.80). Rješavanjem sustava jednadžbi (10.81) i (10.82) dobivene su maksimalne zajedničke topljivosti. Izoterme topljivosti izračunate su jednadžbama (10.83) i (10.84). Svi su rezultati prikazani na trokutnome dijagramu na slici 10.38. Izoterme topljivosti (linije koje povezuju točke maksimalne topljivosti s eutoničkom točkom) u ovom sustavu izgledaju kao pravci, ali to nije općenit slučaj.

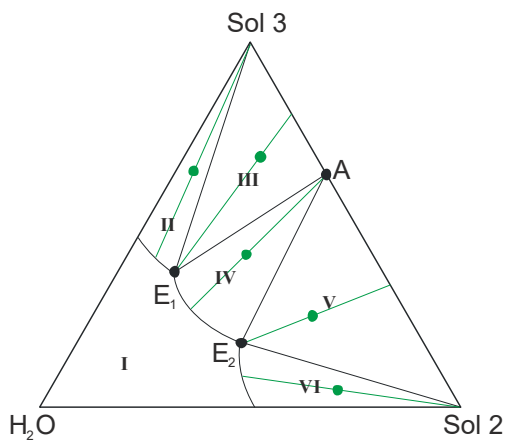


Slika 10.38 Dijagram topljivosti u sustavu *n*-oktanol(1) – *p*-aminobenzojeva kiselina(2) – *o*-aminobenzojeva kiselina(3) za različite temperature. Topljivost raste s povišenjem temperature, kako predviđa Schröderova jednadžba.

Dijagrami topljivosti u realnim sustavima mogu biti znatno složeniji od prikazanih, što je posljedica stvaranja različitih kristalnih adukata. Najpoznatiji su primjeri kristalizacija solvata (najčešće hidrata), kristalizacija dvostrukih soli, i sl. Na slikama 10.39 – 10.41 prikazano je nekoliko primjera takvih dijagrama.

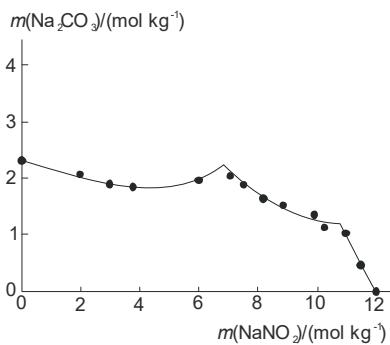


Slika 10.39 Dijagram topljivosti u sustavu voda(1) – 4-nitroftalna kiselina(2) – 3-nitroftalna kiselina(3) za naznačene temperature prema podacima H. Zhaoa i suradnika (ZHAO, 2008.). Osim čistih komponenata, u sustavu kristalizira adukt A (komponente 1-2-3 u molarnome omjeru 1:1:3) pri nižoj temperaturi te adukt B (komponente 2-3 u molarnome omjeru 1:1 pri višoj temperaturi). Područja kristalizacije označena su rimskim brojkama: I – stabilna otopina, II – 3, III – A, IV – A+2, V – A+3, VI – A+2+3, VII – 2, VIII – B+3, IX – B, X – B+2.

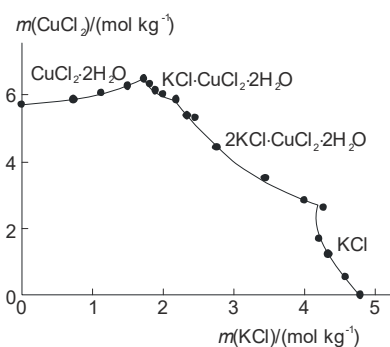


Slika 10.40

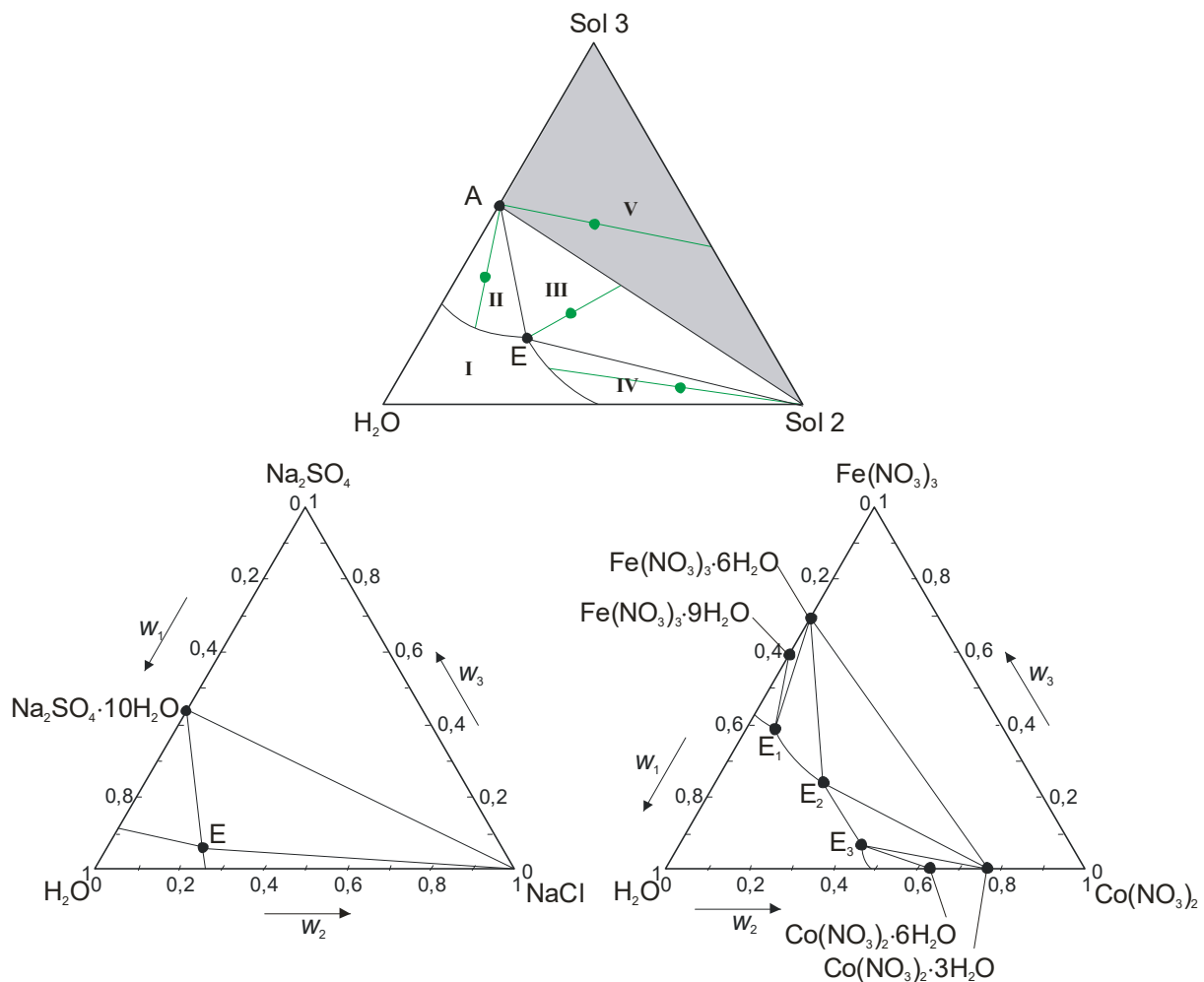
Gore: Shematski prikaz dijagrama topljivosti u sustavu voda(1) – Sol 2 – Sol 3. Osim čistih soli, u sustavu kristalizira dvostruka sol A, koja s čistim komponentama tvori eutoničke točke E_1 i E_2 . Područja kristalizacije označena su rimskim brojkama: I – stabilna otopina, II – 3, III – 3+A, IV – A, V – A+2, VI – A+2. Zelenom bojom prikazane su karakteristične vezne linije



Sredina: Primjer kristalizacije u sustavima u kojima se pojavljuju dvostruke soli. Sustav voda(1) – NaNO_3 (2) – Na_2CO_3 (3) pri 23 °C, prema Linkeu i Seidellu (LINKE, 1965.) jednostavan je primjer u kojemu nema kristalne vode. Iscrtana linija naglašava eksperimentalno opažen trend topljivosti.



Dolje: Sustav voda(1) – KCl(2) – CuCl_2 (3) pri 25 °C, prema Christovu (CHRISTOV, 1999.) iskazuje složenije ponašanje. CuCl_2 i dvije dvostruke soli kristaliziraju s kristalnom vodom. Iscrtana linija dobivena je Pitzerovim modelom elektrolitskih otopina. U otopinama elektrolita uobičajeno je prikazivati sastave otopina molalitetom, koji se zatim eksplicitno pojavljuje u izrazima za koeficijent aktivnosti i osmotski koeficijent Pitzerova modela.



Slika 10.41 Gore: Shematski prikaz dijagrama topljivosti u sustavu voda(1) – Sol 2 – Sol 3. Osim bezvodnih soli, u sustavu kristalizira hidrat A. Ukloni li se iz sustava sivo označeno područje u kojem se pojavljuje bezvodna sol 3, dobiva se jednostavni dijagram s jednom eutoničkom točkom E. Područja kristalizacije označena su rimskim brojkama: I – stabilna otopina, II – A, III – 2+A, IV – 2, V – A+2+3. Zelenom bojom prikazane su karakteristične vezne linije. **Dolje:** dva primjera kristalizacije u sustavima u kojima se pojavljuju dvostruke soli. Sustav voda(1) – NaCl(2) – Na₂SO₄(3) pri 25 °C jednostavniji je primjer u kojem se pojavljuje samo jedan kristalni hidrat – Na₂SO₄·10H₂O i jedna eutonička točka. Sustav voda(1) – Co(NO₃)₂(2) – Fe(NO₃)₃(3) pri 15 °C iskazuje složenije ponašanje, jer svaka sol može kristalizirati, osim kao bezvodna, još u po dva hidratna oblika: Co(NO₃)₂·3H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, Fe(NO₃)₃·6H₂O te Fe(NO₃)₃·9H₂O, ovisno o raspoloživome udjelu vode. Sustav ima tri eutoničke točke. Prema (EL GOUNDALI, 2007.).

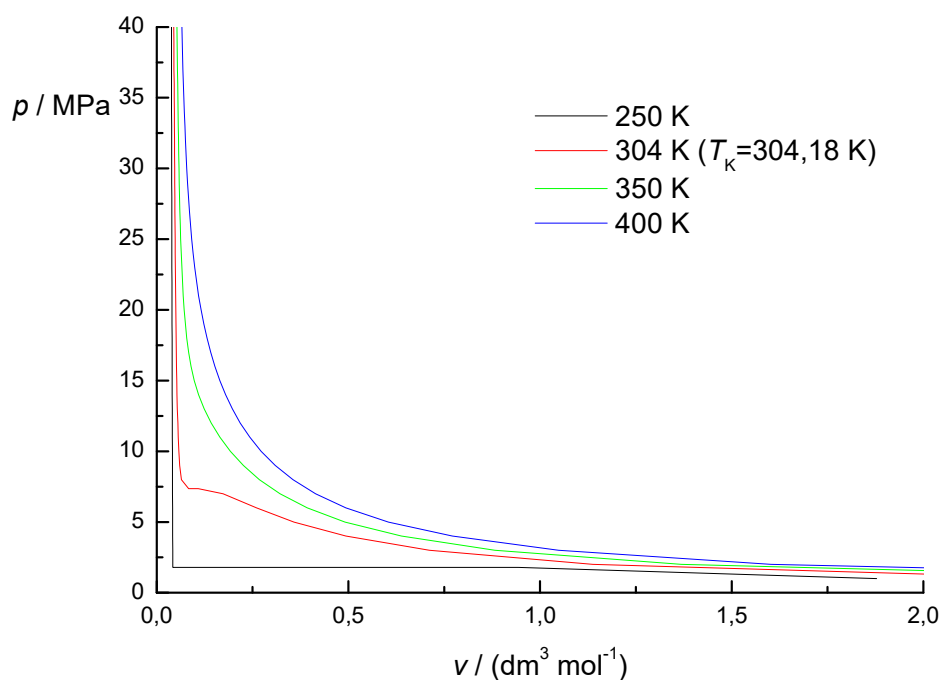
10.10. Nadkritični fluidi kao otapala

Od zadnje četvrtine 20. stoljeća razmatraju se separacije uz pomoć nadkritičnih fluida kao sredstava za ekstrakciju, posebice pri pridobivanju tvari prirodnoga porijekla. Kao ekstrakcijska sredstva upotrebljavaju se plinovi s kritičnim temperaturama oko sobne: CO₂, NO₂, etilen, etan, propan... Među njima osobitu važnost ima ugljikov dioksid. U tablici 10.6 prikazana su neka karakteristična svojstva takvih plinova.

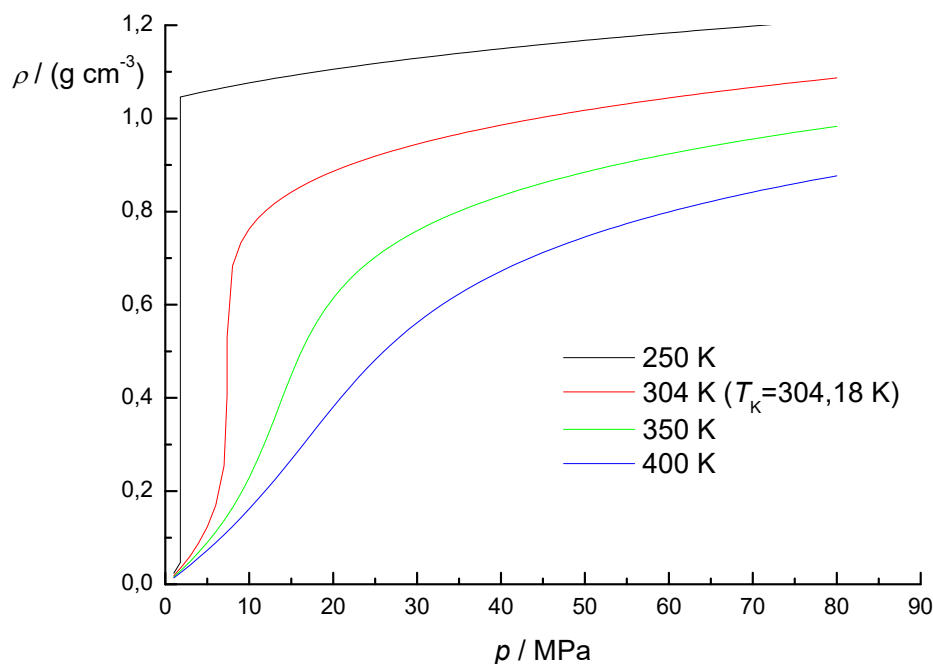
Tablica 10.6 Karakteristična fizikalna svojstva nekih nadkritičnih otapala.

	$T_V/^\circ\text{C}$ pri 101325 Pa	p_K/bar	$T_K/^\circ\text{C}$	$\rho_K/(\text{g cm}^{-3})$
CO ₂	-78,5	73,8	31,1	0,468
etan	-88,0	48,8	32,2	0,203
eten	-103,7	50,4	9,3	0,20
propan	-44,5	42,5	96,7	0,220
propen	-47,7	46,2	91,9	0,23
CF ₃ Cl	-81,4	39,2	28,9	0,58
NO ₂	-89,0	71,0	36,5	0,457

Na primjeru kritične izoterme CO₂ razmotrit će se prednosti primjene CO₂ kao nadkritičnoga otapala. Na slikama 10.42 i 10.43 prikazane su odabrane eksperimentalne izoterme za CO₂ u p - v - i ρ - p -dijagramu.



Slika 10.42 Odabrane eksperimentalne izoterme za CO₂ u p - v -dijagramu, prema (JANAF, 2012.).



Slika 10.42 Odabrane eksperimentalne izoterme za CO₂ u ρ - p -dijagramu, prema (JANAF, 2012.).

Pri analizi kritične izoterme na ρ - p -dijagramu za CO₂, vidljivo je da se za tlak od 200 bar (20 MPa) postižu gustoće od oko 0,9 g cm⁻³, što je sasvim usporedivo npr. s gustoćom kapljevitoga etanola kao organskoga otapala (0,79 g cm⁻³ pri 20 °C). Dakle, nadkritični CO₂ pri razmjerno niskoj temperaturi (nešto iznad 30 °C) i visokome tlaku može ostvariti snagu ukupne interakcije dovoljnu za otapanje (solvatiranje) čestica krutina. Niska radna temperatura pogoduje primjeni nadkritičnoga CO₂ za otapanje termolabilnih organskih spojeva.

Uza sličnu moć otapanja, nadkritični fluid ima znatnu prednost nad kapljevnom u pogledu difuzivnosti i viskoznosti. Red veličine difuzivnosti, D , za nadkritični fluid je oko 10⁻³ cm² s⁻¹, u usporedbi s 5·10⁻⁶ cm² s⁻¹ kod kapljevina. Viskoznost, η , nadkritičnoga fluida je dva reda veličine manja nego viskoznost kapljevine (10⁻⁴ g cm⁻¹s⁻¹ prema 10⁻² g cm⁻¹s⁻¹). To znači da su difuzijska ograničenja pri otapanju krutina znatno manja kod nadkritičnoga fluida – otapanje je znatno brže. K tome, nadkritični fluid je plin, u procesnoj posudi ne tvori granicu faza, nema kapilarnih pojava; sredstvo za otapanje može prodrijeti i u najsitnije pore materijala koji se ekstrahira/otapa.

Prednosti nadkritičnoga CO₂ kao otapala su i u njegovoj razmjernoj dostupnosti, netoksičnosti i nezapaljivosti. Selektivnost i moć otapanja nadkritičnoga CO₂ mogu se znatno promijeniti dodatkom malih količina suotapala (1 – 5 mol. %), najčešće metanola ili etanola za otapanje polarnih tvari, ili ugljikovodika za otapanje nepolarnih tvari, pri čemu se ne mijenjaju njegova osnovna svojstva – gustoća, difuzivnost i viskoznost.

Taloženje otopljenih tvari iz nadkritičnoga CO₂ lako se ostvaruje snižavanjem tlaka. Otopljena tvar precipitira bez tragova zaostalog otapala, a plinoviti se CO₂ može lako reciklirati ponovnim stlačivanjem.

Glavni nedostatak primjene nadkritičnih fluida kao otapala je cijena procesne opreme potrebne za rad s visokim tlakovima.

Sva navedena svojstva čine nadkritični CO₂ prikladnim otapalom u procesima pridobivanja i rafiniranja visokovrijednih prirodnih organskih spojeva u industrijama poput prehrambene, farmaceutske ili kozmetičke. Glavne tehnološke primjene su proizvodnja kave i čaja bez kofeina (teina), rafiniranje jestivih ulja, ekstrakcija prirodnih mirisa i aroma, začinskih komponenata, bojila i antioksidansa i sl.

10.11. Topljivost krutina u nadkritičnome fluidu

Osnovna jednadžba fazne ravnoteže za proračun i modeliranje topljivosti krutina u nadkritičnome fluidu je jednakost parcijalnih fugacitivnosti topljive tvari u krutini i nadkritičnome plinu (SF – engl. *supercritical fluid*):

$$\hat{f}_2^{\text{SF}} = \hat{f}_2^{\text{S}}. \quad (10.85)$$

CO₂ je komponenta 1, a topljiva tvar komponenta 2.

Uz pretpostavku da je krutina u stanju ravnoteže čista komponenta 2, slijedi:

$$\hat{f}_2^{\text{S}} = f_2^{\text{S}}. \quad (10.86)$$

Parcijalna fugacitivnost topljive tvari u plinovitoj fazi je:

$$\hat{f}_2^{\text{SF}} = y_2^{\text{SF}} \hat{\phi}_2^{\text{SF}} p. \quad (10.87)$$

Kombiniranjem prikazanih jednadžbi dolazi se do izraza za topljivost krutine:

$$y_2^{\text{SF}} = \frac{1}{\hat{\phi}_2^{\text{SF}}} \cdot \frac{f_2^{\text{S}}}{p}. \quad (10.88)$$

Izraz zahtijeva poznavanje fugacitivnosti čiste (topljive) krutine pri temperaturi i tlaku sustava, koja se može izračunati iz raspoloživih termodinamičkih podataka primjenom jednadžbe:

$$f_2^{\text{S}} = f_2^{\bullet} (PF)_2, \quad (10.89)$$

i:

$$f_2^{\text{S}} = \phi_2^{\bullet} p_2^{\bullet} \exp \left[\frac{v_2^{\text{S}} (p - p_2^{\bullet})}{RT} \right]. \quad (10.90)$$

Nakon uvrštavanja u jednadžbu topljivosti (10.88) dolazi se do izraza:

$$y_2^{\text{SF}} = \frac{\phi_2^{\bullet} p_2^{\bullet}}{\hat{\phi}_2^{\text{SF}} p} \exp \left[\frac{v_2^{\text{S}} (p - p_2^{\bullet})}{RT} \right]. \quad (10.91)$$

Za rješavanje prethodne jednadžbe potrebno je poznavati ravnotežni tlak sublimacije krutine, p_2^{\bullet} , molarni volumen krutine, v_2^{S} , te izraze potrebne za izračunavanje koeficijenata fugacitivnosti čiste pare u ravnotežnome stanju sublimacije, ϕ_2^{\bullet} , i parcijalnoga koeficijenta fugacitivnosti topljive komponente u nadkritičnome stanju fluida, $\hat{\phi}_2^{\text{SF}}$. Koeficijenti fugacitivnosti često se izračunavaju jednadžbama stanja, primjerice Peng-Robinsonovom,

Soave-Redlich-Kwongovom ili jednadžbom Patela i Teje, često uz posebna pravila miješanja. Kritični parametri ili molekularni parametri jednadžbi stanja (a i b) obično nisu dostupni za složene organske molekule, ali se mogu procijeniti metodama strukturno-grupnih doprinosa.

Jednadžba topljivosti u nadkritičnome fluidu može se pojednostaviti. Tlak sustava obično je znatno veći od ravnotežnoga tlaka sublimacije za otopljenu tvar: $p > p_2^\bullet$. Također, ravnotežni tlak sublimacije obično je tako nizak da se para pri tom tlaku vlada idealno: $\varphi_2^\bullet \rightarrow 1$. Topljivost krutina obično je razmjerno niska, $y_2 \rightarrow 0$, pa se parcijalni koeficijent fugacitivnosti pri bilo kojoj ravnotežnoj koncentraciji otopljene tvari malo razlikuje od vrijednosti pri beskonačnome razrjeđenju: $\hat{\varphi}_2^{\text{SF}} \rightarrow \hat{\varphi}_2^{\text{SF},\infty}$. To znači da je za njegovo eksperimentalno određivanje dovoljno provesti mjerenje pri jednoj koncentraciji. Uzimajući sve navedeno u obzir, može se postaviti sljedeća jednadžba za topljivost:

$$y_2^{\text{SF}} = \frac{p_2^\bullet}{\hat{\varphi}_2^{\text{SF},\infty} p} \exp\left[\frac{pv_2^{\text{S}}}{RT}\right]. \quad (10.92)$$

PRIMJER 10.8: Na osnovi Peng-Robinsonove jednadžbe stanja i pravila miješanja prema M. Mukhopadhyay i Raghuram Raou (MUKHOPADHYAY, 1993.) treba procijeniti topljivost krutih komponenata u sustavu CO₂(1) – benzojeva kiselina(2) – 1,10-dekandiol(3) pri 308,15 K i 318,15 K i usporediti je s eksperimentalnim podacima prema Chimovitzu i Pennisiju (CHIMOVITZ, 1986.).

RJEŠENJE: Eksperimentalni podaci o topljivosti prikazani su u tablici 10.7.

Tablica 10.7 Eksperimentalni podaci o topljivosti krutina u sustavu CO₂(1) – benzojeva kiselina(2) – 1,10-dekandiol(3) pri 308,15 K i 318,15 K, prema Chimovitzu i Pennisiju (CHIMOVITZ, 1986.).

T/K	p/bar	$y_2 \cdot 10^3$	$y_3 \cdot 10^4$
308,15	163,8	2,338	1,814
	186,4	2,689	2,360
	230,9	3,246	2,542
	265,1	3,425	2,882
	306,4	3,874	3,064
318,15	163,8	2,755	3,411
	186,8	3,195	3,486
	226,1	3,843	4,107
	267,6	4,582	4,125
	307,1	4,840	5,335

Osnovna jednadžba za proračun topljivosti krutine u nadkritičnome fluidu (10.91):

$$y_k^{\text{SF}} = \frac{\varphi_k^\bullet p_k^\bullet}{\hat{\varphi}_k^{\text{SF}} p} \exp\left[\frac{v_k^{\text{S}}(p - p_k^\bullet)}{RT}\right]. \quad (10.93)$$

pri niskim ravnotežnim tlakovima krutine prelazi u oblik:

$$y_k^{\text{SF}} = \frac{p_k^\bullet}{\hat{\varphi}_k^{\text{SF}} p} \exp\left[\frac{v_k^{\text{S}}(p - p_k^\bullet)}{RT}\right]. \quad (10.94)$$

Izraz za koeficijent fugacitivnosti otopljene tvari za općenitu jednadžbu trećeg stupnja glasi:

$$\ln \hat{\varphi}_k^{\text{SF}} = \frac{1}{RT} \int_v^\infty \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_k} \right)_{T,v,n_{i \neq k}} - \frac{RT}{v} \right] dv - \ln \frac{pv}{RT}. \quad (10.95)$$

Za izračunavanje parcijalne derivacije u podintegralnome izrazu treba postaviti prikladna pravila miješanja. Predloženo pravilo miješanja za parametar b je uobičajeni izraz (2.152):

$$b_M = \sum_{i=1}^{nk} y_i b_i.$$

Pravilo miješanja za interakcijski parametar, a , ovisit će, kod čestica bitno različitih dimenzija i visokih gustoća karakterističnih za nadkritično otapalo, osim o interakcijskim parametrima komponenata, a_i , još i o dimenzijskim parametrima komponenti, b_i , prema jednadžbi:

$$(a\alpha)_M = \sum_{i=1}^{nk} \sum_{j=1}^{nk} y_i y_j (a\alpha)_{ij} \left(\frac{b_M}{b_{ij}} \right)^{m_{ij}}. \quad (10.96)$$

gdje je m_{ij} ugodivi parametar. Za ukrštene parametre ovdje vrijedi:

$$(a\alpha)_{ij} = \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j}, \quad (10.97)$$

$$b_{ij} = \sqrt{b_i b_j}. \quad (10.98)$$

Parametri komponenata su, prema (2.115) i (2.103):

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

$$b = \frac{\Omega_b R T_K}{p_K},$$

Uz (2.124), (2.125) i (2.126):

$$\Omega = 13 + 16\sqrt{2},$$

$$\Omega_b = \frac{1}{32} \left(3\Omega^{1/3} - \frac{21}{\Omega^{1/3}} - 1 \right) = 0,07780,$$

$$\Omega_a = \frac{26\Omega_b^3 + 30\Omega_b^2 - 3\Omega_b + 1}{27\Omega_b} = 0,45724.$$

Uvrštavanjem pravila miješanja u PR-jednadžbu, nakon diferenciranja, dobiva se izraz za koeficijent fugacitivnosti:

$$\ln \hat{\phi}_k^{\text{SF}} = (z-1)B_1 - \ln(z - B_M) - \frac{(a\alpha)_M}{2\sqrt{2}RTb_M} (A_1 + A_2 - B_1) \ln \left(\frac{z + 2,414B_M}{z - 0,414B_M} \right). \quad (10.99)$$

uz:

$$A_M = \frac{(a\alpha)_M p}{R^2 T^2}, \quad (10.100)$$

$$B_M = \frac{b_M p}{RT}, \quad (10.101)$$

$$B_1 = \frac{b_k}{b_M}, \quad (10.102)$$

$$A_1 = \frac{2}{(a\alpha)_M} \sum_{i=1}^{nk} y_i (a\alpha)_{ik} \left(\frac{b_M}{b_{ik}} \right)^{m_{ik}}, \quad (10.103)$$

$$A_2 = \frac{1}{(a\alpha)_M} (B_1 - 1) \sum_{i=1}^{nk} \sum_{j=1}^{nk} y_i y_j (a\alpha)_{ij} m_{ij} \left(\frac{b_M}{b_{ij}} \right)^{m_{ij}}. \quad (10.104)$$

U trokomponentnome sustavu (dvije krutine u CO₂), indeks k može biti 2 ili 3.

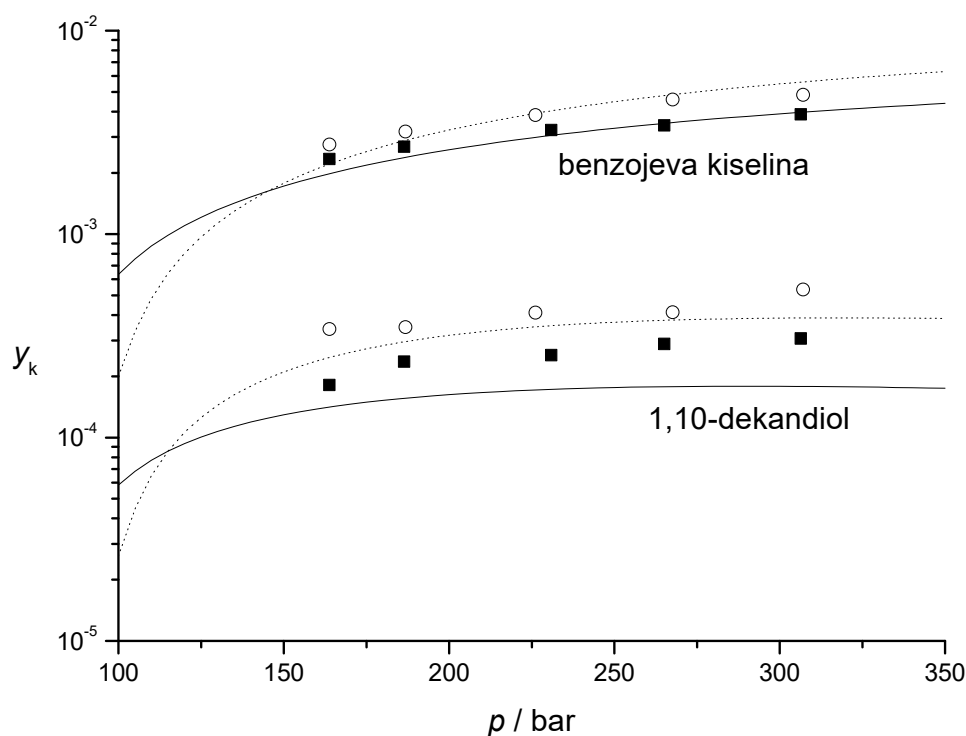
Kritični parametri i molarni volumeni krutine za komponente sustava su:

	T_K/K	p_K/bar	ω	$v_2^S/(\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1})$
CO ₂	304,12	73,74	0,225	
benzojeva kiselina	752,80	45,83	0,620	0,096473
1,10-dekandiol	720,40	23,70	1,325	0,1584

Ugodivi interakcijski parametri i ravnotežni tlakovi sublimacije krutine su:

T/K	$m_{12}=m_{21}$	$m_{13}=m_{31}$	$m_{23}=m_{32}$	p_2^*/Pa	p_3^*/Pa
308,15	0,61	0,92	1	0,264	$2,97 \cdot 10^{-3}$
318,15	0,58	0,91	1	0,780	$1,62 \cdot 10^{-2}$

Jednadžbe za topljivost, y_k^{SF} moraju se, za zadani tlak, rješavati iterativno, jer koeficijenti fugacitivnosti ovise o y_k^{SF} . Rezultati su prikazani na slici 10.43.



Slika 10.43 Usporedba modelnih (MUKHOPADHYAY, 1993.) i eksperimentalnih (CHIMOVITZ, 1986.) topljivosti benzojeve kiseline i 1,10-dekandiola u nadkritičnome CO₂ – trokomponentni sustav. Pune linije i crni kvadrati su topljivosti pri 308,15 K, a točkaste linije i bijeli kružići topljivosti pri 318,15 K.

10.12. Literatura

- (ACREE, 2001.) William E. Acree, Jr., Michael H. Abraham, *Solubility Predictions for Crystalline Nonelectrolyte Solutes Dissolved in Organic Solvents Based upon the Abraham General Solvation Model*, Canadian Journal of Chemistry, **79** (2001) 1466–1476.
- (CALVET, 1995.) Teresa Calvet, Harry. A. J. Oonk, *Laevorotatory-Carvoxime + Dextrorotatory-Carvoxime, a Unique Binary System*, Calphad, **19** (1995) 49–56.
- (CHIMOVITZ, 1986.) Eldred H. Chimovitz, Kenneth J. Pennisi, *Process Synthesis Concepts for Supercritical Gas Extraction in the Crossover Region*, American Institute of Chemical Engineering Journal, **32** (1986) 1665–1676.
- (CHRISTOV, 1999.) Christomir Christov, *Study of $(m_1KCl+m_2MeCl_2)(aq)$ and $(m_1K_2SO_4+m_2MeSO_4)(aq)$ where m Denotes Molality and Me Denotes Cu, or Ni at the Temperature 298.15 K*, Journal of Chemical Thermodynamics, **31** (1999) 71–83.
- (DALE, 1981.) Glenn H. Dale, *Crystallization, Extractive and Adductive*, u *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, urednik John J. McKetta, Marcel Dekker, New York, 1981., str. 456.
- (DOMAŃSKA, 2007.) Urszula Domańska, Małgorzata Marciniak, *Experimental (Solid + Liquid) Phase Equilibria of (Alkan-1-ol + Benzonitrile), (Amine + Benzonitrile) Binary Mixtures, and (Decan-1-ol + Decylamine + Benzonitrile) Ternary Mixtures*, Fluid Phase Equilibria, **251** (2007) 161–166.
- (EL GOUNDALI, 2007.) Bahija El Goundali, Mohamed Kaddami, *The Ternary System $H_2O-Fe(NO_3)_3-Co(NO_3)_2$ Isotherms 0 and 15 °C*, Fluid Phase Equilibria, **260** (2007) 295–299.
- (HARDING, 1948.) J.V. Harding. W.T. Pell-Walpole, *The Constitution of Tin-Rich Tin-Antimony-Copper Alloys*, Journal of the Institute of Metals, **75** (1948–49) 115–130.
- (HER, 2005.) Tze-Min Her, Liang-Sun Lee, Shih-Chieh Hsu, *Solid–Liquid Equilibria of Mixtures Containing tert-Butanol, m-Chlorophenol, and p-Chlorophenol and Development of Adductive Crystallization Processes*, Fluid Phase Equilibria, **237** (2005) 152–161.
- (JANAF, 2012.) Podaci iz JANAF-ove baze, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- (JIA, 2007.) Qingzhu Jia, Peisheng Ma, Shaona Ma, Chang Wang, *Solid-Liquid Equilibria of Benzoic Acid Derivatives in 1-Octanol*, Chinese Journal of Chemical Engineering, **15** (2007) 710–714.
- (LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1964.) Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, Vol. 6, Aufl., Bd.II/2c*, Springer, Berlin, 1964.
- (LAZZARONI, 2005.) Michael J. Lazzaroni, David Bush, Charles A. Eckert, Timothy C. Frank, Sumnesh Gupta, James D. Olson, *Revision of MOSCED Parameters and Extension to Solid Solubility Calculations*, Industrial and Engineering Chemistry Research, **44** (2005) 4075–4083.
- (LEE, 1935.) H. Howard Lee, J. C. Warner, *The System Biphenyl-Bibenzyl-Naphthalene. Nearly Ideal Binary and Ternary Systems*, Journal of the American Chemical Society, **57** (1935) 318–321.
- (LIN, 2004.) Ho-Mu Lin, Yu-Hsing Chou, Fu-Li Wu, Ming-Jer Lee, *Solid–Liquid Equilibria of Closely Boiling Compounds of 4-Methoxyphenol and Catechol with p-Cresol*, Fluid Phase Equilibria, **220** (2004) 71–76.
- (LINKE, 1965.) William F. Linke, Atherton Seidell, *Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds (4th ed.)*, Van Nostrand, New York, 1965.
- (MUKHOPADHYAY, 1993.) Mamata Mukhopadhyay, G. V. Raghuram Rao, *Thermodynamic Modeling for Supercritical Fluid Process Design*, Industrial and Engineering Chemistry Research, **32** (1993) 922–930.
- (OTT, 1983.) J. Bevan Ott, Juliana R. Goates, *(Solid + Liquid) Phase Equilibria in Binary Mixtures Containing Benzene, a Cycloalkane, an n-Alkane, or Tetrachloromethane. An Equation for Representing (Solid + Liquid) Phase Equilibria*, Journal of Chemical Thermodynamics, **15** (1983) 267–278.
- (PASSMORE, 2005.) Clare Passmore, Claire Gilligan, US Patent 6841161, 2005.
- (PARIAUD, 1950.) Jean-Charles Pariaud, *Étude physico-chimique du système binaire cyclohexanone–tétrachlorure de carbon*, Bulletin de la Société Chimique de France, **17** (1950) 1239–1241.
- (SCHMITT, 1986.) William J. Schmitt, Robert C. Reid, *Solubility of Monofunctional Organic Solids in Chemically Diverse Supercritical Fluids*, Journal of Chemical and Engineering Data, **31** (1986) 204–212.

(SCHRÖDER, 1893.) Iw. Schröder, *Über die Abhngigkeit der Löslichkeit eines festen Körpers von seiner Schmelztemperatur*, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **11** (1893) 449–465.

(TAKIYAMA, 2002.) Hiroshi Takiyama, Hirobumi Suzuki, Hirohisa Uchida, Masakuni Matsuoka, *Determination of Solid–Liquid Phase Equilibria by Using Measured DSC Curves*, *Fluid Phase Equilibria*, **194–197** (2002) 1107–1117.

(THOMAS, 1984.) Eugene R. Thomas, Charles A. Eckert, *Prediction of Limiting Activity Coefficients by a Modified Separation of Cohesive Energy Density Model and UNIFAC*, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, **23** (1984) 194–209.

(WALAS, 1985.) Stanley M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth, Boston, 1985.

(ZHAO, 2008.) Hongkun Zhao, Rongrong Li, Daosen Zhang, Qihong Zhang, Haizhe Ji, Yu Yuan, *Solid–Liquid Phase Equilibrium and Phase Diagram for Ternary 3-Nitrophthalic Acid–4-Nitrophthalic Acid–Water System at 283.15 K and 333.15 K*, *Fluid Phase Equilibria*, **265** (2008) 25–29.

Equation Section 1111. Kemijska ravnoteža

U središtu većine postrojenja kemijske industrije nalazi se kemijski reaktor u kojem se odvija kemijska reakcija: jedan ili više reaktanata pretvara se, pri prikladnim uvjetima tlaka i temperature, u jedan ili više produkata. Iako priprema reaktanata i separacija produkata može zauzimati veći dio postrojenja i tvoriti glavnu njegovih troškova, baš kemijska pretvorba daje smisao cijelome procesu – nastaje nova, korisna, utrživa tvar – stvara se nova vrijednost. Termodinamika ravnotežnih sustava općenito, a posebice njezin kemijsko-inženjerski dio, daje osnovne informacije o tome koje je kemijske pretvorbe, i pod kojim uvjetima, moguće provesti, koliko produkata može nastati, te koliki je energetski učinak kemijske reakcije.

11.1. Nulti zakon termodinamike za kemijsku ravnotežu

Uvjeti kemijske ravnoteže izložit će se na tragu slijeda prikazanoga u prethodnim poglavljima za fazne ravnoteže. I u stanju kemijske ravnoteže moraju biti zadovoljeni svi osnovni zakoni termodinamike. Nulti zakon termodinamike daje uvjet termičke ravnoteže koji za kemijsku ravnotežu u višefaznim sustavima (heterogenu kemijsku ravnotežu) glasi:

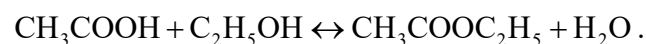
$$T^I = T^{II} = \dots = T^{nf} . \quad (11.1)$$

Rimski brojevi označavaju pojedine faze u sustavu, ukupno nf faza. Uvjet u prikazanome obliku nema smisla razmatrati provodi li se kemijska reakcija u jednoj fazi (plinovitoj, kapljevitaj ili čvrstoj). Međutim, i u homogenim sustavima ima smisla govoriti o jednakosti temperature u svakom djeliću sustava u stanju ravnoteže.

11.2. Prvi zakon termodinamike za kemijsku ravnotežu: bilanca tvari

Prvi zakon termodinamike obuhvaća bilance tvari i energije. I dok se bilanca tvari kod faznih ravnoteža zasnivala na ulaznim komponentama čija se množina u sustavu nije mijenjala, kod kemijskih ravnoteža to očito nije moguće jer se kemijskom reakcijom reaktanti prevode u produkte. Bilancu tvari treba zasnovati na nepromjenljivoj veličini, a to je u slučaju kemijske ravnoteže brojnost pojedinih atoma u sustavu.

Bilančne jednadžbe izvest će se na primjeru reakcije esterifikacije: u reaktor za esterifikaciju uvodi se 2 mol octene kiseline i 1 mol etanola; ulazna struja sadrži još i 0,03 mol etil-acetata i 0,02 mol vode. Jednadžba reakcije esterifikacije je:



Prema primjeru, u sustav se uvode četiri komponente, $nk = 4$. Nakon završetka reakcije, tj. uspostavljanja kemijske ravnoteže, u sustavu su prisutne iste te komponente, ali u različitim omjerima. U sustav se uvode tri različite vrste atoma (elemenata – ugljik, kisik i vodik), $ne = 3$. Nakon uspostavljanja kemijske ravnoteže, broj atoma pojedine vrste nepromijenjen je. Također, nepromijenjen je i ukupni broj atoma.

Broj atoma ugljika na ulazu je: 2 mol octene kiseline \times 2 mol atoma ugljika po molu octene kiseline + 1 mol etanola \times 2 mol atoma ugljika po molu etanola + 0,03 mol etil-acetata \times 4 mol atoma ugljika po molu etil-acetata + 0,02 mol vode \times 0 mol atoma ugljika po molu vode. Općenito, taj se proračun može pisati kao:

$$b_C^F = \sum_{i=1}^{nk} n_i^F \beta_{iC}, \quad (11.2)$$

gdje F označava ulaznu struju. β_{iC} je stehiometrijska brojnost atoma C u molekuli komponente i .

Broj ugljikovih atoma ne mijenja se reakcijom esterifikacije. Vrijedi stoga:

$$b_C^F = b_C^O; \quad (11.3)$$

O označava izlaznu struju (nakon uspostavljanja ravnoteže). U izlaznoj struji atomi ugljika prebrojavaju se na isti način, pa se može pisati:

$$\sum_{i=1}^{nk} n_i^F \beta_{iC} = \sum_{i=1}^{nk} n_i^O \beta_{iC}. \quad (11.4)$$

Sličan način prebrojavanja može se provesti i za ostale atome, pa vrijedi općenit izraz:

$$\sum_{i=1}^{nk} n_i^F \beta_{iE} = \sum_{i=1}^{nk} n_i^O \beta_{iE}, \quad (11.5)$$

gdje E označava pojedinu atomsku (elementarnu) vrstu.

Za slučaj heterogene kemijske ravnoteže, gdje se izlazna struja sastoji od nf faza, može se pisati:

$$\sum_{i=1}^{nk} n_i^F \beta_{iE} = \sum_{i=1}^{nk} n_i^I \beta_{iE} + \sum_{i=1}^{nk} n_i^{II} \beta_{iE} + \dots + \sum_{i=1}^{nk} n_i^{nf} \beta_{iE}. \quad (11.6)$$

Postavlja se, dakle, ukupno ne bilanci za pojedine atome. Zbrajanjem bilanci za pojedine atome dolazi se do ukupne bilance tvari (atoma):

$$\sum_{j=1}^{ne} \sum_{i=1}^{nk} n_i^F \beta_{ij} = \sum_{j=1}^{ne} \sum_{i=1}^{nk} n_i^I \beta_{ij} + \sum_{j=1}^{ne} \sum_{i=1}^{nk} n_i^{II} \beta_{ij} + \dots + \sum_{j=1}^{ne} \sum_{i=1}^{nk} n_i^{nf} \beta_{ij}. \quad (11.7)$$

Po uzoru na fazne ravnoteže, može se iskazati i bilanca tvari za pojedine faze u izlaznoj struji, kao:

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i^I = \sum_{i=1}^{nk} x_i^{II} = \dots = \sum_{i=1}^{nk} x_i^{nf} = 1. \quad (11.8)$$

11.3. Prvi zakon termodinamike za kemijsku ravnotežu: bilanca energije

Provodi li se proces pod stalnim tlakom, prikladna mjera sadržaja energije pojedine komponente je njezina entalpija. Ukupna entalpija ulazne struje je:

$$H^F = \sum_{i=1}^{nk} n_i^F h_i^F. \quad (11.9)$$

h_i^F je molarna entalpija komponente i pri tlaku i temperaturi ulazne struje. Sličan izraz vrijedi i za izlaznu struju, pa se može pisati:

$$H^O = \sum_{i=1}^{nk} n_i^O h_i^O. \quad (11.10)$$

Sastoji li se izlazna struja od više faza, vrijedi:

$$H^O = \sum_{i=1}^{nk} n_i^I h_i^I + \sum_{i=1}^{nk} n_i^{II} h_i^{II} + \dots + \sum_{i=1}^{nk} n_i^{nf} h_i^{nf} . \quad (11.11)$$

Izraz za ukupnu bilancu entalpije ovisi o vrsti sustava koji se razmatra. Provodi li se reakcija pri stalnome tlaku u izoliranome sustavu (adijabatski), tada vrijedi:

$$H^F = H^O , \quad (11.12)$$

$$\sum_{i=1}^{nk} n_i^F h_i^F = \sum_{i=1}^{nk} n_i^O h_i^O , \quad (11.13)$$

$$\sum_{i=1}^{nk} n_i^F h_i^F = \sum_{i=1}^{nk} n_i^I h_i^I + \sum_{i=1}^{nk} n_i^{II} h_i^{II} + \dots + \sum_{i=1}^{nk} n_i^{nf} h_i^{nf} . \quad (11.14)$$

Dopušta li se izmjena topline (zagrijavanje ili hlađenje reakcijskoga sustava), vrijedi:

$$H^F = H^O + Q , \quad (11.15)$$

gdje je Q izmijenjena toplina.

Da bi se korektno uzeli u obzir toplinski efekti kemijskih reakcija, entalpije pojedinih komponenata pri tlaku i temperaturi ulaza ili izlaza moraju se izračunavati iz tabeliranih vrijednosti entalpija nastajanja, Δh_f° . Većina kemijsko-inženjerskih priručnika, primjerice (POLING, 2000.), sadrži standardne entalpije nastajanja pri 1 bar i 298,15 K, Δh_{f0}° . Pritom su entalpijama svih elemenata u standardnome stanju efektivno pridružene vrijednosti 0. Entalpije tvari pri drugim temperaturama i tlakovima izračunavaju se iz tabeliranih vrijednosti primjenom odgovarajućih termodinamičkih formula. Neke zbirke termodinamičkih podataka sadrže entalpije nastajanja pri različitim temperaturama, primjerice (JANAF, 1998.).

Entalpija komponente pri uvjetima tlaka i temperature koji se razlikuju od standardnih može se izračunati prema:

$$h = \Delta h_{f0}^\circ + \int_{T^\circ}^T c_{p^\circ}(T) dT + \sum \Delta h_p + \int_{p^\circ}^p \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp . \quad (11.16)$$

Jednadžbu treba shvatiti pedagoški jer će se njezin stvarni oblik mijenjati od slučaja do slučaja. Potrebni termodinamički podaci su ovisnost toplinskoga kapaciteta o temperaturi pri referentnome tlaku, $c_p(T)$, entalpije eventualnih faznih prijelaza, Δh_p , primjerice taljenja, isparavanja..., te ovisnost entalpije o tlaku pri konstantnoj temperaturi. Treba se prisjetiti da se ta ovisnost može izračunati iz jednadžbi stanja. Iz općega izraza (1.79):

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p ,$$

dolazi se, primjerice, do jednadžbe:

$$\int_{p^\circ}^p \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp = RT(z-1) + \int_{\infty}^v \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv . \quad (11.17)$$

Ovisnost entalpije o tlaku izračunava se iz jednadžbe stanja eksplicitne po tlaku, primjerice Peng-Robinsonove jednadžbe stanja.

Dosad prikazane jednačbe za entalpijsku bilancu nisu sasvim korektne jer zanemaruju entalpijske promjene pri miješanju. Taj se problem može riješiti uvođenjem ekscesnih entalpija. Za izolirani se sustav može pisati:

$$\sum_{i=1}^{nk} n_i^F h_i^F + H^{\text{ex},F} = \sum_{i=1}^{nk} n_i^O h_i^O + H^{\text{ex},O}, \quad (11.18)$$

$$\sum_{i=1}^{nk} n_i^F h_i^F + H^{\text{ex},F} = \sum_{i=1}^{nk} n_i^I h_i^I + H^{\text{ex},I} + \sum_{i=1}^{nk} n_i^{II} h_i^{II} + H^{\text{ex},II} + \dots + \sum_{i=1}^{nk} n_i^{nf} h_i^{nf} + H^{\text{ex},nf}, \quad (11.19)$$

11.4. Drugi zakon termodinamike – jednačba kemijske ravnoteže

Drugi zakon termodinamike daje uvjete ravnoteže. U izoliranome sustavu, termodinamička ravnoteža karakterizira se maksimumom entropije sustava, vidi izraze (7.8) i (7.9):

$$S = \max \Rightarrow dS = 0. \quad (11.20)$$

U višefaznome izoliranome sustavu uvjet maksimuma entropije može se zamijeniti skupom ekvivalentnih uvjeta:

$$T^I = T^{II} = \dots = T^{nf}, \quad (11.21)$$

$$p^I = p^{II} = \dots = p^{nf}, \quad (11.22)$$

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^{nf}. \quad (11.23)$$

I dok se prvi i drugi uvjet, manje-više, intuitivno podrazumijevaju, jer opisuju termičku i mehaničku ravnotežu sustava, treći je uvjet osobito važan za proračun kemijske ravnoteže u višefaznim sustavima. Središnji dio izračunavanja kemijske ravnoteže bit će upravo određivanje kemijskih potencijala komponenata. Jednakost kemijskih potencijala pojedinih komponenata u svim fazama imat će za posljednicu znatno pojednostavljenje proračuna kemijske ravnoteže u heterogenim sustavima. Zadovoljavanjem jednačbe kemijske ravnoteže u jednoj fazi, te svih jednačbi fazne ravnoteže, automatski će se zadovoljiti i jednačbe kemijske ravnoteže u preostalim fazama.

U kemijskom inženjerstvu posebno su važni zatvoreni sustavi pri stalnom tlaku i temperaturi. U takvim se sustavima ravnoteža karakterizira minimumom Gibbsove energije, vidi jednačbe (9.12) i (9.13):

$$G = \min \Rightarrow dG = 0. \quad (11.24)$$

U zatvorenome sustavu u kojem se odvija kemijska reakcija, množine komponenata kontinuirano se mijenjaju. Diferencijal Gibbsove energije sustava tada je (6.93):

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \sum_{i=1}^{nk} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} dn_i.$$

Pri stalnom tlaku i temperaturi vrijedi $dp = 0$ i $dT = 0$. Slijedi:

$$dG = \sum_{i=1}^{nk} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} dn_i. \quad (11.25)$$

U prethodnoj se jednačbi prepoznaje definicija kemijskoga potencijala (4.177):

$$\mu_i \equiv \bar{g}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} .$$

Pri općenitij raspravi o termodinamičkoj ravnoteži već je uveden pojam stupnja napredovanja (dosega) kemijske reakcije, ξ , kojim se, za definiranu kemijsku reakciju, međusobno povezuju promjene množina tvari pojedinih reaktivnih komponenata, jednačba (6.95):

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} .$$

ν_i je stehiometrijski koeficijent, pozitivan za produkte i negativan za reaktante. Uvođenjem kemijskoga potencijala i stupnja napredovanja kemijske reakcije dolazi se do izraza (6.97):

$$dG = \left(\sum_{i=1}^{nk} \nu_i \mu_i \right) d\xi .$$

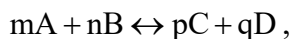
U stanju termodinamičke ravnoteže pri stalnom tlaku i temperaturi, množine tvari više se ne mijenjaju. Gibbsova energija sustava dosegla je svoj minimum pri ravnotežnome dosegu reakcije, izraz (6.101):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p, T} = 0 .$$

Iz dvaju prethodnih izraza slijedi:

$$\sum_{i=1}^{nk} \nu_i \mu_i = 0 . \quad (11.26)$$

Radi se o osnovnoj jednačbi kemijske ravnoteže u kemijskom inženjerstvu, unatoč njezinoj formalnoj jednostavnosti. Riječima se može iskazati na sljedeći način: stehiometrijska suma kemijskih potencijala u ravnotežnome stanju jednaka je nuli. Za općenitu kemijsku reakciju:



stehiometrijski koeficijenti su: $\nu_{\text{A}} = -m$, $\nu_{\text{B}} = -n$, $\nu_{\text{C}} = p$, $\nu_{\text{D}} = q$. Vrijedi:

$$-m\mu_{\text{A}} - n\mu_{\text{B}} + p\mu_{\text{C}} + q\mu_{\text{D}} = 0 . \quad (11.27)$$

ili:

$$p\mu_{\text{C}} + q\mu_{\text{D}} = m\mu_{\text{A}} + n\mu_{\text{B}} . \quad (11.28)$$

Stehiometrijski zbroj kemijskih potencijala produkata jednak je stehiometrijskome zbroju kemijskih potencijala reaktanata. U stanju ravnoteže ne dolazi do neto pretvorbe reaktanata u produkte, tj. nema „toka“ tvari s lijeve na desnu stranu reakcije. Uočava se analogija s faznom ravnotežom, u kojoj, zbog jednakosti kemijskih potencijala komponente u objema fazama:

$$\mu_i^{\text{I}} = \mu_i^{\text{II}} , \quad (11.29)$$

ne dolazi do neto „toka“ tvari iz jedne u drugu fazu. Riječ „neto“ ovdje označava da je termodinamička ravnoteža zapravo dinamička ravnoteža, kako i sam naziv implicitno kaže. Procesi kemijske pretvorbe i prijelaza tvari između faza odvijaju se stalno, ali su njihove brzine u jednome i drugome smjeru jednake ili „uravnotežene“.

Za rješavanje jednadžbe kemijske ravnoteže potrebno je, dakle, poznavati kemijski potencijal komponente u ovisnosti o tlaku i temperaturi. Kemijski potencijal komponente izražava se u odnosu na prikladno odabrano standardno stanje, kao (4.184):

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i.$$

Standardno stanje za promatranu komponentu često je stanje čiste tvari pri temperaturi sustava i referentnome tlaku. Standardni kemijski potencijal tada je jednak molarnoj Gibbsovoj energiji čiste tvari:

$$\mu_i^\circ = g_i^\bullet. \quad (11.30)$$

Da bi se mogle usporediti Gibbsove energije različitih čistih tvari pri referentnome tlaku i temperaturi sustava, potrebno je konstruirati prikladan referentni sustav. Većina kemijsko-inženjerskih priručnika, primjerice (POLING, 2000.), sadrži standardne Gibbsove energije nastajanja pri (standardnome) stanju od 1 bar i 298 K, Δg_{f0}° . Pritom su Gibbsovim energijama svih elemenata u standardnome stanju efektivno pridružene vrijednosti 0. Neke zbirke termodinamičkih podataka, primjerice (JANAF, 1998.), sadrže Gibbsove energije nastajanja pri različitim temperaturama, Δg_f° , i tada se može pisati:

$$\mu_i^\circ = g_i^\bullet = \Delta g_f^\circ. \quad (11.31)$$

Gibbsova energija čiste komponente pri temperaturi sustava, g_i^\bullet , može se izračunati iz Δg_{f0}° , raspolaže li se potrebnim termodinamičkim podacima. Jedan od načina izračunavanja prikazan je u nastavku.

Iz tabeliranih standardnih vrijednosti Δg_{f0}° i Δh_{f0}° pri tlaku od 1 bar i 298,15 K prvo se izračunava standardna entropija nastajanja, Δs_{f0}° . Iz opće jednadžbe (1.13):

$$G = H - TS,$$

slijedi:

$$\Delta s_{f0}^\circ = \frac{\Delta h_{f0}^\circ - \Delta g_{f0}^\circ}{T^\circ}. \quad (11.32)$$

T° je standardna temperatura od 298,15 K. Poznaje li se ovisnost toplinskoga kapaciteta o temperaturi, tada se entalpije i entropije nastajanja pri različitim temperaturama i standardnome tlaku izračunavaju prema:

$$h_i^\bullet = \Delta h_{f0}^\circ + \int_{T^\circ}^T c_{p^\circ}(T) dT, \quad (11.33)$$

$$s_i^\bullet = \Delta s_{f0}^\circ + \int_{T^\circ}^T \frac{c_{p^\circ}(T)}{T} dT, \quad (11.34)$$

u skladu s izrazima (1.64) i (1.74). Prethodna dva izraza formulacija su poznatih Kirchoffovih termokemijskih zakona, vidi npr. (ATKINS, 2002.) ili (KIRCHOFF, 1858.). Po potrebi, uračunavaju se i entalpije i entropije faznih prijelaza, Δh_p i Δs_p .

Pri željenoj temperaturi sustava, Gibbsova energija (čiste) komponente tada je:

$$g_i^\bullet = h_i^\bullet - Ts_i^\bullet. \quad (11.35)$$

U jednadžbi za izračunavanje kemijskoga potencijala komponente još preostaje problem izračunavanja aktivnosti. U plinskim reakcijskim smjesama, aktivnost komponente izračunava se prema izrazu (4.124):

$$a_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ},$$

i:

$$a_i = \frac{\hat{\phi}_i p y_i}{\phi_i^\circ p^\circ}. \quad (11.36)$$

p° je referentni tlak (1 bar ili 1 atm). f_i° i ϕ_i° su fugacitivnost i koeficijent fugacitivnosti čiste komponente pri referentnome tlaku i temperaturi sustava i mogu se izračunati iz jednadžbe stanja. p je tlak sustava, y_i je molarni udio komponente u smjesi; njihov produkt je parcijalni tlak, p_i . Parcijalna fugacitivnost i parcijalni koeficijent fugacitivnosti, koji se pojavljuju u jednadžbama, također se mogu izračunati iz jednadžbe stanja za plinsku smjesu.

U kapljevitim reakcijskim smjesama vrijedi jednadžba (7.48):

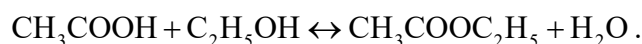
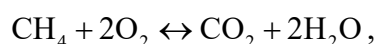
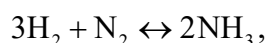
$$a_i = x_i \gamma_i.$$

x_i je molarni udio komponente u kapljevitini, a γ_i odgovarajući koeficijent aktivnosti, koji se računa iz modela.

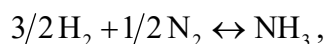
11.5. Opis ravnoteže kemijskim reakcijama

U osnovi svakoga pristupa problemu kemijske ravnoteže jesu reakcijske komponente nazočne u sustavu, tj. njihov kemijski potencijal u ovisnosti o tlaku i temperaturi, a ne sama kemijska reakcija koja se odvija u sustavu. Zapravo, problem kemijske ravnoteže načelno se može riješiti i bez poznavanja stvarnih kemijskih reakcija koje se odvijaju u sustavu.

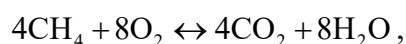
U razmjerno jednostavnim reakcijskim sustavima s malim brojem komponenata, poput sinteze amonijaka iz elemenata, potpune oksidacije metana kisikom ili esterifikacije octene kiseline i etanola lako je identificirati osnovne reakcije. One su:



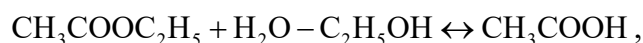
Reakcije se, međutim, mogu napisati i drukčije. Prva reakcija se, primjerice, može pisati kao:



druga kao:

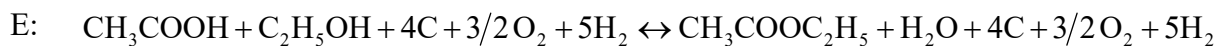


a treća kao:



bez gubitka termodinamičke informacije o reakcijskome sustavu. Zapravo, nad jednadžbama kemijskih reakcija moguće je provoditi, bez posljedica, linearne operacije zbrajanja (oduzimanja) te množenja (dijeljenja) skalarom.

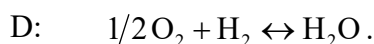
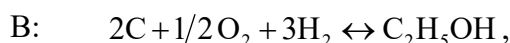
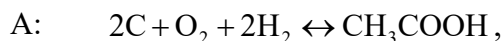
U prikazanoj jednadžbi esterifikacije, moguće je na lijevoj i desnoj strani dodati elemente ugljik, kisik i vodik:



Tako napisana jednadžba je linearna kombinacija:

$$E = C + D - A - B,$$

četiriju jednadžbi nastajanja osnovnih komponenata iz elemenata:



U opisanome primjeru krenulo se od jednadžbe reakcije i došlo do pojedinih komponenata, ali pristup može biti i obratan. Tako se iz podataka za standardne entalpije nastajanja komponenata linearnom kombinacijom može izračunati reakcijska entalpija i reakcijska Gibbsova energija, primjerice pri standardnim uvjetima:

$$\Delta h_{\text{r}}^{\circ} (\text{esterifikacija}) = \Delta h_{\text{f}}^{\circ} (\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) + \Delta h_{\text{f}}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}) - \Delta h_{\text{f}}^{\circ} (\text{CH}_3\text{COOH}) - \Delta h_{\text{f}}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}),$$

$$\Delta g_{\text{r}}^{\circ} (\text{esterifikacija}) = \Delta g_{\text{f}}^{\circ} (\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) + \Delta g_{\text{f}}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}) - \Delta g_{\text{f}}^{\circ} (\text{CH}_3\text{COOH}) - \Delta g_{\text{f}}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}).$$

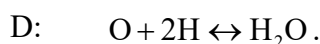
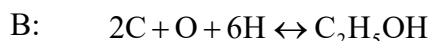
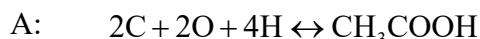
Općenito, vrijedi:

$$\Delta h_{\text{r}}^{\circ} = \sum_{i=1}^{nk} \nu_i \Delta h_{\text{f},i}^{\circ}, \quad (11.37)$$

$$\Delta g_{\text{r}}^{\circ} = \sum_{i=1}^{nk} \nu_i \Delta g_{\text{f},i}^{\circ}, \quad (11.38)$$

što su iskazi poznatoga Hessova zakona (HESS, 1840.). Ovdje je važno zaključiti da je termodinamička informacija koju sadržava reakcijska Gibbsova energija (ili entalpija) definirane kemijske reakcije jednaka informaciji koju sadržavaju Gibbsove energije (ili entalpije) reakcije nastajanja konstituenata kemijske reakcije iz odgovarajućih elemenata. Ta činjenica može poslužiti pri oblikovanju prikladnoga postupka za rješavanje ravnotežnoga problema u složenome reakcijskome sustavu.

Metoda linearne transformacije kemijskih jednadžbi može uključivati i hipotetske kemijske vrste, primjerice elementarni kisik i vodik:



$$E = C + D - A - B$$

Linearna transformacija kemijskih jednadžbi posebice je važna za analizu kemijskih reakcija u složenim sustavima, gdje se pojavljuje velik broj komponenata i velik broj mogućih reakcija. Za svođenje broja kemijskih reakcija na minimalan broj potreban za termodinamički opis sustava primjenjuju se upravo metode s linearnim transformacijama. Spomenut će se dvije: metoda matrične eliminacije i Denbighova metoda.



Gustav Robert Kirchoff (1824.–1887.)



Germain Henri Hess (1802.–1850.)

PRIMJER 11.1: Za reakciju katalitičke oksidacije amonijaka treba odrediti minimalan potreban skup neovisnih kemijskih reakcija dovoljan za opis reakcijskoga sustava. Primijeniti metodu matrične eliminacije. Primjer prema (BALZHISER, 1972.).

RJEŠENJE: Predložene kemijske reakcije koje se odvijaju pri katalitičkoj oksidaciji amonijaka su:

- A: $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \leftrightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$,
- B: $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$,
- C: $4\text{NH}_3 + 6\text{NO} \leftrightarrow 5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$,
- D: $2\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$,
- E: $2\text{NO} \leftrightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$,
- F: $\text{N}_2 + 2\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$.

Metoda matrične eliminacije počinje izradom matrice stehiometrijskih koeficijenata. Redci matrice su kemijske reakcije, a stupci su pojedine komponente reakcijskoga sustava.

	NH ₃	O ₂	NO	H ₂ O	N ₂	NO ₂
A	-4	-5	4	6	0	0
B	-4	-3	0	6	2	0
C	-4	0	-6	6	5	0
D	0	-1	-2	0	0	2
E	0	1	-2	0	1	0
F	0	-2	0	0	-1	2

Metodom matrične eliminacije nastoji se u dijagonalu matrice uvesti jedinice, a ispod dijagonale nule. Prvi je korak dijeljenje prvoga retka matrice stehiometrijskim koeficijentom

u prvome retku i prvome stupcu, ovdje s -4 . Rezultat se zapisuje u prvi redak. Tako prvi dijagonalni element postaje jednak 1:

	NH ₃	O ₂	NO	H ₂ O	N ₂	NO ₂
A/(-4)	1	5/4	-1	-3/2	0	0
B	-4	-3	0	6	2	0
C	-4	0	-6	6	5	0
D	0	-1	-2	0	0	2
E	0	1	-2	0	1	0
F	0	-2	0	0	-1	2

Drugi je korak množenje prvoga retka koeficijentima u prvome stupcu ostalih redaka; od rezultata se oduzimaju ostali retci, pri čemu se dobiveni rezultat zapisuje u iste te retke, svaki na svoje mjesto, primjerice: $\{[A/(-4)] \times (-4)\} - B$. Na taj način svi elementi prvoga stupca ispod dijagonale postaju 0:

	NH ₃	O ₂	NO	H ₂ O	N ₂	NO ₂
A/(-4) = -A/4	1	5/4	-1	-3/2	0	0
$\{[A/(-4)] \times (-4)\} - B = A - B$	0	-2	4	0	-2	0
$\{[A/(-4)] \times (-4)\} - C = A - C$	0	-5	10	0	-5	0
$\{[A/(-4)] \times 0\} - D = -D$	0	1	2	0	0	-2
$\{[A/(-4)] \times 0\} - E = -E$	0	-1	2	0	-1	0
$\{[A/(-4)] \times 0\} - F = -F$	0	2	0	0	1	-2

Treći je korak dijeljenje drugoga retka stehiometrijskim koeficijentom u drugome retku i drugome stupcu, ovdje s -2 . Rezultat se zapisuje u drugi redak. Tako drugi dijagonalni element postaje 1:

	NH ₃	O ₂	NO	H ₂ O	N ₂	NO ₂
A/(-4)	1	5/4	-1	-3/2	0	0
(A-B)/(-2)	0	1	-2	0	1	0
A-C	0	-5	10	0	-5	0
-D	0	1	2	0	0	-2
-E	0	-1	2	0	-1	0
-F	0	2	0	0	1	-2

Četvrti je korak analogan drugomu. Drugi se redak množi koeficijentima drugoga stupca ostalih redaka, od trećeg do šestog. Od rezultata se oduzimaju ostali retci i rezultat se zapisuje u iste te retke. Tako i elementi u drugome stupcu ispod dijagonale postaju 0:

	NH ₃	O ₂	NO	H ₂ O	N ₂	NO ₂
-A/4 = -A/4	1	5/4	-1	-3/2	0	0
(A-B)/(-2) = (B-A)/2	0	1	-2	0	1	0
$[(A-B)/(-2)] \times (-5) - (A-C) = (A-B) \times 5/2 + C - A$	0	0	0	0	0	0
$[(A-B)/(-2)] \times 1 - (-D) = (B-A)/2 + D$	0	0	-4	0	1	2
$[(A-B)/(-2)] \times (-1) - (-E) = (A-B)/2 + E$	0	0	0	0	0	0
$[(A-B)/(-2)] \times 2 - (-F) = B - A + F$	0	0	-4	0	1	2

Nakon dosad primijenjenih transformacija primjećuju se dva prazna retka, što znači da se broj jednadžbi potrebnih za opis sustava može umanjiti za dvije:

	NH ₃	O ₂	NO	H ₂ O	N ₂	NO ₂
-A/4	1	5/4	-1	-3/2	0	0
(B-A)/2	0	1	-2	0	1	0
(B-A)/2 + D	0	0	-4	0	1	2
B - A + F	0	0	-4	0	1	2

U petome se koraku treći redak dijeli stehiometrijskim koeficijentom u trećem retku i trećem stupcu, ovdje s -4 . Rezultat se zapisuje u treći redak i treći dijagonalni element postaje jednak jedinici:

	NH ₃	O ₂	NO	H ₂ O	N ₂	NO ₂
$-A/4$	1	5/4	-1	-3/2	0	0
$(B-A)/2$	0	1	-2	0	1	0
$[(B-A)/2+D]/(-4)$	0	0	1	0	-1/4	-1/2
$B-A+F$	0	0	-4	0	1	2

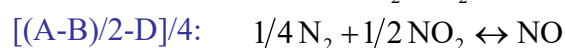
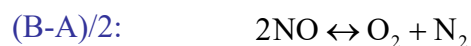
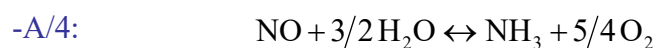
U šestome se koraku treći redak množi koeficijentima trećeg stupca preostalih redaka (ovdje samo četvrtog). Od rezultata se oduzimaju preostali retci (ovdje četvrti) i rezultat se zapisuje u te retke (ovdje samo u četvrti). Tako i elementi u trećem stupcu ispod dijagonale postaju 0:

	NH ₃	O ₂	NO	H ₂ O	N ₂	NO ₂
$-A/4 = -A/4$	1	5/4	-1	-3/2	0	0
$(B-A)/2 = (B-A)/2$	0	1	-2	0	1	0
$[(B-A)/2+D]/(-4) = [(A-B)/2-D]/4$	0	0	1	0	-1/4	-1/2
$[(B-A)/2+D]/(-4) \times (-4) - (B-A+F) = (A-B)/2+D-F$	0	0	0	0	0	0

Primjećuje se da je cijeli četvrti redak postao jednak nuli, što znači da je još jedna reakcija suvišna. Konačna matrica stehiometrijskih koeficijenata je:

	NH ₃	O ₂	NO	H ₂ O	N ₂	NO ₂
$-A/4$	1	5/4	-1	-3/2	0	0
$(B-A)/2$	0	1	-2	0	1	0
$[(A-B)/2-D]/4$	0	0	1	0	-1/4	-1/2

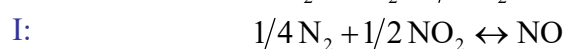
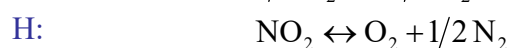
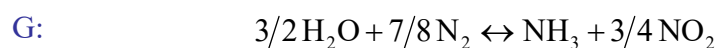
Linearnom kombinacijom šest izvornih jednadžbi došlo se do tri jednadžbe koje su dovoljne za potpun termodinamički opis reakcijskoga sustava. To su:



Neki programski paketi sadrže metodu matrične eliminacije u obliku naredbe. Tako *Wolfram Mathematica* za isti problem daje sljedeće rješenje:

	NH ₃	O ₂	NO	H ₂ O	N ₂	NO ₂
G	1	0	0	-3/2	-7/8	3/4
H	0	1	0	0	1/2	-1
I	0	0	1	0	-1/4	-1/2

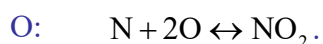
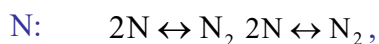
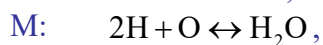
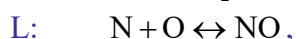
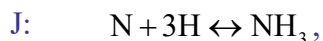
To odgovara jednadžbama:



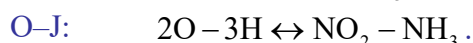
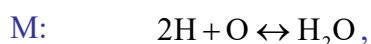
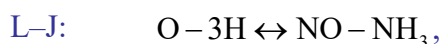
Dva prikazana skupa jednadžbi formalno su različiti ali su potpuno ekvivalentni.

PRIMJER 11.2: Za reakciju katalitičke oksidacije amonijaka treba odrediti minimalan potreban skup neovisnih kemijskih reakcija dovoljan za opis reakcijskoga sustava. Primijeniti Denbighovu metodu.

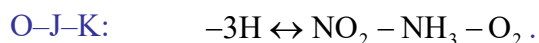
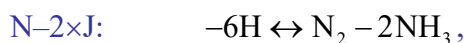
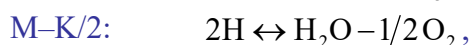
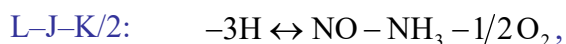
RJEŠENJE: Kako je već spomenuto, manipulacija kemijskim jednadžbama može uključivati i hipotetske komponente. Upravo se na tome temelji Denbighova metoda (DENBIGH, 1981.). Prema industrijskome iskustvu, glavne komponente u promatranome reakcijskome sustavu su NH_3 , O_2 , NO , H_2O , N_2 i NO_2 . Postavlja se sustav od šest jednadžbi u kojima prikazane komponente nastaju iz atoma (Pazi! – iz atoma a ne iz realnoga elementarnoga oblika tvari):



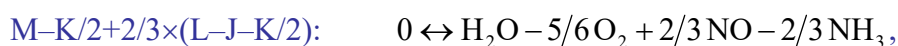
Metoda se sastoji upravo u eliminiranju hipotetskih komponenata, dakle atomarnoga dušika, vodika i kisika iz sustava. U osnovi, i ovdje se radi o svojevrsnoj matričnoj eliminaciji. Elementarni se dušik pojavljuje u jednadžbama J, L, N i O. Prikladnim oduzimanjem jednadžbi eliminira se iz sustava:



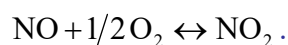
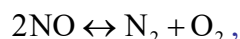
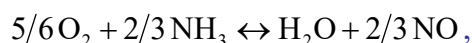
Slijedi, primjerice, eliminiranje elementarnoga kisika:



Preostaje još eliminiranje elementarnoga vodika:



Nakon eliminiranja hipotetskih komponenata, rekonstruirana se reakcijski sustav:



I ovaj, treći skup jednadžbi adekvatno opisuje reakcijski sustav, a različit je od dvaju skupova iz prethodnoga primjera. Treba primijetiti da bi se rezultat promijenio da je odabran drugačiji redoslijed ili način eliminacije. Rezultati pokazuju da je za potpun opis reakcijskoga sustava iz primjera dovoljno identificirati tri neovisne kemijske reakcije, te da je njihov oblik zapravo nebitan.

Postupak identificiranja broja neovisnih kemijskih reakcija nužan je preduvjet uspješnome rješavanju problema kemijske ravnoteže u složenim sustavima iz barem dva razloga. U prvome redu, rutinski algoritmi za rješavanje sustava linearnih jednadžbi nailaze na numeričke probleme ako su sustavi predefimirani. U drugome redu, definiranje broja neovisnih jednadžbi u reakcijskome sustavu omogućuje primjenu Gibbsova faznoga pravila koje za reakcijski sustav glasi:

$$f = N_K - N_F - N_R + 2. \quad (11.39)$$

N_K i N_F su, kao i ranije, jednadžba (2.12), brojnost komponenata i faza, a N_R je broj neovisnih reakcija u sustavu. Dakle, kemijske reakcije u sustavu smanjuju broj stupnjeva slobode.

11.6. Homogena kemijska ravnoteža u sustavima s jednom reakcijom

Ukoliko se reakcijski sustav može u potpunosti opisati jednom kemijskom reakcijom, njezina jednadžba može poslužiti za određivanje ravnoteže. U stanju ravnoteže stehiometrijska suma kemijskih potencijala jednaka je nuli (11.26):

$$\sum_{i=1}^{nk} \nu_i \mu_i = 0.$$

Problem izračunavanja kemijskih potencijala komponenata u ovisnosti o temperaturi i tlaku već je opisan u odjeljku 11.4. Ako se kao standardno stanje komponente uzme čista tvar pri tlaku od 1 bar i temperaturi sustava, može se pisati:

$$\mu_i = g_i^\circ + RT \ln a_i. \quad (11.40)$$

Stehiometrijskim zbrajanjem dobiva se:

$$\sum_{i=1}^{nk} \nu_i \mu_i = \sum_{i=1}^{nk} \nu_i g_i^\circ + RT \sum_{i=1}^{nk} \nu_i \ln a_i = 0. \quad (11.41)$$

Stehiometrijska suma standardnih Gibbsovih energija može se prebaciti na lijevu stranu jednadžbe; suma logaritama je logaritam produkta, pa slijedi:

$$-\sum_{i=1}^{nk} \nu_i g_i^\circ = RT \ln \prod_{i=1}^{nk} (a_i)^{\nu_i}. \quad (11.42)$$

Prikladna mjera Gibbsove energije komponente je odgovarajuća Gibbsova energija nastajanja:

$$-\sum_{i=1}^{nk} \nu_i (\Delta g_r^\circ) = RT \ln \prod_{i=1}^{nk} (a_i)^{\nu_i}. \quad (11.43)$$

Izraz na lijevoj strani je negativna vrijednost Gibbsove reakcijske energije pri temperaturi sustava i standardnome tlaku od 1 bar:

$$-\sum_{i=1}^{nk} \nu_i (\Delta g_r^\circ) = -\Delta g_r^\circ. \quad (11.44)$$

Izraz na desnoj strani sadrži stehiometrijski produkt aktivnosti – to je zapravo „konstanta“ kemijske ravnoteže:

$$\prod_{i=1}^{nk} (a_i)^{\nu_i} = K_r. \quad (11.45)$$

Slijedi poznati izraz iz kemijske termodinamike, koji povezuje „konstantu“ kemijske ravnoteže s Gibbsovom reakcijskom energijom:

$$-\Delta g_r^\circ = RT \ln K_r. \quad (11.46)$$

Za ravnoteže u plinskoj fazi, vrijedi:

$$-\Delta g_r^\circ = RT \ln \prod_{i=1}^{nk} \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\bullet} \right)^{\nu_i}, \quad (11.47)$$

i:

$$-\Delta g_r^\circ = RT \ln \prod_{i=1}^{nk} \left(\frac{\hat{\phi}_i p y_i}{\phi_i^\bullet p^\circ} \right)^{\nu_i}, \quad (11.48)$$

Da bi se riješila jednadžba kemijske ravnoteže, potrebno je odrediti parcijalne koeficijente fugacitivnosti komponenata pri tlaku i temperaturi sustava, $\hat{\phi}_i$, koeficijente fugacitivnosti čistih komponenata pri temperaturi sustava i standardnome tlaku od 1 bar, ϕ_i^\bullet , te Gibbsovu reakcijsku energiju pri temperaturi sustava, Δg_r° .

Koeficijenti fugacitivnosti određuju se iz jednadžbi stanja ili iz načela termodinamičke sličnosti, kod sustava kod kojih vrijedi Lewis-Randallovo pravilo (4.141):

$$\hat{\phi}_i = \phi_i^\circ.$$

Za smjese idealnih plinova koeficijenti fugacitivnosti jednaki su 1. Standardni tlak je 1 bar. Slijedi:

$$-\Delta g_r^\circ = RT \ln \prod_{i=1}^{nk} \left(\frac{p y_i}{p^\circ} \right)^{\nu_i}, \quad (11.49)$$

$$-\Delta g_r^\circ = RT \ln \prod_{i=1}^{nk} \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right)^{\nu_i}. \quad (11.50)$$

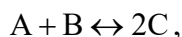
Produkt na desnoj strani jednadžbe (11.49) može se podijeliti na dva dijela:

$$-\Delta g_r^\circ = RT \ln \left[\prod_{i=1}^{nk} y_i^{\nu_i} \times \prod_{i=1}^{nk} \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^{\nu_i} \right], \quad (11.51)$$

Za drugi se produkt može pisati:

$$\prod_{i=1}^{nk} \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^{\nu_i} = \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^{\sum_{i=1}^{nk} \nu_i}, \quad (11.52)$$

U eksponentu je suma stehiometrijskih koeficijenata. Za kemijske reakcije u kojima se ne mijenja množina tvari, poput:



suma stehiometrijskih koeficijenata jedanaka je 0, tj.:

$$\prod_{i=1}^{nk} \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^{\nu_i} = 1. \quad (11.53)$$

Prema prikazanome, promjena tlaka u tom slučaju ne utječe na položaj kemijske ravnoteže i vrijedi:

$$-\Delta g_r^\circ = RT \ln \prod_{i=1}^{nk} y_i^{\nu_i}. \quad (11.54)$$

Za ravnoteže u kapljevitj fazi, aktivnost je produkt molarnoga udjela i koeficijenta aktivnosti, pa vrijedi:

$$-\Delta g_r^\circ = RT \ln \prod_{i=1}^{nk} (x_i \gamma_i)^{\nu_i}. \quad (11.55)$$

Pored reakcijske Gibbsove energije, Δg_r° , za rješavanje problema kemijske ravnoteže potrebno je definirati model za izračunavanje koeficijenta aktivnosti pri temperaturi sustava. Na kemijsku ravnotežu u kapljevitj fazi tlak u pravilu utječe neznatno.

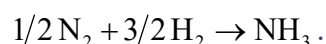
Za idealne kapljevite otopine, vrijedi:

$$-\Delta g_r^\circ = RT \ln \prod_{i=1}^{nk} (x_i)^{\nu_i}. \quad (11.56)$$

PRIMJER 11.3: Stehiometrijska smjesa vodika i dušika (3:1) ulazi u kemijski reaktor pri 450 K i 4 atm, u kojem se zadržava dovoljno dugo da se postigne kemijska ravnoteža. Odrediti molarne udjele dušika, vodika i amonijaka u izlaznoj struji! Pretpostaviti idealno ponašanje plinske smjese u ravnoteži! Primjer prema (SANDLER, 2006.).

RJEŠENJE: U odabranome je primjeru riječ o ravnoteži u plinskoj fazi. Težište zadatka je na određivanju reakcijske Gibbsove energije pri temperaturi različitoj od standardne iz podataka o standardnim Gibbsovima energijama nastajanja komponenata pri 298,15 K i temperaturnoj ovisnosti toplinskih kapaciteta komponenata.

Jedan od mogućih načina pisanja osnovne kemijske reakcije u primjeru je:



Stehiometrijski koeficijenti su:

$$\nu(NH_3) = 1,$$

$$\nu(N_2) = -1/2,$$

$$\nu(\text{H}_2) = -3/2.$$

Raspoloživi termodinamički podaci su standardna Gibbsova energija i standardna entalpija nastajanja amonijaka (u ovom slučaju pri standardnome tlaku od 1 atm):

$$\Delta h_{f0}^\circ(\text{NH}_3) = -45857 \text{ J mol}^{-1},$$

$$\Delta g_{f0}^\circ(\text{NH}_3) = -16330 \text{ J mol}^{-1},$$

te temperaturne ovisnosti toplinskih kapaciteta komponenata pri standardnome tlaku:

$$c_{p^\circ}(\text{NH}_3) = \left(6,5846 + 6,1251 \cdot 10^{-3} \frac{T}{\text{K}} + 2,3663 \cdot 10^{-6} \frac{T^2}{\text{K}^2} - 1,5981 \cdot 10^{-9} \frac{T^3}{\text{K}^3} \right) \cdot 4,184 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1},$$

$$c_{p^\circ}(\text{N}_2) = \left(6,903 - 3,753 \cdot 10^{-4} \frac{T}{\text{K}} + 1,930 \cdot 10^{-6} \frac{T^2}{\text{K}^2} - 6,861 \cdot 10^{-10} \frac{T^3}{\text{K}^3} \right) \cdot 4,184 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1},$$

$$c_{p^\circ}(\text{H}_2) = \left(6,952 - 4,576 \cdot 10^{-4} \frac{T}{\text{K}} + 9,563 \cdot 10^{-7} \frac{T^2}{\text{K}^2} - 2,079 \cdot 10^{-10} \frac{T^3}{\text{K}^3} \right) \cdot 4,184 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}.$$

Iz podataka se može izračunati tzv. **toplinska funkcija** zadane reakcije, stehiometrijska suma toplinskih kapaciteta komponenata:

$$\begin{aligned} \Delta c_p(T) &= \sum_{i=1}^{nk} \nu_i c_{pi}(T) = \\ &= \left[\begin{aligned} &\left(6,5846 - \frac{6,903}{2} - \frac{3 \cdot 6,952}{2} \right) \\ &+ \left(6,1251 \cdot 10^{-3} + \frac{3,753 \cdot 10^{-4}}{2} + \frac{3 \cdot 4,576 \cdot 10^{-4}}{2} \right) \cdot \frac{T}{\text{K}} + \\ &+ \left(2,3663 \cdot 10^{-6} - \frac{1,930 \cdot 10^{-6}}{2} - \frac{3 \cdot 9,563 \cdot 10^{-7}}{2} \right) \cdot \frac{T^2}{\text{K}^2} + \\ &+ \left(-1,5981 \cdot 10^{-9} + \frac{6,861 \cdot 10^{-10}}{2} + \frac{3 \cdot 2,079 \cdot 10^{-10}}{2} \right) \cdot \frac{T^3}{\text{K}^3} \end{aligned} \right] \cdot 4,184 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} = \\ &= \left(-30,5219 + 2,92844 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{T}{\text{K}} - 1,387 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{T^2}{\text{K}^2} - 3,94635 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{T^3}{\text{K}^3} \right) \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Standardna reakcijska entalpija izračunava se iz podataka o standardnim entalpijama nastajanja (za elemente konvencijom iznosi 0):

$$\begin{aligned} \Delta h_{r0}^\circ &= \sum_{i=1}^{nk} \nu_i \Delta h_{f0,i}^\circ = 1 \cdot (-45857 \text{ J mol}^{-1}) - 1/2 \cdot 0 - 3/2 \cdot 0 = \\ &= -45857 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

Izračunati podatak govori o velikoj egzotermnosti reakcije. Le Chatelierovo načelo kaže da će se ravnoteža takve reakcije pomicati ulijevo s povišenjem temperature.

Standardna reakcijska Gibbsova energija izračunava se na sličan način:

$$\Delta g_{r0}^{\circ} = \sum_{i=1}^{nk} \nu_i \Delta g_{f0,i}^{\circ} = -16330 \text{ J mol}^{-1}.$$

Negativan broj govori da se kemijska reakcija udesno odvija spontano.

Standardna reakcijska entropija tada je:

$$\Delta s_{r0}^{\circ} = \frac{\Delta h_{r0}^{\circ} - \Delta g_{r0}^{\circ}}{T^{\circ}} = \frac{-45857 - (-16330)}{298,2} = -99,0174 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}.$$

Zadatak zahtijeva izračunavanje reakcijskih termodinamičkih veličina pri temperaturi od 450 K. Reakcijska entalpija je:

$$\Delta h_r^{\circ} = \Delta h_{r0}^{\circ} + \int_{T_0}^T \Delta c_p(T) dT = -45857 + \int_{298,2}^{450} \begin{pmatrix} -30,5219 \\ +2,92844 \cdot 10^{-2} \cdot T \\ -1,387 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 \\ -3,94635 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 \end{pmatrix} dT = -48862,8 \text{ J mol}^{-1},$$

entropija je:

$$\Delta s_r^{\circ} = \Delta s_{r0}^{\circ} + \int_{T_0}^T \frac{\Delta c_p(T)}{T} dT = 99,0174 + \int_{298,2}^{450} \begin{pmatrix} -30,5219/T \\ +2,92844 \cdot 10^{-2} \\ -1,387 \cdot 10^{-7} \cdot T \\ -3,94635 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 \end{pmatrix} dT = -107,224 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1},$$

a Gibbsova energija je:

$$\Delta g_r^{\circ} = \Delta h_r^{\circ} - T \Delta s_r^{\circ} = -48862,8 - 450 \cdot (-107,224) = -611,974 \text{ J mol}^{-1}.$$

Znatno pozitivnija (manje negativna) vrijednost Gibbsove reakcijske energije u odnosu na standardnu potvrđuje da povišenje temperature pomiče kemijsku ravnotežu prema reaktantima.

Premda je u odjeljku o prvome zakonu termodinamike iskazan univerzalan pristup oblikovanju bilanci tvari u kemijskoj ravnoteži, u većini je jednostavnijih slučajeva bilancu znatno lakše oblikovati pomoću tzv. **stehiometrijske tablice**:

Tvar	Početo stanje	Ravnotežno stanje	Molarni udio
NH ₃	0	ξ	$\xi / (2-\xi)$
N ₂	0,5	$0,5(1-\xi)$	$0,5(1-\xi) / (2-\xi)$
H ₂	1,5	$1,5(1-\xi)$	$1,5(1-\xi) / (2-\xi)$
ukupno	2	$2-\xi$	1

Iako su mogući i drugačiji pristupi, baza stehiometrijske tablice ovdje je maksimalni prinos od 1 mol NH₃, što onda daje potrebnih 0,5 mol N₂ i 1,5 mol H₂ prema tekstu zadatka (stehiometrijski omjer od 1:3). Ravnotežno stanje opisano je ravnotežnim dosegom kemijske reakcije, ξ , koji je ovdje jednak ravnotežnoj množini NH₃.

Iz osnovnoga uvjeta ravnoteže (11.26):

$$\sum_{i=1}^{nk} \nu_i \mu_i = 0,$$

izveden je oblik za kemijsku ravnotežu u plinskoj smjesi (11.48):

$$-\Delta g_r^\circ = RT \ln \prod_{i=1}^{nk} \left(\frac{\hat{\phi}_i p y_i}{\phi_i^\circ p^\circ} \right)^{v_i}$$

Tekstom zadatka pretpostavlja se idealno vladanje plinske smjese:

$$\hat{\phi}_i = 1, \quad \phi_i^\circ = 1,$$

pa slijedi (11.49):

$$-\Delta g_r^\circ = RT \ln \prod_{i=1}^{nk} \left(\frac{p y_i}{p^\circ} \right)^{v_i}$$

Bilanca tvari ugrađuje u ravnotežnu jednadžbu zamjenom ravnotežnih molarnih udjela odgovarajućim podacima iz stehiometrijske tablice. Također, uvrstavaju se i ostali poznati podaci:

$$-(-611,974) = 8,314 \cdot 450 \cdot \ln \left[\left(\frac{4 \cdot 101325}{101325} \cdot \frac{\xi}{2 - \xi} \right) \cdot \left(\frac{4 \cdot 101325}{101325} \cdot \frac{0,5 \cdot (1 - \xi)}{2 - \xi} \right)^{-0,5} \cdot \left(\frac{4 \cdot 101325}{101325} \cdot \frac{1,5 \cdot (1 - \xi)}{2 - \xi} \right)^{-1,5} \right]$$

Dobiva se ravnotežna jednadžba s ugrađenim bilančnim ograničenjima. Radi se o nelinearnoj jednadžbi s jednom nepoznanicom. Numeričkim rješavanjem jednadžbe dobivaju se dva rješenja:

$$\xi_1 = 0,625223, \quad \xi_2 = 1,37478,$$

od kojih samo prvo ima fizički smisao (odabrana baza stehiometrijske tablice određuje maksimalnu vrijednost $\xi = 1$).

Uvrštavanjem ravnotežnoga doseg kemijske reakcije u izraze za molarne udjele komponenata dobiva se ravnotežni sastav plinske smjese:

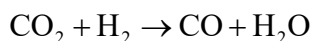
$$y(\text{NH}_3) = \frac{\xi}{2 - \xi} = \frac{0,625223}{2 - 0,625223} = 0,454781,$$

$$y(\text{N}_2) = \frac{1}{2} \cdot \frac{1 - \xi}{2 - \xi} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1 - 0,625223}{2 - 0,625223} = 0,136305,$$

$$y(\text{H}_2) = \frac{3}{2} \cdot \frac{1 - \xi}{2 - \xi} = \frac{3}{2} \cdot \frac{1 - 0,625223}{2 - 0,625223} = 0,408194.$$

PRIMJER 11.4: Izračunati ravnotežne molarne udjele svih komponenata za reakciju redukcije ugljikova dioksida u monoksid pomoću vodika pri 1000 K i 500 atm. Konstanta ravnoteže određena je eksperimentom i iznosi 0,693. Inicijalno, smjesa CO₂ i H₂ je ekvimolarna. Primjer prema (SANDLER, 2006.).

RJEŠENJE: U ovome je zadatku naglasak na utjecaju neidealnosti plinske smjese na ravnotežno stanje sustava. Prikladna jednadžba kemijske reakcije je:



Stehiometrijski koeficijenti su:

$$\nu(\text{CO}_2) = -1,$$

$$\nu(\text{H}_2) = -1,$$

$$\nu(\text{CO}) = 1,$$

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 1.$$

Osnovna jednadžba kemijske ravnoteže (11.26):

$$\sum_{i=1}^{nk} \nu_i \mu_i = 0,$$

u plinskoj smjesi ima oblik (11.48):

$$-\Delta g_r^\circ = RT \ln \prod_{i=1}^{nk} \left(\frac{\hat{\phi}_i p y_i}{\phi_i^\bullet p^\circ} \right)^{\nu_i},$$

ili:

$$K_r = \exp\left(-\frac{\Delta g_r^\circ}{RT}\right) = \prod_{i=1}^{nk} \left(\frac{\hat{\phi}_i p y_i}{\phi_i^\bullet p^\circ} \right)^{\nu_i}. \quad (11.57)$$

Standardni tlak je 1 atm. Pri tako niskome tlaku i visokoj temperaturi (1000 K) može se pretpostaviti da će koeficijent fugacitivnosti u standardnome stanju biti jednak jedinici, $\phi_i^\bullet = 1$. Slijedi:

$$K_r = \prod_{i=1}^{nk} \left(\frac{\hat{\phi}_i p y_i}{p^\circ} \right)^{\nu_i}. \quad (11.58)$$

Produkt na desnoj strani jednadžbe može se „razbiti“ u tri dijela:

$$K_r = \prod_{i=1}^{nk} y_i^{\nu_i} \times \prod_{i=1}^{nk} \hat{\phi}_i^{\nu_i} \times \left(\frac{p}{p^\circ} \right)^{\sum \nu_i}. \quad (11.59)$$

Prvi član eksplicitno sadrži sastav plinske smjese, drugi opisuje njezinu neidealnost, a treći opisuje utjecaj promjene tlaka na kemijsku ravnotežu. Za ekvimolarnu reakciju, poput one iz primjera, zbroj stehiometrijskih koeficijenata jednak je 0.

$$\sum \nu_i = 0.$$

Slijedi:

$$K_r = \prod_{i=1}^{nk} y_i^{\nu_i} \times \prod_{i=1}^{nk} \hat{\phi}_i^{\nu_i} \times 1. \quad (11.60)$$

Kod ekvimolarnih reakcija, tlak nema znatan utjecaj na ravnotežu, nego utječe tek preko parcijalnih koeficijenata fugacitivnosti komponenata.

Parcijalni koeficijenti fugacitivnosti mogu se izračunati iz prikladne jednadžbe stanja, primjerice Peng-Robinsonove jednadžbe. Potrebni termodinamički podaci su:

tvar	T_k/K	p_k/bar	ω
CO ₂	304,1	73,8	0,274
H ₂	33	12,9	0,303
CO	132,9	35,0	0,295
H ₂ O	647,3	221,2	0,235

Niz jednadžbi za izračunavanje parcijalnih koeficijenata fugacitivnosti u plinskim smjesama pomoću Peng-Robinsonove jednadžbe je podugačak. Parametri su:

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_k^2}{p_k}, \quad \Omega_a = 0,45724;$$

$$b = \frac{\Omega_b R T_k}{p_k}, \quad \Omega_b = 0,07780;$$

$$\alpha = \left[1 + \kappa \left(1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2; \quad \kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2;$$

za vodik: $\alpha = 1,202 \exp(-0,30288T_r)$;

Sastav plinske smjese ulazi u proračun preko pravila miješanja

$$(a\alpha)_M = \sum y_i y_j (a\alpha)_{ij}, \quad b_M = \sum y_i b_i, \quad (a\alpha)_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j}$$

Budući da vrijednosti k_{ij} nisu zadane, pretpostavlja se vrijednost 0.

Slijedi:

$$A_M = \frac{(a\alpha)_M p}{R^2 T^2}; \quad B_M = \frac{b_M p}{RT}.$$

Izračunava se i realni korijen karakterističnoga polinoma trećeg stupnja:

$$z^3 - (1 - B_M)z^2 + (A_M - 3B_M^2 - 2B_M)z - (A_M B_M - B_M^2 - B_M^3) = 0,$$

te, konačno, parcijalni koeficijenti fugacitivnosti:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b_M} (z - 1) - \ln \left[z \left(1 - \frac{b_M}{v} \right) \right] + \frac{(a\alpha)_M}{RT \sqrt{2} b_M} \left(\frac{b_i}{b_M} - \frac{2}{(a\alpha)_M} \sum_j y_j (a\alpha)_{ij} \right) \ln \frac{v + b_M (1 + \sqrt{2})}{v + b_M (1 - \sqrt{2})}.$$

Bilanca tvari prikazuje se u obliku stehiometrijske tablice s bazom od 1 mol kemijske pretvorbe (ili 1 mol bilo kojeg od reaktanata):

Tvar	Početno stanje	Ravnotežno stanje	Molarni udio
CO ₂	1	1 - ξ	(1 - ξ) / 2
H ₂	1	1 - ξ	(1 - ξ) / 2
CO	0	ξ	ξ / 2
H ₂ O	0	ξ	ξ / 2
ukupno	2	2	1

U jednadžbu kemijske ravnoteže (11.62) potrebno je, umjesto molarnih udjela komponenata, uvrstiti doseg kemijske reakcije. Na taj se način dobiva nelinearna jednadžba kemijske

ravnoteže ograničena bilancom tvari. Jednadžba ima jednu nepoznanicu, ravnotežni ξ . Rješavanje takve nelinearne jednadžbe može početi, u prvoj iteraciji, pretpostavkom idealnoga vladanja reakcijske smjese, $\hat{\phi}_i = 1$.

Rješenja nakon prve iteracije su:

$$0,693 = \prod_{i=1}^{nk} (y_i)^{v_i} \times \prod_{i=1}^{nk} (\hat{\phi}_i)^{v_i}$$

$$y_i = \left\{ \frac{1-\xi}{2} \quad \frac{1-\xi}{2} \quad \frac{\xi}{2} \quad \frac{\xi}{2} \right\}$$

$$\hat{\phi}_i = \{1 \quad 1 \quad 1 \quad 1\}$$

$$\xi = 0,454287$$

$$y_i = \{0,272856 \quad 0,272856 \quad 0,227144 \quad 0,227144\}$$

Dobiveni molarni udjeli mogu poslužiti za izračunavanje parcijalnih koeficijenata fugacitivnosti pomoću Peng-Robinsonove jednadžbe. Izračunate vrijednosti se u drugome koraku iteracije smatraju konstantnima, i služe za izračunavanje novoga ravnotežnoga ξ i novih molarnih udjela, y_i . Postupak iteracije se ponavlja uzastopnim izračunavanjem parcijalnih koeficijenata fugacitivnosti i molarnih udjela, sve dok se vrijednosti izračunate u uzastopnim iteracijama ne prestanu mijenjati, tj. do konvergencije proračuna.

Konačna rješenja proračuna su:

$$0,693 = \prod_{i=1}^{nk} (y_i)^{v_i} \times \prod_{i=1}^{nk} (\hat{\phi}_i)^{v_i}$$

$$y_i = \left\{ \frac{1-\xi}{2} \quad \frac{1-\xi}{2} \quad \frac{\xi}{2} \quad \frac{\xi}{2} \right\}$$

$$\hat{\phi}_i = \{1,13255 \quad 1,14544 \quad 1,16356 \quad 0,960411\}$$

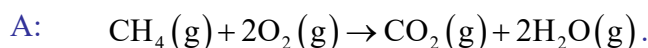
$$\xi = 0,472833$$

$$y_i = \{0,263584 \quad 0,263584 \quad 0,236416 \quad 0,236416\}$$

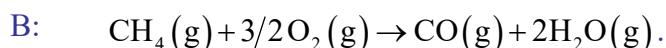
PRIMJER 11.5: Treba izračunati **adijabatsku temperaturu plamena**, pri stalnome tlaku od 1 bar te pri ulaznoj temperaturi plinske smjese od 25 °C, za sagorijevanje metana u zraku, u ovisnosti o ulaznome omjeru zrak/metan.

RJEŠENJE: U osnovi ovoga problema je bilanca energije. Sva energija koja se oslobodi sagorijevanjem troši se na zagrijavanje produkata reakcije sagorijevanja, pri čemu nema gubitaka u okolinu. Sagorijevanje se provodi u izoliranome ložištu, dakle adijabatski, pri atmosferskome tlaku.

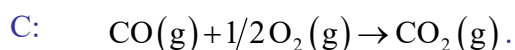
Ulazne struje su metan i zrak. Zrak se sastoji od približno 78 % N₂, 1 % Ar i 21 % O₂. Samo kisik sudjeluje u reakciji. Reakcija potpunoga sagorijevanja je:



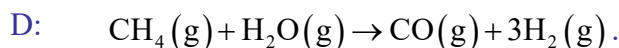
U slučaju stehiometrijskoga manjka kisika, metan može izgarati prema:



Važna kemijska reakcija u sustavu može biti i oksidacija CO u CO₂:



Zanemarit će se reakcije nastajanja dušikovih oksida te reakcija djelomične redukcije ugljikova dioksida vodikom, engl. *water gas shift reaction*:



Ta i druge disocijacijske reakcije mogu biti djelatne pri višim temperaturama, te u pravilu snižavaju izračunatu vrijednost adijabatske temperature plamena u odnosu na jednostavan proračun.

Na prvi je pogled jasno da reakcije A, B i C nisu neovisne, jer vrijedi $C = A - B$.

Dušik i argon su inertne komponente. Potrebni termodinamički podaci su standardne reakcijske entalpije i Gibbsove energije nastajanja, te temperaturne ovisnosti toplinskoga kapaciteta plinova pri standardnome tlaku:

$$\left(c_{p^{\circ}}/R\right) = a + b(T/K) + c(T/K)^2 + d(T/K)^{-2}.$$

Podaci su prikazani u tablici 11.1

Tablica 11.1 Termodinamički podaci potrebni za proračun, standardne entalpije i Gibbsove energije nastajanja (pri 1 bar i 298,15 K) te polinomni koeficijenti ovisnosti toplinskih kapaciteta plinova o temperaturi pri standardnome tlaku.

tvar	$\Delta h_{f0}^{\circ}/$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta g_{f0}^{\circ}/$ (kJ mol ⁻¹)	a	b×10 ³	c×10 ⁶	d×10 ⁻⁵
Ar	0	0	2,5	–	–	–
CH ₄	-74,52	-50,45	1,702	9,081	-2,164	0
CO	-110,53	-137,16	3,376	0,557	–	-0,031
CO ₂	-393,51	-394,38	5,457	1,045	–	-1,157
H ₂ O	-241,81	-228,42	3,470	1,450	–	0,121
N ₂	0	0	3,280	0,593	–	0,040
O ₂	0	0	3,639	0,506	–	-0,227

Napomena: Standardna entalpija i Gibbsova energija su za plinovite tvari (uključujući plinovitu vodu), a polinomni koeficijenti vrijede od 298 do 2000 K, osim za CO (do 2500 K), CH₄ (do 1500 K) i H₂ (do 3000 K). Podaci prema (SMITH, 1996.).

Matrica stehiometrijskih koeficijenata za reakcije A, B i C glasi:

	Ar	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂ O	N ₂	O ₂
A	0	-1	0	1	2	0	-2
B	0	-1	1	0	2	0	-3/2
C	0	0	-1	1	0	0	-1/2

Standardne Gibbsove reakcijske energije za prikazane kemijske reakcije (pri 298,15 K i 1 bar) su, prema (11.38):

$$\Delta g_{r0}^{\circ}(\text{A}) = \sum_{i=1}^{nk} \nu_{\text{A},i} \Delta g_{f0,i}^{\circ} = -800,77 \cdot 10^3,$$

$$\Delta g_{r0}^{\circ}(\text{B}) = \sum_{i=1}^{nk} \nu_{\text{B},i} \Delta g_{f0,i}^{\circ} = -543,55 \cdot 10^3,$$

$$\Delta g_{r0}^{\circ}(\text{C}) = \sum_{i=1}^{nk} \nu_{\text{C},i} \Delta g_{f0,i}^{\circ} = -257,22 \cdot 10^3.$$

Odgovarajuće konstante kemijske ravnoteže su, prema (11.46):

$$K_{r0}(A) = \exp\left[\frac{-\Delta g_{r0}^\circ(A)}{RT}\right] = 1,94 \cdot 10^{140},$$

$$K_{r0}(B) = \exp\left[\frac{-\Delta g_{r0}^\circ(B)}{RT}\right] = 1,68 \cdot 10^{95},$$

$$K_{r0}(C) = \exp\left[\frac{-\Delta g_{r0}^\circ(C)}{RT}\right] = 1,16 \cdot 10^{45}.$$

Ravnoteže svih reakcija su pri 25 °C pomaknute sasvim udesno što omogućuje pojednostavljivanje problema, jer će i u slučaju manjka kisika sagorijevanje metana ići do CO₂ i H₂O, dakle prema reakciji A.

Uzme li se kao baza proračuna 1 mol CH₄, i označi li se množina zraka s q , stehiometrijska tablica imat će sljedeći oblik:

Tvar	Početno stanje	Ravnotežno stanje uz manjak zraka (0,21 $q \geq 2$)	Ravnotežno stanje uz suvišak zraka (0,21 $q \geq 2$)
Ar	0,01 q	0,01 q	0,01 q
CH ₄	1	1 - 0,21 $q/2$	0
CO	0	0	0
CO ₂	0	0,21 $q/2$	1
H ₂ O	0	0,21 q	2
N ₂	0,78 q	0,78 q	0,78 q
O ₂	0,21 q	0	0,21 $q - 2$
ukupno	1+ q	1+ q	1+ q

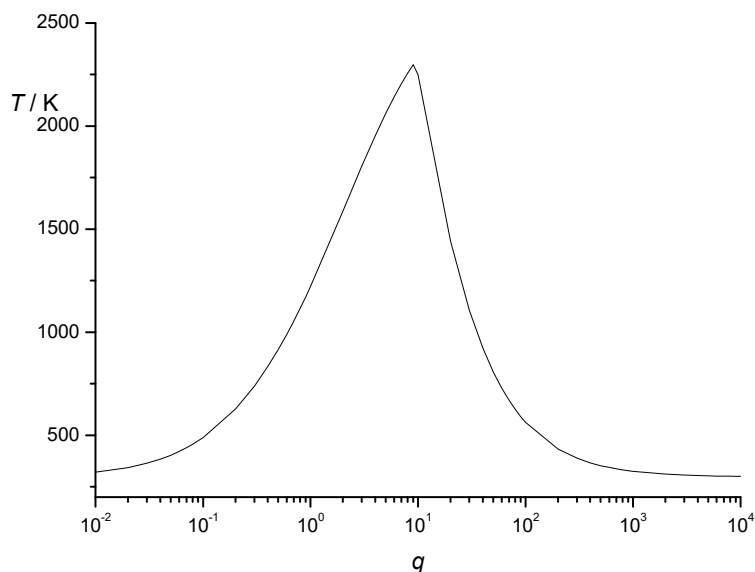
Tablica pokazuje da je za potpuno sagorijevanje metana potrebno 2 mol kisika, tj. potpuno se sagorijevanje ostvaruje kada vrijedi $0,21 \cdot q \geq 2$. Ukupne entalpije jednake su zbroju entalpija komponenata. Za adijabatski proces sagorijevanja vrijedi jednadžba (11.13):

$$\sum_{i=1}^{nk} n_i^F h_i^F = \sum_{i=1}^{nk} n_i^O h_i^O.$$

Na ulazu, F, komponente su pri standardnim uvjetima, i entalpije se mogu zamijeniti standardnim entalpijama nastajanja. Na izlazu, O, entalpije se izračunavaju kao funkcije temperature pa se može pisati:

$$\sum_{i=1}^{nk} n_i^F \Delta h_{f0,i}^\circ = \sum_{i=1}^{nk} n_i^O \left(\Delta h_{f0,i}^\circ + \int_{T^\circ}^T c_{p^\circ,i}(T) dT \right). \quad (11.61)$$

Prikazana nelinearna jednadžba ima jednu nepoznanicu, izlaznu temperaturu, i načelno se može riješiti za svaki omjer množine zraka i metana, q . Rješenja su prikazana grafički, na slici 11.1.



Slika 11.1 Adijabatska temperatura plamena za izgaranje metana u zraku, u ovisnosti o omjeru zrak/metan, q .

Rezultat je karakterističan za sve procese izgaranja, i pokazuje da se najviša temperatura (adijabatska temperatura plamena) postiže pri stehiometrijskome omjeru. Pri niskim q izgara samo dio metana, a suvišak metana ponaša se kao inertni plin koji apsorbira toplinu. Pri visokim q toplina izgaranja troši se na zagijavanje inertnih plinova, N_2 i Ar (i suviška O_2) iz zraka. Budući da je za održavanje plamena potrebna određena minimalna temperatura plamena, ovisno o tvari koja izgara, smjesa prebogata ili presiromašna gorivom neće biti zapaljiva. Ovdje treba napomenuti da će se stvarna temperatura plamena u pravilu razlikovati od adijabatske jer povišenje temperature utječe na položaj ravnoteže u promatranim kemijskim reakcijama i pojavu novih. Tako će se u stvarnoj reakcijskoj smjesi pri temperaturama iznad 2000 K u plinskoj smjesi nalaziti znatna količina CO te nešto dušikovih oksida. I te se činjenice mogu uzeti u obzir pri izračunavanju ravnotežnoga sastava i adijabatske temperature reakcijske smjese. Međutim, proračun je znatno složeniji, a izračunate temperature su u pravilu niže od adijabatske temperature plamena. Imajući u vidu namjenu proračuna – procjenu sigurnosnoga rizika, u praksi se obično provodi jednostavniji proračun opisan u ovom primjeru.

11.7. Homogena kemijska ravnoteža u sustavima s više reakcija

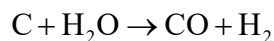
Kako je već navedeno, određivanje minimalnoga potrebnoga broja kemijskih reakcija je glavni dio problema rješavanja kemijske ravnoteže u sustavima s više reakcija. Jednom kad se taj broj odredi, postavljaju se jednadžbe kemijske ravnoteže:

$$\begin{aligned}
 -\frac{\Delta g_r^\circ}{RT} = \ln K_r &= \ln \prod_{i=1}^{nk} (a_i)^{v_i} = \ln \prod_{i=1}^{nk} \left(\frac{f_i}{f_i^\bullet} \right)^{v_i} \Bigg|_{\text{I. reakcija}} \\
 &\vdots \\
 -\frac{\Delta g_r^\circ}{RT} = \ln K_r &= \ln \prod_{i=1}^{nk} (a_i)^{v_i} = \ln \prod_{i=1}^{nk} \left(\frac{f_i}{f_i^\bullet} \right)^{v_i} \Bigg|_{\text{N. reakcija}}
 \end{aligned} \tag{11.62}$$

Usporedo s jednadžbama kemijske ravnoteže razmatra se i bilanca tvari, često u obliku stehiometrijskih tablica.

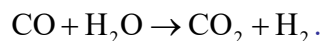
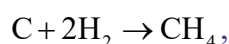
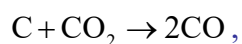
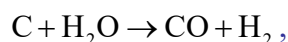
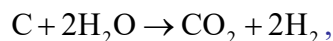
PRIMJER 11.6: Treba izračunati sastav plinske smjese CH_4 , H_2O , CO , CO_2 i H_2 u reakciji koksa i vodene pare, pri 1 atm i 1000 K, na osnovi podataka o Gibbsovim energijama nastajanja pri zadanoj temperaturi. Primjer prema (SANDLER, 2006.).

RJEŠENJE: U primjeru se radi o reakciji proizvodnje vodenoga ili sintetskoga plina, endotermnome procesu osnovne reakcije:

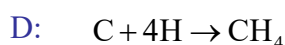
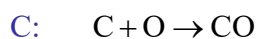
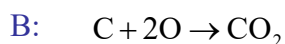
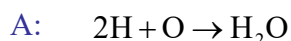


Vodeni se plin upotrebljava kao ogrjevni plin u pogonima kemijske industrije, kao sirovina za proizvodnju metanola, kapljevitih ugljikovodika, ili za pridobivanje vodika. Vodeni plin je smjesa vodika i CO kao glavnih komponenata, ali sadrži i znatne količine neizreagirane vode, CO_2 i metana.

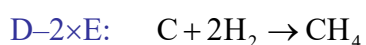
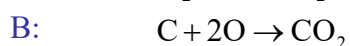
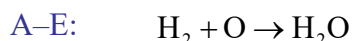
Prvi zadatak ovoga primjera jest osmisliti kemijske reakcije koje na zadovoljavajući način opisuju reakciju sinteze. Iz velikoga broja mogućih (ali ne i vjerojatnih) reakcija na osnovi iskustva treba izdvojiti one karakteristične za sustav, primjerice:



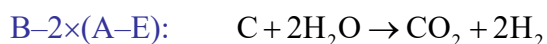
Svođenje kemijskih reakcija na minimalno potrebni broj može se provesti već poznatom Denbighovom metodom. Polazi se od „sinteze“ komponenata iz atomarnoga oblika elemenata:

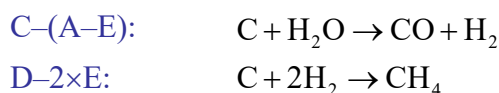


Eliminira se, primjerice, elementarni vodik:



Slijedi eliminacija elementarnoga kisika:





Ugljik ne treba eliminirati jer pri reakcijskim uvjetima iz zadatka može postojati u elementarnome stanju.

Tri dobivene reakcije dovoljne su za termodinamički opis ravnoteže u reakcijskome sustavu. Matrica stehiometrijskih koeficijenata je:

	CH ₄	H ₂ O	CO	CO ₂	H ₂	C
B-2×(A-E):	0	-2	0	1	2	-1
C-(A-E):	0	-1	1	0	1	-1
D-2×E:	1	0	0	0	-2	-1

Rješavanje triju jednadžbi kemijske ravnoteže:

$$\ln K_r = -\frac{\Delta g_r^\circ}{RT} = \ln \prod_{i=1}^{nk} (a_i)^{v_i},$$

za tri reakcije zahtijeva poznavanje konstante ravnoteže ili reakcijske Gibbsove energije pri zadanoj temperaturi (1000 K).

Zadatkom su zadane Gibbsove energije nastajanja komponenata pri 1000 K, te sastav reakcijske smjese, određen suviškom kokska:

	CH ₄	H ₂ O	CO	CO ₂	H ₂	C
$\Delta g_f^\circ / \text{J mol}^{-1}$	19720	-	-	-395790	0	0
n_0 / mol	0	1	0	0	0	∞

Reakcijska Gibbsova energija izračunava se iz Gibbsovih energija nastajanja (za bilo koju temperaturu), prema (11.38):

$$\Delta g_r^\circ = \sum_{i=1}^{nk} v_i \Delta g_{f,i}^\circ.$$

Slijedi, prema (11.45) i (11.46):

$$\ln K_r = -\frac{\sum_{i=1}^{nk} v_i \Delta g_{f,i}^\circ}{RT} = \ln \prod_{i=1}^{nk} (a_i)^{v_i},$$

i:

$$K_r = \exp \left(-\frac{\sum_{i=1}^{nk} v_i \Delta g_{f,i}^\circ}{RT} \right) = \prod_{i=1}^{nk} (a_i)^{v_i}.$$

Prethodna jednadžba, raspisana za tri reakcije, uz uvrštavanje podataka, daje:

$$K_{r1} = \exp \left[-\frac{0 \cdot 19720 - 2 \cdot (-192420) + 0 \cdot (-200240) + 1 \cdot 395790 + 2 \cdot 0 - 1 \cdot 0}{8,314 \cdot 1000} \right] =$$

$$= a_{\text{CH}_4}^0 a_{\text{H}_2\text{O}}^{-2} a_{\text{CO}}^0 a_{\text{CO}_2}^1 a_{\text{H}_2}^2 a_{\text{C}}^{-1}$$

$$K_{r2} = \exp \left[-\frac{0 \cdot 19720 - 1 \cdot (-192420) + 1 \cdot (-200240) + 0 \cdot 395790 + 1 \cdot 0 - 1 \cdot 0}{8,314 \cdot 1000} \right] = ,$$

$$= a_{\text{CH}_4}^0 a_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} a_{\text{CO}}^1 a_{\text{CO}_2}^0 a_{\text{H}_2}^1 a_{\text{C}}^{-1}$$

$$K_{r3} = \exp \left[-\frac{1 \cdot 19720 - 0 \cdot (-192420) + 0 \cdot (-200240) + 0 \cdot 395790 - 2 \cdot 0 - 1 \cdot 0}{8,314 \cdot 1000} \right] =$$

$$= a_{\text{CH}_4}^1 a_{\text{H}_2\text{O}}^0 a_{\text{CO}}^0 a_{\text{CO}_2}^0 a_{\text{H}_2}^{-2} a_{\text{C}}^{-1}$$

ili, jednostavnije:

$$3,73242 = \frac{a_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2}^2}{a_{\text{C}} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

$$2,56147 = \frac{a_{\text{CO}} a_{\text{H}_2}}{a_{\text{C}} a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$0,093303 = \frac{a_{\text{CH}_4}}{a_{\text{C}} a_{\text{H}_2}^2}$$

Bilanca tvari opisuje se stehiometrijskom tablicom, na bazi 1 mol vode:

Tvar	Početno stanje	Ravnotežno stanje	Molarni udio
CH ₄	0	ξ ₃	ξ ₃ / (1 + ξ ₁ + ξ ₂ - ξ ₃)
H ₂ O	1	1 - 2ξ ₁ - ξ ₂	(1 - 2ξ ₁ - ξ ₂) / (1 + ξ ₁ + ξ ₂ - ξ ₃)
CO	0	ξ ₂	ξ ₂ / (1 + ξ ₁ + ξ ₂ - ξ ₃)
CO ₂	0	ξ ₁	ξ ₁ / (1 + ξ ₁ + ξ ₂ - ξ ₃)
H ₂	0	2ξ ₁ + ξ ₂ - 2ξ ₃	(2ξ ₁ + ξ ₂ - 2ξ ₃) / (1 + ξ ₁ + ξ ₂ - ξ ₃)
C	∞	∞	∞
ukupno	1	1 + ξ ₁ + ξ ₂ - ξ ₃	1

Treba raspraviti podatke u stupcu ravnotežnoga stanja. Metan nastaje trećom reakcijom, i to 1 mol CH₄ po molu pretvorbe. Voda se (od početnih 1 mol) troši prvom reakcijom (2 mol po molu pretvorbe), te drugom reakcijom (1 mol po molu pretvorbe). CO i CO₂ nastaju drugom i trećom reakcijom. Vodik nastaje prvom i drugom reakcijom, a troši se trećom, uz odgovarajuće stehiometrijske koeficijente. Pri izračunu molarnih udjela u plinskoj smjesi zanemaruje se suvišak koksa.

Zadani uvjeti reakcije od 1 atm i 1000 K sugeriraju da se vladanje plinske smjese može smatrati idealnim, ($\hat{\phi}_i = 1$; $\phi_i^* = 1$). Produkt aktivnosti, prema (11.45) i (11.48):

$$\prod_{i=1}^{nk} a_i^{v_i} = \prod_{i=1}^{nk} \left(\frac{\hat{\phi}_i p y_i}{\phi_i^* p^\circ} \right)^{v_i},$$

tada je:

$$\prod_{i=1}^{nk} a_i^{v_i} = \prod_{i=1}^{nk} \left(\frac{py_i}{p^\circ} \right)^{v_i}.$$

Ukupni zadani tlak jednak je standardnome ($p = p^\circ = 1 \text{ atm}$), pa vrijedi:

$$\prod_{i=1}^{nk} a_i^{v_i} = \prod_{i=1}^{nk} y_i^{v_i}.$$

Aktivnost koksa kao čiste krutine jednaka je jedinici ($a_C = 1$), prema konvenciji o standardnim stanjima krutina i kapljevine. Slijedi:

$$3,73242 = \frac{y_{\text{CO}_2} y_{\text{H}_2}^2}{1 \cdot y_{\text{H}_2\text{O}}^2},$$

$$2,56147 = \frac{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2}}{1 \cdot y_{\text{H}_2\text{O}}},$$

$$0,093303 = \frac{y_{\text{CH}_4}}{1 \cdot y_{\text{H}_2}^2}.$$

Nakon uvrštavanja molarnih udjela iz stehiometrijske tablice i množenja s nazivnicima dobiva se:

$$3,73242 \cdot (1 - 2\xi_{r1} - \xi_{r2})^2 (1 + \xi_{r1} + \xi_{r2} - \xi_{r3}) = \xi_{r1} (2\xi_{r1} + \xi_{r2} - 2\xi_{r3})^2$$

$$2,56147 \cdot (1 - 2\xi_{r1} - \xi_{r2})(1 + \xi_{r1} + \xi_{r2} - \xi_{r3}) = \xi_{r2} (2\xi_{r1} + \xi_{r2} - 2\xi_{r3}) .$$

$$0,093303 \cdot (2\xi_{r1} + \xi_{r2} - 2\xi_{r3})^2 = \xi_{r3} (1 + \xi_{r1} + \xi_{r2} - \xi_{r3})$$

Radi se o sustavu triju nelinearnih jednadžbi kemijske ravnoteže ograničenih bilancom, s trima nepoznicama, dosezima kemijskih reakcija ξ_{r1} , ξ_{r2} i ξ_{r3} .

Sustav je načelno rješiv, a u slučaju pojave višestrukih rješenja treba prihvatiti onaj skup rješenja koji zadovoljava osnovne bilančne uvjete. U prvome redu, dosezi svih reakcija trebaju biti unutar fizikalno smislenoga intervala:

$$0 \leq \xi_{r1} \leq 1$$

$$0 \leq \xi_{r2} \leq 1 .$$

$$0 \leq \xi_{r3} \leq 1$$

Od mogućih rješenja, treba prihvatiti ona koja zadovoljavaju još i:

$$2\xi_{r1} + \xi_{r2} \leq 1 \quad (\text{voda})$$

$$0 \leq 2\xi_{r3} \leq 2\xi_{r1} + \xi_{r2} \quad (\text{vodik})$$

Prvi se bilančni uvjet odnosi na vodu. Prvom i drugom reakcijom ne smije se potrošiti više vode nego što je ima u sustavu (1 mol). Drugi se uvjet odnosi na vodik. Prvom i drugom reakcijom ne smije se potrošiti više vodika nego što nastane trećom reakcijom.

Rješenja koja zadovoljavaju navedena ograničenja su:

$$\xi_{r1} = 0,129487$$

$$\xi_{r2} = 0,625561$$

$$\xi_{r3} = 0,0358561$$

Odgovarajući molarni udjeli su:

$$y_{\text{CH}_4} = \frac{\xi_{r3}}{(1 + \xi_{r1} + \xi_{r2} - \xi_{r3})} = 0,0208564$$

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(1 - 2\xi_{r1} - \xi_{r2})}{(1 + \xi_{r1} + \xi_{r2} - \xi_{r3})} = 0,0671625$$

$$y_{\text{CO}} = \frac{\xi_{r2}}{(1 + \xi_{r1} + \xi_{r2} - \xi_{r3})} = 0,363869$$

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{\xi_{r3}}{(1 + \xi_{r1} + \xi_{r2} - \xi_{r3})} = 0,0753184$$

$$y_{\text{H}_2} = \frac{2\xi_{r1} + \xi_{r2} - 2\xi_{r3}}{(1 + \xi_{r1} + \xi_{r2} - \xi_{r3})} = 0,472793$$

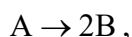
Prema rezultatima, reakcijom nastaje pretežito CO i H₂, dok su ostale komponente prisutne u znatno manjoj mjeri.

11.8. Minimiziranje Gibbsove energije reakcijskoga sustava

U zatvorenome sustavu pri stalnom tlaku i temperaturi, mjera odstupanja sustava od ravnotežnoga stanja je Gibbsova energija. U stanju termodinamičke ravnoteže ona poprima minimum:

$$G = G(n_1, n_2, n_3, \dots, n_{nk})_{p,T} \rightarrow \min. \quad (11.63)$$

n_i su množine tvari. One, međutim, ne mogu poprimiti bilo kakve iznose, već samo one koji zadovoljavaju ograničenja postavljena bilancom tvari. Primjerice, za reakciju raspada komponente A:



s početnom množinom n_{A0} mogu se prihvatiti samo rješenja za n_A i n_B koja zadovoljavaju jednakost:

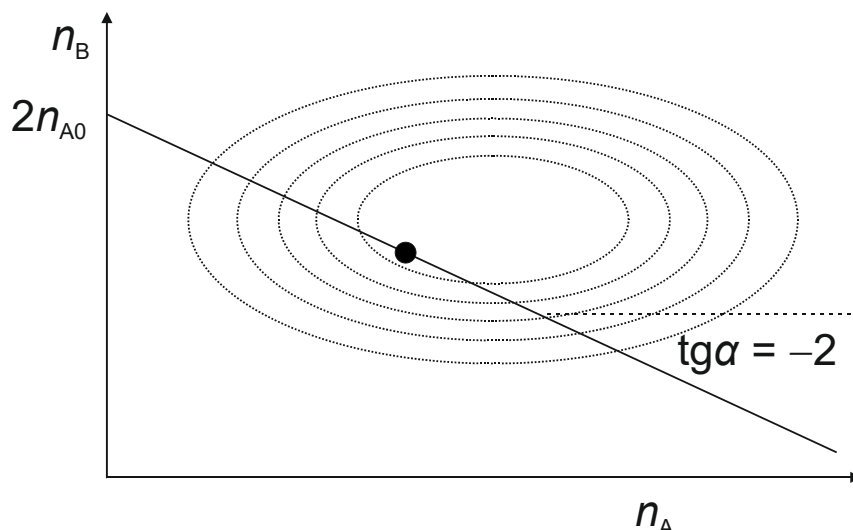
$$n_{A0} = n_A + n_B/2,$$

što proizlazi iz stehiometrije reakcije.

Prethodna jednadžba je tzv. ograničenje; ako je Gibbsova energija sustava funkcija dviju varijabli, $G = f(n_A, n_B)$, traži se minimum funkcije uzduž bilančne jednadžbe koja u prikazanome primjeru ima oblik pravca:

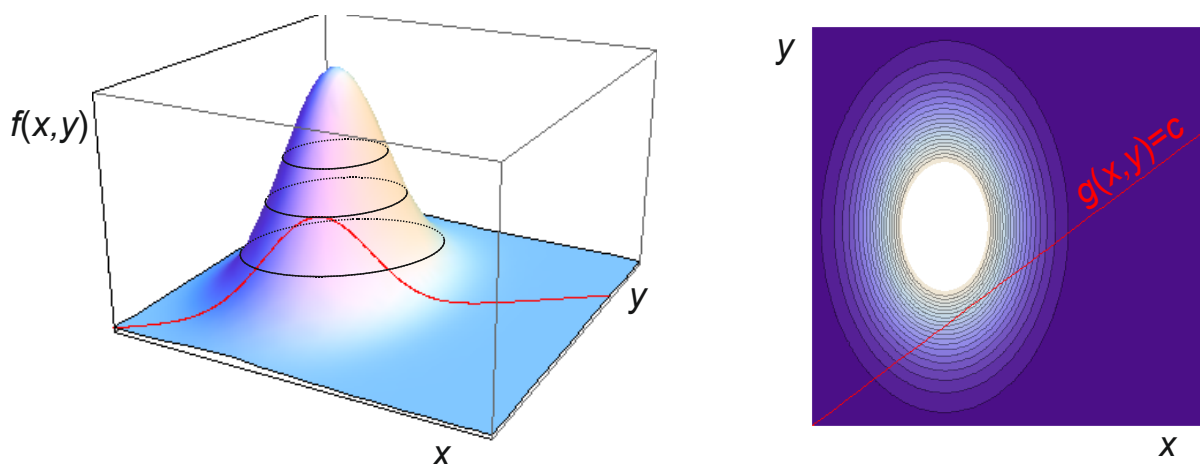
$$n_B = 2n_{A0} - 2n_A,$$

što je ilustrirano slikom 11.2.



Slika 11.2 Shematski prikaz traženja minimuma Gibbsove energije (prikazane skupom kontura), uzduž bilančnoga pravca (puna crta). Crni kružić prikazuje približni položaj minimuma.

Sasvim općenito, za probleme traženja ekstrema funkcija više varijabli uz ograničenja postavljena na iznose rješenja (engl. *constrained minimum* ili *constrained maximum*), razvijena je metoda neodređenih Lagrangeovih množitelja (engl. *Lagrange multipliers*). Metodu je najlakše ilustrirati na funkcijama dviju varijabli, slika 11.3.



Slika 11.3 Ilustracija metode neodređenih Lagrangeovih množitelja na funkciji dviju varijabli. Lijevo je arbitrarna funkcija dviju varijabli, $f(x,y)$. Traži se jasno vidljiv maksimum funkcije uzduž jednadžbe ograničenja. Jednadžba ograničenja u prikazanom je slučaju pravac, $g(x,y) = c$, ali se može raditi o bilo kojoj funkciji. Desno je konturni dijagram funkcije f su ucrtanim ograničenjem g . Točka maksimuma traži se tamo gdje krivulja jednadžbe ograničenja dira (tangira) konturu funkcije.

Problem zahtijeva nalaženje maksimuma funkcije $f(x,y)$ uz postavljeno ograničenje na iznose varijabli $g(x,y) = c$. Iznosi funkcije f mogu se prikazati skupom kontura na konturnome dijagramu:

$$f(x, y) = d, \tag{11.64}$$

zajedno s grafom funkcije g :

$$g(x, y) = c. \tag{11.65}$$

Pri pomaku uzduž grafa funkcije g općenito se mijenjaju iznosi funkcije f , tj. mijenja se iznos d ili pripadajuća kontura. Kada graf funkcije ograničenja g u nekoj točki siječe konturu funkcije f , tada funkcija u odabranoj točki nema ekstrem. Funkcija će imati ekstrem (zapravo, singularnu točku bilo kojeg tipa) samo u slučaju kada graf funkcije ograničenja dira (tangira) konturu. Ako su dvije funkcije u tangentnome odnosu, tada u diralištu imaju zajedničku normalu (okomicu na tangentu). Budući da je gradijent funkcije f uvijek okomit konturi, i gradijent funkcije g mora biti okomit konturi, jer leži na istome pravcu. Gradijenti općenito ne moraju biti istoga iznosa, ali su nužno istoga smjera, pa se može pisati:

$$\nabla_{x,y} f = \lambda \nabla_{x,y} g, \quad (11.66)$$

gdje je:

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad (11.67)$$

a λ je koeficijent razmjernosti, tzv. neodređeni Lagrangeov množitelj.

Uvjet paralelnosti gradijenata može se ugraditi u metodu oblikovanjem pomoćne funkcije:

$$F(x, y, \lambda) = f(x, y) + \lambda [g(x, y) - c]. \quad (11.68)$$

Diferenciranjem pomoćne funkcije po trima varijablama i izjednačavanjem rezultata s nulom dobiva se:

$$\frac{\partial F}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial x} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x} = 0, \quad (11.69)$$

$$\frac{\partial F}{\partial y} = \frac{\partial f}{\partial y} + \lambda \frac{\partial g}{\partial y} = 0, \quad (11.70)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = g(x, y) - c = 0. \quad (11.71)$$

Jednadžbe (11.69) i (11.70) opisuju paralelnost gradijenata funkcija f i g (konstanta razmjernosti je $-\lambda$), a treća rekonstruira osnovno ograničenje.

Na prikazani je način izvorna funkcija dviju varijabli s ograničenjem prevedena u funkciju triju varijabli bez ograničenja. Rezultat je sasvim općenit. Problem traženja minimuma funkcije nv varijabli s no ograničenja rezultirat će načelno rješivim sustavom $nv+no$ jednadžbi s $nv+no$ nepoznanica. Nepoznanice su izvorne varijable i neodređeni Lagrangeovi množitelji.

Primjena metode Lagrangeovih množitelja na reakcijske sustave počinje od Gibbsove energije sustava, jednadžba (11.63):

$$G = G(n_1, n_2, n_3, \dots, n_{nk})_{p,T} \rightarrow \min.$$

Ograničenja su bilančne jednadžbe za atome koji se unose u reakcijski sustav. Prema (11.2) dobiva se:

$$\sum_{i=1}^{nk} n_i \beta_{ji} - b_j = 0. \quad (11.72)$$

U sustavu s ne različitih atoma (1...j...ne) može se postaviti ne takvih bilanci i ne ograničenja. Svaka se od bilanci množi neodređenim Lagrangeovim množiteljem, λ_j :

$$\lambda_j \left(\sum_{i=1}^{nk} n_i \beta_{ji} - b_j \right) = 0. \quad (11.73)$$

Slijedi zbrajanje izmnoženih bilanci:

$$\sum_{j=1}^{ne} \lambda_j \left(\sum_{i=1}^{nk} n_i \beta_{ji} - b_j \right) = 0. \quad (11.74)$$

Prema metodi neodređenih Lagrangeovih množitelja oblikuje se nova termodinamička funkcija, zbrajanjem izvorne funkcije i sume izmnoženih bilanci, prema:

$$F = G + \sum_{j=1}^{ne} \lambda_j \left(\sum_{i=1}^{nk} n_i \beta_{ji} - b_j \right) \rightarrow \min. \quad (11.75)$$

Diferenciranjem po množinama tvari i izjednačavanjem s nulom dobiva se nk jednadžbi:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} + \sum_{j=1}^{ne} \lambda_j \beta_{ji} = 0. \quad (11.76)$$

U diferencijalnome kvocijentu na desnoj strani jednadžbe prepoznaje se definicija kemijskoga potencijala. Nakon uvrštavanja slijedi:

$$\mu_i + \sum_{j=1}^{ne} \lambda_j \beta_{ji} = 0. \quad (11.77)$$

Uvođenjem izraza za kemijski potencijal komponente:

$$\mu_i = g_i^\bullet + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\bullet}. \quad (11.78)$$

dobiva se:

$$g_i^\bullet + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\bullet} + \sum_{j=1}^{ne} \lambda_j \beta_{ji} = 0. \quad (11.79)$$

Za plinove, uobičajeno je kao standardno stanje odabrati čistu tvar (čisti idealni plin) pri temperaturi sustava i standardnome tlaku od 1 bar. Za kapljevine i krutine, odabire se standardno stanje čiste kapljevine i krutine pri temperaturi i tlaku sustava. Budući da se radi o kemijskoj reakciji, Gibbsove energije standardnih stanja različitih komponenata moraju biti usporedive vrijednosti. Za plinovite smjese, Gibbsova energija može se izračunati na već opisani način, jednadžbe (11.32) – (11.35), iz podataka o standardnim Gibbsovim energijama i entalpijama nastajanja (pri 25 °C i 1 bar) i temperaturnim ovisnostima toplinskih kapaciteta plinova:

$$g_i^\bullet = f \left[\Delta g_{f0,i}^\circ, \Delta h_{f0,i}^\circ, c_{p^\circ,i}(T) \right]. \quad (11.80)$$

Raspolaže li se podacima o Gibbsovim energijama nastajanja pri temperaturi sustava i standardnome tlaku (1 bar ili 1 atm), tada je:

$$g_i^\bullet = \Delta g_{fi}^\circ. \quad (11.81)$$

Uvođenjem izraza za koeficijente fugacitivnosti, dolazi se do relacija:

$$g_i^\bullet + RT \ln \frac{\hat{\phi}_i p y_i}{\phi_i^\bullet p^\circ} + \sum_{j=1}^{ne} \lambda_j \beta_{ij} = 0, \quad (11.82)$$

i, nakon definiranja množinskoga udjela, y_i :

$$g_i^\bullet + RT \ln \frac{\hat{\phi}_i p}{\phi_i^\bullet p^\circ} \cdot \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{nk} n_i} + \sum_{j=1}^{ne} \lambda_j \beta_{ij} = 0. \quad (11.83)$$

Za idealne plinove dobiva se:

$$g_i^\bullet + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \cdot \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{nk} n_i} + \sum_{j=1}^{ne} \lambda_j \beta_{ij} = 0. \quad (11.84)$$

Prikazane jednadžbe, preko izraza za Gibbsovu energiju, termodinamički opisuju reakcije nastajanja nk komponenata iz elemenata, pri temperaturi i tlaku sustava. Drugim riječima, skup stvarnih reakcija u sustavu zamijenjen je termodinamički ekvivalentnim skupom reakcija nastajanja.

Prema metodi neodređenih Lagrangeovih množitelja, funkciju F treba diferencirati po λ_j i rezultate izjednačiti s nulom:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda_j} \right)_{p,T,n_i} = \sum_{i=1}^{nk} n_i \beta_{ij} - b_j = 0. \quad (11.85)$$

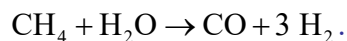
Diferenciranjem po Lagrangeovim množiteljima rekonstruiraju se, kako je već spomenuto, izvorne bilančne jednadžbe ograničenja.

Rješavanjem sustava nk jednadžbi tipa (11.84) i ne jednadžbi tipa (11.85) locira se minimum Gibbsove energije reakcijskoga sustava.

PRIMJER 11.7: Treba izračunati sastav plinske smjese CH_4 , H_2O , CO , CO_2 i H_2 pri 1 bar i 1000 K, na osnovi podataka o Gibbsovima energijama nastajanja pri zadanoj temperaturi. Prije zagrijavanja na reakcijsku temperaturu smjesa sadrži 2 mol CH_4 i 3 mol H_2O . Pretpostavit će se idealno vladanje plinske smjese, te da je 1 bar približno jednak 1 atm. Primjer prema (SANDLER, 2006.).

RJEŠENJE: I ovdje se radi o varijanti proizvodnje vodenoga ili sintetskoga plina, gdje se ugljikovodici endotermnom reakcijom s vodenom parom prevode u smjesu H_2 i CO koja može poslužiti kao plinovito industrijsko gorivo ili u sintezama metanola i amonijaka.

Osnovna reakcija je:



Potrebni termodinamički podaci su u tablici 11.2. Tablica također sadrži i početne množine komponenata, te vrijednosti β , brojnosti pojedinih atomskih vrsta u komponentama.

Tablica 11.2 Podaci potrebni za proračun, entalpije i Gibbsove energije nastajanja pri standardnome tlaku i temperaturi sustava od 1000 K, početne množine tvari u reakcijskoj smjesi te stehiometrijska brojnost atoma elemenata u molekulama komponenti sustava.

	CH ₄	H ₂ O	CO	CO ₂	H ₂
$\Delta g_f^\circ / \text{Jmol}^{-1}$	19720	-192420	-200240	-395790	0
n_0 / mol	2	3	0	0	0
β_C	1	0	1	1	0
β_O	0	1	1	2	0
β_H	4	2	0	0	2

Ukupna množina pojedinih atoma u sustavu izračunava se iz podataka u tablici 11.2. Prema jednadžbi (11.72) slijedi:

$$b_j = \sum_{i=1}^{nk} n_{0i} \beta_{ij},$$

$$b_C = 2 \cdot 1 + 3 \cdot 0 + 0 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 0 \cdot 0 = 2 \text{ mol}$$

$$b_O = 2 \cdot 0 + 3 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 0 \cdot 2 + 0 \cdot 0 = 3 \text{ mol} \quad .$$

$$b_H = 2 \cdot 4 + 3 \cdot 2 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 2 = 14 \text{ mol}$$

Izračunate su vrijednosti nepromjenjive, vrijede i za ravnotežno stanje i služe za oblikovanje bilančnih jednadžbi ograničenja, izraz (11.72):

$$\sum_{i=1}^{nk} n_i \beta_{ij} - b_j = 0,$$

$$n_1 \cdot 1 + n_2 \cdot 0 + n_3 \cdot 1 + n_4 \cdot 1 + n_5 \cdot 0 - 2 \text{ mol} = 0$$

$$n_1 \cdot 0 + n_2 \cdot 1 + n_3 \cdot 1 + n_4 \cdot 2 + n_5 \cdot 0 - 3 \text{ mol} = 0 \quad .$$

$$n_1 \cdot 4 + n_2 \cdot 2 + n_3 \cdot 0 + n_4 \cdot 0 + n_5 \cdot 2 - 14 \text{ mol} = 0$$

Pojednostavljuvanjem se dolazi do:

$$n_1 + n_3 + n_4 - 2 \text{ mol} = 0$$

$$n_2 + n_3 + 2 \cdot n_4 - 3 \text{ mol} = 0 \quad .$$

$$4 \cdot n_1 + 2 \cdot n_2 + 2 \cdot n_5 - 14 \text{ mol} = 0$$

Skup jednadžbi za komponente sustava (11.82):

$$g_i^\bullet + RT \ln \frac{\hat{\phi}_i p y_i}{\phi_i^\bullet p^\circ} + \sum_{j=1}^{ne} \lambda_j \beta_{ij} = 0,$$

u ovome slučaju glasi:

$$\Delta g_{f,i}^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \cdot \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{nk} n_i} + \sum_{j=1}^{ne} \lambda_j \beta_{ij} = 0. \quad (11.86)$$

jer su poznate Gibbsove energije nastajanja pri zadanoj temperaturi sustava, a plinska se reakcijska smjesa može smatrati idealnom.

Za konkretan primjer slijedi:

$$19720 + 8,314 \cdot 1000 \cdot \ln\left(\frac{1}{1} \cdot \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5}\right) + \lambda_C \cdot 1 + \lambda_O \cdot 0 + \lambda_H \cdot 4 = 0$$

$$-192420 + 8,314 \cdot 1000 \cdot \ln\left(\frac{1}{1} \cdot \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5}\right) + \lambda_C \cdot 0 + \lambda_O \cdot 1 + \lambda_H \cdot 2 = 0$$

$$-200240 + 8,314 \cdot 1000 \cdot \ln\left(\frac{1}{1} \cdot \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5}\right) + \lambda_C \cdot 1 + \lambda_O \cdot 1 + \lambda_H \cdot 0 = 0 ,$$

$$-395790 + 8,314 \cdot 1000 \cdot \ln\left(\frac{1}{1} \cdot \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5}\right) + \lambda_C \cdot 1 + \lambda_O \cdot 2 + \lambda_H \cdot 0 = 0$$

$$0 + 8,314 \cdot 1000 \cdot \ln\left(\frac{1}{1} \cdot \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5}\right) + \lambda_C \cdot 0 + \lambda_O \cdot 0 + \lambda_H \cdot 2 = 0$$

i dalje, nakon uređivanja:

$$19720 + 8314 \cdot \ln\left(\frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5}\right) + \lambda_C + 4 \cdot \lambda_H = 0$$

$$-192420 + 8314 \cdot \ln\left(\frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5}\right) + \lambda_O + 2 \cdot \lambda_H = 0$$

$$-200240 + 8314 \cdot \ln\left(\frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5}\right) + \lambda_C + \lambda_O = 0 .$$

$$-395790 + 8314 \cdot \ln\left(\frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5}\right) + \lambda_C + 2 \cdot \lambda_O = 0$$

$$8314 \cdot \ln\left(\frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5}\right) + 2 \cdot \lambda_H = 0$$

Sustav od osam nelinearnih jednadžbi s osam nepoznanica ($n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, \lambda_C, \lambda_O, \lambda_H$) može se riješiti različitim numeričkim metodama. Rješavanje će biti to lakše što su početne pretpostavke bliže konačnim rješenjima.

Rješenja su u ovome slučaju:

$$n_1 \rightarrow 0,169605$$

$$n_2 \rightarrow 0,848531$$

$$n_3 \rightarrow 1,50932$$

$$n_4 \rightarrow 0,321074$$

$$n_5 \rightarrow 5,81226$$

$$\lambda_C \rightarrow 6347,83$$

$$\lambda_O \rightarrow 208418$$

$$\lambda_H \rightarrow 1657,96$$

Glavne komponente su, kao što se i očekivalo, vodik i ugljikov monoksid.

11.9. Heterogena kemijska ravnoteža

Kod problema heterogene kemijske ravnoteže, pored jednadžbi kemijske ravnoteže i bilančnih jednadžbi treba razmatrati i jednadžbe fazne ravnoteže. Za općenitu kemijsku reakciju:



koja se može odvijati u dvije faze sustava (označene s I i II), jednadžba kemijske ravnoteže u fazi I može se prikazati na sljedeći način:

$$p\mu_{\text{C}}^{\text{I}} + q\mu_{\text{D}}^{\text{I}} = m\mu_{\text{A}}^{\text{I}} + n\mu_{\text{B}}^{\text{I}}. \quad (11.87)$$

Jednadžbe fazne ravnoteže su:

$$\mu_{\text{A}}^{\text{I}} = \mu_{\text{A}}^{\text{II}}, \quad (11.88)$$

$$\mu_{\text{B}}^{\text{I}} = \mu_{\text{B}}^{\text{II}}, \quad (11.89)$$

$$\mu_{\text{C}}^{\text{I}} = \mu_{\text{C}}^{\text{II}}, \quad (11.90)$$

$$\mu_{\text{D}}^{\text{I}} = \mu_{\text{D}}^{\text{II}}. \quad (11.91)$$

Izrazi pokazuju da je zadovoljavanjem jednadžbe kemijske ravnoteže u jednoj fazi i jednadžbi faznih ravnoteža za sve komponente, istodobno automatski zadovoljena i kemijska ravnoteža u drugoj fazi:

$$p\mu_{\text{C}}^{\text{II}} + q\mu_{\text{D}}^{\text{II}} = m\mu_{\text{A}}^{\text{II}} + n\mu_{\text{B}}^{\text{II}}. \quad (11.92)$$

Stoga jednadžbu kemijske ravnoteže u drugoj fazi nije potrebno uključivati u formulaciju problema.

Prema potrebi, sustav jednadžbi za rješavanje heterogene kemijske ravnoteže upotpunjuje se bilančnim jednadžbama. To može biti ukupna bilanca atoma (11.7):

$$\sum_{j=1}^{ne} \sum_{i=1}^{nk} n_i^{\text{F}} \beta_{ij} = \sum_{j=1}^{ne} \sum_{i=1}^{nk} n_i^{\text{I}} \beta_{ij} + \sum_{j=1}^{ne} \sum_{i=1}^{nk} n_i^{\text{II}} \beta_{ij} + \dots + \sum_{j=1}^{ne} \sum_{i=1}^{nk} n_i^{\text{nf}} \beta_{ij},$$

bilance pojedinih atoma (11.6):

$$\sum_{i=1}^{nk} n_i^{\text{F}} \beta_{iE} = \sum_{i=1}^{nk} n_i^{\text{I}} \beta_{iE} + \sum_{i=1}^{nk} n_i^{\text{II}} \beta_{iE} + \dots + \sum_{i=1}^{nk} n_i^{\text{nf}} \beta_{iE},$$

ili bilance sastava ravnotežnih faza (11.8):

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i^{\text{I}} = \sum_{i=1}^{nk} x_i^{\text{II}} = \dots = \sum_{i=1}^{nk} x_i^{\text{nf}} = 1.$$

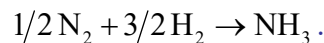
PRIMJER 11.8: U zatvoreni spremnik pri stalnoj temperaturi od 25 °C i stalnome tlaku od 13,33 kPa uvedena je smjesa od 3 mol vodika, 1 mol dušika i 5 mol vode. Primjenom prikladnoga katalizatora inicirana je reakcija sinteze amonijaka i dovedena do stanja fazne i kemijske ravnoteže. Treba izračunati ukupnu množinu i sastave plinske i vodene faze, zanemarujući pritom reakciju amonijaka s vodom uz nastajanje amonijeva hidroksida i njegovu naknadnu ionizaciju. Primjer prema (SANDLER, 2006.).

RJEŠENJE: Pretpostavke rješenja su idealno vladanje u plinskoj fazi i opis idealne topljivosti plinova u kapljevinu (vodi) prema Henryjevu zakonu.

Raspoloživi termodinamički podaci su ravnotežni tlak vodene pare pri 25 °C, $p^*(\text{H}_2\text{O}) = 3,167 \text{ kPa}$; Henryjeve konstante za N_2 , H_2 i NH_3 u H_2O pri 25 °C: $k_{\text{H}}(\text{N}_2) = 9,224 \cdot 10^7 \text{ kPa}$; $k_{\text{H}}(\text{H}_2) = 7,158 \cdot 10^7 \text{ kPa}$; $k_{\text{H}}(\text{NH}_3) = 97,58 \text{ kPa}$; standardna Gibbsova energija nastajanja NH_3 , $\Delta g_{\text{f}0}^\circ(\text{NH}_3) = -16450 \text{ J/mol}$.

Termodinamički podaci govore o razmjerno velikoj količini vodene pare u parnoj fazi uslijed ramjerno niskoga tlaka u reaktoru, slaboj topljivosti N_2 i H_2 u vodi (velike Henryjeve konstante) i znatno boljoj topljivosti NH_3 , te o spontanosti reakcije nastajanja amonijaka iz elemenata pri razmjerno niskoj temperaturi (negativna vrijednost Gibbsove energije nastajanja).

Jednadžbu kemijske reakcije moguće je napisati na više načina. Jedan od njih je:



Stehiometrijski koeficijenti su:

$$\nu_{\text{N}_2} = -1/2,$$

$$\nu_{\text{H}_2} = -3/2,$$

$$\nu_{\text{NH}_3} = 1.$$

Kao nepoznanice u ovom problemu prikladno je odabrati množine komponenta u nazočnim fazama, n_i^{V} i n_i^{L} (L označava kapljevinu, V paru). U obje faze postoje sve četiri komponente, što daje ukupno osam nepoznanica i zahtijeva postavljanje osam neovisnih jednadžbi.

Kako je već spomenuto, jednadžbu kemijske ravnoteže dovoljno je postaviti u jednoj fazi, primjerice parnoj:

$$\sum_{i=1}^{nk} \nu_i \mu_i = \sum_{i=1}^{nk} \nu_i g_i^\bullet + RT \ln \prod_{i=1}^{nk} \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\bullet} \right)^{\nu_i} = 0,$$

$$\exp \left(- \frac{\sum_{i=1}^{nk} \nu_i g_i^\bullet}{RT} \right) = \prod_{i=1}^{nk} \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\bullet} \right)^{\nu_i}.$$

Budući da je zadana temperatura upravo ona za koju je definirana standardna Gibbsova energija nastajanja, može se pisati:

$$\exp\left(-\frac{\sum_{i=1}^{nk} \nu_i \Delta g_{f0,i}^\circ}{RT}\right) = \prod_{i=1}^{nk} \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\bullet}\right)^{\nu_i}.$$

Lijeva strana prethodne jednadžbe daje konstantu ravnoteže:

$$K_r = \exp\left(-\frac{\sum_{i=1}^{nk} \nu_i \Delta g_{f0,i}^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-16450 \cdot 1 + 0 \cdot (-1/2) + 0 \cdot (-3/2)}{8,314 \cdot (273,2 + 25)}\right) = 761,4. \quad (11.93)$$

Desna strana je produkt aktivnosti potenciranih stehiometrijskim koeficijentima:

$$\prod_{i=1}^{nk} \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\bullet}\right)^{\nu_i} = \prod_{i=1}^{nk} \left(\frac{\hat{\varphi}_i p}{\varphi_i^\bullet p^\circ} \cdot y_i\right)^{\nu_i}.$$

Para se vlada idealno, pa vrijedi:

$$\prod_{i=1}^{nk} \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\bullet}\right)^{\nu_i} = \prod_{i=1}^{nk} \left(\frac{p}{p^\circ} \cdot y_i\right)^{\nu_i}.$$

Produkt na desnoj strani rastavlja se na dio koji opisuje utjecaj tlaka na ravnotežu i dio s molarnim udjelima.

$$\prod_{i=1}^{nk} \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\bullet}\right)^{\nu_i} = \prod_{i=1}^{nk} \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^{\nu_i} \cdot \prod_{i=1}^{nk} (y_i)^{\nu_i} = \left(\frac{p}{p^\circ}\right)^{\sum_{i=1}^{nk} \nu_i} \cdot \prod_{i=1}^{nk} (y_i)^{\nu_i}.$$

Uvrštavanjem podataka dobiva se:

$$\prod_{i=1}^{nk} \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\bullet}\right)^{\nu_i} = \left(\frac{13330}{100000}\right)^{1-1/2-3/2} \cdot \frac{y_{\text{NH}_3}}{y_{\text{H}_2}^{3/2} y_{\text{N}_2}^{1/2}} = 7,5019 \cdot \frac{y_{\text{NH}_3}}{y_{\text{H}_2}^{3/2} y_{\text{N}_2}^{1/2}}. \quad (11.94)$$

Jednadžba kemijske ravnoteže u parnoj fazi tada je, iz (11.93) i (11.94):

$$761,4 = 7,5019 \cdot \frac{y_{\text{NH}_3}}{y_{\text{H}_2}^{3/2} y_{\text{N}_2}^{1/2}},$$

$$y_{\text{NH}_3} = 101,49 \cdot y_{\text{H}_2}^{3/2} y_{\text{N}_2}^{1/2}.$$

Konstanta kemijske ravnoteže pri atmosferskome tlaku, $K_r = 761,4$, smanjena je 7,5 puta uslijed razmjerno niskoga tlaka koji vlada u reaktoru.

Slijedi, nakon uvrštavanja definicija molarnih udjela:

$$\frac{n_{\text{NH}_3}^V}{n_{\text{H}_2}^V + n_{\text{N}_2}^V + n_{\text{NH}_3}^V + n_{\text{H}_2\text{O}}^V} = 101,49 \frac{(n_{\text{H}_2}^V)^{3/2} (n_{\text{N}_2}^V)^{1/2}}{(n_{\text{H}_2}^V + n_{\text{N}_2}^V + n_{\text{NH}_3}^V + n_{\text{H}_2\text{O}}^V)^{1/2+3/2}}.$$

Nepoznanice će se izmaknuti iz nazivnika:

$$n_{\text{NH}_3}^{\text{V}} \left(n_{\text{H}_2}^{\text{V}} + n_{\text{N}_2}^{\text{V}} + n_{\text{NH}_3}^{\text{V}} + n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{V}} \right) = 101,49 \left(n_{\text{H}_2}^{\text{V}} \right)^{3/2} \left(n_{\text{N}_2}^{\text{V}} \right)^{1/2}. \quad (11.95)$$

Na taj je način dobivena prva od osam jednažbi potrebnih za opis problema.

Jednažbe fazne ravnoteže reaktivnih komponenata izvode se iz uvjeta fazne ravnoteže u obliku jednakosti parcijalnih fugacitivnosti (7.16).

$$\hat{f}_i^{\text{V}} = \hat{f}_i^{\text{L}}.$$

Neidealnost parne faze opisuje se parcijalnim koeficijentom fugacitivnosti, a neidealnost kapljevine Henryjevim zakonom, vidi (4.163):

$$\hat{\phi}_i^{\text{V}} y_i p = \gamma_{\text{H}_i} x_i k_{\text{H}_i}.$$

Budući da se obje faze vladaju idealno, slijedi:

$$y_i p = x_i k_{\text{H}_i},$$

$$y_i = \frac{k_{\text{H}_i}}{p} x_i,$$

što daje, nakon uvrštavanja:

$$y_{\text{H}_2} = \frac{7,158 \cdot 10^7}{13,33} x_{\text{H}_2} = 5,370 \cdot 10^6 x_{\text{H}_2},$$

$$y_{\text{N}_2} = \frac{9,224 \cdot 10^7}{13,33} x_{\text{N}_2} = 6,920 \cdot 10^6 x_{\text{N}_2},$$

$$y_{\text{NH}_3} = \frac{97,58}{13,33} x_{\text{NH}_3} = 7,32 x_{\text{NH}_3},$$

a nakon zamjene molarnih udjela množinama tvari, te izmještanja nepoznanica iz nazivnika, još i:

$$n_{\text{H}_2}^{\text{V}} \left(n_{\text{H}_2}^{\text{L}} + n_{\text{N}_2}^{\text{L}} + n_{\text{NH}_3}^{\text{L}} + n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}} \right) = 5,370 \cdot 10^6 n_{\text{H}_2}^{\text{L}} \left(n_{\text{H}_2}^{\text{V}} + n_{\text{N}_2}^{\text{V}} + n_{\text{NH}_3}^{\text{V}} + n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{V}} \right), \quad (11.96)$$

$$n_{\text{N}_2}^{\text{V}} \left(n_{\text{H}_2}^{\text{L}} + n_{\text{N}_2}^{\text{L}} + n_{\text{NH}_3}^{\text{L}} + n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}} \right) = 6,920 \cdot 10^6 n_{\text{N}_2}^{\text{L}} \left(n_{\text{H}_2}^{\text{V}} + n_{\text{N}_2}^{\text{V}} + n_{\text{NH}_3}^{\text{V}} + n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{V}} \right), \quad (11.97)$$

$$n_{\text{NH}_3}^{\text{V}} \left(n_{\text{H}_2}^{\text{L}} + n_{\text{N}_2}^{\text{L}} + n_{\text{NH}_3}^{\text{L}} + n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}} \right) = 7,32 n_{\text{NH}_3}^{\text{L}} \left(n_{\text{H}_2}^{\text{V}} + n_{\text{N}_2}^{\text{V}} + n_{\text{NH}_3}^{\text{V}} + n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{V}} \right). \quad (11.98)$$

Dobivene su nove tri jednažbe za opis problema.

Jednažba fazne ravnoteže nereaktivne komponente (vode) također polazi od jednakosti parcijalnih fugacitivnosti (7.16):

$$\hat{f}_i^{\text{V}} = \hat{f}_i^{\text{L}}.$$

Neidealnost parne faze opisuje se jednažbom stanja, a kapljevine modelom koeficijenta aktivnosti, prema izrazu izvedenom iz (7.54):

$$\hat{\phi}_i^{\text{V}} y_i p = x_i \gamma_i^{\text{L}} \phi_i^{\bullet} p_i^{\bullet} (PF)_i.$$

U uvjetima kada se obje faze vladaju idealno, te kada se Poyntingov faktor izjednačava s jedinicom, vrijedi (7.89):

$$y_i p = x_i p_i^{\bullet},$$

i:

$$y_i = \frac{p_i^{\bullet}}{p} x_i.$$

Nakon uvrštavanja brojčanih vrijednosti slijedi:

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{3,167}{13,33} x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,2376 x_{\text{H}_2\text{O}},$$

a nakon zamjene molarnih udjela množinama tvari još i:

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{V}} (n_{\text{H}_2}^{\text{L}} + n_{\text{N}_2}^{\text{L}} + n_{\text{NH}_3}^{\text{L}} + n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}}) = 0,2376 n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}} (n_{\text{H}_2}^{\text{V}} + n_{\text{N}_2}^{\text{V}} + n_{\text{NH}_3}^{\text{V}} + n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{V}}). \quad (11.99)$$

Dobivena je peta ravnotežna jednačba za opis sustava. Budući da ima ukupno osam nepoznanica, potrebno je postaviti još tri bilančne jednačbe. To mogu biti, primjerice, bilance atoma za vodik, kisik i dušik (rutinski pristup), ili neke druge jednačbe koje se iščitavaju iz teksta zadatka.

Jednačba:

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{V}} + n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}} = 5 \text{ mol}. \quad (11.100)$$

je bilanca tvari za vodu. Moguće ju je izravno postaviti jer voda ne sudjeluje u reakciji, ali je njezin konačni izraz analogan onome koji bi se dobio da se rutinski postavljala bilanca za atome kisika.

Jednačba:

$$2(n_{\text{N}_2}^{\text{V}} + n_{\text{N}_2}^{\text{L}}) + (n_{\text{NH}_3}^{\text{V}} + n_{\text{NH}_3}^{\text{L}}) = 2 \text{ mol}, \quad (11.101)$$

je iskaz bilance atoma dušika; dušik se raspodjeljuje između molekuskoga dušika i amonijaka u obje prisutne faze.

Jednačba:

$$n_{\text{H}_2}^{\text{V}} + n_{\text{H}_2}^{\text{L}} = 3(n_{\text{N}_2}^{\text{V}} + n_{\text{N}_2}^{\text{L}}), \quad (11.102)$$

potječe iz formulacije zadatka; budući da dušik i vodik u reaktor ulaze u stehiometrijskome omjeru, njihov omjer ostaje stalan neovisno o doseg u reakcije. Ta bi se jednačba mogla i formalno izvesti, linearnom kombinacijom bilanci za tri atomske vrste prisutne u sustavu.

Trima bilančnim jednačbama upotpunjen je sustav osam nelinearnih jednačbi s osam nepoznanica, (11.95) – (11.102). Rješenja su:

$$\begin{aligned} n_{\text{H}_2}^{\text{L}} &= 9,68252 \cdot 10^{-8} & n_{\text{H}_2}^{\text{V}} &= 0,229722 \\ n_{\text{N}_2}^{\text{L}} &= 2,50461 \cdot 10^{-8} & n_{\text{N}_2}^{\text{V}} &= 0,0765742 \\ n_{\text{NH}_3}^{\text{L}} &= 0,436162 & n_{\text{NH}_3}^{\text{V}} &= 1,41069 \\ n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}} &= 4,525 & n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{V}} &= 0,474996 \end{aligned}$$

Analiza rješenja odražava očekivano. Reakcija je pomaknuta udesno, prema amonijaku, ali ne sasvim jer je tlak u reaktoru nizak. Topljivost vodika i dušika u vodi je zanemariva, dok je

toplјivost amonijaka 6 – 7 redova veličine veća. Množina vode u parnoj fazi je znatna, također uslijed niskoga tlaka u reaktoru.

11.10. Literatura

(ATKINS, 2002.) Peter Atkins, Julio de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 7. izd., Oxford University Press, Oxford 2002.

(BALZHISER, 1972.) Richard E. Balzhiser, Michael R. Samuels, John D. Eliassen, *Chemical Engineering Thermodynamics; the Study of Energy, Entropy, and Equilibrium*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1972.

(DENBIGH, 1981.) Kenneth G. Denbigh, *Principles of Chemical Equilibrium*, 4. izd., Cambridge University Press, Cambridge, 1981., str. 169–172.

(HESS, 1840.) Germain Henri Hess, *Recherches thermochimiques*, Bulletin scientifique Académie impériale des sciences (St. Petersburg), **8** (1840) 257–272.

(JANAF, 1998.) *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, 4. izd., urednik Malcolm W. Chase, Jr., American Institute of Physics, Woodbury, New York, 1998.

(KIRCHOFF, 1858.) Gustav R. Kirchoff, *Über einen Satz der mechanischen Wärmetheorie und einige Anwendungen desselben*, Poggendorf Annalen, Band **103** (1858) ili *Gesammelte Abhandlungen*, Johann Ambrosius Barth, Leipzig, 1882., str. 454–482

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

(SANDLER, 2006.) Stanley I. Sandler, *Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics*, 4. izd., Wiley, New York, 2006.

(SMITH, 1996.) Joseph M. Smith, Hendrick C. Van Ness, Michael M. Abbott, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 6. izd., McGraw-Hill, New York, 2001.

Equation Section 1212. Termodinamika nepovrativih procesa

Premda su osnove termodinamike nepovrativih procesa postavljene na prijelazu između 20-ih i 30-ih godina prošloga stoljeća, ni do današnjega dana nije sasvim prepoznata i prihvaćena termodinamička podloga „kinetičkih“ problema poput brzine kemijske reakcije, brzine difuzije topline ili tvari i sličnih fenomena. I danas se u tehnici problemi uglavnom razmatraju dvama različitim pristupima, „kinetičkim“ i „termodinamičkim“ i ne prepoznaje se zajednički nazivnik koji bi mogao znatno olakšati, barem konceptualno, njihovo rješavanje. Naziv „termodinamika“ se pritom često pogrešno ograničava na ono što je zapravo termodinamika ravnotežnih stanja ili termodinamika povrativih procesa, zaboravljajući na dostignuća termodinamike neravnotežnih stanja ili termodinamike nepovrativih procesa.

Još je Clausius formulirao drugi zakon termodinamike iskazom: „entropija izoliranoga sustava se povećava“, što za posljedicu ima njegovu predvidivu „toplinsku smrt“, kada će zgasnuti svi temperaturni gradijenti u sustavu. Promatra li se, dakle, svemir kao izolirani sustav, i on bi mogao u konačnici poprimiti konstantnu temperaturu u svakome svome djeliću. Međutim, svakodnevno promatračko iskustvo ne upućuje na ujednačavanje već upravo suprotno, na diversifikaciju sustava od jednostavnoga prema složenosti. Opaža se nastajanje sve kompleksnijih struktura – vremenska evolucija sustava – što se na prvi pogled kosi s drugim zakonom termodinamike.

U ranome razdoblju oblikovanja termodinamike kao znanosti, pozornost se usmjeravala prema stanju termodinamičke ravnoteže karakteriziranoga maksimumom entropije izoliranoga sustava i prema termodinamičkoj analizi povrativih procesa kao hipotetskoga skupa ravnotežnih stanja u uvjetima bez trenja i toplinskih gubitaka. Neravnotežna stanja smatrala su se privremenim, po iznosima malim, poremećajima ravnotežnih stanja, putem kojih se sustavi približavaju ravnotežnim stanjima ili povrativim procesima. Odstupanja od povrativosti često su opisivana jednostavnim koeficijentima djelotvornosti. Situacija se promijenila postavljanjem Onsagerovih zakona recipročnosti koji su pokazali da termodinamička analiza nepovrativih procesa u sustavima bliskim ravnotežnome stanju može dati vrlo korisne informacije. Onsagerova otkrića inicirala su tzv. linearnu neravnotežnu termodinamiku, koja se eksperimentalno i teorijski bavi sustavima i procesima u kojima su termodinamički tokovi linearna funkcija termodinamičkih potencijala (u uvjetima malih gradijenata). Na primjeru toplinske difuzije u mirujućim smjesama dvaju plinova, otkriveno je da dolazi do koncentriranja jedne komponente na hladnoj, a druge na toploj stijenci spremnika i razrađena je termodinamička osnova fenomena. Stanje termodinamičke neravnoteže povezano s vođenjem topline proizvelo je neku vrstu stabilne uređenosti u sustavu, tj. snizilo je entropiju spremnika u odnosu na ravnotežno stanje potpune izmiješanosti. No, tu se još uvijek teško može govoriti o evoluciji novih struktura.

Evolucija novih struktura moguća je jedino u nelinearnim sustavima. Kemijske reakcije su primjer takvih sustava; brzina reakcije u načelu je nelinearna funkcija koncentracija reaktanata i temperature. Sustav nelinearnih jednadžbi kojima se rješava problem kemijske reakcije ima u načelu više rješenja. Jedno od rješenja ima izvorište u stanju kemijske ravnoteže u izoliranome sustavu. Uključe li se u sustav kontinuirani tokovi reaktanata i produkata (početni i granični uvjeti), sustav postaje otvoren; sustavi nelinearnih jednadžbi imaju rješenja uzduž tzv. termodinamičke grane; rješenja se ne razlikuju znatno od ravnotežnoga i s njim su tijesno povezana. Povećaju li se, međutim, tokovi tvari i energije, rješenja uzduž termodinamičke grane mogu postati nestabilna; stabilnim postaju druga, sasvim različita rješenja, koja uključuju tzv. usklađeno ponašanje sustava. Primjer usklađenoga ponašanja je zagrijavanje mirujuće kapljevine grijalom. U uvjetima male snage grijanja (maloga temperaturnoga gradijenta), toplina se kroz sloj kapljevine prenosi

kondukcijom. Povećanje snage grijanja uzrokuje pojavu nestabilnosti u sustavu, do koje dolazi u trenutku koji je jasno definiran svojstvima kapljevine i geometrijom grijala. Mehanizam prijenosa mijenja se iz konduktivnoga u konvektivni. Usklađeno ponašanje (gibanje) većih nakupina čestica proizvodi vrtloge često vidljive golim okom, a ukupni koeficijent prijenosa topline naglo raste. Nastanak vrtloga zapravo je nastanak novih struktura, tzv. disipativnih struktura. Konvektivni vrtlozi novi su stupanj „organizacije“ fluida putem fluktuacija. Vjerojatnost pojave usklađenoga gibanja više od 10^{20} molekula u okviru klasične ravnotežne termodinamike sasvim je zanemariva. Takvu vrstu uređenosti putem fluktuacija treba stoga razlikovati od uređenosti u smislu Boltzmannova izraza za entropiju (1.10):

$$S = k \ln \Omega .$$

Upravo se takvim pojavama poput evolucije sustava u nova stanja ili uređenosti putem fluktuacija bavi nelinearna neravnotežna termodinamika.

12.1. Termodinamička analiza otvorenih sustava

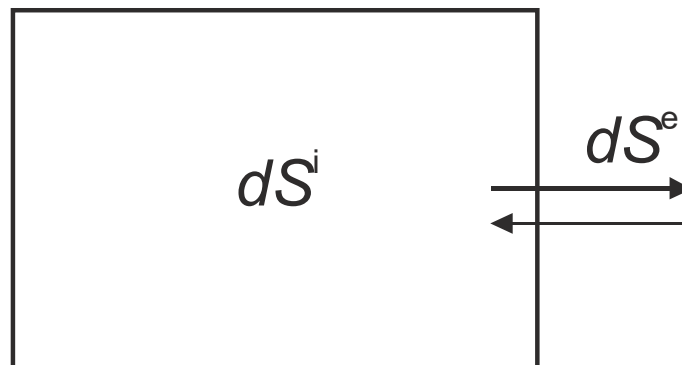
U izoliranim sustavima, mjera postizanja ravnotežnoga stanja je iznos entropije, S , koji u stanju ravnoteže postiže maksimum. Vrijedi stoga (6.52):

$$dS = 0 .$$

Nepovrativi procesi unutar izoliranoga sustava, do kojih dolazi uslijed postojanja gradijenata, vode do ravnotežnoga stanja i nestanka gradijenata i pritom povećavaju entropiju sustava:

$$\frac{dS^i}{dt} \geq 0 . \tag{12.1}$$

Za otvorene sustave koji mogu izmjenjivati energiju i tvar s okolinom, ukupna promjena entropije sustava sastoji se od doprinosa koji potječu od nepovrativih procesa unutar sustava, dS^i i entropijskih tokova povezanih s izmjenom topline i tvari, dS^e (slova i, e odnose se na pridjeve interno i eksterno), vidi sliku 12.1.



Slika 12.1 Interna (i) i eksterna (e) promjena entropije u otvorenome sustavu kao posljedica nepovrativih procesa unutar sustava, tj. izmjene energije i tvari s okolinom.

Nepovrativi procesi unutar sustava uvijek vode povećanju entropije. No, predznak dS^e nije unaprijed definiran. Primjerice, dovođenje topline sustavu podrazumijeva povećanje entropije razmjerno dovedenoj toplini, $dS^e = \delta Q/T > 0$; zračenje topline u okolinu daje negativnu promjenu entropije, $dS^e = \delta Q/T < 0$; ulazni tokovi tvari donose entropiju, a izlazni odnose, itd. Promjena ukupne entropije sustava jednaka je zbroju eksterne i interne promjene:

$$dS = dS^e + dS^i . \tag{12.2}$$

Moguće je, stoga, osmisлити evoluciju sustava iz stanja više u stanje niže entropije (iz manje uređenoga u stanje više uređenosti):

$$\Delta S = \int_{\text{putanja}} dS = \int_{\text{putanja}} (dS^e + dS^i) < 0, \quad (12.3)$$

ukoliko je eksterna promjena entropije negativna:

$$\text{sgn } dS^e = -1, \quad (12.4)$$

i većeg iznosa od interne entropijske promjene:

$$|dS^e| > |dS^i|. \quad (12.5)$$

Uređenost otvorenih sustava i posljedično niski iznos njihove entropije ostvaruje se na račun intenzivne izmjene energije i tvari s okolinom. U uvjetima intenzivnoga unosa, primjerice, sunčeve energije i hraniva u živu stanicu, što prate i odgovarajući ekskrementi, moguće je postići izvrstan stupanj organiziranosti sustava, koji se ne može objasniti na osnovi načela koja vrijede u okviru ravnotežne termodinamike ili termodinamike povrativih procesa.

Postignuto stanje veće uređenosti moguće je održavati, u teoriji, beskonačno dugo uz uvjet da se dalje ne mijenja ukupna entropija sustava:

$$dS = 0, \quad (12.6)$$

$$dS^e = -dS^i. \quad (12.7)$$

12.2. Prirast entropije kod nepovrativih procesa

Kao ključna termodinamička veličina pri analizi nepovrativih procesa u sustavu pojavljuje se prirast entropije, σ , prema definiciji:

$$\sigma = \frac{dS^i}{Vdt}. \quad (12.8)$$

Pokazuje se da se prirast entropije u pravilu može prikazati (KONDEPUDI, 1998.) kao produkt termodinamičkoga potencijala, X , i termodinamičkoga toka, J :

$$\sigma = XJ. \quad (12.9)$$

Kao polazište poslužiti će definicija Gibbsove energije (1.13):

$$G = H - TS;$$

entalpija je (1.5):

$$H = U + pV.$$

Diferenciranjem se dobiva (6.82):

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT.$$

Budući da se diferencijal Gibbsove energije kao funkcije temperature, tlaka i množina tvari u višekomponentnim sustavima može prikazati izrazom(6.93):

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \sum_{i=1}^{nk} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} dn_i,$$

nakon zamjene parcijalnih diferencijalnih kvocijenata izrazima (1.50, 1.51, 4.177) iz opće termodinamike dobiva se (6.94):

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^{nk} \mu_i dn_i$$

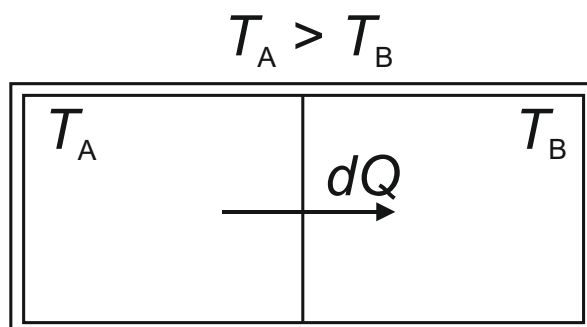
Usporedbom s jednadžbom (6.82) dolazi se do Gibbsove jednadžbe za prirast entropije:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{nk} \mu_i dn_i. \quad (12.10)$$

Jednadžba daje ovisnost entropijskih promjena o promjenama unutarnje energije, volumena i množina tvari u sustavu.

12.3. Prirast entropije za vođenje topline

Izraz za prirast entropije pri vođenju topline izvest će se na osnovi Gibbsove jednadžbe i zamišljenoga sustava prikazanoga na slici 12.2.



Slika 12.2 Izolirani sustav sastavljen od dvaju podsustava inicijalno različitih temperatura. Nepovrativi proces unutar sustava je vođenje topline.

Volumeni dvaju podsustava nepromjenjivi su:

$$dV_A = dV_B = 0; \quad (12.11)$$

ne dolazi do neto toka tvari između podsustava:

$$dn_A = dn_B = 0; \quad (12.12)$$

toplinski tok između dvaju podsustava povišuje unutarnju energiju jednog, a snižava unutarnju energiju drugoga za isti iznos:

$$dU_A = -dU_B. \quad (12.13)$$

Ukupna promjena unutarnje energije izoliranoga sustava jednaka je nuli:

$$dU = dU_A + dU_B = 0. \quad (12.14)$$

Pozitivna promjena entropije ostvaruje se nepovrativim procesima unutar sustava. Budući da je entropija veličina stanja, diferencijal ukupne entropije sustava jednak je zbroju diferencijala entropije podsustava:

$$dS = dS_A + dS_B. \quad (12.15)$$

Iz Gibbsove jednadžbe (12.10) slijedi, zbog $dV = 0$ i $dn = 0$:

$$dS = \frac{1}{T_A} dU_A + \frac{1}{T_B} dU_B, \quad (12.16)$$

i:

$$dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A. \quad (12.17)$$

Razmotrit će se tri slučaja. Kada su temperature podsustava jednake (sustav je u termičkoj ravnoteži):

$$T_A = T_B \Rightarrow dS = 0,$$

nema entropijske promjene (nema toplinskoga toka).

Kada je temperatura podsustava A veća od temperature podsustava B:

$$T_A > T_B \Rightarrow \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) < 0, \quad dU_A < 0 \Rightarrow dS > 0;$$

toplinski tok snižava unutarnju energiju podsustava A, a ukupna se entropija sustava povisuje.

Kada je temperatura podsustava A niža od temperature podsustava B:

$$T_A < T_B \Rightarrow \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) > 0, \quad dU_A > 0 \Rightarrow dS > 0;$$

toplinski tok povisuje unutarnju energiju podsustava A, a ukupna se entropija opet povisuje.

Analizom je potvrđen poznati izraz:

$$dS^i \geq 0, \quad (12.18)$$

koji kazuje da je promjena entropije kao posljedica nepovrativih procesa unutar izoliranoga sustava uvijek pozitivna; nepovrativi procesi „proizvode“ entropiju.

Promjena unutarnje energije može se ostvariti izmjenom topline ili mehaničkim radom (6.8):

$$dU = \delta Q - pdV.$$

U razmatranome sustavu nema mehaničkoga rada:

$$dV = 0. \quad (12.19)$$

Promjena unutarnje energije podsustava ostvaruje se stoga toplinskim tokom:

$$dU_A = \delta Q_A = -dU_B = -\delta Q_B. \quad (12.20)$$

Toplinski tok proizvodi entropiju:

$$dS = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \delta Q_A. \quad (12.21)$$

Uz $\delta Q = \delta Q_A$, izraz za prirast entropije dobiva se dijeljenjem s diferencijalom vremena i zatim s ukupnim volumenom. Dobiva se:

$$\sigma = \frac{dS^i}{Vdt} = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \frac{\delta Q}{Vdt}. \quad (12.22)$$

Na desnoj je strani razlika (recipročnih) temperatura, $\Delta(1/T)$. Pri jednodimenzijaskome vođenju topline (primjerice uzduž štapa), može se pisati $V = A\Delta x$, gdje je A površina poprečnoga presjeka, a Δx udaljenost na kojoj se mjeri $\Delta(1/T)$. Slijedi:

$$\sigma = \frac{\Delta(1/T)}{\Delta x} \frac{\delta Q}{Adt}. \quad (12.23)$$

Nakon prelaska s prirasta na gradijent dobiva se:

$$\sigma = \frac{d(1/T)}{dx} \frac{\delta Q}{Adt}. \quad (12.24)$$

Dobivena je željena formulacija u obliku produkta termodinamičkoga potencijala i odgovarajućeg toka (12.9):

$$\sigma = XJ.$$

Potencijal je u ovom slučaju temperaturni gradijent ili preciznije: gradijent recipročne temperature:

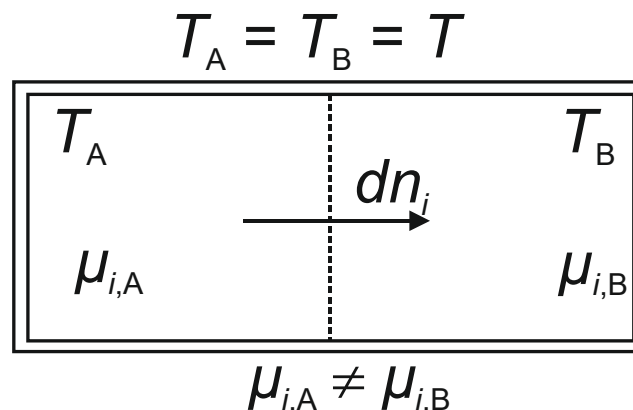
$$X = \frac{d(1/T)}{dx}. \quad (12.25)$$

Temperaturni gradijenti proizvode toplinske tokove. Termodinamički tok je ovdje u obliku toplinskoga fluksa, tj. prenesene količine topline u jediničnome vremenu kroz jediničnu površinu:

$$J = \frac{\delta Q}{Adt}. \quad (12.26)$$

12.4. Prirast entropije za difuziju tvari

Izraz za prirast entropije za difuziju tvari izvodi se na osnovi zamišljenoga izoliranoga sustava prikazanoga na slici 12.3:



Slika 12.3 Izolirani sustav jednolike temperature. Sastoji se od dva podsustava razdijeljena polupropusnom membranom. Nepovrativi proces unutar sustava je difuzija tvari.

Pod pretpostavkom da se difuzijom prenose malene množine tvari, može se smatrati da se unutarnja energija podsustava znatno ne mijenja:

$$dU_A = dU_B = 0. \quad (12.27)$$

Volumen podsustava također se ne mijenja (12.11):

$$dV_A = dV_B = 0.$$

Tvar difundira iz podsustava A u podsustav B ili obrnuto:

$$dn_{i,A} = -dn_{i,B}. \quad (12.28)$$

Temperatura sustava je jednolika:

$$T_A = T_B = T. \quad (12.29)$$

Ukupni prirast entropije je zbroj prirasta entropije pojedinih podsustava i u prikazanome sustavu jednak je (12.15):

$$dS = dS_A + dS_B,$$

ili, iz (12.10):

$$dS = \sum_{i=1}^{nk} \left[\left(-\frac{\mu_{i,A}}{T} \right) - \left(-\frac{\mu_{i,B}}{T} \right) \right] dn_{i,A}. \quad (12.30)$$

Uz $dn_i = dn_{i,A}$, prirast entropije dobiva se dijeljenjem s diferencijalom vremena i jediničnim volumenom:

$$\sigma = \frac{dS^i}{Vdt} = \sum_{i=1}^{nk} \left[\left(-\frac{\mu_{i,A}}{T} \right) - \left(-\frac{\mu_{i,B}}{T} \right) \right] \frac{dn_i}{Vdt}. \quad (12.31)$$

Nakon prelaska s razlike kemijskih potencijala (podijeljenih s temperaturom) na gradijente, te uvođenja pretpostavke o jednodimenzijskoj difuziji, $V = A\Delta x$, slijedi:

$$\sigma = \sum_{i=1}^{nk} \frac{d(-\mu_i/T)}{dx} \frac{dn_i}{Adt}. \quad (12.32)$$

dobiven je željeni oblik produkta potencijala i toka.

$$\sigma = \sum_{i=1}^{nk} X_i J_i. \quad (12.33)$$

U ovom se slučaju radi o sumi produkata, jer se dopušta (zapravo je nužna) istodobna difuzija više tvari. Termodinamički potencijal za difuziju tvari je gradijent kemijskoga potencijala podijeljen s termodinamičkom temperaturom:

$$X_i = \frac{d(-\mu_i/T)}{dx}. \quad (12.34)$$

Od gradijenta kemijskoga potencijala bez poteškoća se može prijeći na gradijent aktivnosti:

$$d(-\mu_i/T) = d \left[-\left(\mu_i^\circ + RT \ln a_i \right) / T \right] = -Rd \ln a_i, \quad (12.35)$$

ili koncentracijski gradijent:

$$d(-\mu_i/T) = -Rd \ln(\gamma_{c,i} c_i), \quad (12.36)$$

Simbol $\gamma_{c,i}$ ovdje označava koeficijent aktivnosti s obzirom na molarnu koncentraciju kao mjeru sastava.

Izrazi su dobiveni uz pretpostavku stalne temperature. Za idealne otopine ($\gamma_{c,i} = 1$) slijedi:

$$d(-\mu_i/T) = -\frac{R}{c_i} dc_i. \quad (12.37)$$

Termodinamički tok za difuziju tvari je prenesena množina tvari u jediničnome vremenu kroz jediničnu površinu, tj. maseni fluks:

$$J_i = \frac{dn_i}{Adt}. \quad (12.38)$$

12.5. Prirast entropije za istodobnu difuziju tvari i energije

Istodobna difuzija tvari i energije susreće se u mnogim kemijsko-inženjerskim operacijama, primjerice u kolonskoj destilaciji, gdje se toplina prenosi s parne na kapljevitu fazu, teže hlapiva tvar prelazi iz pare u kapljevину, a lakše hlapiva u suprotnome smjeru.

Prirast entropije u takvim je procesima jednostavan zbroj prirasta entropije za pojedine nepovratne procese:

$$\sigma = \frac{d(1/T)}{dx} \frac{dU}{Adt} + \sum_{i=1}^{nk} \frac{d(-\mu_i/T)}{dx} \frac{dn_i}{Adt}, \quad (12.39)$$

$$\sigma = X_E J_E + \sum_{i=1}^{nk} X_{M,i} J_{M,i}. \quad (12.40)$$

Indeksi E i M ovdje označavaju energiju i materiju (tvar).

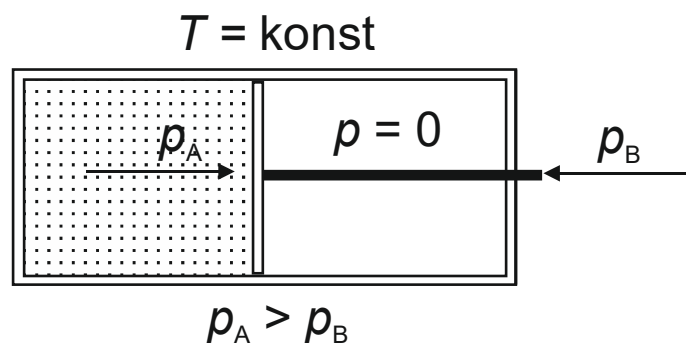
Za istodobnu difuziju tvari i energije u svim smjerovima, vrijedi vektorski izraz:

$$\sigma = \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \mathbf{J}_E + \sum_{i=1}^{nk} \left[\nabla \left(-\frac{\mu_i}{T} \right) \mathbf{J}_{M,i} \right], \quad (12.41)$$

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \right). \quad (12.42)$$

12.6. Prirast entropije za ekspanziju plina

Prirast entropije za nepovratnu ekspanziju idealnoga plina izvodi se na osnovi zamišljenoga izoliranoga sustava prikazanoga na slici 12.4.



Slika 12.4 Izolirani cilindrični spremnik za plin. U odjeljku A nalazi se plin pod tlakom p_A ; tlak u spremniku nije uravnotežen protutlakom p_B na klip, pa dolazi do nepovratne ekspanzije, tj. gibanja klipa konačnom brzinom; $p = 0$.

Volumen podsustava A raste, a podsustava B se smanjuje za isti iznos:

$$dV_A = -dV_B. \quad (12.43)$$

Nema difuzije tvari (brtvljenje je savršeno):

$$dn_A = 0. \quad (12.44)$$

Radi se o ekspanziji idealnoga plina u vakuum, pri čemu se unutarnja energija plina ne mijenja:

$$dU_A = 0. \quad (12.45)$$

Proces ekspanzije idealnoga plina odvija se uz stalnu temperaturu, tj. izoterman je:

$$T = \text{konst.} \quad (12.46)$$

Promjena ukupne entropije zbroj je promjena entropije dvaju podsustava (12.15):

$$dS = dS_A + dS_B.$$

Iz Gibbsove jednadžbe za prirast entropije (12.10) slijedi:

$$dS = \frac{p_A}{T} dV_A + \frac{p_B}{T} dV_B, \quad (12.47)$$

$$dS = \left(\frac{p_A}{T} - \frac{p_B}{T} \right) dV_A. \quad (12.48)$$

Nepovrativi proces unutar sustava je ekspanzija idealnoga plina. Dijeljenjem izraza s dt i V dobiva se izraz za prirast entropije:

$$\sigma = \frac{dS^i}{Vdt} = \left(\frac{p_A}{T} - \frac{p_B}{T} \right) \frac{dV}{Vdt}. \quad (12.49)$$

U zgradama je razlika tlakova (podijeljena temperaturom); volumen je produkt površine presjeka cilindra i pomaka Δx , pa slijedi:

$$\sigma = \frac{\Delta(p/T)}{\Delta x} \frac{dV}{Adt}. \quad (12.50)$$

Prelazi se s prirasta na gradijent:

$$\sigma = \frac{d(p/T)}{dx} \frac{dV}{Adt}. \quad (12.51)$$

Također, omjer volumena i površine poprečnoga presjeka je linearna dimenzija (duljina). Slijedi:

$$\sigma = \frac{d(p/T)}{dx} \frac{dx}{dt}. \quad (12.52)$$

Dobiven je izraz za prirast entropije u obliku produkta termodinamičkoga potencijala i termodinamičkoga toka (12.9):

$$\sigma = XJ.$$

Termodinamički potencijal je gradijent tlaka (podijeljen termodinamičkom temperaturom):

$$X = \frac{d(p/T)}{dx}. \quad (12.53)$$

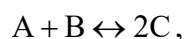
Termodinamički tok je brzina gibanja klipa:

$$J = \frac{dx}{dt}. \quad (12.54)$$

12.7. Prirast entropije kod kemijske reakcije

I kemijska reakcija u izoliranome sustavu nepovrativ je proces povezan s odgovarajućim prirastom entropije. Za razliku od dosada opisanih procesa koji se odvijaju u geometrijskoj koordinati, ovaj se odvija u reakcijskoj koordinati koja se opisuje dosegom ili stupnjem napredovanja reakcije.

Za kemijsku reakciju:



stupanj napredovanja ξ povezuje promjene množina tvari pojedinih komponenata:

$$\frac{dn_A}{-1} = \frac{dn_B}{-1} = \frac{dn_C}{2} = d\xi, \quad (12.55)$$

$$\frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_C}{\nu_C} = d\xi. \quad (12.56)$$

Općenito se piše:

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}. \quad (12.57)$$

Belgijski fizičar Théophile de Donder uveo je 1922. (DE DONDER, 1922., 1927., 1936.) afinitet za kemijsku reakciju, kao negativnu stehiometrijsku sumu kemijskih potencijala komponenata u kemijskoj reakciji:

$$A = \mu_A + \mu_B - 2\mu_C, \quad (12.58)$$

ili općenito:

$$A = -\sum_{i=1}^{nk} \mu_i \nu_i. \quad (12.59)$$

Kada je stehiometrijski zbroj kemijskih potencijala reaktanata veći od stehiometrijskoga zbroja kemijskih potencijala produkata, reakcija se odvija udesno. Vrijedi i obrat. Kada je afinitet jednak nuli (stehiometrijska suma kemijskih potencijala jednaka je nuli), kemijska reakcija je u ravnotežnome stanju. Može se, dakle, pisati:

$A > 0$ reakcija udesno

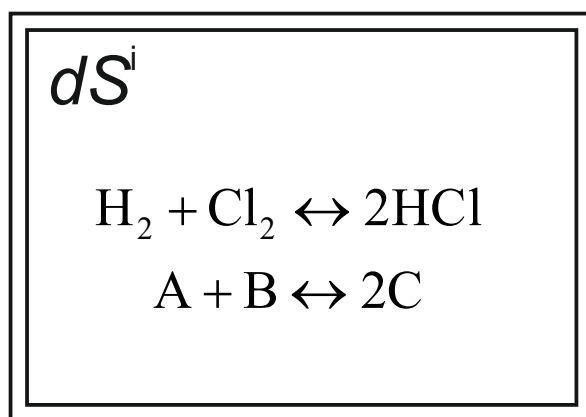
$A < 0$ reakcija ulijevo

$A = 0$ ravnotežno stanje

Za izračunavanje prirasta entropije kemijske reakcije kao primjer će se odabrati reakcija vodika i klora u plinovitome stanju pri čemu nastaje također plinoviti klorovodik, slika 12.5.

Reakcijom dviju molekula dvoatomnih plinova nastaju također dvije molekule dvoatomnoga plina, pa se entropijske promjene povezane s reakcijom mogu u prvome približenju zanemariti. (Kombinatorni entropijski doprinos povezuje se s brojnošću čestica s obje strane kemijske reakcije; u prikazanome slučaju brojnost čestica je jednaka i doprinos se zanemaruje. Entropijski doprinos koji je povezan s razlikom toplinskih kapaciteta komponenata također se može zanemariti jer dvoatomni plinovi imaju približno jednak toplinski kapacitet.)

$$T = \text{konst}, p = \text{konst}$$



$$dS^e = 0$$

Slika 12.5 Izolirani kotlasti kemijski reaktor za reakcije u plinskome stanju.

Iz Gibbsove jednadžbe (12.10):

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{nk} \mu_i dn_i,$$

uzimajući u obzir stalnost volumena reaktora:

$$dV = 0, \tag{12.60}$$

te zanemarujući promjenu unutarnje energije uslijed kemijske reakcije (promjena unutarnje energije uslijed kemijske reakcije zanemariva je u odnosu na ukupnu kinetičku energiju čestica i potencijalnu energiju njihova međudjelovanja):

$$dU \approx 0, \tag{12.61}$$

te uvrštavanjem dosega kemijske reakcije:

$$d\xi = \frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_C}{\nu_C}, \tag{12.62}$$

i definicije afiniteta (12.56):

$$A = - \sum_{i=1}^{nk} \mu_i \nu_i,$$

dobiva se:

$$dS^i = \frac{A}{T} d\xi. \quad (12.63)$$

Izraz vrijedi za sustave s jednom kemijskom reakcijom. Za sustav s nr kemijskih reakcija vrijedi:

$$dS^i = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{nr} A_i d\xi_i, \quad (12.64)$$

Dijeljenjem s jediničnim vremenom i jediničnim volumenom dolazi se do prirasta entropije:

$$\sigma = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{nr} A_i \frac{d\xi_i}{V dt}, \quad (12.65)$$

kao zbroja produkata termodinamičkih potencijala i termodinamičkih tokova:

$$\sigma = \sum_{i=1}^{nr} X_i J_i, \quad (12.66)$$

Termodinamički potencijal za kemijsku reakciju je afinitet podijeljen termodinamičkom temperaturom:

$$X_i = \frac{A_i}{T}. \quad (12.67)$$

Za kemijsku reakciju iz primjera afinitet je (12.58):

$$A = \mu_A + \mu_B - 2\mu_C.$$

Kemijski potencijal zbroj je standardnoga kemijskoga potencijala i doprinosa aktivnosti komponente:

$$A = \mu_A^\circ + RT \ln a_A + \mu_B^\circ + RT \ln a_B - 2\mu_C^\circ - 2RT \ln a_C. \quad (12.68)$$

Slijedi:

$$A = (\mu_A^\circ + \mu_B^\circ - 2\mu_C^\circ) + RT \ln \frac{a_A a_B}{a_C^2}. \quad (12.69)$$

Izraz u zagradama je reakcijska Gibbsova energija, pa se može pisati:

$$A = -\Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{a_A a_B}{a_C^2}. \quad (12.70)$$

Uvođenjem veze između reakcijske Gibbsove energije i konstante ravnoteže dobiva se:

$$A = RT \ln K_r + RT \ln \frac{a_A a_B}{a_C^2}. \quad (12.71)$$

Iz kemijske kinetike, tj. zakona o djelovanju masa, konstanta ravnoteže omjer je konstanti brzine unaprijedne, k_1 , i povratne kemijske reakcije, k_{-1} :

$$A = RT \ln \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{a_A a_B}{a_C^2}. \quad (12.72)$$

Također, iz zakona o djelovanju masa slijedi veza afiniteta i brzina unaprijedne, r_1 , i povratne r_{-1} , kemijske reakcije:

$$A = RT \ln \frac{r_1}{r_{-1}}. \quad (12.73)$$

Termodinamički potencijal je:

$$X_i = R \ln \frac{r_i}{r_{-i}}. \quad (12.74)$$

Termodinamički tok je, prema jednačbama (12.65) i (12.66):

$$J_i = \frac{d\xi_i}{Vdt}. \quad (12.75)$$

Diferencijal stupnja napredovanja reakcije po vremenu je brzina kemijske reakcije kao ukupan broj kemijskih pretvorbi u jediničnome vremenu:

$$w_i = \frac{d\xi_i}{dt}. \quad (12.76)$$

Brzina reakcije kao ukupan broj kemijskih pretvorbi u jediničnome vremenu po jediničnome volumenu je:

$$v_i = \frac{w_i}{V}. \quad (12.77)$$

Slijedi da je termodinamički tok zapravo brzina kemijske reakcije:

$$J_i = v_i. \quad (12.78)$$

Iz kemijske je kinetike poznato da je ukupna brzina reakcije jednaka razlici brzina unaprijedne i povratne reakcije:

$$J_i = v_i = r_i - r_{-i}. \quad (12.79)$$

Zanimljivo je da se i termodinamički potencijal i termodinamički tok dovode u vezu s istim veličinama, brzinama unaprijedne i povratne kemijske reakcije:

$$\sigma = \sum_{i=1}^{nr} R \ln \frac{r_i}{r_{-i}} (r_i - r_{-i}). \quad (12.80)$$

12.8. Mjesna ravnoteža i mjesni prirast entropije

Sustavi koji se svakodnevno susreću i razmatraju u najvećem broju slučajeva nisu u stanju termodinamičke ravnoteže. I premda su termodinamičke veličine u klasičnome smislu definirane samo za ravnotežna stanja, u inženjerstvu se uobičajeno govori o prostornoj i vremenskoj raspodjeli termodinamičkih veličina, primjerice:

$$T = T(\mathbf{x}, t), \quad (12.81)$$

$$p = p(\mathbf{x}, t), \quad (12.82)$$

$$s = s(\mathbf{x}, t). \quad (12.83)$$

s je ovdje intenzivna veličina, gustoća entropije [$\text{J K}^{-1}\text{m}^{-3}$]. Između pojedinih termodinamičkih veličina vrijede uobičajene veze, poznate iz opće termodinamike, primjerice:

$$g(\mathbf{x}, t) = h(\mathbf{x}, t) - T(\mathbf{x}, t) s(\mathbf{x}, t). \quad (12.84)$$

Prikazane se relacije u inženjerstvu prihvaćaju gotovo intuitivno, ali je potrebno razložiti koncept mjesne ravnoteže koji se skriva iza tih relacija. Koncept podrazumijeva da su neravnotežni sustavi u svakome od svojih volumnih djelića vrlo blizu ravnotežnoga stanja. Uvjeti pod kojima takva pretpostavka vrijedi razložit će se na osnovi definicije temperature iz statističke mehanike. Kada vrijedi Maxwell-Boltzmannova raspodjela brzina čestica plina, \mathbf{v} :

$$P(\mathbf{v}) d^3 \mathbf{v} = \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{3/2} \exp(-\beta \mathbf{v}^2) d^3 \mathbf{v}, \quad (12.85)$$

gdje je:

$$\beta = \frac{m}{2k_B T}, \quad (12.86)$$

tada T definira termodinamičku temperaturu; m je masa čestica plina, k_B je Boltzmannova konstanta. Raspodjela brzina čestica može se u nekim neravnotežnim sustavima pod djelovanjem vrlo brzih procesa razlikovati od Maxwell-Boltzmannove pa se temperatura sukladno tome ne može definirati. Međutim, kod dovoljno sporih procesa sudari čestica vrlo brzo regeneriraju Maxwell-Boltzmannovu raspodjelu. Dakle, ako je proces koji se razmatra spor u odnosu na brzinu regeneracije Maxwell-Boltzmannove raspodjele sudarima čestica, može se govoriti o mjesnoj (lokalnoj) temperaturi kao funkciji položaja i vremena. Maxwell-Boltzmannovu raspodjelu može poremetiti i kemijska reakcija. Kod reakcija „normalne“ brzine, samo mali broj sudara čestica dovodi do reakcije, pa se i tu brzo regenerira osnovna raspodjela (kaže se da je omjer broja reaktivnih i ukupnih sudara malen). Jedan od procesa gdje raspodjela brzina znatno odstupa od Maxwell-Boltzmannove su udarni valovi u fluidu prilikom eksplozija.

Drugi od načina remećenja koncepta mjesne ravnoteže jest uzimanje premaloga volumnoga djelića sustava za identifikaciju termodinamičkih veličina. Naime, iznosi termodinamičkih veličina su i u ravnotežnome stanju podložni mjesnim fluktuacijama, promjenama malih iznosa uslijed termičkoga gibanja čestica. Ukoliko je promatrani volumen sustava premalen u odnosu na putanje čestica u sustavu, tada se iznosi termodinamičkih veličina (tj. njihove srednje vrijednosti) ne mogu definirati.

Prihvatanje koncepta mjesne ravnoteže implicitno podrazumijeva da iznosi termodinamičkih veličina ne ovise o gradijentima u sustavu. Drugim riječima, mjesna entropija neravnotežnoga sustava funkcija je samo mjesne temperature i mjesne koncentracije čestica ili gustoće. U okviru tzv. proširene termodinamike (MÜLLER 1993., 2008.), mjesna je entropija funkcija još i mjesnih gradijenata temperature i gustoće, pa se izračunava malena korekcija (snižavanje) entropije uslijed uređenoga gibanja (tokova topline i tvari) koje uzrokuju gradijenti. Metodama proširene termodinamike mogu se analizirati primjerice udarni valovi, gdje su temperaturni i gradijenti gustoće vrlo veliki.

Ukoliko se prihvati da u sustavu vrijedi koncept mjesne ravnoteže, tada je moguće prihvatiti i koncept mjesnoga prirasta entropije kao posljedice nepovrativih procesa u sustavu, $dS^i \geq 0$. Ukupni prirast entropije u neravnotežnome sustavu dobiva se integriranjem mjesnih prirasta entropije po cijelome volumenu sustava:

$$\sigma(\mathbf{x}, t) \equiv \frac{ds^i}{dt} \geq 0, \quad (12.87)$$

$$\sigma(t) = \frac{dS^i}{Vdt} = \frac{1}{V} \int_V \sigma(\mathbf{x}, t) dV. \quad (12.88)$$

12.9. Fenomenološke jednadžbe

U prethodnim je odjeljcima prikazan izraz za prirast entropije u sustavima gdje istodobno postoje tokovi tvari i energije. Za sustav s jednim tokom tvari (M) i energije (E), jednadžba za prirast entropije je:

$$\sigma = \frac{dS^i}{Vdt} = X_E J_E + X_M J_M. \quad (12.89)$$

Postulirat će se, na temelju eksperimentalnih opažanja, postojanje međuovisnosti termodinamičkih tokova i potencijala; svaki termodinamički tok u sustavu ovisit će o svim termodinamičkim potencijalima:

$$J_E = J_E(X_E, X_M), \quad (12.90)$$

$$J_M = J_M(X_E, X_M). \quad (12.91)$$

Na primjeru istodobne toplinske difuzije i difuzije tvari može se pisati:

$$J_E = J_E \left[\frac{d(1/T)}{dx}, \frac{d(\mu_i/T)}{dx} \right], \quad (12.92)$$

$$J_M = J_M \left[\frac{d(1/T)}{dx}, \frac{d(\mu_i/T)}{dx} \right]. \quad (12.93)$$

Za opis ravnotežnoga stanja n -komponentnoga sustava potrebno je definirati, prema Gibbsovu pravilu faza, $nk+1$ neovisnih varijabli (parametara stanja), primjerice:

$$T, p, x_1, x_2, \dots, x_{nk-1}.$$

Varijable se mogu odabrati i drugačije:

$$\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, -\frac{\mu_1}{T}, -\frac{\mu_2}{T}, \dots, -\frac{\mu_{nk-1}}{T},$$

ili:

$$\frac{1}{T}, -\frac{\mu_{nk}}{T}, -\frac{\mu_1}{T}, -\frac{\mu_2}{T}, \dots, -\frac{\mu_{nk-1}}{T}.$$

Primjećuje se da je posljednji skup varijabli odabran tako da vodi prema definiciji termodinamičkih potencijala (gradijenata) u neravnotežnome sustavu.

Prema analogiji, pokušat će se i svaki tok u sustavu opisati kao funkcija svih termodinamičkih potencijala:

$$J_i = J_i \left(\frac{d(1/T)}{dx}, -\frac{d(\mu_1/T)}{dx}, -\frac{d(\mu_2/T)}{dx}, \dots, -\frac{d(\mu_{nk-1}/T)}{dx}, -\frac{d(\mu_{nk}/T)}{dx} \right), \quad (12.94)$$

$$J_i = J_i(X_1, X_2, X_3, \dots, X_{nk+1}). \quad (12.95)$$

Budući da u ravnotežnome stanju iščezavaju i tokovi i potencijali, čini se prikladnim, u „blizini“ ravnotežnoga stanja, termodinamički tok prikazati kao Taylorov red potencijala termodinamičkih potencijala. Za sustav s jednim tokom dobiva se:

$$J_i = J_i(0) + \sum_j \left(\frac{\partial J_i}{\partial X_j} \right)_0 X_j + \frac{1}{2} \sum_j \sum_k \left(\frac{\partial^2 J_i}{\partial X_j \partial X_k} \right)_0 X_j X_k + \dots \quad (12.96)$$

Kada u sustavu ne postoje potencijali, tj. kada je sustav u stanju ravnoteže:

$$X_i = 0, \quad (12.97)$$

u sustavu nema ni termodinamičkih tokova:

$$J_i = 0. \quad (12.98)$$

Stoga vrijedi i:

$$J_i(0) = 0. \quad (12.99)$$

U slučaju malih termodinamičkih potencijala (malih gradijenata), produkt dvaju potencijala po iznosu je još manji:

$$X_j, X_k \rightarrow 0 \Rightarrow X_j \cdot X_k \approx 0. \quad (12.100)$$

Preostaje, dakle:

$$J_i = \sum_j \left(\frac{\partial J_i}{\partial X_j} \right)_0 X_j. \quad (12.101)$$

Diferencijalni kvocijent je granična vrijednost gradijenta ovisnosti toka o potencijalu u blizini ravnotežnoga stanja. Radi se, dakle, o početnome nagibu krivulje koji je u zadanome sustavu konstantna vrijednost:

$$L_{ij} \equiv \left(\frac{\partial J_i}{\partial X_j} \right)_0. \quad (12.102)$$

Može se stoga pisati:

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j, \quad (12.103)$$

ili, za sustav s dva međuzavisna toka i dva potencijala:

$$J_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2, \quad (12.104)$$

$$J_2 = L_{21} X_1 + L_{22} X_2. \quad (12.105)$$

Radi li se o jednome toku tvari i jednome toku energije može se pisati:

$$J_E = L_{EE} \frac{d(1/T)}{dx} + L_{EM} \frac{d(-\mu/T)}{dx}, \quad (12.106)$$

$$J_M = L_{ME} \frac{d(1/T)}{dx} + L_{MM} \frac{d(-\mu/T)}{dx}. \quad (12.107)$$

Prikazani su izrazi primjer fenomenoloških jednadžbi koje opisuju međuovisnost tokova tvari i energije.

Linearni zakoni vrijede za prijenos topline i tvari u uvjetima malih gradijenata. Vrijedit će, također, i za kemijske reakcije, ali samo u neposrednoj blizini ravnotežnoga stanja.

Lars Onsager (ONSAGER, 1931.) je pokazao, na osnovi teorije fluktuacija, da vrijede zakoni recipročnosti:

$$L_{ij} = L_{ji}. \quad (12.108)$$

Takozvani „ukršteni“ fenomenološki koeficijenti međusobno su jednaki.

Uvrštavanjem linearnih fenomenoloških jednadžbi u izraz za prirast entropije dobiva se, za jedan tok energije i jedan tok tvari:

$$\sigma = \frac{dS^i}{Vdt} = \sum_i X_i J_i = \sum_i \sum_j L_{ij} X_i X_j. \quad (12.109)$$

Ovdje je potrebno napomenuti da postoje skupovi linearnih procesa koji ne se ne mogu sprežati, tj. vrijednosti ukrštenih fenomenoloških koeficijenata jednake su nuli. Ilya Prigogine (Ilja Prigožin) (PRIGOGINE, 1947.) definirao je tzv. načelo simetrije. Termodinamički potencijal za kemijsku reakciju – afinitet – skalarna je veličina i ima svojstvo visoke simetrije ili izotropije. Kako je već spomenuto, kemijska se reakcija odvija uzduž zamišljene reakcijske koordinate, ali geometrijski gledano odvija se u jednoj točki. S druge pak strane, vođenje topline odvija se vektorski, u prostoru ili geometrijskoj koordinati i ima niži stupanj simetrije. U sustavu s dva takva procesa prirast entropije je:

$$\sigma = \mathbf{J}_Q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{A}{T} v. \quad (12.110)$$

Indeks Q označava toplinu. Odgovarajuće fenomenološke jednadžbe su:

$$\mathbf{J}_Q = L_{QQ} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + L_{QC} \frac{A}{T}, \quad (12.111)$$

$$v = L_{CC} \frac{A}{T} + L_{CQ} \nabla \left(\frac{1}{T} \right). \quad (12.112)$$

Indeks C označava kemijsku reakciju. Prema načelu simetrije, (homogena) kemijska reakcija ne može proizvesti toplinski tok.

$$L_{QC} = 0. \quad (12.113)$$

U homogenome reakcijskome mediju kemijska se reakcija odvija jednoliko po volumenu sustava, ravnomjerno oslobađajući ili vežući toplinu, pa ne dolazi do toplinskih tokova. Prema zakonu recipročnosti slijedi:

$$L_{CQ} = 0. \quad (12.114)$$

U nastavku teksta slijedi prikaz nekoliko dobro poznatih fizikalnih zakona u obliku fenomenoloških jednadžbi.



Lars Onsager (1903. – 1976.)



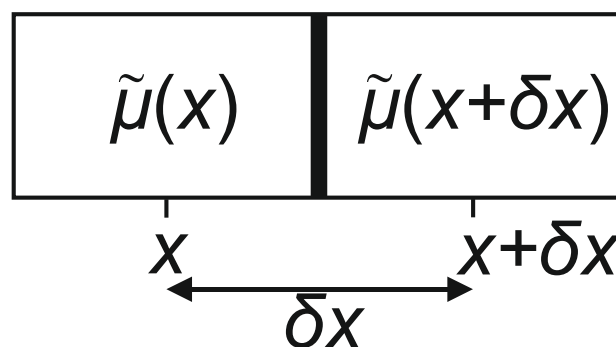
Théophile Ernest de Donder (1872. – 1957.)

12.10. Vođenje električne struje

Elektrokemijski potencijal nabijene čestice k u električnome polju može se iskazati jednadžbom:

$$\tilde{\mu}_k = \mu_k + Fz_k\phi. \quad (12.115)$$

Elektrokemijski se potencijal sastoji od „koncentracijskoga“ dijela – kemijskoga potencijala nabijene čestice koji mjeri koncentraciju nabijenih čestica, te električnoga dijela povezanoga s električnim potencijalom, ϕ , preko Faradayeve konstante F i naboja čestice, z_k . Na slici 12.6 shematski je prikazan izduljeni vodič.



Slika 12.6 Shematski prikaz izduljenoga vodiča, primjerice staklene cijevi ispunjene elektrolitom. Na krajeve vodiča narinuto je električno polje. Elektrokemijski potencijal čestice na položajima x i $x+\delta x$ razlikuje se pa dolazi do migracije nabijenih čestica.

Prirast entropije u linearnome vodiču posljedica je nepovrativoga gibanja nabijenih čestica u električnome polju. Prema analogiji s kemijskom reakcijom, definirat će se afinitet za difuziju nabijene čestice kao razlika elektrokemijskih potencijala na položaju x i položaju $x+\delta x$. Dva

se afiniteta razlikuju prema stupnju simetrije procesa: difuzija se odvija u geometrijskoj, a kemijska reakcija u reakcijskoj koordinati.

$$\tilde{A} = \tilde{\mu}(x) - \tilde{\mu}(x + \delta x). \quad (12.116)$$

Elektrokemijski potencijal na položaju $x + \delta x$ razlikuje se od onoga na položaju x za diferencijalni iznos. Može se stoga pisati:

$$\tilde{A} = \tilde{\mu}(x) - \left[\tilde{\mu}(x) + \frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial x} \delta x \right] = -\frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial x} \delta x. \quad (12.117)$$

Također, prema analogiji s kemijskom reakcijom, doseg kemijske reakcije ξ zamijenit će se s „dosegom“ prijenosa tvari ξ_k – brojnošću naboja prenesenih difuzijom u električnome polju s položaja x na položaj $x + \delta x$. Entropija uslijed nepovrativoga procesa raste prema:

$$dS^i = \sum_k \frac{\tilde{A}_k}{T} d\xi_k. \quad (12.118)$$

Suma se u jednadžbi pojavljuje stoga što u procesu uvijek sudjeluju barem dvije ionske vrste kao protuioni. Nakon dijeljenja s δx i dt dobiva se:

$$\frac{1}{\delta x} \frac{dS^i}{dt} = \sum_k \frac{\tilde{A}_k}{\delta x \cdot T} \frac{d\xi_k}{dt}. \quad (12.119)$$

Umjesto afiniteta uvrstit će se odgovarajući izraz iz jednadžbe (12.117):

$$\frac{1}{\delta x} \frac{dS^i}{dt} = -\sum_k \frac{\delta x}{\delta x \cdot T} \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_k}{\partial x} \right) \frac{d\xi_k}{dt}. \quad (12.120)$$

Nakon kraćenja slijedi:

$$\frac{1}{\delta x} \frac{dS^i}{dt} = -\sum_k \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_k}{\partial x} \right) \frac{d\xi_k}{dt}. \quad (12.121)$$

Broj prenesenih naboja u jedinici vremena, $d\xi_k/dt$ zapravo je tok nabijenih čestica, J_{Nk} :

$$\frac{1}{\delta x} \frac{dS^i}{dt} = -\sum_k \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_k}{\partial x} \right) J_{Nk}. \quad (12.122)$$

Posebno je zanimljiv slučaj vođenja električne struje u metalnoj žici. Nositelji naboja su elektroni (indeks – e), pa se za prirast entropije može pisati:

$$\frac{1}{\delta x} \frac{dS^i}{dt} = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial \tilde{\mu}_e}{\partial x} \right) J_e. \quad (12.123)$$

Elektrokemijski potencijal je, kako je već spomenuto, zbroj kemijskoga i električnoga potencijala. Prvi je stalan po duljini vodiča jer je gustoća vodiča konstantna pa se može pisati:

$$\frac{\partial \tilde{\mu}_e}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} (\mu_e - Fe\phi) = -\frac{\partial}{\partial x} (Fe\phi) = -Fe \frac{\partial \phi}{\partial x}. \quad (12.124)$$

e je ovdje naboj elektrona. Uvrštavanjem u izraz za prirast entropije dobiva se:

$$\frac{1}{\delta x} \frac{dS^i}{dt} = \frac{eF}{T} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) J_e. \quad (12.125)$$

Produkt naboja elektrona, Faradayeve konstante i toka nabijenih čestica je električna struja:

$$I = -eFJ_e. \quad (12.126)$$

Diferencijal električnoga potencijala po linearnoj dimenziji vodiča je električno polje:

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right) = -E. \quad (12.127)$$

Izraz za prirast entropije sada postaje:

$$\frac{1}{\delta x} \frac{dS^i}{dt} = \frac{EI}{T}. \quad (12.128)$$

Integriranje po duljini vodiča daje:

$$\frac{dS^i}{dt} = \int_0^L \frac{EI}{T} \delta x = \frac{UI}{T}, \quad (12.129)$$

gdje je U električni napon.

Dobiveni izraz za prirast entropije zanimljivo je analizirati s nekoliko strana. Iz znanosti o elektricitetu poznato je da se pri protjecanju električne struje kroz metalni vodič oslobađa tzv. omska toplina:

$$Q = UI t, \quad (12.130)$$

$$dQ = UI dt. \quad (12.131)$$

Zamjenom produkta UI s dQ/dt u izrazu za prirast entropije dobiva se:

$$\frac{dS^i}{dt} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dt}. \quad (12.132)$$

Prirast entropije jednak je toplini oslobođenoj pri protjecanju električne struje, podijeljenoj s termodinamičkom temperaturom.

U jednadžbi za prirast entropije prepoznaje se produkt termodinamičkoga potencijala za tok električne struje, U/T , i termodinamičkoga toka, tj. same električne struje, I . Formulacija se razlikuje od opisane u općem slučaju utoliko što prirast entropije nije izražen po jedinici volumena već se odnosi na cijelu duljinu metalnoga vodiča. U slučajevima malih termodinamičkih potencijala trebala bi vrijediti linearna razmjernost toka i potencijala:

$$I = L_e \frac{U}{T}. \quad (12.133)$$

Prethodna jednadžba analogna je Ohmovu zakonu koji se u tradicionalnome obliku prikazuje s:

$$I = \frac{U}{R}. \quad (12.134)$$

Usporedbom prethodnih dviju jednadžbi dolazi se do izraza za fenomenološki koeficijent:

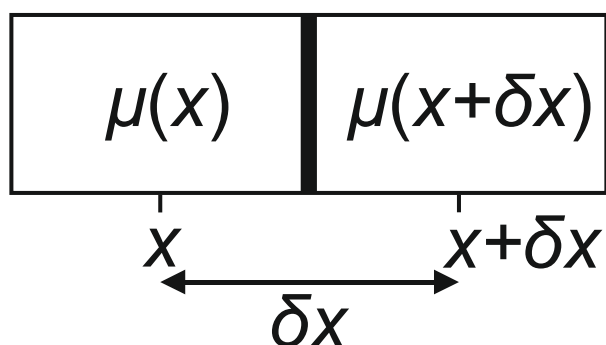
$$L_e = \frac{T}{R} = TS. \quad (12.135)$$

Linearni fenomenološki koeficijent za protjecanje električne struje zapravo je omjer termodinamičke temperature i električnoga otpora vodiča, R ili produkt termodinamičke

temperature i električne vodljivosti, S (simbole R i S pritom ne treba miješati s njihovim najčešćim značenjem u ovim tekstovima, općom plinskom konstantom i entropijom).

12.11. Difuzija tvari

Izvod fenomenološke jednadžbe za difuziju nenabijenih čestica slijedi onaj za nabijene čestice. Shematski prikaz izdužene cijevi u kojoj se odvija difuzija prikazan je na slici 12.7.



Slika 12.7 Shematski prikaz izdužene staklene cijevi ispunjene otopinom tvari koja difundira. Kemijski potencijal čestice na položajima x i $x+\delta x$ razlikuje se pa dolazi do difuzije.

Afinitet za difuziju čestice je razlika kemijskih potencijala na položajima x i $x+\delta x$:

$$A = \mu(x) - \mu(x + \delta x). \quad (12.136)$$

Slijedi:

$$A = \mu(x) - \left[\mu(x) + \frac{\partial \mu}{\partial x} \delta x \right] = -\frac{\partial \mu}{\partial x} \delta x. \quad (12.137)$$

Prema analogiji s kemijskom reakcijom, prirast entropije produkt je afiniteta podijeljenoga s termodinamičkom temperaturom i broja prenesenih čestica (dosega difuzije, ξ , koji je analogan broju kemijskih pretvorbi:

$$dS^i = \sum_k \frac{A_k}{T} d\xi_k. \quad (12.138)$$

U sustavu istodobno difundira k različitih čestica. Dijeljenjem s δx i dt dolazi se do:

$$\frac{1}{\delta x} \frac{dS^i}{dt} = \sum_k \frac{A_k}{\delta x \cdot T} \frac{d\xi_k}{dt}. \quad (12.139)$$

U izraz se uvrštava veza afiniteta i gradijenta kemijskoga potencijala:

$$\frac{1}{\delta x} \frac{dS^i}{dt} = -\sum_k \frac{\delta x}{\delta x \cdot T} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial x} \right) \frac{d\xi_k}{dt}. \quad (12.140)$$

Nakon kraćenja dobiva se:

$$\frac{1}{\delta x} \frac{dS^i}{dt} = -\sum_k \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial x} \right) \frac{d\xi_k}{dt}. \quad (12.141)$$

Broj čestica prenesenih difuzijom u jedinici vremena je tok tvari, J_N :

$$\frac{1}{\delta x} \frac{dS^i}{dt} = - \sum_k \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial x} \right) J_{Nk}. \quad (12.142)$$

Prirast entropije za difuziju jedne vrste čestica je:

$$\frac{1}{\delta x} \frac{dS^i}{dt} = - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial x} \right) J_{Nk}. \quad (12.143)$$

Na desnoj strani je produkt termodinamičkoga potencijala u obliku negativnoga gradijenta kemijskoga potencijala podijeljenoga termodinamičkom temperaturom i termodinamičkoga toka. Za idealne otopine vrijedi:

$$\mu_k = \mu_k^\circ + RT \ln x_k. \quad (12.144)$$

Molarni udio je:

$$x_k = \frac{n_k}{\sum_k n_k}. \quad (12.145)$$

Uz:

$$\sum_k n_k \approx \text{konst}, \quad (12.146)$$

dobiva se:

$$\frac{1}{\delta x} \frac{dS^i}{dt} = - \frac{R}{n_k} \left(\frac{\partial n_k}{\partial x} \right) J_{Nk}. \quad (12.147)$$

Termodinamički tok je J_{Nk} , broj prenesenih čestica k u jedinici vremena. Termodinamički potencijal je:

$$X = - \frac{R}{n_k} \left(\frac{\partial n_k}{\partial x} \right). \quad (12.148)$$

Prema fenomenološkim jednažbama, u uvjetima malih gradijenata vrijedi linearna razmjernost toka i potencijala:

$$J_{Nk} = -L_k \frac{R}{n_k} \left(\frac{\partial n_k}{\partial x} \right). \quad (12.149)$$

Napiše li se Fickov zakon difuzije:

$$J_{Nk} = -D_k \left(\frac{\partial n_k}{\partial x} \right), \quad (12.150)$$

vidljivo je da se radi o istoj jednažbi. Usporedbom dvaju prethodnih izraza linearni fenomenološki koeficijent za difuziju povezuje se s difuzijskim koeficijentom D_k :

$$L_k = \frac{D_k n_k}{R}. \quad (12.151)$$

12.12. Termoelektrični efekti

Analizirat će se međuovisnost tokova električne i toplinske energije u linearnome vodiču (metalnoj žici). Strujni tok označit će se s I_E , a toplinski s J_Q . Termodinamički potencijal za tok elektrona (električnu struju) je električno polje (podijeljeno termodinamičkom temperaturom: E/T , a termodinamički potencijal za difuziju topline je gradijent recipročne temperature: $\partial(1/T)/\partial x$. Fenomenološke jednačbe u takvome sustavu su:

$$J_Q = L_{QQ}X_Q + L_{QE}X_E, \quad (12.152)$$

$$I_E = L_{EE}X_E + L_{EQ}X_Q. \quad (12.153)$$

Nakon uvrštavanja poznatoga dobiva se:

$$J_{QQ} = L_{QQ} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) + L_{QE} \frac{E}{T}, \quad (12.154)$$

$$I_E = L_{EE} \frac{E}{T} + L_{EQ} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right), \quad (12.155)$$

i dalje:

$$J_{QQ} = -\frac{1}{T^2} L_{QQ} \frac{\partial T}{\partial x} + L_{QE} \frac{E}{T}, \quad (12.156)$$

$$I_E = L_{EE} \frac{E}{T} - \frac{1}{T^2} L_{EQ} \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (12.157)$$

Fenomenološki koeficijent prijenosa topline pod utjecajem temperaturnoga gradijenta daje Fourierov zakon kondukcije:

$$J_Q = \frac{\partial Q}{A \partial t} = -\kappa \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad (12.158)$$

a fenomenološki koeficijent za vođenje električne struje daje Ohmov zakon:

$$I = \frac{U}{R} = \frac{E l}{R}. \quad (12.159)$$

Usporedbom s fenomenološkim jednačbama dolazi se do:

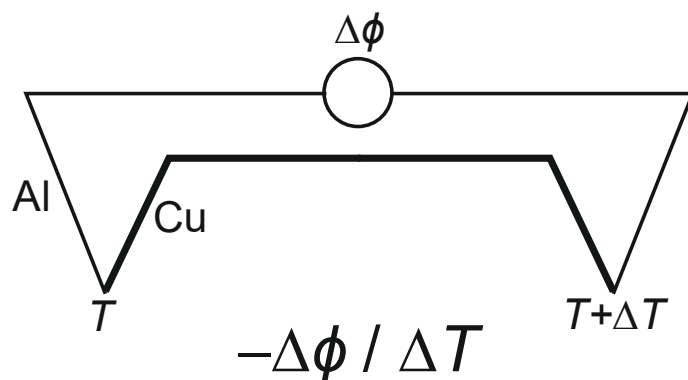
$$\kappa = \frac{L_{QQ}}{T^2} \Rightarrow L_{QQ} = \kappa T^2, \quad (12.160)$$

te do:

$$L_{EE} = \frac{T}{(R/l)} = \frac{T}{r}. \quad (12.161)$$

l je duljina vodiča, r je specifični električni otpor [$\Omega \text{ m}^{-1}$], κ je toplinska provodnost [$\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$].

Ukršteni fenomenološki koeficijenti dobivaju se razmatranjem dvaju termoelektričnih efekata. Seebeckov efekt opaža se u termoparu, otvorenome električnome krugu dvaju metalnih vodiča kad se spojevi dvaju metala drže na različitim temperaturama, slika 12.8, koji se primjenjuje za mjerenje temperature. Mjeri se, zapravo, potencijal otvorenoga kruga, $\Delta\phi$.



Slika 12.8 Shematski prikaz termopara Cu-Al kod Seebeckova efekta. Dva spojišta metalnih vodiča su na različitim temperaturama. Mjeri se potencijal otvorenoga kruga, $\Delta\phi$.

Pojam otvorenoga kruga znači da kroz strujni krug ne teče električna struja. Jednadžba (12.157) tada se može pisati kao:

$$L_{EE} \frac{E}{T} - \frac{1}{T^2} L_{EQ} \frac{\partial T}{\partial x} = 0. \quad (12.162)$$

Slijedi:

$$L_{EE} E = \frac{1}{T} L_{EQ} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (12.163)$$

i dalje:

$$TEdx = \frac{L_{EQ}}{L_{EE}} dT. \quad (12.164)$$

Integriranjem po duljini vodiča:

$$\int_0^l TEdx = \frac{L_{EQ}}{L_{EE}} \int_T^{T+\Delta T} dT, \quad (12.165)$$

uz pretpostavku male razlike u temperaturama spojišta:

$$T \approx \text{konst},$$

te uz:

$$\int_0^l Edx = -\Delta\phi, \quad (12.166)$$

jer je integral električnoga polja po duljini vodiča razlika električnih potencijala (napon), dobiva se:

$$-T\Delta\phi = \frac{L_{EQ}}{L_{EE}} \Delta T. \quad (12.167)$$

Slijedi:

$$L_{EQ} = -L_{EE} T \left(\frac{\Delta\phi}{\Delta T} \right)_{I_E=0}. \quad (12.168)$$

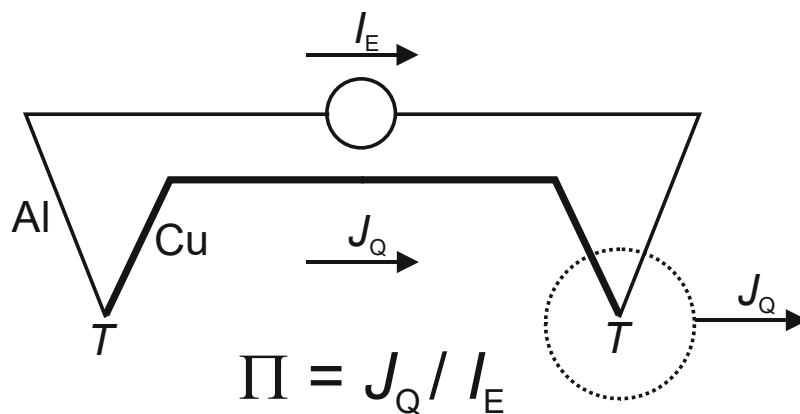
Uz (12.161):

$$L_{EE} = \frac{T}{r},$$

dolazi se do ukrštenoga fenomenološkoga koeficijenta koji uključuje karakteristiku termopara $(\Delta\phi/\Delta T)_{I=0}$:

$$L_{EQ} = -\frac{T^2}{r} \left(\frac{\Delta\phi}{\Delta T} \right)_{I_E=0}. \quad (12.169)$$

Peltierov efekt opaža se u spoju dvaju metalnih vodiča, sličnome onome kod Seebeckova efekta, slika 12.9.



Slika 12.9 Shematski prikaz termopara Cu-Al kod Peltierova efekta. Strujni krug je zatvoren i kroz njega teče struja I_E . Protjecanje električne struje odvodi toplinu s jednoga spojišta na drugo. Spojišta se održavaju pri istoj temperaturi odvođenjem topline J_Q na jednome od spojišta. Mjeri se omjer odvedene topline i električne struje, tzv. Peltierova toplina.

Za prikazani Peltierov spoj termopara jednadžbe (12.156) i (12.157) postaju:

$$J_Q = L_{QE} \frac{E}{T}, \quad (12.170)$$

$$I_E = L_{EE} \frac{E}{T}. \quad (12.171)$$

Peltierova toplina tada je omjer dvaju fenomenoloških koeficijenata:

$$\Pi = \left(\frac{J_Q}{I_E} \right) = \frac{L_{QE}}{L_{EE}}. \quad (12.172)$$

Ukršteni koeficijent je:

$$L_{QE} = \Pi L_{EE}. \quad (12.173)$$

Uvrštavanjem odgovarajućeg izraza za L_{EE} dolazi se do:

$$L_{QE} = \Pi \frac{T}{r}. \quad (12.174)$$

Usporedbom dvaju ukrštenih fenomenoloških koeficijenata L_{EQ} i L_{QE} može se testirati Onsagerova pretpostavka o njihovoj jednakosti. Dobiva se:

$$-\frac{T^2}{r} \left(\frac{\Delta\phi}{\Delta T} \right)_{I_E=0} = \Pi \frac{T}{r}, \quad (12.175)$$

i, nakon kraćenja:

$$-\left(\frac{\Delta\phi}{\Delta T} \right)_{I_E=0} = \frac{\Pi}{T}. \quad (12.176)$$

U tablici 12.1 uspoređene su eksperimentalne vrijednosti lijeve i desne strane gornje jednačbe za nekoliko termoparova. Rezultati potvrđuju, u okviru eksperimentalne pogreške, valjanost Onsagerove postavke o jednakosti ukrštenih koeficijenata.

Tablica 12.1 Eksperimentalni podaci o Seebeckovu i Peltierovu efektu kod odabranih termoparova, prema (MILLER, 1960.).

Termopar	$T/^\circ\text{C}$	$(\Pi/T) / (\mu\text{V K}^{-1})$	$-(\Delta\phi/\Delta T) / (\mu\text{V K}^{-1})$	L_{QE}/L_{EQ}
Cu-Al	15,8	2,4	3,1	0,77
Cu-Ni	0	18,6	20,0	0,930
Cu-Ni	14	20,2	20,7	0,976
Cu-Fe	0	-10,16	-10,15	1,000
Cu-Bi	20	-71	-66	1,08
Fe-Ni	16	33,1	31,2	1,06
Fe-Hg	18,4	16,72	16,66	1,004



Thomas Johann Seebeck (1770. – 1831.)



Jean-Charles-Athanase Peltier (1785. – 1845.)

12.13. Fenomenološki pristup opisu kemijskih reakcija

Pri prikazu prirasta entropije za kemijske reakcije izveden je izraz za termodinamički potencijal, preko afiniteta za kemijsku reakciju (12.67):

$$X_i = \frac{A_i}{T},$$

gdje je afinitet doveden u vezu s brzinama unapredne i povratne reakcije, prema (12.73):

$$A_i = RT \ln \frac{r_{1i}}{r_{-1i}}. \quad (12.177)$$

Također, izveden je i izraz za termodinamički tok, koji je zapravo (neto) brzina kemijske reakcije, prema (12.79):

$$J_i = v_i = \frac{d\xi_i}{Vdt} = r_{1i} - r_{-1i}. \quad (12.178)$$

Izraz pokazuje da se i termodinamički tok može dovesti u vezu s brzinama povratne i unapredne reakcije. Kombiniranjem jednažbi (12.177) i (12.178) dolazi se do izraza:

$$v_i = r_{1i} \left(1 - e^{-\frac{A_i}{RT}} \right), \quad (12.179)$$

koji ne upućuje na linearnu ovisnost toka o potencijalu, kako predlaže fenomenološki pristup, već eksponencijalnu. To znači da se kemijske reakcije rijetko nalaze u linearnome režimu. Ipak, u uvjetima iznimno malih potencijala, kada je reakcijski sustav sasvim blizu ravnoteže, razvojem eksponencijalnoga izraza na desnoj strani prethodne jednažbe u Taylorov red oko ravnotežnoga stanja dolazi se do:

$$v_i = r_{1i} \frac{A_i}{RT} + \dots \quad (12.180)$$

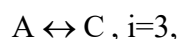
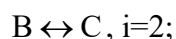
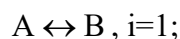
Izraz formalno odgovara linearnome režimu:

$$v_i = L_{Ki} \frac{A_i}{T}. \quad (12.181)$$

Linearni fenomenološki koeficijent za kemijsku reakciju tada je:

$$L_{Ki} = \frac{r_{1i}}{R}. \quad (12.182)$$

Posebno je zanimljiv slučaj složene kemijske reakcije. Reaktant A konvertira se u međuprodukt B, koji se dalje pretvara u konačni produkt C. U sustavu se odvijaju tri kemijske reakcije:



od kojih je svaka karakterizirana svojom brzinom unapredne reakcije, r_{1i} , brzinom povratne reakcije, r_{-1i} , ukupne (neto) brzine reakcije, v_i , te afinitetom, A_i . Međutim, jasno je da u sustavu postoje samo dvije neovisne reakcije, jer se zbrajanjem prvih dviju reakcija dobiva treća. Stoga vrijedi i:

$$A_1 + A_2 = A_3. \quad (12.183)$$

Prirast entropije u sustavu jednak je zbroju doprinosa svake pojedine reakcije, tj. zbroju produkata termodinamičkih tokova i potencijala:

$$\sigma = \sum_{i=1}^{nr} v_i \frac{A_i}{T}, \quad (12.184)$$

$$\sigma = v_1 \frac{A_1}{T} + v_2 \frac{A_2}{T} + v_3 \frac{A_3}{T}. \quad (12.185)$$

Budući da je afinitet treće reakcije jednak zbroju afiniteta prvih dviju, može se pisati:

$$\sigma = (v_1 + v_3) \frac{A_1}{T} + (v_2 + v_3) \frac{A_2}{T}, \quad (12.186)$$

iz čega slijedi da u sustavu postoje samo dva neovisna procesa (dvije neovisne reakcije) koji doprinose prirastu entropije:

$$\sigma = v'_1 \frac{A_1}{T} + v'_2 \frac{A_2}{T} > 0. \quad (12.187)$$

Jasno je da vrijedi:

$$v'_1 = v_1 + v_3, \quad (12.188)$$

$$v'_2 = v_2 + v_3. \quad (12.189)$$

U linearnome režimu, kada su afiniteti za sve reakcije vrlo mali, tj. reakcijski sustav je vrlo blizu ravnotežnome stanju, vrijedi linearna ovisnost toka o potencijalu:

$$v'_1 = L_{11} \frac{A_1}{T} + L_{12} \frac{A_2}{T}, \quad (12.190)$$

$$v'_2 = L_{21} \frac{A_1}{T} + L_{22} \frac{A_2}{T}. \quad (12.191)$$

Uvede li se poznata veza toka i potencijala kemijske reakcije (12.179), slijedi:

$$v'_1 = r_{11} \left(1 - e^{-\frac{A_1}{RT}} \right) + r_{13} \left(1 - e^{-\frac{A_3}{RT}} \right), \quad (12.192)$$

$$v'_2 = r_{12} \left(1 - e^{-\frac{A_1}{RT}} \right) + r_{13} \left(1 - e^{-\frac{A_3}{RT}} \right), \quad (12.193)$$

što se, u uvjetima bliskim ravnotežnome stanju može pisati kao:

$$v'_1 \approx r_{11} \frac{A_1}{RT} + r_{13} \frac{A_3}{RT}, \quad (12.194)$$

$$v'_2 \approx r_{12} \frac{A_2}{RT} + r_{13} \frac{A_3}{RT}. \quad (12.195)$$

Uvrštavanjem izraza za afinitet ukupne kemijske reakcije A_3 kao zbroja afiniteta pojedinačnih (slijednih) reakcija dolazi se do:

$$v'_1 \approx \left(\frac{r_{11} + r_{13}}{R} \right) \frac{A_1}{T} + \frac{r_{13}}{R} \frac{A_2}{T}, \quad (12.196)$$

$$v'_2 \approx \frac{r_{13}}{R} \frac{A_1}{T} + \left(\frac{r_{12} + r_{13}}{R} \right) \frac{A_2}{T}. \quad (12.197)$$

Usporedbom s jednačbama (12.190) i (12.191) dolazi se do izraza za linearne fenomenološke koeficijente:

$$L_{11} = \left(\frac{r_{11} + r_{13}}{R} \right), \quad (12.198)$$

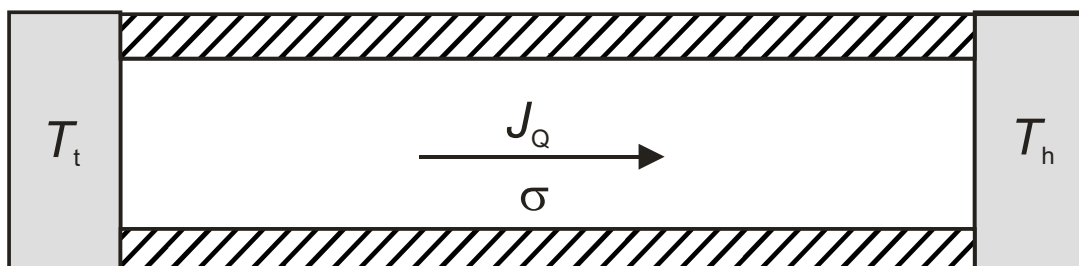
$$L_{22} = \left(\frac{r_{12} + r_{13}}{R} \right), \quad (12.199)$$

$$L_{12} = L_{21} = \frac{r_{13}}{R}. \quad (12.200)$$

Posljednji izraz upućuje na očekivanu jednakost ukrštenih fenomenoloških koeficijenata.

12.14. Stacionarno stanje pri vođenju topline

Na slici 12.10 prikazan je izolirani štap kao vodič topline između dvaju spremnika topline beskonačnih dimenzija. Sustav izmjenjuje energiju s okolinom; na jednom kraju štapa topliji spremnik predaje toplinu štapu, a na drugome kraju štap predaje toplinu hladnijem spremniku. U štapu se odvija nepovrativi proces vođenja topline.



Slika 12.10 Vođenje topline u štapu. Štap je izoliran, osim na svojim rubovima, gdje se odvija izmjena topline s toplijim spremnikom temperature T_t i hladnijem spremnikom temperature T_h . U štapu postoji toplinski tok J_Q kao nepovrativi proces, praćen odgovarajućim prirastom entropije σ .

Vođenje topline u štapu može se opisati Fourierovim zakonima. Zakon očuvanja energije za vođenje topline glasi:

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial J_{Qx}}{\partial x}. \quad (12.201)$$

C je toplinski kapacitet štapa, t je vrijeme, J_{Qx} je toplinski tok u smjeru osi x (uzduž štapa), a x je položaj. Fourierov zakon kondukcije glasi:

$$J_{Qx} = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (12.202)$$

κ je toplinska provodnost.

Kombiniranjem prethodnih dviju jednadžbi dobiva se parcijalna diferencijalna jednadžba vođenja topline:

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (12.203)$$

koja se, uz odgovarajuće rubne uvjete:

$$T_{x=0} = T_t, \quad (12.204)$$

$$T_{x=L} = T_h, \quad (12.205)$$

te početni uvjet:

$$T_{t=0} = T_h, \quad (12.206)$$

može riješiti dajući vremensku i dužinsku raspodjelu temperatura u štapu. Uz pretpostavku da se nakon određenoga vremena uspostavi stalni temperaturni profil uzduž štapa, tj. da se temperatura u pojedinoj točki štapa ne mijenja, vrijedi:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0, \quad (12.207)$$

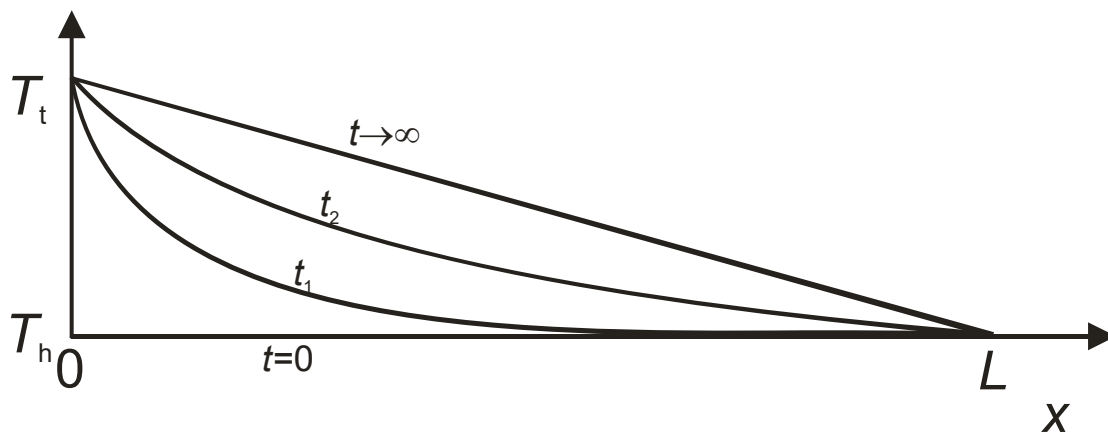
a parcijalna diferencijalna jednadžba vođenja topline svodi se na:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0. \quad (12.208)$$

To znači da je prva derivacija temperature s duljinom stalna:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \text{konst}, \quad (12.209)$$

i temperatura linearno opada uzduž štapa. Takvo se stanje štapa naziva stacionarnim. U stacionarnome stanju sustava koji izmjenjuje energiju i/ili tvar s okolinom nema promjene iznosa termodinamičkih veličina s vremenom. To vrijedi kako za sustav u cjelini, tako i za pojedine njegove djeliće. Za razliku od vremenskih gradijenata, dopušteni su gradijenti termodinamičkih veličina u geometrijskim koordinatama sustava u smislu njihova mjesnoga iznosa. Ostala, vremenski promjenjiva stanja nazivaju se nestacionarnima. Na slici 12.11 prikazan je početni temperaturni profil, dva nestacionarna (prijelazna) temperaturna profila, te stacionarni temperaturni profil za vođenje topline u štapu.



Slika 12.11 Temperaturni profili u štapu koji vodi toplinu u ovisnosti o vremenu; $t = 0$ označava početno stanje, t_1 i t_2 su nestacionarni profili, a $t \rightarrow \infty$ označava stacionarni temperaturni profil.

Prema Fourierovu zakonu kondukcije, linearnost temperaturnoga profila ($\partial T/\partial x$) upućuje na stalnost toplinskoga toka, $J_{Qx} = \text{konst.}$ Prema već utvrđenoj shemi, prirast entropije po jediničnoj duljini štapa jednak je produktu termodinamičkoga toka (toplinskoga toka) i termodinamičkoga potencijala (gradijenta recipročne temperature):

$$\frac{dS^i}{\delta x dt} = J_{Qx} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{1}{T(x)} \right] = -J_{Qx} \frac{1}{T^2} \frac{\partial T(x)}{\partial x}. \quad (12.210)$$

Ukupan prirast entropije u štapu dobiva se integriranjem po cijeloj duljini štapa:

$$\frac{dS^i}{dt} = \int_0^L J_{qx} \left[\frac{\partial(1/T)}{\partial x} \right] dx. \quad (12.211)$$

Budući da se u stacionarnome stanju ne mijenja iznos termodinamičkih veličina u sustavu kao cjelini, a nepovrativi proces vođenja topline stalno proizvodi entropiju, proizvedena entropija predaje se okolini kao izmijenjena toplina. Vrijedi, prema (12.2):

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS^e}{dt} + \frac{dS^i}{dt} = 0, \quad (12.212)$$

i:

$$\frac{dS^i}{dt} = -\frac{dS^e}{dt}. \quad (12.213)$$

Eksterna promjena entropije je:

$$\frac{dS^e}{dt} = \frac{1}{dt} \left(\frac{dQ_t}{T_t} - \frac{dQ_h}{T_h} \right), \quad (12.214)$$

jer toplina (pa tako i entropija) ulazi na toplom spojištu, a izlazi na hladnom. Budući da je sustav u stacionarnome stanju, jednaka količina topline izlazi i ulazi iz sustava:

$$dQ = dQ_t = dQ_h, \quad (12.215)$$

pa se može pisati:

$$\frac{dS^e}{dt} = \frac{dQ}{dt} \left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T_h} \right), \quad (12.216)$$

i:

$$\frac{dS^e}{dt} = J_Q \left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T_h} \right) = \frac{J_Q}{T_t} - \frac{J_Q}{T_h}. \quad (12.217)$$

Vrijedi stoga i:

$$\frac{dS^i}{dt} = \frac{J_Q}{T_h} - \frac{J_Q}{T_t} > 0, \quad (12.218)$$

ili:

$$\frac{J_Q}{T_h} = \frac{J_Q}{T_t} + \frac{dS^i}{dt}. \quad (12.219)$$

Entropija na izlazu jednaka je zbroju entropije na ulazu i prirasta entropije unutar sustava. Prikazana jednadžba je tzv. entropijska bilanca i primjenjuje se u termodinamičkoj analizi složenih sustava za lociranje nepovrativih procesa kao mjesta gubitaka u sustavu.

12.15. Prigogineovo načelo

Prigogineovo načelo vrijedi za sustave koji izmjenjuju tvar ili energiju s okolinom te koji se nalaze u linearnome režimu (termodinamički potencijali razmjerno su mali). Takvi sustavi mogu imati samo jedno stacionarno i beskonačno mnogo nestacionarnih stanja. Prigogineovo načelo (PRIGOGINE, 1945., 1947.) kaže da je prirast entropije takvih sustava minimalan upravo u njegovu stacionarnome stanju:

$$\frac{dS^i}{dt} = \int \sigma dV = \min . \quad (12.220)$$

Dakle, nestacionarni prirasti entropije uvijek su veći od stacionarnog.



Ilya Romanovich Prigogine (Prigožin, 1917. – 2003.)



Charles Soret (1854. – 1904.)

Prigogineovo načelo neće se dokazivati (uostalom, njegov izvod nije univerzalno prihvaćen među termodinamičarima), ali će se razmotriti neke njegove implikacije. Prema tom načelu, za sustav s dva termodinamička toka i dva termodinamička potencijala prirast entropije je:

$$P \equiv \frac{dS^i}{dt} = \int (X_1 J_1 + X_2 J_2) dV . \quad (12.221)$$

Razmatrat će se primjer iz slike 12.11. Neka je $X_1 = X_Q$ termodinamički potencijal za toplinski tok, iskazan gradijentom recipročne temperature ili razlikom recipročnih temperatura hladnoga i toploga spremnika iz slike 12.11. Taj je termodinamički potencijal stalan:

$$X_Q = \left(\frac{1}{T_h} - \frac{1}{T_t} \right) = \text{konst} . \quad (12.222)$$

Stalan je, također, i tok toplinske energije u stacionarnome stanju, J_Q .

Indeksom M označit će se termodinamički potencijal za tok tvari i sam tok tvari. Iz iskustva te iz kinetičkih razmatranja na mikrorazini poznato je da će se u sustavu uspostaviti gradijent kemijskoga potencijala, koji će biti upravo takav da je njegov posljedični tok tvari jednak nuli:

$$J_M = 0. \quad (12.223)$$

U linearnome režimu vrijedi:

$$J_Q = L_{QQ}X_Q + L_{QM}X_M, \quad (12.224)$$

$$J_M = L_{MQ}X_Q + L_{MM}X_M, \quad (12.225)$$

$$L_{QM} = L_{MQ}. \quad (12.226)$$

Nakon uvrštavanja jednadžbi (12.224 – 226) u izraz (12.221) dobiva se za prirast entropije:

$$P = \int (L_{QQ}X_Q^2 + 2L_{QM}X_QX_M + L_{MM}X_M^2) dV. \quad (12.227)$$

Minimuma prirasta entropije u stacionarnome stanju sukladan Prigogineovu načelu traži se putem izjednačavanja prve derivacije prirasta s nulom. Budući da je X_Q fiksiran, diferenciranje se provodi po X_M . Dobiva se:

$$\frac{\partial P}{\partial X_M} = 0, \quad (12.228)$$

i:

$$\frac{\partial P}{\partial X_M} = \int 2(L_{MM}X_M + L_{MQ}X_Q) dV = 0. \quad (12.229)$$

Prikazani integral jednak je nuli kada je podintegralni izraz jednak nuli:

$$L_{MM}X_M + L_{MQ}X_Q = 0. \quad (12.230)$$

Lijeva strana prethodnoga izraza zapravo je tok tvari:

$$J_M = L_{MM}X_M + L_{MQ}X_Q = 0. \quad (12.231)$$

I intuitivno je jasno da u razmatranome sustavu u stacionarnome stanju nema toka tvari. Međutim, nije odmah jasna priroda gradijenta X_M . Radi se o termodinamičkome potencijalu za tok tvari:

$$X_M = -\frac{\partial(\mu/T)}{\partial x}. \quad (12.232)$$

Iz iskustva je poznato da se tvari šire pri povišenju i skupljaju pri sniženju temperature. Toplinska se ekspanzija i kontrakcija dakle mogu shvatiti kao tok tvari koji se u jednokomponentnome sustavu u čvrstome stanju može opaziti pod djelovanjem prijelaznoga temperaturnoga gradijenta. Toplinska se ekspanzija u razmatranome slučaju opisuje linearnim ili volumnim koeficijentom toplinske ekspanzije:

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \frac{\partial L}{\partial T}, \quad (12.233)$$

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p. \quad (12.234)$$

U stacionarnom se stanju pod djelovanjem toplinskoga gradijenta ostvaruje razlika gustoća na krajevima štapa:

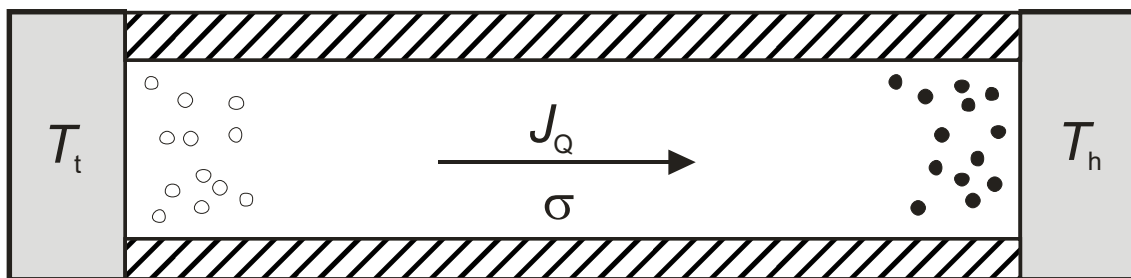
$$\Delta \ln \rho = -\alpha_V \Delta T. \quad (12.235)$$

Dakle, gradijent kemijskoga potencijala X_M u ovom se sustavu ostvaruje u prvome redu kao gradijent gustoće. Pritom se pretpostavila temperaturno neovisna vrijednost volumnoga koeficijenta toplinske ekspanzije, α_V .

12.16. Stacionarno vođenje topline u višekomponentnome sustavu

Na slici 12.12 prikazan je izolirani cilindar kao vodič topline između dvaju spremnika topline beskonačnih dimenzija. Cilindar je ispunjen dvokomponentnom plinskom ili kapljevitom smjesom. Sustav izmjenjuje energiju s okolinom; na jednome kraju štapa topliji spremnik predaje toplinu štapu, a na drugome kraju štapa predaje toplinu hladnijem spremniku. Razlika temperatura dvaju spremnika takva je da u cilindru ne dolazi do konvektivnoga, već isključivo difuzijskoga prijenosa topline – zadovoljen je uvjet malih gradijenata i linearnosti procesa.

Opaženo je da u sustavima sličnim prikazanome dolazi, isključivo pod utjecajem toplinskoga gradijenta, do nestacionarnoga toka tvari, pri čemu jedna komponenta migrira prema toplijemu, a druga prema hladnijemu spremniku. Nakon uspostavljanja stacionarnoga stanja koje karakterizira linearni temperaturni profil, migracija se zaustavlja i ostvaruje se stalan koncentracijski profil. Opažena pojava naziva se termodifuzija ili Soretov efekt. Obrnutu pojavu, tzv. Dufourov efekt, u kojoj difuzija tvari proizvodi temperaturni gradijent, znatno je teže eksperimentalno proučavati, zbog malih temperaturnih gradijenata koji se pritom pojavljuju.



Slika 12.12 Vođenje topline u cilindru ispunjenom dvokomponentnom smjesom. Štapa je izoliran, osim na svojim rubovima, gdje se odvija izmjena topline s toplijim spremnikom temperature T_t i hladnijem spremnikom temperature T_h . U štapu postoji toplinski tok J_Q kao nepovrativi proces, praćen odgovarajućim prirastom entropije σ . U sustavu dolazi do koncentriranja jedne tvari oko hladnijeg, a druge oko toplijeg spremnika i uspostave koncentracijskoga gradijenta. Pojava se naziva termodifuzija ili Soretov efekt.

Prigogineovo načelo ovdje se odnosi na sustav s trima potencijalima i tokovima. X_1 je konstantan termodinamički potencijal za tok toplinske energije, gradijent recipročne temperature ili razlika recipročnih temperatura hladnoga i toploga spremnika iz slike 12.12. Stalan je i tok toplinske energije u stacionarnome stanju, J_Q . U dvokomponentnome sustavu, brojkama 1 i 2 označit će se tokovi i potencijali za dvije nazočne komponente. U linearnome režimu vrijedi:

$$J_Q = L_{QQ}X_Q + L_{Q1}X_1 + L_{Q2}X_2, \quad (12.236)$$

$$J_1 = L_{1Q}X_Q + L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \quad (12.237)$$

$$J_2 = L_{2Q}X_Q + L_{21}X_1 + L_{22}X_2. \quad (12.238)$$

Ukršteni koeficijenti su, prema Onsagerovu zakonu recipročnosti, međusobno jednaki. Prirast entropije je:

$$P = \int (L_{QQ}X_Q^2 + L_{11}X_1^2 + L_{22}X_2^2 + 2L_{Q1}X_QX_1 + 2L_{Q2}X_QX_2 + 2L_{12}X_1X_2) dV. \quad (12.239)$$

Prigogineovo načelo minimuma prirasta entropije u stacionarnome stanju očituje se u izjednačavanju prve derivacije prirasta s nulom. Budući da je X_Q fiksiran, diferenciranje se provodi po X_1 i X_2 . Dobiva se:

$$\frac{\partial P}{\partial X_1} = 0, \quad (12.240)$$

$$\frac{\partial P}{\partial X_2} = 0, \quad (12.241)$$

i:

$$\frac{\partial P}{\partial X_1} = \int 2(L_{12}X_2 + L_{11}X_1 + L_{1Q}X_Q) dV = 0, \quad (12.242)$$

$$\frac{\partial P}{\partial X_2} = \int 2(L_{22}X_2 + L_{21}X_1 + L_{2Q}X_Q) dV = 0. \quad (12.243)$$

Kao i u primjeru jednokomponentnoga sustava, podintegralni izrazi u zagradama su tokovi tvari komponenata koji u stacionarnome stanju iščezavaju:

$$J_1 = L_{12}X_2 + L_{11}X_1 + L_{1Q}X_Q = 0, \quad (12.244)$$

$$J_2 = L_{22}X_2 + L_{21}X_1 + L_{2Q}X_Q = 0. \quad (12.245)$$

Termodinamičkom analizom pokazuje se (DE GROOT, 1962.) da se ostvareni gradijenti kemijskoga potencijala očituju kao razlike sastava ili koncentracija na krajevima cilindra:

$$\Delta x_i = -x_i(1-x_i)\alpha_{Ti} \frac{\Delta T}{T}, \quad (12.246)$$

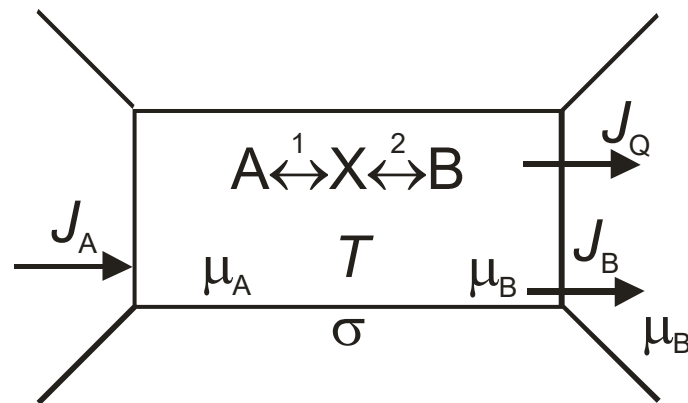
gdje je T srednja temperatura sustava, a α_{Ti} je koeficijent toplinske difuzije komponente i . Pokazuje se da se α_{T1} za dvokomponentne kapljevine smjese, u određenim uvjetima (KEMPERS, 1989.) može izračunati prema:

$$\alpha_{T1} = \frac{v_1v_2}{v_1x_1 + v_2x_2} \frac{(h_2/v_2) - (h_1/v_1)}{x_1(\partial\mu_1/\partial x_1)}. \quad (12.247)$$

Na raspodjelu komponenata utječu molarni volumeni komponenta, v_i , molarne entalpije, h_i , i neidealnost otopine, putem gradijenta kemijskoga potencijala, μ_i . Komponente s pozitivnim vrijednostima α_{Ti} koncentriraju se uz hladniji spremnik.

12.17. Stacionarno stanje kod slijednih kemijskih reakcija

Na slici 12.13 prikazan je sustav – kemijski reaktor – u stacionarnome stanju. Može se raditi o protočnome kotlastome ili cijevnome reaktoru. U sustavu se odvijaju dvije kemijske reakcije u slijedu, reaktant A konvertira se u međuprodukt X, koji se zatim prevodi u produkt B. Sustav se održava u stacionarnome stanju kontinuiranim uvođenjem reaktanta A te kontinuiranim odvođenjem produkta B. U slučaju protočnoga kotlastoga reaktora s idealnim miješanjem, koncentracije i kemijski potencijali svih komponenata (A, X i B) ne mijenjaju se u vremenu i jednaki su u svakome djeliću reaktora. U slučaju cijevnoga reaktora s idealnim strujanjem (bez aksijalne disperzije), u reaktoru se u stacionarnome stanju uspostavljaaju uzdužni profili koncentracija i kemijskih potencijala, nepromjenjivi u vremenskoj koordinati.



Slika 12.13 Shematski prikaz kemijskoga reaktora u stacionarnome stanju (protočni kotlasti ili cijevni). Ulazni tok reaktanta A je J_A ; izlazni tok produkta B je J_B . Reakcijska toplina J_Q izmjenjuje se s okolinom. U sustavu se odvijaju dvije kemijske reakcije u slijedu. Međuprodukt je X. Kemijski potencijali reaktanta i produkta, μ_A i μ_B , stalni su u stacionarnome stanju. σ je ukupni prirast entropije.

Kontinuirana izmjena (ulaz i izlaz) tvari održavaju sumu afiniteta dviju reakcija stalnom:

$$A_1 + A_2 = (\mu_A - \mu_X) + (\mu_X - \mu_B) = \mu_A - \mu_B \equiv \bar{A}. \quad (12.248)$$

Prirastu entropije pridonose dva nepovrativa procesa, kemijska reakcija 1 i kemijska reakcija 2:

$$\sigma = \frac{dS^i}{Vdt} = X_1 J_1 + X_2 J_2, \quad (12.249)$$

$$\sigma = \frac{A_1}{T} \cdot \frac{d\xi_1}{Vdt} + \frac{A_2}{T} \cdot \frac{d\xi_2}{Vdt}. \quad (12.250)$$

Uvođenjem (neto) brzine reakcije, tj. broja pretvorbi u jediničnome volumenu i jediničnome vremenu, dolazi se do izraza:

$$\sigma = \frac{A_1}{T} \cdot v_1 + \frac{A_2}{T} \cdot v_2. \quad (12.251)$$

A_2 se može zamijeniti s $\bar{A} - A_1$:

$$\sigma = \frac{A_1}{T} \cdot v_1 + \frac{(\bar{A} - A_1)}{T} \cdot v_2. \quad (12.252)$$

Prema linearnim fenomenološkim jednadžbama za kemijsku reakciju, brzina reakcije linearna je funkcija afiniteta u slučaju malih odstupanja od stanja ravnoteže:

$$v_1 = L_{11} \frac{A_1}{T}, \quad (12.253)$$

$$v_2 = L_{22} \frac{(\bar{A} - A_1)}{T}. \quad (12.254)$$

Prirast entropije tada je:

$$\sigma(A_1) = L_{11} \frac{A_1^2}{T^2} + L_{22} \frac{(\bar{A} - A_1)^2}{T^2}. \quad (12.255)$$

Minimalni prirast entropije koji odgovara stacionarnome stanju dobiva se diferenciranjem σ po A_1 i izjednačavanjem derivacije s nulom:

$$\frac{\partial \sigma(A_1)}{\partial A_1} = \frac{L_{11}}{T^2} 2A_1 - \frac{L_{22}}{T^2} 2(\bar{A} - A_1) = 0. \quad (12.256)$$

Nakon kraćenja dobiva se:

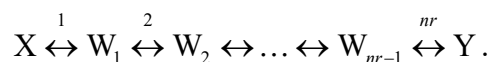
$$\frac{L_{11}A_1}{T} - \frac{L_{22}A_2}{T} = 0. \quad (12.257)$$

U izrazu se prepoznaju brzine dviju reakcija u slijedu:

$$v_1 - v_2 = 0. \quad (12.258)$$

Primjena Prigogineova načela na slijedne reakcije dovela je do rezultata poznatoga iz kemijske kinetike – u stacionarnome su stanju brzine reakcija u slijedu jednake. Brzina ukupne reakcije ograničena je brzinom njezina sporijeg stupnja.

Sličan se rezultat izvodi i za nr kemijskih reakcija u slijedu:



Ukupni prirast entropije je:

$$\sigma = \frac{1}{T} (v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots + v_{nr} A_{nr}). \quad (12.259)$$

Izmjena tvari održava sustav izvan ravnotežnoga stanja. Suma afiniteta svih kemijskih reakcija stalna je u njegovu stacionarnom neravnotežnom stanju:

$$\bar{A} = \sum_{k=1}^{nr} A_k. \quad (12.260)$$

Slijedi:

$$A_{nr} = \sum_{k=1}^{nr-1} (\bar{A} - A_k). \quad (12.261)$$

Prirast entropije tada je:

$$\sigma = \frac{1}{T} \left[v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots + v_{nr} \sum_{k=1}^{nr-1} (\bar{A} - A_k) \right]. \quad (12.262)$$

Ponovo je brzine reakcija moguće prikazati produktom linearnoga fenomenološkoga koeficijenta i afiniteta; jednačba (12.253) vrijedi za prvu reakciju:

$$v_1 = L_{11} \frac{A_1}{T},$$

a za ostale se dobiva:

$$v_2 = L_{22} \frac{A_2}{T} \dots \quad (12.263)$$

$$v_{nr} = L_{nr,nr} \frac{\sum_{k=1}^{nr-1} (\bar{A} - A_k)}{T}. \quad (12.264)$$

Ukupni prirast entropije je:

$$\sigma = \frac{1}{T^2} \left\{ L_{11} A_1^2 + L_{22} A_2^2 + \dots + L_{(nr-1)(nr-1)} A_{nr-1}^2 + L_{nr,nr} \left[\sum_{k=1}^{nr-1} (\bar{A} - A_k) \right]^2 \right\}. \quad (12.265)$$

Diferenciranjem po neovisnim afinitetima i izjednačavanjem parcijalnih diferencijala s nulom dobiva se:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial A_1} = 0, \quad (12.266)$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial A_2} = 0 \dots \quad (12.267)$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial A_{nr-1}} = 0. \quad (12.268)$$

Rezultat primjene Prigogineova načela je:

$$v_1 = v_2 = \dots = v_{nr-1} = v_{nr}. \quad (12.269)$$

Brzine svih reakcija u slijedu jednake su. Brzina ukupne reakcije jednaka je brzini njezina najsporijeg stupnja.

12.18. Stabilnost stacionarnih stanja

Ako termodinamički potencijali nisu preveliki i sustav se nalazi u linearnome režimu, moguće je ostvariti samo jedno stacionarno stanje sustava. To stanje, sukladno Prigogineovu teoremu, karakterizira minimum prirasta entropije.

Uvjeti za stabilnost stacionarnih stanja izvest će se iz uvjeta za stabilnost ravnotežnih stanja. Kako je već spomenuto, uvjet ravnoteže za izolirani sustav je maksimum entropije, slika 12.14, što se postiže kada je:

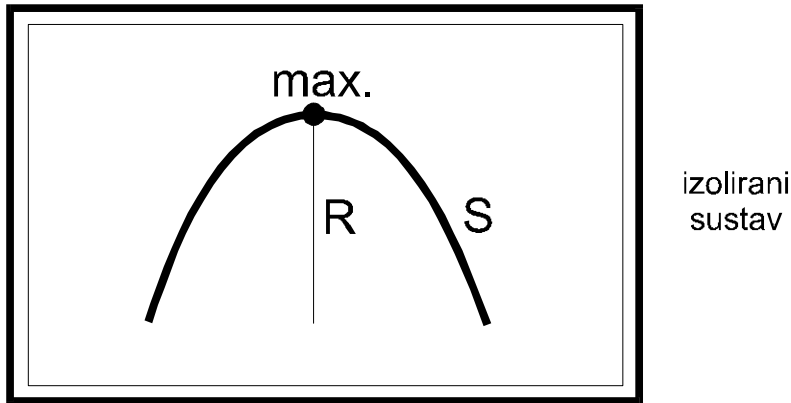
$$(dS)_{U,V} = 0. \quad (12.270)$$

Budući da je diferencijal entropije jednak nuli i kod nestabilne ravnoteže, tj. minimuma entropije, mora se zadovoljiti i uvjet stabilne ravnoteže:

$$(d^2S)_{U,V} < 0, \quad (12.271)$$

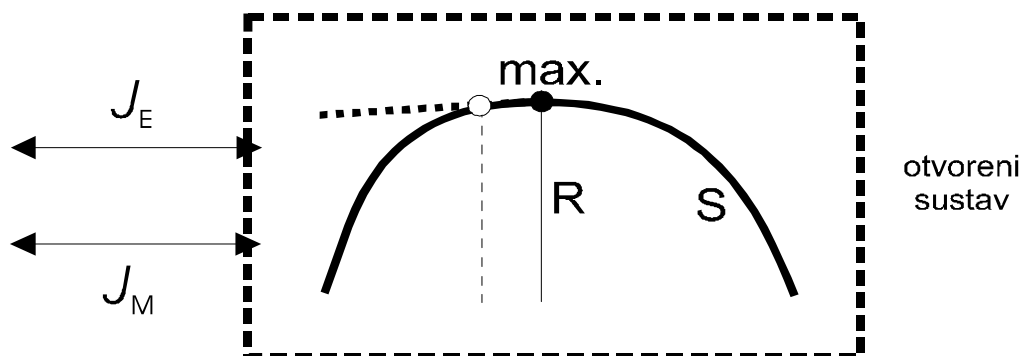
ili, prema (6.87):

$$(d^2S)_{U,V} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial p^2} \right)_{U,V} (dp)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} \right)_{U,V} dpdT + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2} \right)_{U,V} (dT)^2 < 0.$$



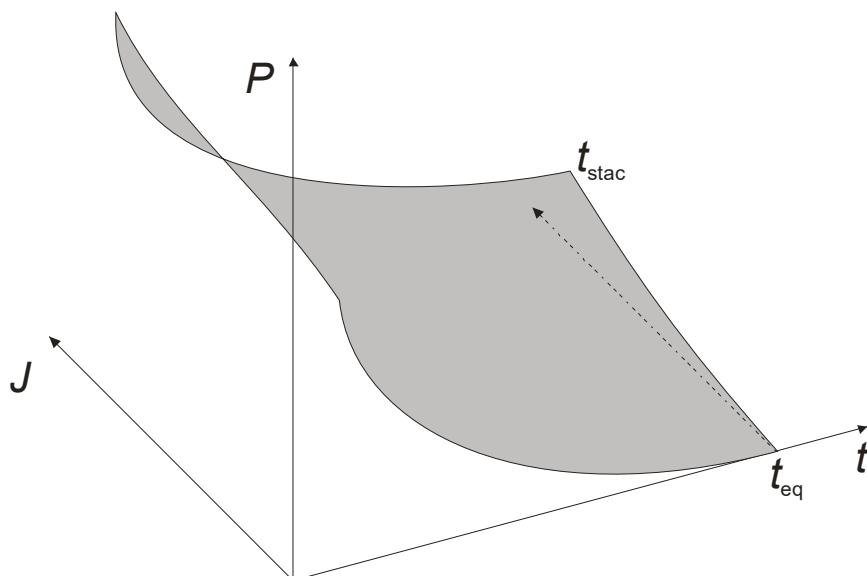
Slika 12.14 Uvjet stabilne ravnoteže u izoliranome sustavu je maksimum entropije.

Stacionarna stanja u linearnome režimu bliska su ravnotežnome stanju, pa se može postaviti analogija prema ravnotežnim stanjima, ilustrirana slikom 12.15:

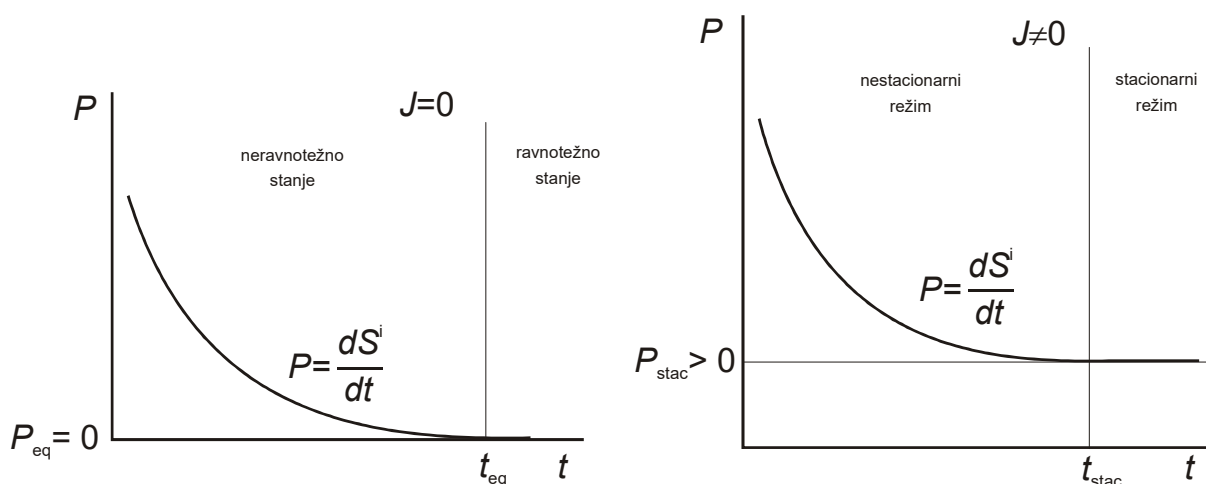


Slika 12.15 Stacionarno stanje u otvorenome sustavu koji se nalazi u linearnome režimu blisko je ravnotežnome stanju u izoliranim sustavima, jer su u linearnome režimu svi termodinamički potencijali i posljedično odgovarajući termodinamički tokovi razmjerno mali.

U izoliranome sustavu nema termodinamičkih tokova koji bi održavali sustav permanentno izvan ravnoteže. Kako se sustav približava ravnotežnome stanju, tako unutarnji potencijali i tokovi postaju sve manji, prirast entropije se smanjuje i konačno u ravnotežnome stanju postaje jednak nuli. Analogno tome, smanjivanjem tokova, J , u linearnome otvorenome sustavu smanjuju se i unutarnji potencijali i tokovi, ali nikada ne iščezavaju. Sustav se pritom približava stacionarnome stanju, prirast entropije se smanjuje, te u stacionarnome stanju postaje minimalan, ali različit od nule. Shematski je to ilustrirano slikama 12.16 i 12.17.



Slika 12.16 Shematski prikaz ovisnosti prirasta entropije, $P = dS^i/dt$, o vanjskim tokovima J i vremenu t . Sustav bez vanjskih tokova u vremenu t_{eq} postiže ravnotežno stanje nultoga prirasta entropije; linearni sustav s vanjskim tokovima u vremenu t_{stac} postiže stacionarno stanje minimalnoga prirasta entropije.



Slika 12.17 Na slici lijevo shematski je prikazan prirast entropije P u vremenu t za sustav bez vanjskih tokova J . Sustav u vremenu t_{eq} dosiže ravnotežno stanje nultoga prirasta entropije P_{eq} i maksimuma entropije S . Na slici desno je analogija za otvoreni sustav u linearnome režimu. Sustav u vremenu t_{stac} doseže stacionarno stanje minimalnoga prirasta entropije. U stacionarnome stanju ukupna entropija (sustava i okoline) i dalje raste.

Prema postavljenoj analogiji, stabilnost stacionarnih stanja u linearnome režimu može se iskazati u okviru kriterija stabilnosti sustava prema Glansdorffu i Prigogineu (GLANSDORFF, 1971.). Prvi kriterij govori o već poznatome, pozitivnome prirastu entropije koji upućuje na postojanje nepovrativih procesa u sustavu:

$$P \equiv \frac{dS^i}{dt} > 0, \quad (12.272)$$

koji vrijedi uz uvjete stacionarnosti, gdje je ukupni prirast entropije sustava jednak nuli:

$$\frac{dS}{dt} = 0, \quad (12.273)$$

a sva se entropija proizvedena nepovrativim procesima unutar sustava predaje okolini:

$$J_{s,\text{ulaz}} - J_{s,\text{izlaz}} + \frac{dS^i}{dt} = 0. \quad (12.274)$$

Drugi kriterij, uvjet stabilnosti takva stacionarna stanja prikazuje se izrazom:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{d^2S^i}{dt^2} < 0, \quad (12.275)$$

koji se grubo može interpretirati kao povećanje prirasta entropije u blizini stacionarnoga stanja uslijed lokalnoga nestacionarnoga poremećaja. Prema Glansdorffu i Prigoginu, ti su kriteriji analogni Ljapunovljevim kriterijima stabilnosti stacionarnih stanja (LJAPUNOV, 1892.), nisu ograničeni na linearne procese, i mogu se smatrati sasvim općenitima. Treba, međutim, napomenuti da postoje brojni kritičari takva gledanja, vidi npr. (FOX, 1980. ili WILHELM, 1999.).

12.19. Nelinearni režimi i višestruka stacionarna stanja

„Veliki“ termodinamički potencijali – gradijenti koncentracija, temperatura, tlakova, visoki naponi i slično uzrokuju nelinearnosti u tokovima. Primjer nelinearnih tokova, koji nisu razmjerni potencijalima, nalazi se u konvektivnome prijenosu tvari i topline. Već je spomenuto da se kemijske reakcije rijetko nalaze u linearnome režimu, tj. tek onda kada je afinitet za kemijsku reakciju malen u usporedbi s produktom RT :

$$\frac{A_i}{RT} \ll 1. \quad (12.276)$$

Produkt RT pri 300 K iznosi $2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, dok se afiniteti brojnih kemijskih reakcija nalaze u području iznad 10 kJ mol^{-1} i stoga izrazito u nelinearnome režimu. Zato se većina do sada istraženih pojava povezanih s nelinearnošću odnosi upravo na kemijske reakcije.

Nelinearnost je sasvim svojstvena procesima na Zemlji. Primanje ogromnih količina energije Sunčeva zračenja (i emitiranje energije u Svemir) održava Zemlju izvan stanja termodinamičke ravnoteže, približno u stacionarnome stanju, ali duboko u nelinearnome režimu.

Za sustave u nelinearnome režimu karakteristično je da mogu, u načelu, postojati u više stacionarnih stanja. Za primjer, razmatrat će se nelinearni proces koji se može opisati jednostavnom diferencijalnom jednačbom (KONDEPUDI, 1998.):

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\alpha^3 + \lambda\alpha. \quad (12.277)$$

λ je parametar diferencijalne jednačbe, u načelu promjenjive vrijednosti. Prikazana diferencijalna jednačba je simetrična, jer za njezina rješenja vrijedi:

$$\alpha(t) = -\alpha(t). \quad (12.278)$$

Drugim riječima, zamjenom α s $-\alpha$ ne mijenja se oblik diferencijalne jednačbe.

Stacionarno stanje procesa opaža se kada vrijedi:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 0. \quad (12.279)$$

Stacionarna rješenja diferencijalne jednačbe su:

$$\alpha_s = 0, \quad (12.280)$$

$$\alpha_s = \pm\sqrt{\lambda}. \quad (12.281)$$

Razmatraju li se kao moguća samo realna rješenja, onda se rješenje (12.280) ostvaruje za svaki λ , a dva rješenja (12.281) samo za pozitivne vrijednosti parametra λ , naime tamo gdje se može izvaditi realni kvadratni korijen.

Za stacionarno rješenje $\alpha_s = 0$ kaže se da je simetrično, jer vrijedi:

$$\alpha = -\alpha. \quad (12.282)$$

S druge strane, dva rješenja prikazana jednačbom (12.281) remete simetriju, jer vrijedi:

$$\alpha \neq -\alpha, \quad (12.283)$$

$$\pm\sqrt{\lambda} \neq \mp\sqrt{\lambda}. \quad (12.284)$$

Stabilnost dobivenih stacionarnih rješenja može se razmatrati metodom linearne analize. Sasvim pojednostavljeno, u sustav se uvodi mali, vremenski ovisan poremećaj δ u odnosu na stacionarno stanje α_s , tako da vrijedi:

$$\alpha(t) = \alpha_s + \delta(t). \quad (12.285)$$

Rješenje se razvija kao Taylorov red u okolici stacionarnoga stanja:

$$\left[-(\alpha_s + \delta)^3 + \lambda(\alpha_s + \delta) \right] = \left[-\alpha_s^3 + \lambda\alpha_s \right] + \left[\frac{d(-\alpha^3 + \lambda\alpha)}{d\alpha} \right]_s \delta + \dots \quad (12.286)$$

Drugi član reda na desnoj strani prethodne jednačbe, nakon diferenciranja glasi:

$$\left[\frac{d(-\alpha^3 + \lambda\alpha)}{d\alpha} \right]_s \delta = (-3\alpha_s^2 + \lambda)\delta \quad (12.287)$$

Linearna analiza stabilnosti podrazumijeva, u ovom slučaju, rješavanje linearne diferencijalne jednačbe:

$$\frac{d\delta}{dt} = (-3\alpha_s^2 + \lambda)\delta. \quad (12.288)$$

Rješenja te jednačbe pokazuju kako se ponaša poremećaj uveden u sustav. Uvrštavanjem stacionarnoga rješenja $\alpha_s = 0$ dobiva se linearna diferencijalna jednačba:

$$\frac{d\delta}{dt} = \lambda\delta, \quad (12.289)$$

koja se može analitički riješiti; rješenje je:

$$\delta = Ke^{\lambda t}. \quad (12.290)$$

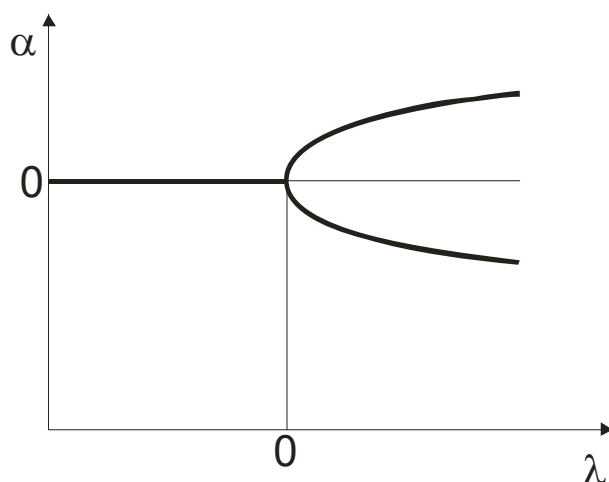
Za negativne vrijednosti parametra λ izvorno stacionarno rješenje α_s je stabilno jer se uneseni poremećaj δ eksponencijalno smanjuje s vremenom i sustav se vraća u izvorno stanje. Za $\lambda > 0$ izvorno stacionarno stanje je nestabilno jer poremećaj eksponencijalno raste s vremenom i sustav se nikada ne vraća u prvobitno stacionarno stanje. Što se tiče stacionarnih stanja $\alpha_s = \pm\sqrt{\lambda}$, koja se javljaju samo za pozitivne λ , za oba rješenja dobiva se ista linearna diferencijalna jednačba:

$$\frac{d\delta}{dt} = -2\lambda\delta, \quad (12.291)$$

s rješenjem:

$$\delta = Ke^{-2\lambda t}, \quad (12.292)$$

koje je dakle stabilno za zahtijevane $\lambda > 0$, jer se uneseni poremećaj eksponencijalno smanjuje s vremenom. Na slici 12.18 shematski su prikazana područja stabilnosti pojedinih rješenja.



Slika 12.18 Stacionarna rješenja diferencijalne jednadžbe $d\alpha/dt = -\alpha^3 + \lambda\alpha$ prikazana su kao funkcija parametra λ . Za $\lambda > 0$ jednadžba ima tri realna stacionarna rješenja, a za $\lambda < 0$ samo jedno. Stabilna stacionarna rješenja označena su debljim linijama. Prema (KONDEPUDI, 1998.).

Zamisli li se proces u kojem se parametar λ kontinuirano mijenja s vremenom, $\lambda = f(t)$, tada u točki $\lambda = 0$ dolazi do tranzicije iz jednoga stabilnoga stacionarnoga stanja u bilo koje od dva moguća stabilna stacionarna stanja za pozitivne λ . Proces u $\lambda = 0$ ima tzv. bifurkacijsku točku. U načelu, nije moguće predvidjeti u koje će stacionarno stanje evoluirati proces pri nailasku na bifurkacijsku točku, a pojava jednoga od dvaju stacionarnih stanja može se predvidjeti tek s odgovarajućom vjerojatnošću.

Jednadžba slična jednadžbi (12.277):

$$\frac{d\alpha}{dt} = -A\alpha^3 + B(\lambda - \lambda_K)\alpha + Cg + \sqrt{\varepsilon}f(t), \quad (12.293)$$

poslužila je (KONDEPUDI, 1984., 1985.) analizi mogućega procesa u kojem nastaju stereoizomerni spojevi kao osnova života na zemlji. A , B i C su koeficijenti koji ovise o koncentracijama reaktanata i brzinama reakcija kojima iz nekiralnih spojeva nastaju stereoizomerni parnjaci, slijedom autokatalitičkih reakcija. g je utjecaj koji sustavno preferira nastanak jednoga od izomera; obično je vrlo malen, tako da se u normalnome laboratorijskome ciklusu uopće ne može opaziti. Posljednji član na desnoj strani opisuje statističke fluktuacije srednjega kvadratnoga odstupanja $\sqrt{\varepsilon}$. λ_K je bifurkacijska točka, u kojoj stacionarno rješenje jednakih koncentracija enantiomera prelazi u rješenje preferiranoga nastanka jednoga od enantiomera. Analiza je pokazala da osjetljivost sustava na utjecaj g ovisi o brzini kojom se vremenski promjenjivi parametar $\lambda = f(t)$ približava bifurkacijskoj točki λ_K . U uvjetima razmjerno sporoga približavanja, čak i vrlo mali g osigurava, u razumnome vremenskome roku od 10000 – 100000 godina, potpunu prevlast jednoga od enantiomera. Rezultat je prelazak

sustava nižega stupnja organizacije (racemata) u sustav višega stupnja organizacije, dakle određena vrsta evolucije sustava.

Višestruka stacionarna stanja opažaju se i u kemijskom inženjerstvu; to su primjerice višestruki stacionarni profili destilacijskih kolona u heterogenoj azeotropnoj destilaciji (KOVACH, 1987.) ili pak reaktivnoj destilaciji (MOHL, 1988.).

12.20. Kemijske oscilacije

Oscilacija kao uobičajena pojava u prirodnim sustavima može se opisati razmjerno jednostavnim modelima, primjerice poznatim modelom Lotke i Volterre, utemeljitelja teorijske ekologije, koji opisuje interakciju lovaca i plijena u biološkim sustavima (LOTKA, 1925., VOLTERRA, 1926.).



Alfred James Lotka (1880. – 1949.)



Vito Volterra (1860. – 1940.)

Prema tom modelu, brojnost plijena (primjerice zečeva) u ekosustavu opisuju se izrazom:

$$\frac{dx}{dt} = \alpha x - \beta xy. \quad (12.294)$$

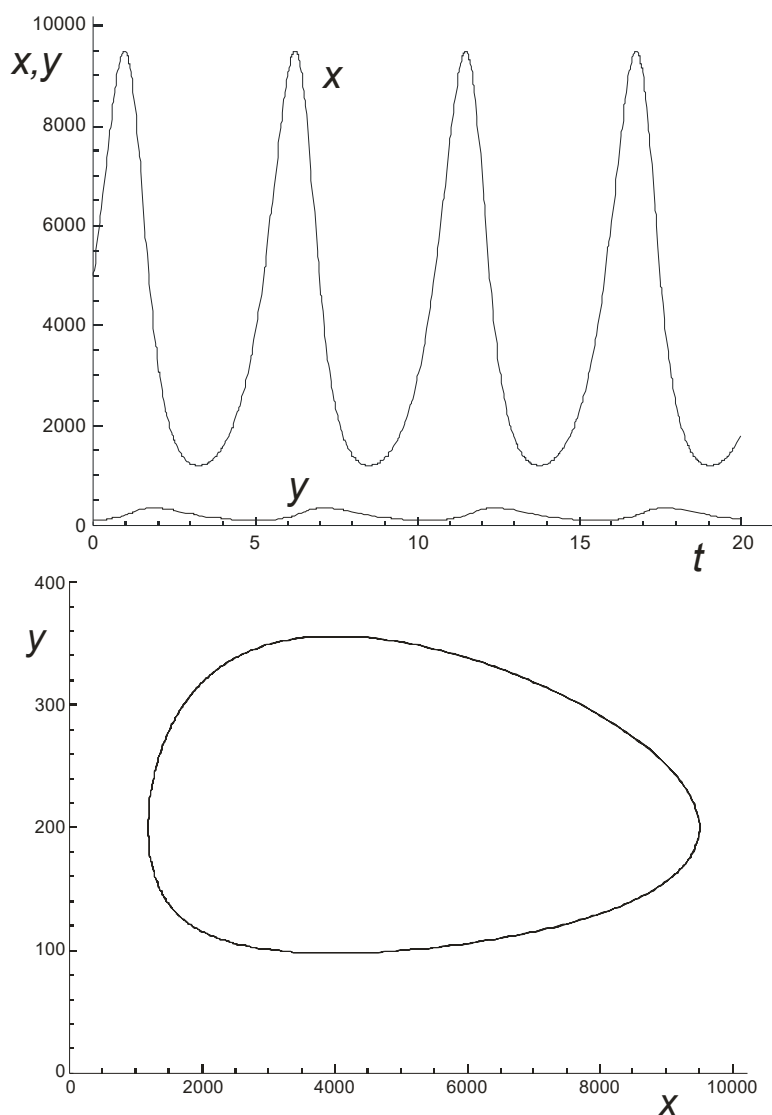
Prvi član, αx , dao bi – nakon rješavanja diferencijalne jednadžbe – eksponencijalni rast broja zečeva u odsutnosti lovaca, a drugi član, βxy , opisuje susret plijena x i lovca y s frekvencijom uspješnosti lova β .

Brojnost lovaca (primjerice vukova) u ekosustavu opisuju se jednadžbom:

$$\frac{dy}{dt} = \delta xy - \gamma y. \quad (12.295)$$

Prvi član, δxy , opisuje rast populacije lovaca uslijed uspješnoga lova, tj. susreta plijena x i lovca y s frekvencijom uspješnosti δ , a drugi, γy , dao bi – nakon rješavanja diferencijalne jednačbe – eksponencijalni pad, tj. izumiranje lovaca uslijed prirodnih razloga.

Sustav diferencijalnih jednačbi može se riješiti numerički i prikazan je na slici 12.19. Rješenje je ciklička varijacija brojnosti lovaca i plijena,



Slika 12.19 Numeričko rješenje sustava diferencijalnih jednačbi – modela Lotke i Volterre za početnu brojnost plijena $x(0) = 5000$, početnu brojnost lovaca $y(0) = 100$, te parametre $\alpha = 2$; $\beta = 0,01$; $\gamma = 0,8$ i $\delta = 0,0002$. Visoka vrijednost parametra α opisuje visoku plodnost plijena, mala vrijednost parametra β nisku frekvenciju uspješnoga lova, a omjer β/δ daje potreban broj ulova za uspješno preživljavanje lovca. Na gornjoj slici je vremenska ovisnost dviju populacija – plijena (gornja krivulja) i lovaca (donja krivulja). Na donjoj slici je tzv. fazna petlja koja korelira brojnost lovaca i plijena u ekosustavu.

Premda je ideja o biološkim oscilacijama odmah široko prihvaćena među znanstvenom populacijom, s kemijskim oscilacijama nije bilo tako. Kemijske su oscilacije u homogenim sustavima prvi zapazili William C. Bray (BRAY, 1921.) i Boris P. Bjelousov (BJELOUSOV, 1958.). Bjelousovljevu reakciju (u osnovi katalitičku oksidaciju malonske kiseline ionom Ce^{4+} u nazočnosti bromata) kasnije je istraživao još i Anatolij Žabotinski (ŽABOTINSKI, 1946. a i b).

Rezultati su u početku odbačeni kao apsurdni, jer se na osnovi dotadašnjih saznanja smatralo da kemijska reakcija ne može oscilirati oko ravnotežnoga stanja. Previdjela se, međutim, mogućnost da kemijska reakcija oscilira oko neravnotežnoga stanja.

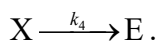
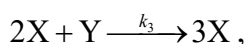
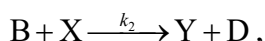
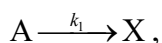


Boris Pavlovič Bjelousov (1893. – 1970.)

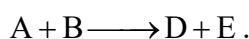
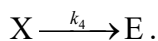


Anatolij Markovič Žabotinski (1938. – 2008.)

Jedan od jednostavnijih modela takvih oscilacijskih kemijskih reakcija postavili su Prigogine i Lefever (PRIGOGINE, 1968.); model se po mjestu nastanka (Bruxelles ili Brussel) obično naziva Brusselator. Model podrazumijeva shemu četiri osnovne reakcije:



Treća, trimolekularna reakcija je autokatalitička, odgovorna je za oscilacije i postoji u svim realnim slučajevima. Ukupna reakcija je:



Koncentracija reaktanata A i B održava se stalnom kontinuiranim dovođenjem, a koncentracija produkata D i E kontinuiranim odvođenjem. Pretpostavlja se idealno miješanje u protočnome kotlastome reaktoru i zanemaruju se povratne reakcije u sustavu.

Vremensku ovisnost koncentracija međuprodukata daju diferencijalne jednačbe:

$$\frac{dc_X}{dt} = k_1c_A - k_2c_Bc_X - k_3c_X^2c_Y - k_4c_X, \quad (12.296)$$

$$\frac{dc_Y}{dt} = k_2 c_B c_X - k_3 c_X^2 c_Y. \quad (12.297)$$

Stacionarno rješenje sustava diferencijalnih jednačbi je:

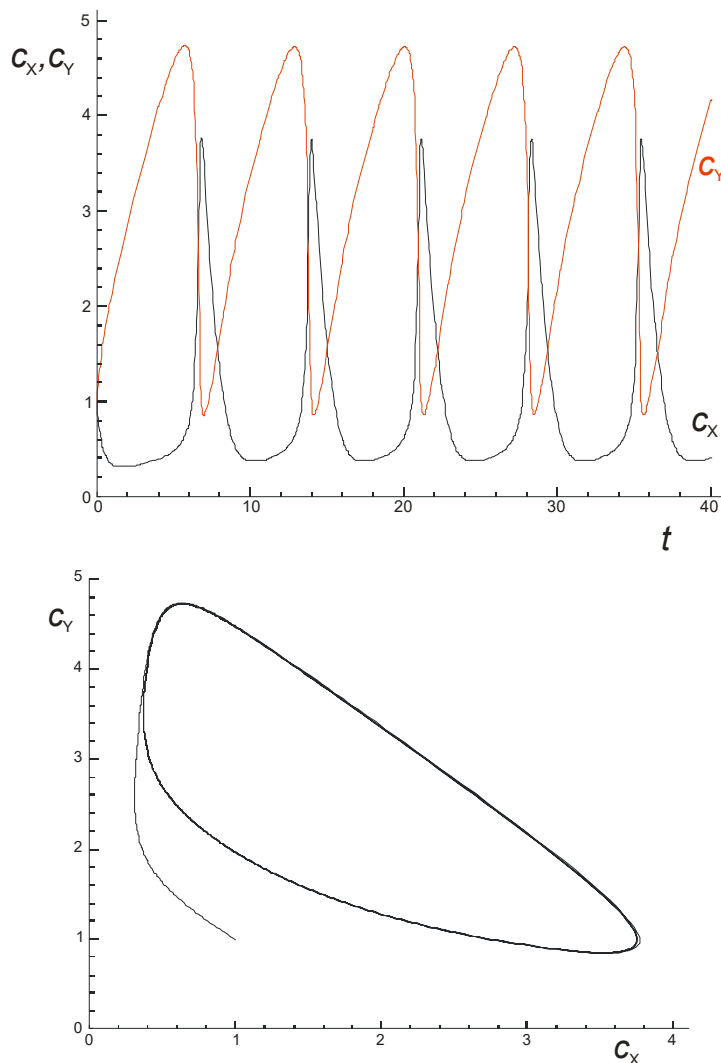
$$c_{X,S} = \frac{k_1}{k_4} c_A, \quad (12.298)$$

$$c_{Y,S} = \frac{k_4 k_2}{k_3 k_1} \frac{c_B}{c_A}. \quad (12.299)$$

Linearna analiza stabilnosti pokazuje da prikazano stacionarno stanje postaje nestabilno kada vrijedi:

$$c_B > \frac{k_4}{k_2} + \frac{k_3 k_1^2}{k_2 k_4^2} c_A^2. \quad (12.300)$$

U takvim slučajevima sustav oscilira. Primjer oscilacija prikazan je na slici 12.20. I u opisanome slučaju, s promjenom vrijednosti parametara sustav prelazi iz stanja manjeg stupnja organiziranosti u stanje koje se može interpretirati većim stupnjem organiziranosti.



Slika 12.20 Numeričko rješenje sustava diferencijalnih jednačbi – modela Brusselator za početne koncentracije $c_X = 1$; $c_Y = 1$, konstante $k_1 = 1$; $k_2 = 1$; $k_3 = 1$; $k_4 = 1$, te stacionarne koncentracije $c_A = 1$; $c_B = 3$. Sustav pokazuje oscilacije; nakon maloga broja koraka uspostavlja se zatvorena petlja u dijagramu ovisnosti c_X o c_Y .

12.21. Prostorni i prostorno-vremenski obrasci

Kako nastaju prostorni obrasci kod živih organizama, primjerice šare na leptirovim krilima, uzorci na šarenici oka ili tekstura kože? Kojim mehanizmom, u krajnjoj liniji, živi organizam tijekom svoga rasta, crpeći amorfnu smjesu različitih kemikalija, izgrađuje svoj konačni oblik. Premda se odgovori na ta pitanja čine beskrajno dalekim, termodinamika nelinearnih procesa, u interpretaciji Prigoginea i suradnika, nudi prvi korak k rješenju.

Britanski matematičar Alan Turing (TURING, 1952.) ponudio je mehanizam s pomoću kojeg se iz inicijalno homogenoga medija, uslijed spregnutoga djelovanja kemijskih reakcija i difuzije, mogu oblikovati prostorni strukturni obrasci, tzv. Turingove strukture. Krajnje pojednostavljeno, Turing je modelu Brusselatora dodao još i difuzijski član, dobivajući sljedeći sustav parcijalnih diferencijalnih jednadžbi:

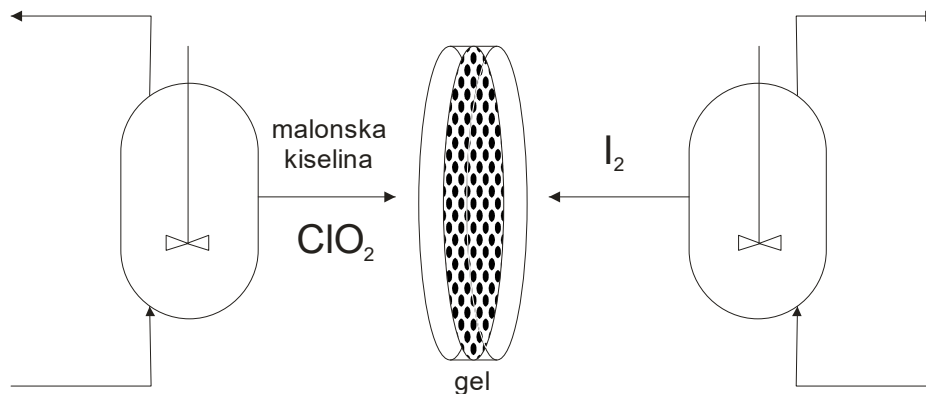
$$\frac{\partial c_X}{\partial t} = D_X \frac{\partial^2 c_X}{\partial r^2} + k_1 c_A - k_2 c_B c_X - k_3 c_X^2 c_Y - k_4 c_X, \quad (12.301)$$

$$\frac{\partial c_Y}{\partial t} = D_Y \frac{\partial^2 c_Y}{\partial r^2} + k_2 c_B c_X - k_3 c_X^2 c_Y. \quad (12.302)$$

Uveo je i rubne uvjete:

$$\left. \frac{\partial c_X}{\partial r} \right|_{r=-L} = \left. \frac{\partial c_X}{\partial r} \right|_{r=L} = \left. \frac{\partial c_Y}{\partial r} \right|_{r=-L} = \left. \frac{\partial c_Y}{\partial r} \right|_{r=L} = 0. \quad (12.303)$$

Fizički smisao tih rubnih uvjeta je zadržavanje reakcijskih međuprodukata unutar ograničenoga reakcijskoga prostora, uz istodobnu slobodnu izmjenu reaktanata i produkata s okolinom, i to stacionarnoga tipa. Premda je laboratorijsko postizanje takvih uvjeta vrlo teško, ingenioznim eksperimentalnim dizajnom prikazanim na slici 12.21 uspjelo se u namjeri.

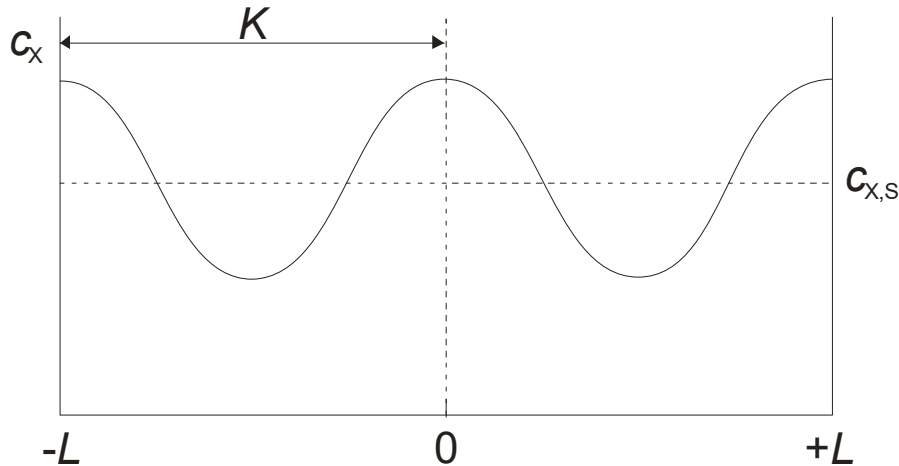


Slika 12.21 Eksperimentalni dizajn za postizanje Turingovih struktura. U dvije ploče poliakrilamidnoga ili agarnoga gela s dodatkom škroba difuzijom se uvode reaktanti za oscilirajuću reakciju klorita, jodida i malonske kiseline. Suprotnim smjerom difundiraju produkti iz reakcijske zone. Stalna koncentracija reaktanata održava se pomoću dvaju protočnih kotlastih spremnika. Na dodiru dviju ploča opažaju se Turingove strukture, poput one prikazane na slici. Prve su takve strukture u laboratoriju dobili Castets i suradnici (CASTETS, 1990.).

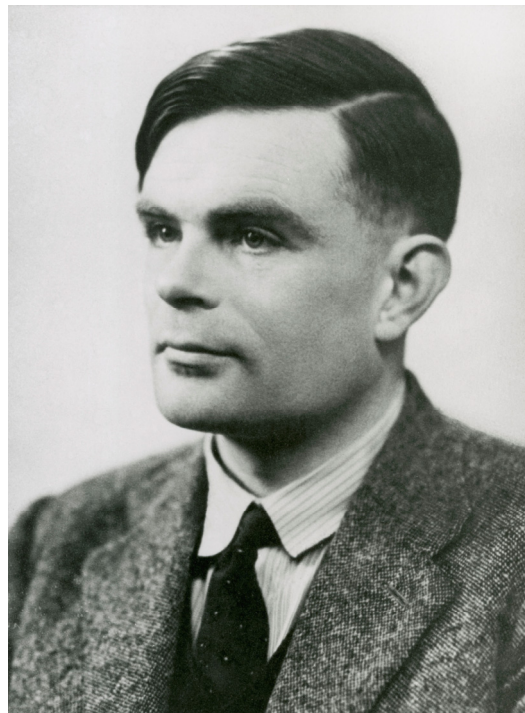
Stacionarno stanje sustava već je prikazano jednadžbama (12.298) i (12.299). Međutim, linearna analiza stabilnosti sada uključuje i difuzijske članove. Pokazuje se da će stacionarno stanje sustava koje odgovara homogenoj raspodjeli komponenata u reakcijskome prostoru evoluirati u Turingovu strukturu. Da bi se to dogodilo, mora postojati razlika između difuzijskih koeficijenata međuprodukata X i Y, D_X i D_Y , te treba biti zadovoljena nejednadžba:

$$c_B > \frac{1}{k_2} (k_4 + K^2 D_X) \left(1 + \frac{k_3 k_1^2 c_A^2}{k_4^2} \right) \frac{1}{K^2 D_Y}. \quad (12.304)$$

K je tzv. valni broj Turingove strukture koji zadovoljava rubne uvjete sustava parcijalnih diferencijalnih jednačbi. U reakcijskom se sustavu uspostavlja stacionarni koncentracijski profil shematski prikazan na slici 12.22. Ponovno, sustav nižega stupnja organizacije evoluirao je u sustav višega stupnja. Mnogo češći slučaj od stacionarnoga koncentracijskoga profila je pojava putujućih koncentracijskih valova, koju je moguće jednostavno dobiti već i kod oscilirajućih reakcija iz razreda Bjelousova i Žabotinskoga.



Slika 12.22 Turingova struktura u reakcijskoj posudi. Uspostavlja se sinusoidni stacionarni koncentracijski profil međuprodukata valnoga broja K . U slučaju da je intermedijer obojan, pojavljuje se vidljiv izmjenični vrpčasti ili točkasti strukturalni obrazac, ovisno o geometriji posude.



Alan Mathison Turing (1912. – 1954.)

12.22. Izvor biokemijske evolucije?

Zamisao o nestabilnostima koje dovode do uspostavljanja novih stanja sustava višega stupnja organizacije može se prenijeti na predmnijevane prve evolucijske stupnjeve. Promatra se skup polimernih molekula na sposobnih za samoumnožavanje putem obrasca (slično molekulama DNK), uza stalan izvor monomera (sličnih dušičnim bazama). Umnožavanje je autokatalitičko i podložno slučajnim greškama ili mutacijama. U prvome se koraku može napisati skup kinetičkih jednadžbi koji se, međutim, nakon svake mutacije mijenja, jer se u sustav uvodi novi polimer. Ukoliko je brzina samoumnožavanja nove molekule manja od brzina prvotnih, molekula će se vrlo brzo moći zanemariti u ukupnoj bilanci tvari, tj. iščeznut će. U suprotnom, brojnost novih molekula ubrzano će rasti (preživljavanje najbržih) što će dovesti do rasta unutarne nestabilnosti sustava i može dovesti do prelaska bifurkacijskoga praga i postizanja novoga stanja višega stupnja organizacije. Svaka takva nova strukturna nestabilnost u sustavu dovodi do povećanja ukupnoga prirasta entropije, već uslijed porasta broja ukupnih reakcija u sustavu. Sustav daleko od ravnoteže, prema tome, skače iz jednoga u drugo stacionarno stanje na način da od raspoloživih stacionarnih stanja „bira“ stacionarno stanje maksimalnoga prirasta entropije.

Na osnovi maksimalnoga prirasta entropije kao načela u suvremenoj termodinamici nepovrativih procesa s razmatraju se i tako složeni procesi poput planetarne klime, miješanja u turbulentnome području, kruženja vode u oceanima, oblikovanja krajobraza vodenim tokovima i dr., dakle procesi koji nisu u izravnoj vezi s biološkom evolucijom, vidi npr. (KLEIDON, 2005.).

12.23. Literatura

(BJELOUSOV, 1958.) Boris P. Bjelousov, *Периодически действующая реакция и ее механизм (Periodically Acting Reaction and its Mechanism)*, Сборник рефератов по радиационной медицине (Collection of Abstracts on Radiation Medicine), **147** (1958) 145.

(BRAY, 1921.) William C. Bray, *A Periodic Reaction in Homogeneous Solution and Its Relation to Catalysis*, Journal of the American Chemical Society, **43** (1921) 1262–1267.

(CASTETS, 1990.) Vincent Castets, Etienne Dulos, Jacques Boissonade, Patrick De Kepper, *Experimental Evidence of a Sustained Standing Turing-Type Nonequilibrium Chemical Pattern*, Physical Review Letters, **64** (1990) 2953–2956.

(DE DONDER, 1922.) Théophile Ernest de Donder, *Bez naslova*, Bulletin de l'Académie Royale de Belgique, Classe des Sciences, **7** (1922) 197–205.

(DE DONDER, 1927.) Théophile Ernest de Donder, *L'Affinite*, Gauthier-Villars, Pariz, 1927.

(DE DONDER, 1936.) Théophile Ernest de Donder, Pierre Van Rysselberghe, *Affinity*, Stanford University Press, Menlo Park, Kalifornija, 1936.

(DE GROOT, 1962.) Sybren R. de Groot, Peter Mazur, *Non Equilibrium Thermodynamics*, North-Holland, Amsterdam, 1962.

(FOX, 1980.) Ronald F. Fox, *The "Excess Entropy" around Nonequilibrium Steady States, $(\mathcal{E}S)_{ss}$ is not a Liapunov function*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, **77** (1980) 3763–3766.

(GLANSDORFF, 1971.) Peter Glansdorff, Ilya Prigogine, *Thermodynamic Theory of Structure, Stability, and Fluctuations*, Wiley, New York, 1971.

(KEMPERS, 1989.) Leo J. T. M. Kempers, *Thermodynamic Theory of the Soret Effect in a Multicomponent Liquid*, Journal of Chemical Physics, **90** (1989) 6541–6548.

(KLEIDON, 2005.) Axel Kleidon, Ralph D. Lorenz (urednici), *Non-Equilibrium Thermodynamics and the Production of Entropy*, Springer, Berlin, 2005.

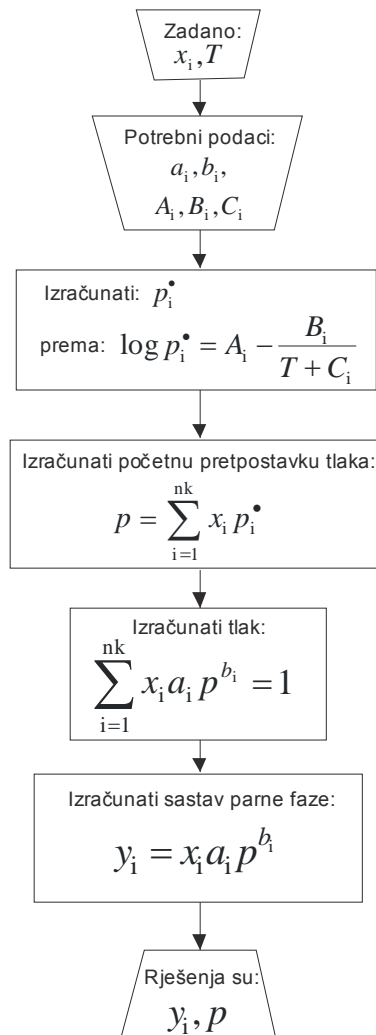
-
- (KONDEPUDI, 1984.) Dilip K. Kondepudi, George W. Nelson, *Chiral-Symmetry-Breaking States and Their Sensitivity in Nonequilibrium Chemical Systems*, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, **125** (1984) 465–496.
- (KONDEPUDI, 1985.) Dilip K. Kondepudi, George W. Nelson, *Weak Neutral Currents and the Origin of Biomolecular Chirality*, *Nature*, **314** (1985) 438–441.
- (KONDEPUDI, 1998.) Dilip Kondepudi, Ilya Prigogine, *Modern Thermodynamics*, Wiley, New York, 1998.
- (KOVACH, 1987.) Joseph W. Kovach III, *Heterogenous Azeotropic Distillation-Homotopy-Continuation Methods*, *Computers and Chemical Engineering*, **11** (1987) 593–605.
- (LOTKA, 1925.) Alfred J. Lotka, *Elements of Physical Biology*, Williams and Wilkins, Baltimore, 1925.
- (LJAPUNOV, 1892.) Aleksandar M. Ljapunov, *Общая задача об устойчивости движения*, doktorska disertacija, Sveučilište u Harkovu, 1892., engleski prijevodi: *Stability of Motion*, Academic Press, New York & London, 1966.; *The General Problem of the Stability of Motion* (preveo A. T. Fuller) Taylor & Francis, London 1992.
- (MILLER, 1960.) Donald G. Miller, *Thermodynamics of Irreversible Processes. The Experimental Verification of the Onsager Reciprocal Relations*, *Chemical Reviews*, **60** (1960) 15–37.
- (MOHL, 1998.) Klaus-Dieter Mohl, Achim Kienle, Ernst-Dieter Gilles, *Multiple Steady States in a Reactive Distillation Column for the Production of the Fuel Ether TAME I. Theoretical Analysis*, *Chemical Engineering and Technology*, **21** (1998) 133–139.
- (MÜLLER, 1993.) Ingo Müller, Tommaso Ruggeri, *Extended Thermodynamics*, Springer Tracts in Natural Philosophy, Springer, Heidelberg, 1993.
- (MÜLLER, 2008.) Ingo Müller, *Extended Thermodynamics: a Theory of Symmetric Hyperbolic Field Equations*, *Entropy*, **10** (2008) 477–492.
- (ONSAGER, 1931.) Lars Onsager, *Reciprocal Relations in Irreversible Processes I.*, *Physical Review*, **37** (1931) 405–426.
- (PRIGOGINE, 1945.) Ilya Prigogine, *Modération et transformations irréversibles des systèmes ouverts*, *Bulletin de l'Académie Royale de Belgique, Classe des Sciences*, **31** (1945) 600–606.
- (PRIGOGINE, 1947.) Ilya Prigogine, *Étude thermodynamique des phénomènes irréversibles*, Dunod, Pariz, 1947.
- (PRIGOGINE, 1968.) Ilya Prigogine, René Lefever, *Symmetry Breaking Instabilities in Dissipative Systems*, *Journal of Chemical Physics*, **48** (1968) 1695–1700.
- (TURING, 1952.) Alan M. Turing, *The Chemical Basis of Morphogenesis*, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences*, **237** (1952) 37–72.
- (VOLTERRA, 1926.) Vito Volterra, *Fluctuations in the Abundance of a Species Considered Mathematically*, *Nature*, **118** (1926) 558–560.
- (WILHELM, 1999.) Thomas Wilhelm, Peter Hänggi, *What Can Be Stated by the Glansdorff–Prigogine Criterion Concerning the Stability of Mass-Action Kinetic Systems?*, *Journal of Chemical Physics*, **110** (1999) 6128–6134.
- (ŽABOTINSKI, 1964. a) Anatolij M. Žabotinski, *Периодический процесс окисления малоновой кислоты в растворе (Periodical Process of Oxidation of Malonic Acid Solution)*, *Biofizika*, **9** (1964) 306–311.
- (ŽABOTINSKI, 1964. b) Anatolij M. Žabotinski, *Периодические окислительные реакции в жидкой фазе, (Periodic Liquid-Phase Oxidation Reactions)*, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **157** (1964) 392–393.

PRILOZI

PRILOG 1

Proračun vrelišta uz poznatu temperaturu,
koeficijent raspodjele ne ovisi o sastavu:

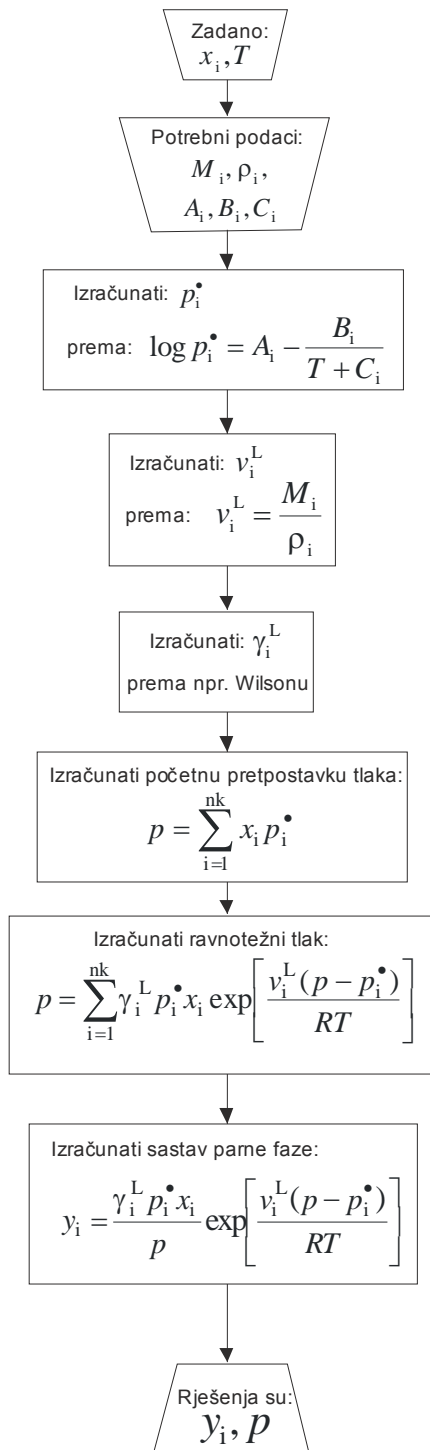
$$x_i, T \rightarrow y_i, p$$



PRILOG 2

Proračun vrelišta uz poznatu temperaturu,
koeficijent raspodjele ovisi o sastavu:

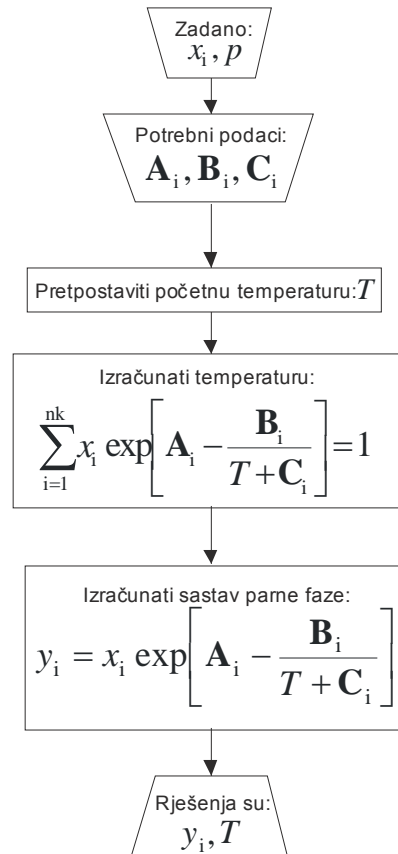
$$x_i, T \rightarrow y_i, p$$



PRILOG 3

Proračun vrelišta uz poznati tlak,
koeficijent raspodjele ne ovisi o sastavu:

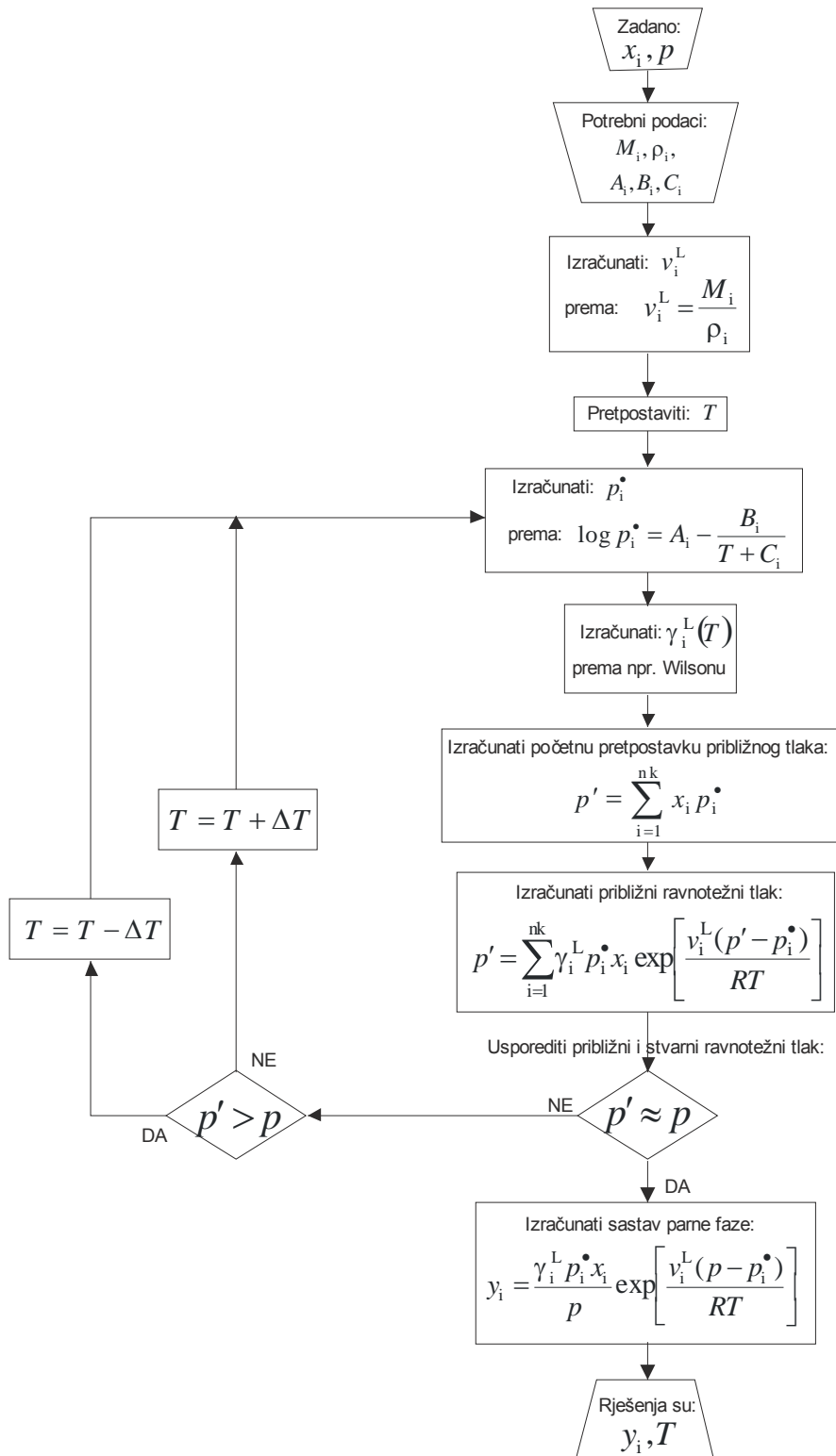
$$x_i, p \rightarrow y_i, T$$



PRILOG 4

Proračun vrelišta uz poznati tlak,
koeficijent raspodjele ovisi o sastavu:

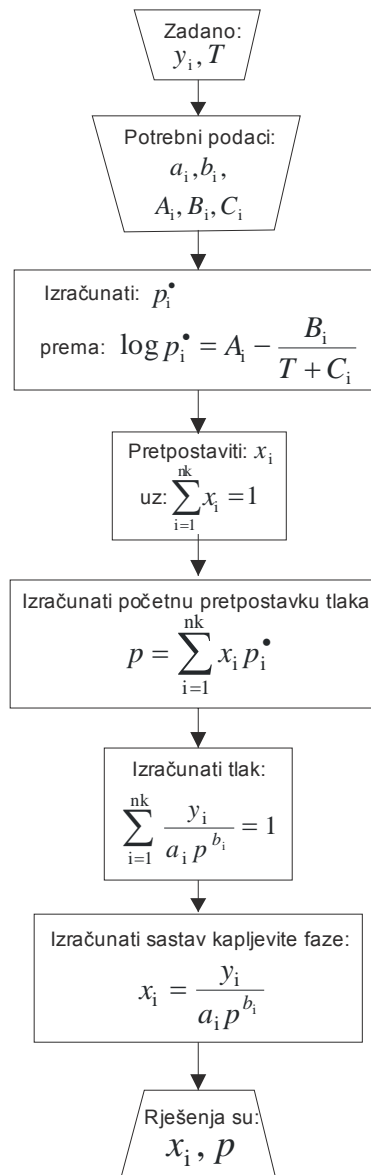
$$x_i, p \rightarrow y_i, T$$



PRILOG 5

Proračun kapljišta uz poznatu temperaturu
koeficijent raspodjele ne ovisi o sastavu:

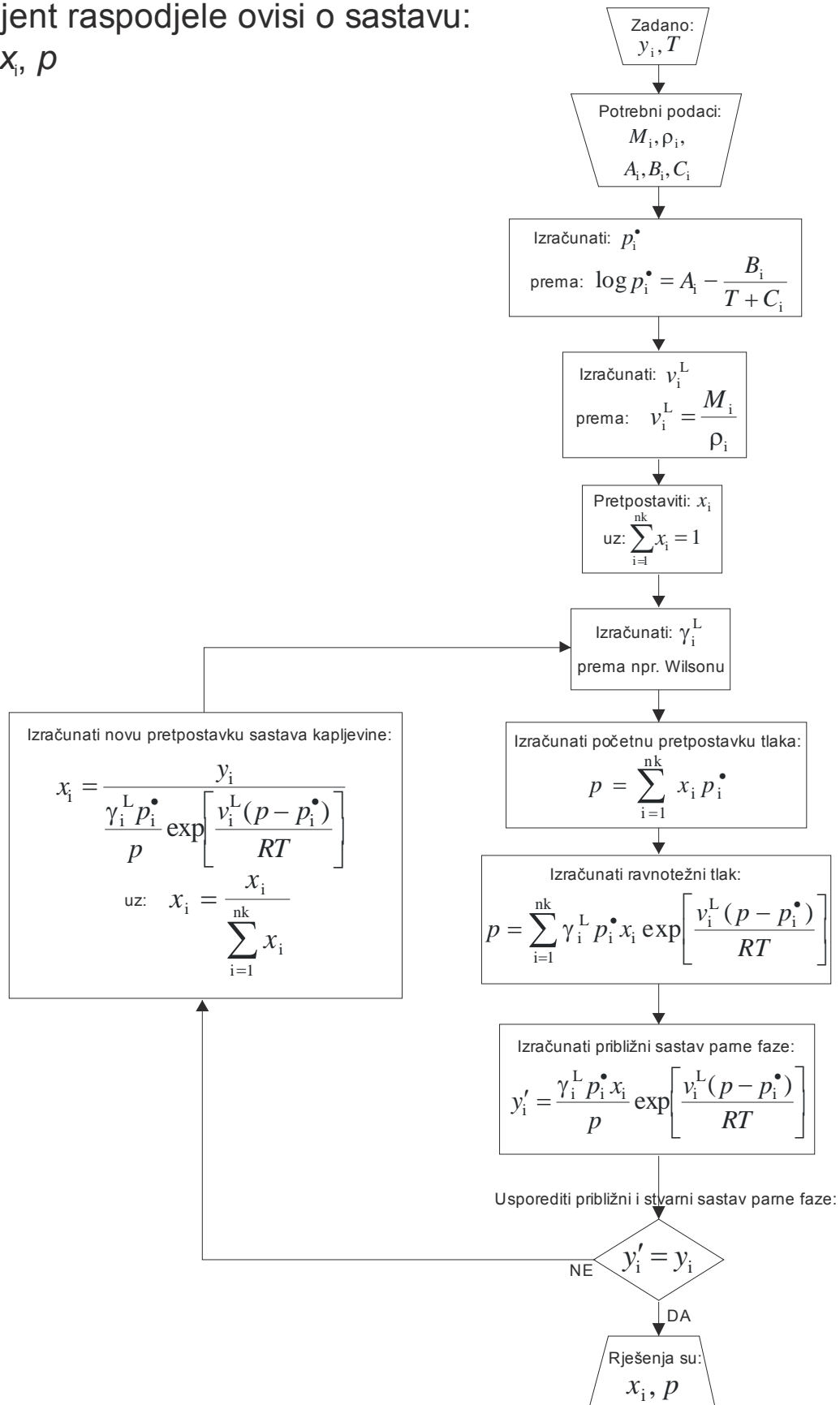
$$y_i, T \rightarrow x_i, p$$



PRILOG 6

Proračun kapljišta uz poznatu temperaturu,
koeficijent raspodjele ovisi o sastavu:

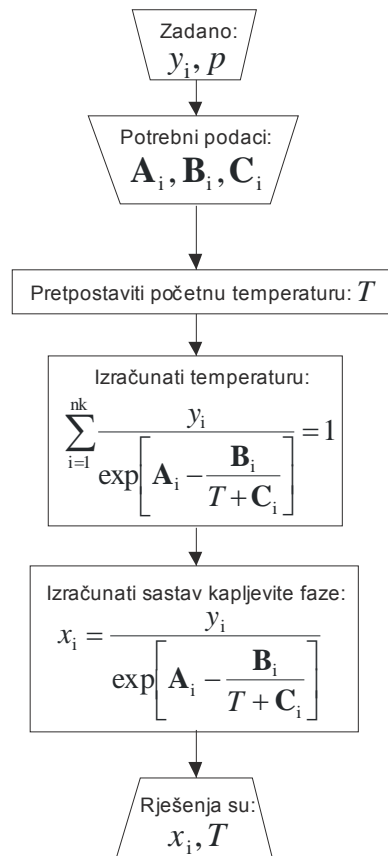
$$y_i, T \rightarrow x_i, p$$



PRILOG 7

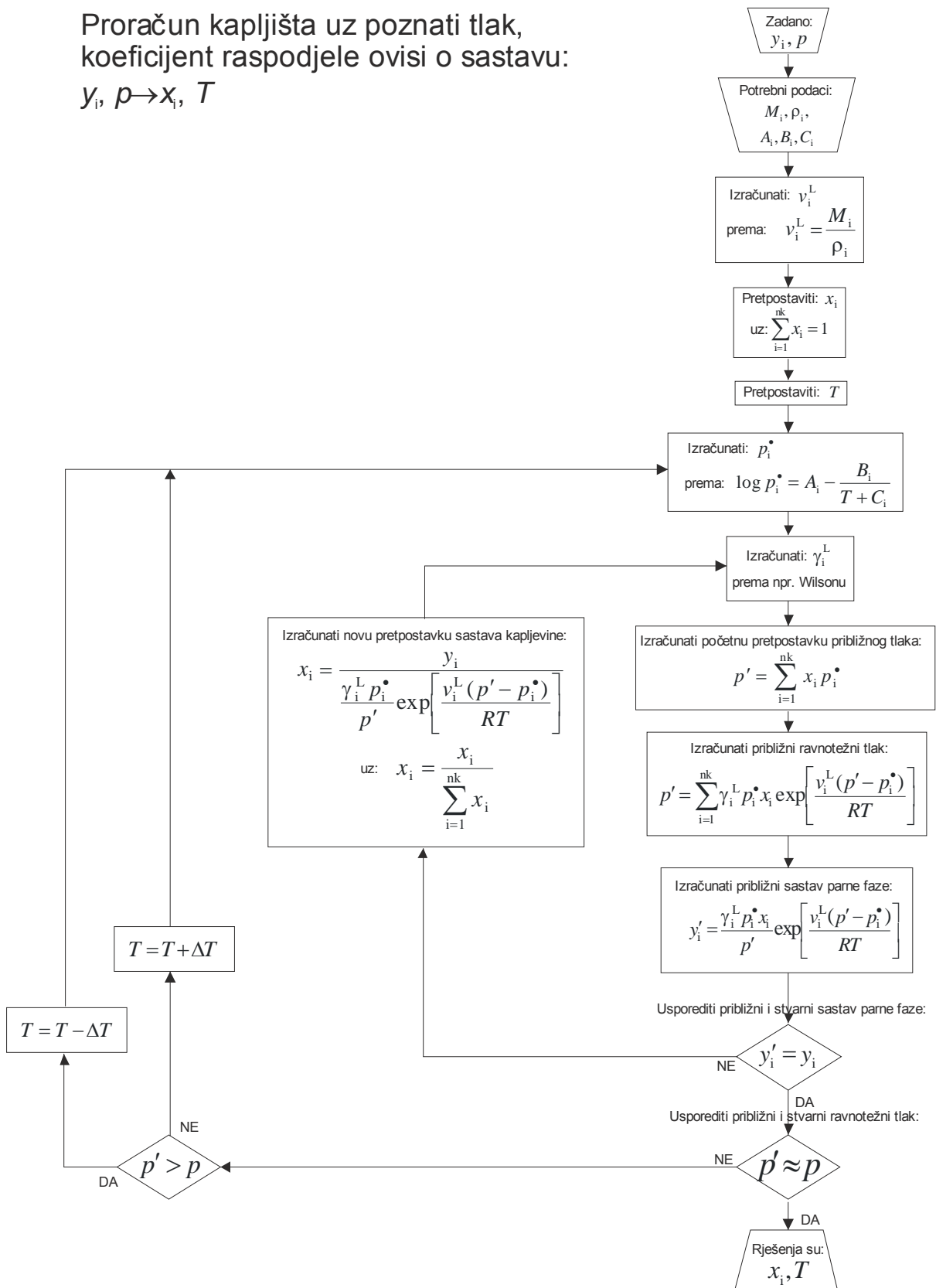
Proračun kapljišta uz poznati tlak,
koeficijent raspodjele ne ovisi o sastavu:

$$y_i, p \rightarrow x_i, T$$



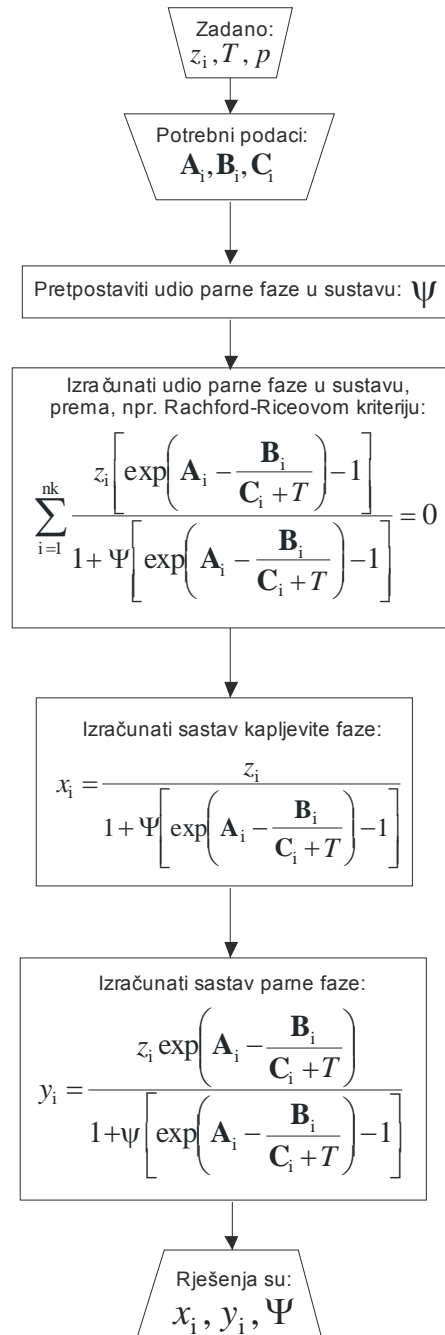
PRILOG 8

Proračun kapljišta uz poznati tlak,
 koeficijent raspodjele ovisi o sastavu:
 $y_i, p \rightarrow x_i, T$

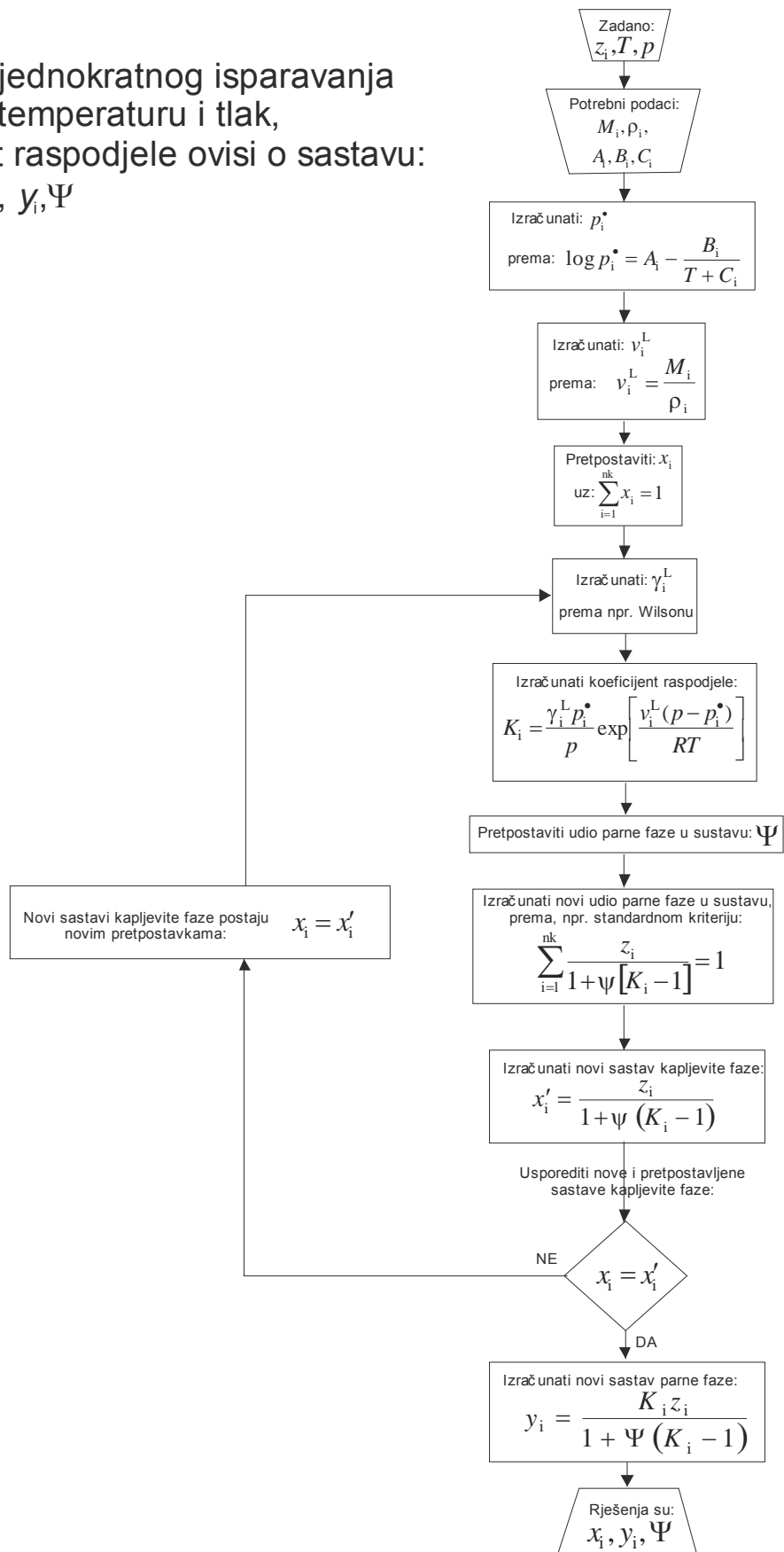


PRILOG 9

Proračun jednokratnog isparavanja
uz stalnu temperaturu i tlak,
koeficijent raspodjele ne ovisi o sastavu:
 $z_i, T, p \rightarrow x_i, y_i, \Psi$

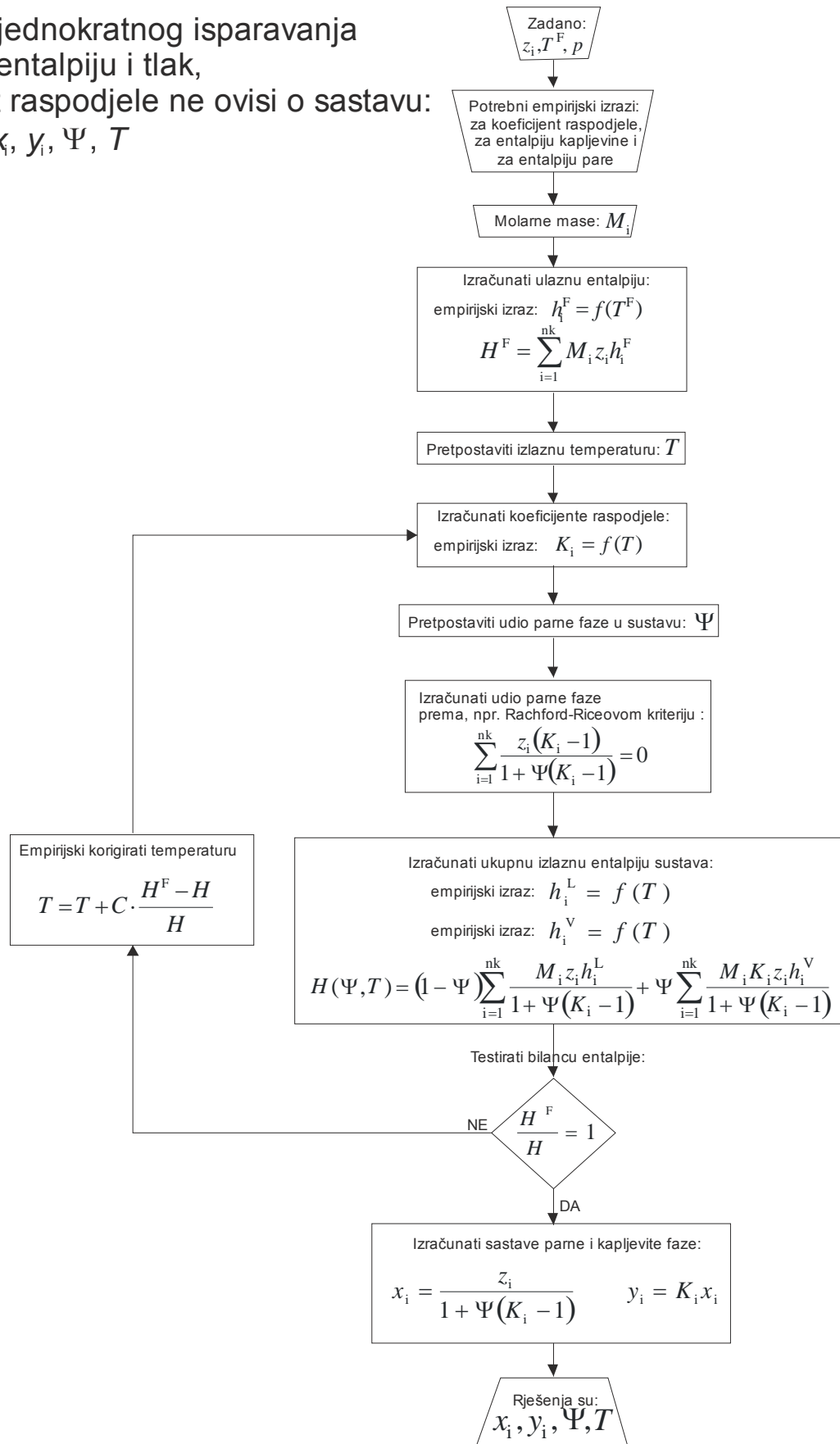


Proračun jednokratnog isparavanja uz stalnu temperaturu i tlak, koeficijent raspodjele ovisi o sastavu:
 $z_i, T, p \rightarrow x_i, y_i, \Psi$



PRILOG 11

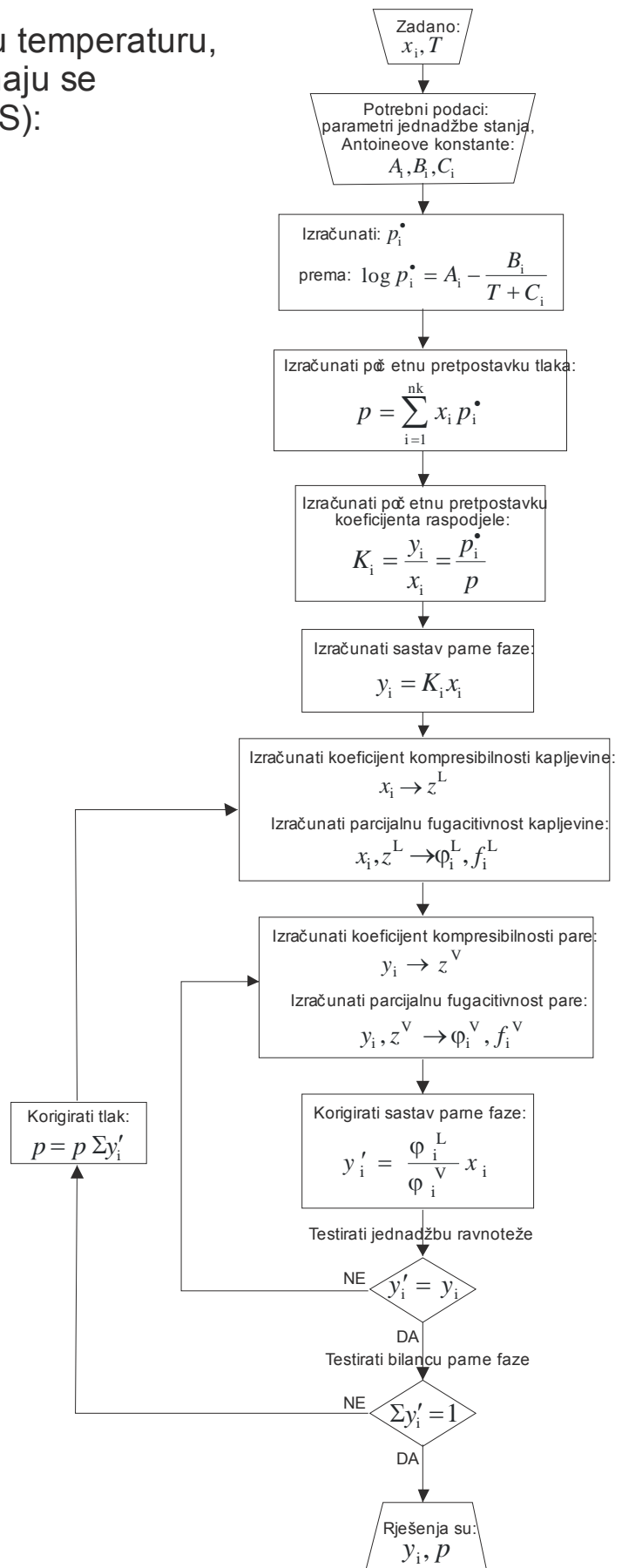
Proračun jednokratnog isparavanja uz stalnu entalpiju i tlak, koeficijent raspodjele ne ovisi o sastavu:
 $z_i, T^F, p \rightarrow x_i, y_i, \Psi, T$



PRILOG 12

Proračun vrelišta uz poznatu temperaturu, parna i kapljevita faza računaju se prema jednačbi stanja (RKS):

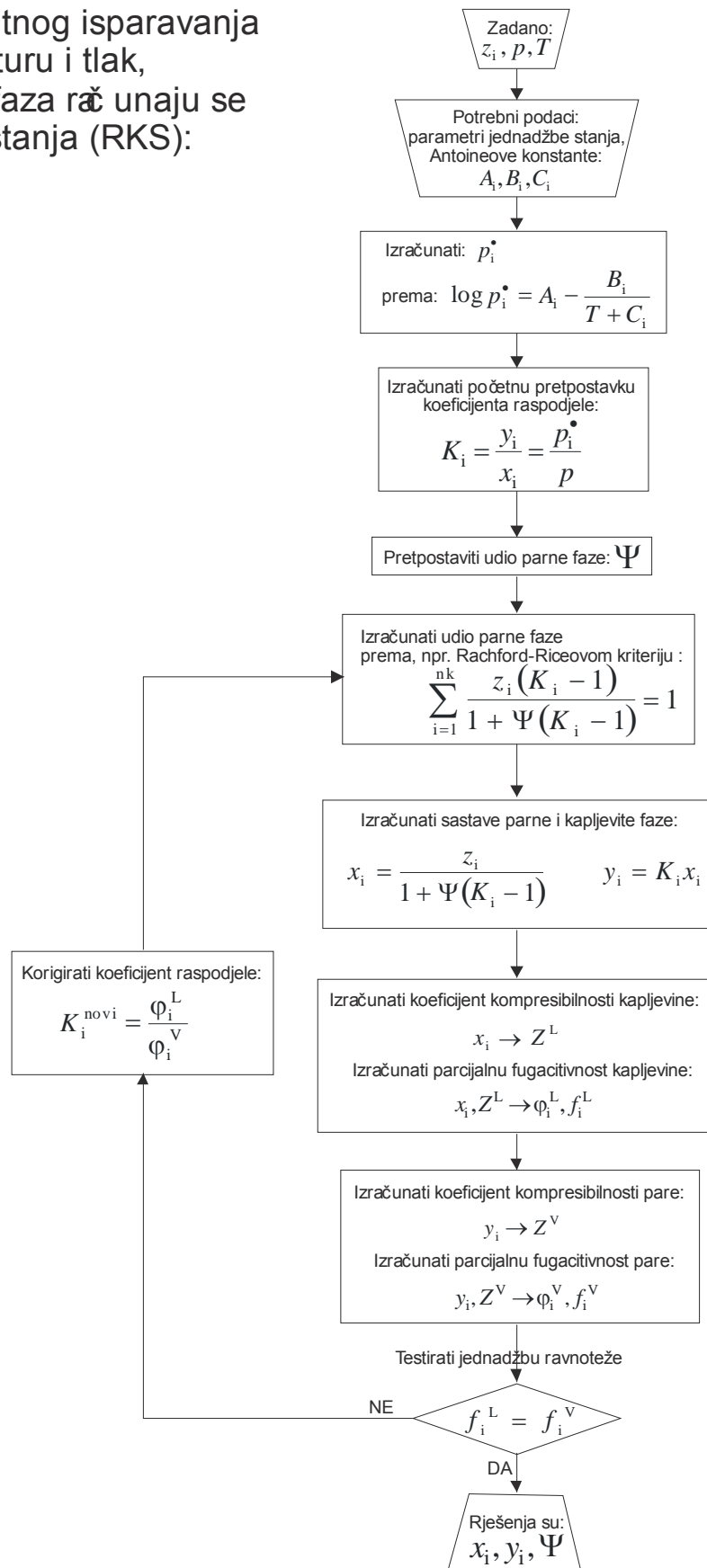
$$x_i, T \rightarrow y_i, p$$



PRILOG 13

Proračun jednokratnog isparavanja uz stalnu temperaturu i tlak, parna i kapljevita faza računaju se prema jednadžbi stanja (RKS):

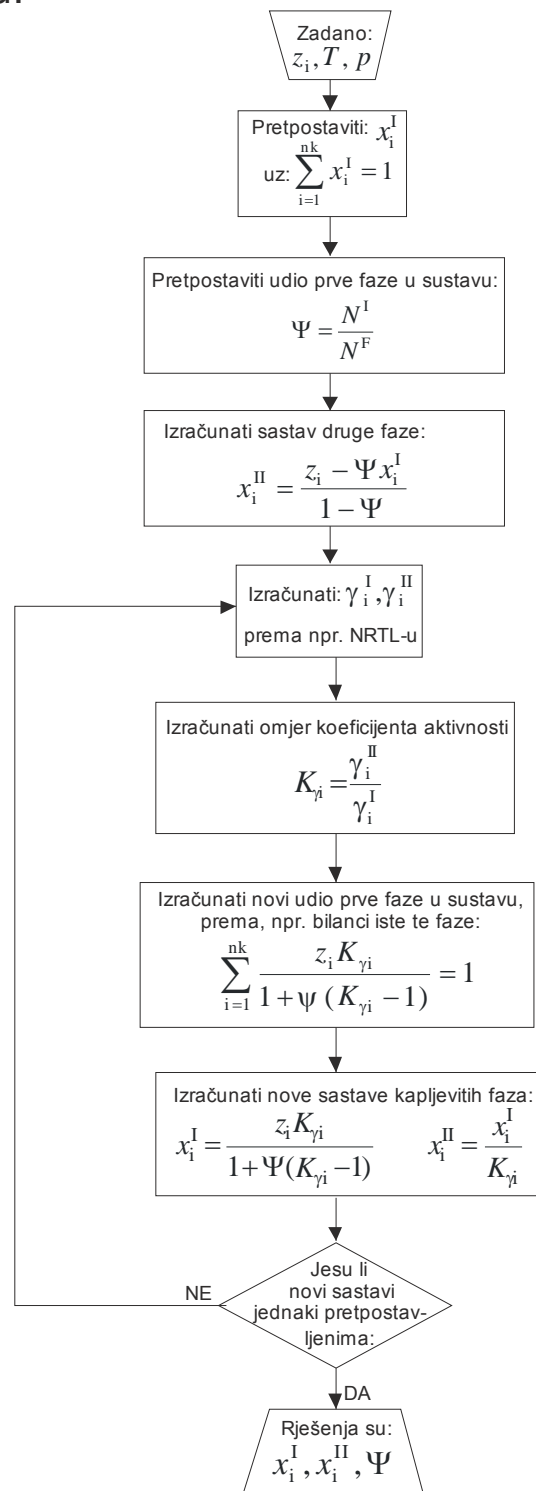
$$z_i, T, p \rightarrow x_i, y_i, \Psi$$

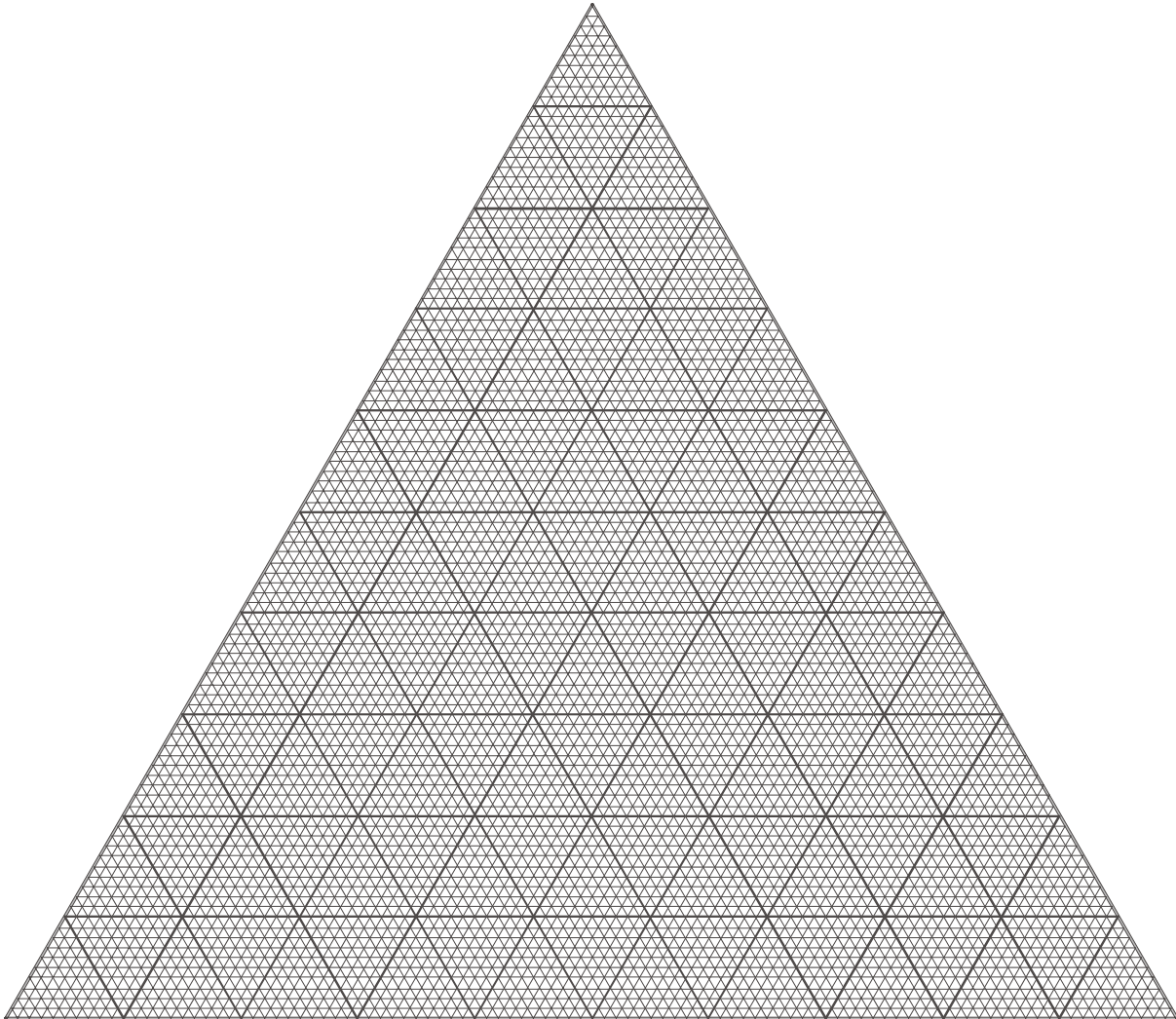


PRILOG 14

Proračun jednokratne ekstrakcije
uz stalnu temperaturu i tlak,
koeficijent raspodjele ovisi o sastavu:

$$z_i, T, p \rightarrow x_i^I, x_i^{II}, \Psi$$





PRILOG 16

Proračun ravnoteže para-kapljevina-kapljevina pri stalnom tlaku

$$p \rightarrow x_i^I, x_i^{II}, y_i$$

