

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

**Marko Rogošić**

# **KEMIJSKO-INŽENJERSKA TERMODINAMIKA**

**(nastavni tekstovi)**

Zagreb, siječanj 2013.



---

## 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 Kemijskog inženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Tekstovi su namijenjeni u prvom redu studentima za bolje razumijevanje gradiva iznesenog na predavanjima, ali nadam se da će koristiti svima koje zanima navedena 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 i Kemijsko-inženjerske termodinamike prate i računski seminari, te – kod potonjeg – još i samostalne numeričke i grupne laboratorijske vježbe. Ova zbirka nastavnih tekstova daje potrebnu teorijsku podlogu tim nastavnim sadržajima, ali ih ne izlaže izravno.

Posebnu zahvalnost ovom prilikom izražavam mom 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 u visokom školstvu. Na brojnim i inspirativnim raspravama oko pojedinih nastavnih tema osobito se 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 2013.



---

# SADRŽAJ

<b>1. Uvod</b>	<b>1</b>
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
<b>2. Jednadžbe stanja realnih plinova</b>	<b>29</b>
2.1. $p$ - $T$ -dijagram čistih tvari	29
2.2. Gibbsovo pravilo faza i jednadžbe stanja	31
2.3. Jednadžba stanja idealnog plina	32
2.4. Odstupanja od idealnosti	34
2.5. Opis međudjelovanja čestica realnog 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 trećeg 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 trećeg stupnja	64
2.17. Izračunavanje volumetrijskih svojstava	66
2.18. Usporedba jednadžbi stanja	68
2.19. Plinske smjese	73
2.20. Literatura	77

---

<b>3. Termodinamička svojstva realnih fluida</b>	<b>79</b>
3.1. Toplinske tablice i dijagrami	79
3.2. Konstrukcija toplinskih dijagrama na osnovi jednažbi stanja	81
3.3. Izračunavanje entalpijske promjene	82
3.4. Izračunavanje entropijske promjene	85
3.5. Jednostavna shema za izvođenje funkcija odstupanja	90
3.6. Načela korespondentnih stanja i termodinamičke sličnosti	97
3.7. Fugacitivnost	103
3.8. Izračunavanje fugacitivnosti iz jednažbe stanja	103
3.9. Izračunavanje Gibbsove energije pomoću fugacitivnosti	105
3.10. Ovisnost fugacitivnosti o temperaturi	109
3.11. Ovisnost fugacitivnosti o tlaku	111
3.12. Fugacitivnost i načela korespondentnih stanja i termodinamičke sličnosti	112
3.13. Literatura	114
<b>4. Osnove termodinamike realnih otopina</b>	<b>115</b>
4.1. Idealne otopine	116
4.2. Parcijalne molarne veličine	120
4.3. Parcijalne fugacitivnosti i parcijalni koeficijenti fugacitivnosti	124
4.4. Gibbs-Duhemova jednažba	127
4.5. Veličine miješanja u realnim otopinama	128
4.6. Eksces veličine	130
4.7. Aktivnost čistog plina	133
4.8. Standardno stanje čiste kapljevine ili krutine	134
4.9. Standardno stanje komponente u smjesi kapljevine	135
4.10. Otopine plinova ili krutina u kapljevinama	139
4.11. Metoda odsječka	142
4.12. Metoda odsječka i veličine miješanja	144
4.13. Metoda odsječka i Gibbsova energija	145
4.14. Metoda tangente	147
4.15. Metoda prividnih molarnih veličina	147
4.16. Metoda odsječka i asimetrična definicija standardnog stanja	149
4.17. Parcijalne molarne veličine iz Gibbs-Duhemove jednažbe	150
4.18. Literatura	153
<b>5. Modeli koeficijenta aktivnosti</b>	<b>155</b>
5.1. Koeficijenti aktivnosti iz koligativnih svojstava	156
5.2. Koeficijenti aktivnosti iz ravnoteže para–kapljevine	162
5.3. Empirijski polinomni modeli koeficijenta aktivnosti	163

---

5.4. Empirijski modeli koeficijenta aktivnosti utemeljeni na virijalnoj ekspanziji	167
5.5. Određivanje parametara modela koeficijenta aktivnosti iz eksperimentalnih podataka	169
5.6. Scatchard-Hildebrandov model	176
5.7. Koncept atermalnih otopina i Flory-Hugginsova teorija	183
5.8. Wilsonov model koeficijenta aktivnosti	189
5.9. Model koeficijenta aktivnosti NRTL	197
5.10. Model koeficijenta aktivnosti UNIQUAC	202
5.12. Model koeficijenta aktivnosti ASOG	213
5.13. Literatura	218
<b>6. Termodinamička ravnoteža u kemijskom inženjerstvu</b>	<b>221</b>
6.1. Uvjeti termodinamičke ravnoteže	221
6.2. Klasični pristup izvođenju uvjeta termodinamičke ravnoteže	222
6.3. Uvjeti termodinamičke ravnoteže u zatvorenim sustavima	226
6.4. Stabilnost sustava u ravnoteži	232
6.5. Stabilnost reakcijskog sustava	233
6.6. Literatura	236
<b>7. Ravnoteža para–kapljevina</b>	<b>237</b>
7.1. Uvjeti fazne ravnoteže para–kapljevina	237
7.2. Jednadžba ravnoteže para–kapljevina preko koeficijenta fugacitivnosti	239
7.3. Mješoviti oblik jednadžbe ravnoteže para–kapljevina	243
7.4. Jednadžba ravnoteže para–kapljevina pri niskim tlakovima	246
7.5. Fazni dijagrami	251
7.6. Određivanje parametara modela koeficijenta aktivnosti	259
7.7. Test konzistentnosti	263
7.8. Proračuni ravnoteže para–kapljevina u kemijskom inženjerstvu	276
7.9. Proračun vrelišta uz stalnu temperaturu	276
7.10. Proračun vrelišta uz stalan tlak	280
7.11. Proračun kapljišta uz stalnu temperaturu	284
7.12. Proračun kapljišta uz stalan tlak	287
7.13. Proračun jednokratnog isparavanja uz stalan tlak i temperaturu	290
7.14. Proračun jednokratnog isparavanja uz stalan tlak i entalpiju	295
7.15. Pregled proračuna	300
7.16. Literatura	302
<b>8. Više o ravnoteži para–kapljevina</b>	<b>305</b>
8.1. Fazni dijagrami ravnoteže para–kapljevina u kritičnom području	305
8.2. Retrogradna kondenzacija	307
8.3. Proračun fazne ravnoteže u uvjetima visokih tlakova i temperatura	309

---

---

8.4. Pravila miješanja Wonga i Sandlera	314
8.5. Topljivost plinova u kapljevinama	321
8.6. Literatura	330
<b>9. Ravnoteža kapljevin–kapljevin</b>	<b>331</b>
9.1. Fizikalno-kemijske osnove ravnoteže kapljevin–kapljevin	331
9.2. Uvjeti fazne ravnoteže kapljevin–kapljevin	340
9.3. Dvokomponentni sustavi: Određivanje parametara modela iz eksperimenta	342
9.4. Dvokomponentni sustavi: Izračunavanje ravnotežnih sastava faza	344
9.5. Trokomponentni sustavi: Trokutni dijagrami	348
9.6. Nernstov zakon razdijeljenja	354
9.7. Trokomponentni dvofazni sustavi: Određivanje parametara modela koeficijenta aktivnosti	356
9.8. Trokomponentni dvofazni sustavi: Izračunavanje veznih linija	360
9.9. Trokomponentni trofazni sustavi: Izračunavanje ravnotežnih sastava i udjela faza	364
9.10. Razdvajanje azeotropa	365
9.11. Ravnoteža para–kapljevin–kapljevin: Fazni dijagrami	368
9.12. Ravnoteža para–kapljevin–kapljevin: Proračuni	373
9.13. Literatura	377
<b>10. Ravnoteža kapljevin–krutina</b>	<b>379</b>
10.1. Uvjeti fazne ravnoteže kapljevin–krutina	379
10.2. Jednadžba fazne ravnoteže kapljevin–krutina	380
10.3. Fazni dijagrami u dvokomponentnim sustavima	383
10.4. Topljivost krutina u kapljevin	394
10.5. Ravnoteža taljenja u dvokomponentnim sustavima	400
10.6. Izračunavanje eutektičkih uvjeta u dvokomponentnim sustavima	403
10.7. Ternarni eutektik i eutektički kanali u trokomponentnim sustavima	406
10.8. Ravnoteža taljenja u trokomponentnim sustavima	410
10.9. Ravnoteža topljivosti u trokomponentnim sustavima	419
10.10. Nadkritični fluidi kao otapala	422
10.11. Topljivost krutina u nadkritičnom fluidu	425
10.12. Literatura	429
<b>11. Kemijska ravnoteža</b>	<b>431</b>
11.1. Nulti zakon termodinamike za kemijsku ravnotežu	431
11.2. Prvi zakon termodinamike za kemijsku ravnotežu: bilanca tvari	431
11.3. Prvi zakon termodinamike za kemijsku ravnotežu: bilanca energije	432
11.4. Drugi zakon termodinamike – jednadžba kemijske ravnoteže	434
11.5. Opis ravnoteže kemijskim reakcijama	437
11.6. Homogena kemijska ravnoteža u sustavima s jednom reakcijom	443



---

11.7. Homogena kemijska ravnoteža u sustavima s više reakcija	455
11.8. Minimiziranje Gibbsove energije reakcijskog sustava	460
11.9. Heterogena kemijska ravnoteža	466
11.10. Literatura	471
<b>12. Termodinamika nepovrativih procesa</b>	<b>473</b>
12.1. Termodinamička analiza otvorenih sustava	474
12.2. Prirast entropije kod nepovrativih procesa	475
12.3. Prirast entropije za vođenje topline	476
12.4. Prirast entropije za difuziju tvari	478
12.5. Prirast entropije za istodobnu difuziju tvari i energije	480
12.6. Prirast entropije za ekspanziju plina	480
12.7. Prirast entropije kod kemijske reakcije	482
12.8. Mjesna ravnoteža i mjesni prirast entropije	485
12.9. Fenomenološke jednadžbe	487
12.10. Vođenje električne struje	490
12.11. Difuzija tvari	493
12.12. Termoelektrični efekti	495
12.13. Fenomenološki pristup opisu kemijskih reakcija	499
12.14. Stacionarno stanje pri vođenju topline	501
12.15. Prigogineovo načelo	504
12.16. Stacionarno vođenje topline u višekomponentnom sustavu	506
12.17. Stacionarno stanje kod slijednih kemijskih reakcija	507
12.18. Stabilnost stacionarnih stanja	510
12.19. Nelinearni režimi i višestruka stacionarna stanja	513
12.20. Kemijske oscilacije	516
12.21. Prostorni i prostorno-vremenski obrasci	520
12.22. Izvor biokemijske evolucije	522
12.23. Literatura	522

---

# 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 jednog tijela na drugo, odnosno 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 prvom redu na glagole. **Proučavati** ovdje znači proučavati u prvom redu eksperimentom, odnosno empirijski. Termodinamika je u pravom 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, odnosno postupaka, ili algoritama za predviđanje nepoznatih svojstava.

Termodinamika se bavi brojnim, često sasvim različitim temama iz prirodnih ili tehničkih znanosti, poput motora, faznih prijelaza, kemijskih reakcija, fenomena prijenosa tvari i energije ili pitanjima postanka i razvoja svemira. Kao svojevrsna „metaznanost“ može poslužiti kao most prema interdisciplinarnosti ili, nažalost, izvor sukoba i nerazumijevanja. Rezultati koji potječu iz termodinamike ključni su u drugim područjima fizike, kemije, kemijskog inženjerstva, aeronautike, strojarstva, stanične biologije, biokemijskog i biomedicinskog inženjerstva, znanosti o materijalima, geologije, a u posljednje se vrijeme sve češće primjenjuju i u tako udaljenim poljima poput ekologije ili ekonomije.

## 1.2. Podjela termodinamike

Termodinamika se, kao „metaznanost“ razvila u nekoliko međusobno povezanih grana koje koriste različite osnovne modele, 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, vrlo malim dijelom u okviru kemijsko-inženjerske termodinamike, gdje se spuštanjem na molekulsku razinu tvari 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 nano, 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, prijenosom tvari i energije, fizikalnim promjenama stanja tvari (primjerice faznim prijelazima) i njihovom interpretacijom u okviru osnovnih zakona termodinamike. I njeni su temelji postavljeni potkraj 19. i početkom 20. stoljeća. U kemijsko-inženjerskim kurikulumima, elementi kemijske termodinamike čine osnovu kolegija fizikalne kemije te 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 nekoliko tehnički važnih područja, poput pretvorbe energije iz toplinske u mehaničku, odnosno analize kružnih procesa motora s unutrašnjim sagorijevanjem, parnih strojeva, kružnih procesa termoelektrana i dr. Drugo je važno područje termodinamička analiza kružnih procesa rashladnih uređaja. Treće područje obuhvaća termodinamičku analizu pumpi, kompresora, mlaznica, difuzora. Ovdje 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. Proučava se nekoliko osnovnih fluida (voda, zrak, amonijak, CO<sub>2</sub>, 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 praktički beskonačnom broju različitih tvari i smjesa koje kemijski inženjer može susresti u svakodnevnom radu. Naglasak se, dakle, s velikog broja eksperimentalnih podataka prebacuje na modele za procjenu termodinamičkih svojstava različitih tvari na osnovi ograničenog 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

---

iščekavaju 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 ovome 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. Većina sustava otvoreni su i podložni tokovima tvari i energije. Sa striktnog gledišta statističke termodinamike, takve sustave nemoguće je karakterizirati termodinamičkim veličinama stanja. Na sreću, većina prirodnih ili tehničkih procesa dovoljno je spora 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, odnosno sustave koji kontinuirano izmjenjuju tvar i energiju s okolinom. Dakle, termodinamika se počinje primjenjivati i na područja koja se uobičajeno nazivaju kinetikom, 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 općeg uvoda, termodinamiku ravnotežnih stanja. U okviru termodinamike ravnotežnih stanja razmatraju se realna stanja čistih plinova i plinskih smjesa (jedno i višekomponentni sustavi), te realna stanja kapljeviti otopina (višekomponentni kapljeviti 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.

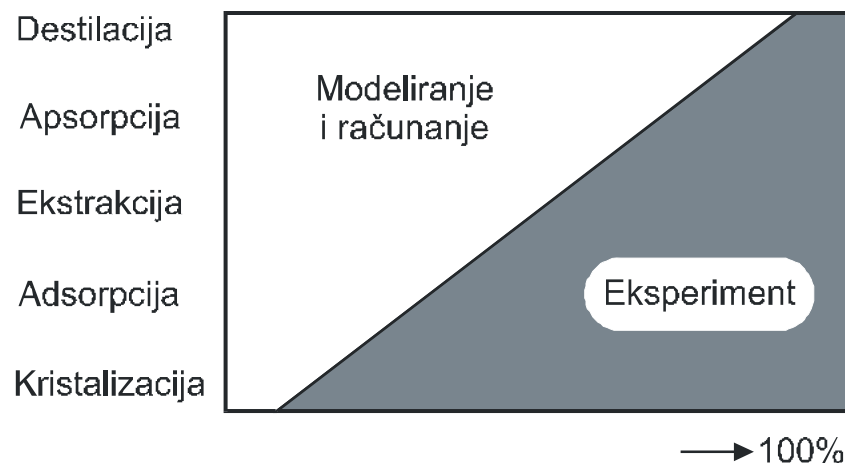
Treći dio programa je uvod u neravnotežnu termodinamiku.

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 ravnotežna, 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. Ovako 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 suvremene kemijsko-inženjerske termodinamike mogu se ilustrirati slikom 1.1. Slika pokazuje da je (1991.) udio modeliranja i računanja pri projektiranju destilacijskih postrojenja oko 90 %, a udio eksperimentiranja tek oko 10 %. To znači da se danas praktički cijele naftne rafinerije mogu projektirati „na papiru“, odnosno na računalu, koristeći suvremene kemijsko inženjerske softvere poput programskih paketa ChemCAD<sup>®</sup>, Aspen Plus<sup>®</sup> i dr., koristeći, između ostalog, i znanja kemijsko-inženjerske termodinamike. To posebice dolazi do izražaja spozna li se da je destilacija daleko najvažnija separacijska operacija u kemijskoj industriji, kako brojem instaliranih jedinica tako poglavito utroškom energije. Slika k tome pokazuje da se udio modeliranja i računanja smanjuje kako se povećava „prisutnost“ krutine u separacijskom procesu, odnosno da su znanja kemijsko-inženjerske termodinamike o krutinama razmjeno oskudna. Stoga se i ovaj kolegij razmjerno najmanje bavi krutinama (čvrstim agregatnim stanjem tvari).

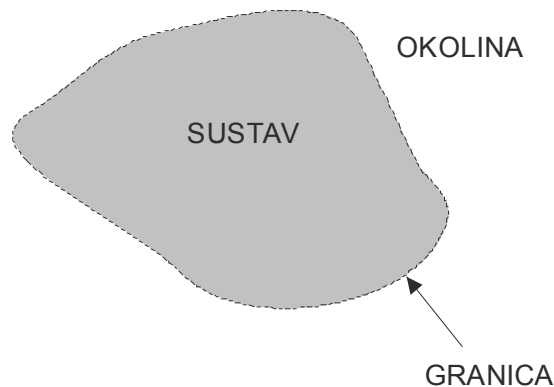


**Slika 1.1** Omjer modeliranja i računanja prema eksperimentiranju kod projektiranja postrojenja za suvremene kemijsko-inženjerske operacije (ZECK, 1991.)

Program kolegija koncipiran je izvorno, uvažavajući nasljeđe prvog predavača kemijsko-inženjerske termodinamike na FKIT-u prof. Ivice Šterna i tradiciju Fakulteta kemijsko inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Studenti se, međutim, upućuju i na brojne druge kvalitetne literaturne izvore. Ovdje treba posebice spomenuti kvalitetne udžbenike (SANDLER, 2006.; SMITH 1996.; KYLE 1999.) i priručnike (POLING, 2000., WALAS, 1985.) na engleskom 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 predmetnom problemu. Ostatak „svemira“, odnosno sve ono što nije sustav jest **okolina** (slika 1.2).



Slika 1.2 Shematski prikaz generičkog termodinamičkog 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 ima 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 u prvom redu kao makroskopska znanost), može to biti i sadržaj pare u parnom stroju ili zraka u motoru s unutrašnjim sagorijevanjem (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

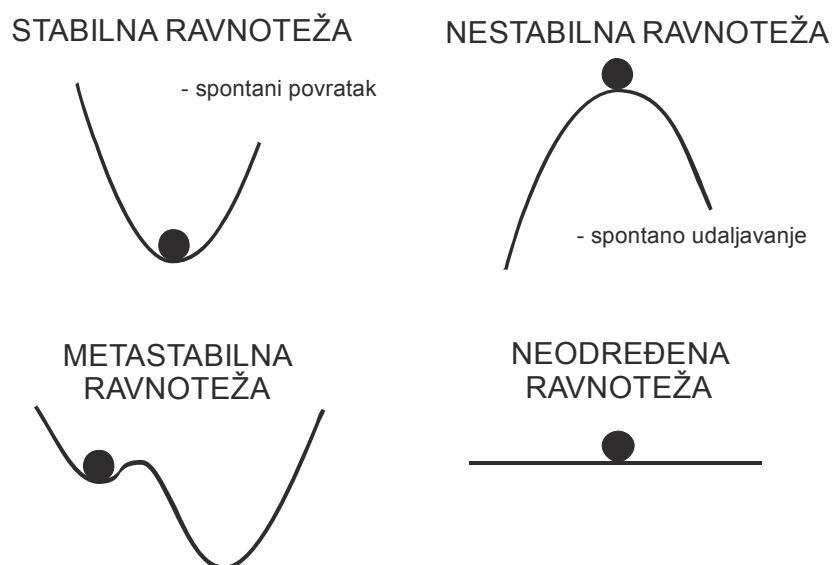
Vrsta	Granica	Izmjena tvari	Izmjena energije
Izolirani sustav	Adijabatna	Ne	Ne
Zatvoreni sustav	Dijatermna	Ne	Da
Otvoreni sustav	Zamišljena	Da	Da

## 1.5. Termodinamička ravnoteža

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

Stanje ravnoteže nije „mrtvo“, iščezavanje termodinamičkih tokova ne znači, primjerice, da su se molekule ili atomi sustava prestali gibati. Naprotiv, tijelo u ravnoteži definira kao ono u kojem 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. Na primjer, 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 fazu, 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, odnosno 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 laganog strujanja zraka. Stanje **metastabilne** ravnoteže karakterizira spontani povratak u početno stanje nakon prestanka djelovanja podražaja, ali samo ako je podražaj dovoljno malen, ispod određenog 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 vrijeme bez ikakve zamjetne reakcije. Veliki poremećaj sustava, poput elektrine iskre ili snažnog mehaničkog udara, pokreće međutim kemijsku reakciju koja se zatim odvija u potpunosti, uz nastajanje vode. Stanje **neodređene** ravnoteže karakterizira postojanje velikog broja ekvivalentnih ravnotežnih stanja; primjer je lopta na površini savršeno ravnog 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, odnosno 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 CO<sub>2</sub>, koja se nalaze pri istim ograničenjima stalnoga tlaka i temperature, a prvi spremnik ima dvostruko veći volumen od drugog, tada će i sadržaj energije prvog sustava biti dvostruko veći. Dakle, intenzivne veličine stanja mjere se jedinicama poput [m<sup>3</sup>], [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 CO<sub>2</sub> u prvom ili drugom spremniku iz spomenutog primjera s masom ili množinom CO<sub>2</sub>, dobit će se isti iznos za oba spremnika. Intenzivne veličine stanja mjere se stoga i jedinicama poput [m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>] ili [J mol<sup>-1</sup>] (molarne veličine) ili [m<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup>] ili [J kg<sup>-1</sup>] (specifične veličine). U ovom tekstu nastojat će se praviti razlika i simbolima, tako da će npr. unutrašnja energija (ekstenzivna) označavati simbolom  $U$ , molarna unutrašnja energija simbolom  $u$ , a specifična simbolom  $u_{sp}$ , uz brojne iznimke.

U spomenutom su primjeru molarna unutrašnja energija i molarni volumen CO<sub>2</sub> 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 ravnotežnom stanju. Kako je već spomenuto, takve je sustave 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  $n_i$  pojedinog energetskog nivoa  $\varepsilon_i$  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 definira termodinamičku temperaturu  $T$  preko ravnotežne raspodjele. 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 ovo u obzir, **stanja** sustava mogu se podijeliti prema tablici 1.2. Stacionarna i nestacionarna stanja predmet su neravnotežne termodinamike, a neodređena stanja, primjerice stanja eksplozija, 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
Ravnatežno 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

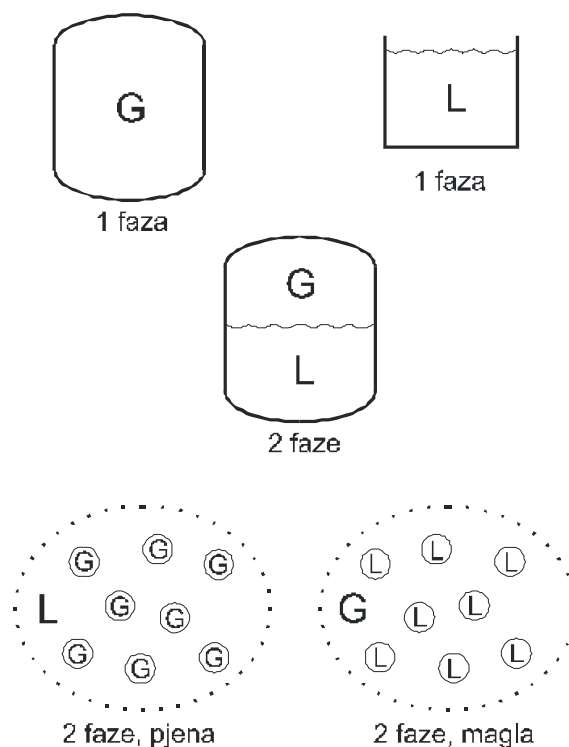
Sustavi se u termodinamici, osim stanjima, karakteriziraju još i **procesima**. Sustav koji je podložan termodinamičkom procesu – samo je po sebi razumljivo – kontinuirano se mijenja, dakle nije u stanju ravnoteže. Međutim, ravnotežna stanja mnogo je lakše razumjeti i analizirati nego neravnotežna. Stoga se nastoji, kad god je moguće, termodinamičke procese analizirati na način kao da sustav prolazi kroz niz ravnatežnih stanja. Zamišljeni procesi kod kojih je ovaj uvjet u potpunosti zadovoljen nazivaju se **ravnatežni procesi**. Proces kod kojih sustav ne prolazi kroz ravnatežna stanja su, naravno, **neravnatežni procesi**. Realni su procesi uvijek neravnatežni, već stoga što se odvijaju konačnom brzinom. Smanjivanje brzine procesa dovodi do pojma tzv. **kvazistatičkog procesa** kod kojeg se sva gibanja u sustavu odvijaju beskonačno sporo. Time se, barem načelno, sustavu omogućuje da u svakom trenutku procesa dosegne ravnatežno 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 kvazistatičkog 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 kojem 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: izabrane procese pri stalnom tlaku, izohorne pri stalnom volumenu, izotermne pri stalnoj temperaturi, adijabatske koji se odvijaju bez izmjene toplinske energije, 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 ove definicije može se ilustrirati slikom 1.4. Plin (G, engl. *gas*) sadržan u čeličnom spremniku u ravnotežnom stanju ima ista svojstva u svakom djeliću i stoga je takav sustav jednofazan. Naravno, to podrazumijeva da sam spremnik nije uključen u sustav; uključivanje homogenoga čeličnog spremnika u sustav učilo bi ga dvofaznim. Kapljevina (L, engl. *liquid*) u čaši u ravnotežnom 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 određenom području temperatura i tlakova, može biti dvofazan, u ovom slučaju dvokomponentan, sustav; kapljevita smjesa (L) bogatija butanom u ravnoteži je s plinovitom smjesom (G) bogatijom propanom. Termodinamički potencijali u stanju ravnoteže su jednaki u svakom djeliću sustava. Ovdje su to temperatura, tlak i kemijski potencijali obiju komponentata; treba primijetiti da gustoća i koncentracija nisu termodinamički potencijali i mogu se razlikovati u pojedinim ravnotežnim fazama. Sustav u u kojem su kapljice plina (G) fino raspodijeljene u kapljevini (L) također je dvofazan – radi se o pjenu. 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 granice faza. Svi djelići plina ovdje tvore jednu fazu samo ako su potpuno jednakih svojstava. Kod vrlo malih dimenzija disperzne faze, svojstva mogu ovisiti o međufaznoj površini, odnosno dimenzijama čestica. Prikazan je i slučaj gdje je kapljevina disperzna faza, a plin kontinuirana faza – radi se o 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 četiri osnovna zakona.

Nulti se zakon tembavi termičkom ravnotežom. Jedna od mogućih formulacija **nultog 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 nultog zakona termodinamike

Sustavi su u termičkoj ravnoteži ako međusobno izmjenjuju toplinsku energiju, ali je količina topline koja u jedinici vremena prijeđe s jednog sustava na drugi i obrnuto jednaka, pa se energije sustava ne mijenjaju. Ovaj je zakon sadržan u svakom mjerenju temperature, odnosno definira temperaturu kao *stupanj zagrijanosti tijela*. Naime, mjerenje temperature od samih svojih početaka nije nije ništa drugo doli dovođenje sustava kojem se temperatura mjeri 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.

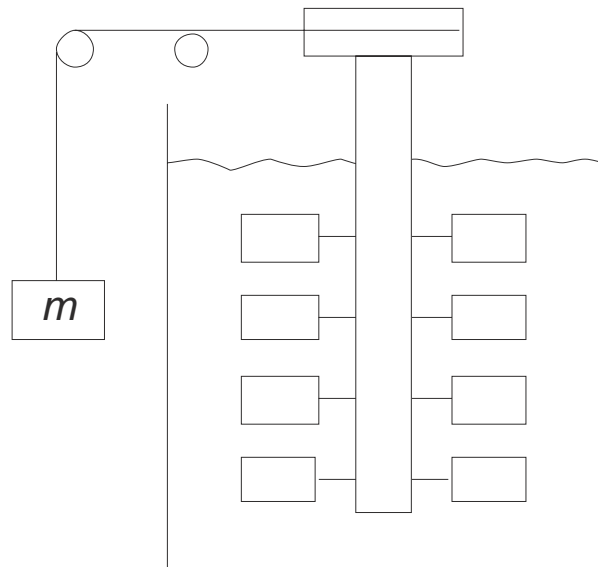
Nulti zakon je implicitan u ostalim trima, ali je zadnji dobio naziv, stoga je zbog praktičnosti nazvan nultim, kako se ne bi mijenjali uvriježeni nazivi ostalih triju. Tekstualna formulacija zakona pojavljuje se u termodinamičkom udžbeniku oko 1940. (FOWLER, 1939.), a naziv „nulti zakon“ oko 1950. (SOMMERFELD,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

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

jer se izoterme idealnog plina u  $pv$ -dijagramu međusobno ne sijeku.  $T$  je ovdje još uvijek „ne-termodinamička“ temperatura, koja postaje „termodinamičkom“ tek u okviru drugoga zakona termodinamike. Ovako 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 eksperimentalno određivanje tzv. „mehaničkog ekvivalenta topline“, zasnovano na 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 padajućeg 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 („sposobnosti tijela da vrši rad“) i kvantificiranje prethodno slućenoga načela pretvorbe jednog oblika energije u drugi. Temelj koncepta je postojanje više oblika energije. Fizika govori o potencijalnoj energiji tijela ako se ona 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, odnosno potencijalna energija molekulskih međudjelovanja.

Koncept energije koji se povezuje sa samom materijom, odnosno njenim molekulskim ili atomskim gibanjima te molekulskim ili atomskim međudjelovanjima je već spomenuta **unutrašnja energija**. Prvu kinetičku komponentu unutrašnje energije sačinjava translacijska

---

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

Dio unutrašnje energije čini i njena potencijalna komponenta, odnosno atomska i molekulska međudjelovanja. Približavanjem molekula na određeni razmak, do izražaja dolaze privlačne sile među česticama, koje uzrokuju neidealnost plinova, zatim mogućnost ukapljivanja i na kraju uvjetuju kristalizaciju. Pri vrlo malim udaljenostima, međutim, sile postaju odbojne, što je osnovni razlog „neproničnosti“ materije te praktične nestlačivosti kapljevina i krutina.

Dio unutrašnje 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

S obzirom da je teško postaviti granicu koje sve doprinose treba razmatrati kao sastavnice unutrašnje energije, te da apsolutni iznos unutrašnje energije uglavnom nije ni bitan za termodinamičare, smatra se da se apsolutni iznos unutrašnje energije i iz nje izvedenih termodinamičkih veličina) ne može izračunati, već se računaju samo njene promjene, prirasti  $\Delta U$  ili diferencijali. Nulta vrijednost unutrašnje energije pripisuje se tada tvari pri nekim, proizvoljno odabranim, referentnim uvjetima tlaka i temperature.

Unutrašnja 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 unutrašnju se energiju stoga možu utjecati dovodenjem topline ili mehaničkim radom. U skladu s tim, prvi zakon termodinamike može se definirati sljedećim iskazom: *Promjena unutrašnje energije zatvorenog sustava jednaka je razlici topline dovedene sustavu i rada koji sustav vrši nad okolinom.*

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

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

gdje je  $U$  unutrašnja energija sustava,  $Q$  toplina, a  $W$  mehanički rad ( $\delta W = pdV$ ). U ovoj 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).

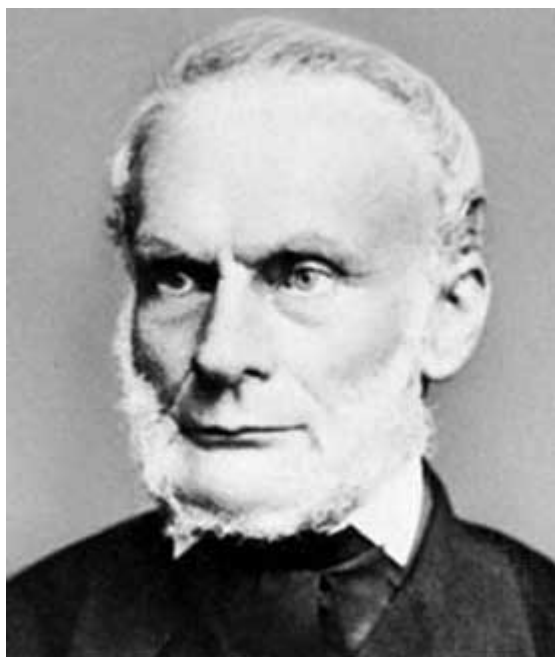
Drugi numerički iskaz prvoga zakona termodinamike dao je Mollier (MOLLIER, 1904). i glasi:

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

Mollier je prepoznao da se pri izobarnim procesima dio energije koja se preda sustavu, pored povećanja unutrašnje energije, troši na povećanje njegova volumena. Na taj je način definirana izvedena termodinamička veličina **entalpija**:

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

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



Rudolf Clausius (1822.–1888.)



Richard Mollier (1863.–1935.)

Prvi zakon termodinamike predviđa konverziju jednoga oblika energije u drugi, uz njeno očuvanje. U svojem izvornom obliku energija je, kao i masa, bila konzervativno svojstvo. To znači da je pretpostavljeno 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 inženjera termodinamičara pretvorba mase u energiju zasad nije od veće praktične važnosti, pa je za primjene izvan područja nuklearnih procesa moguće 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 (odnosno njenog energetskeg ekvivalenta) u izoliranom 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 kurikuluma kemijskog inženjerstva.)

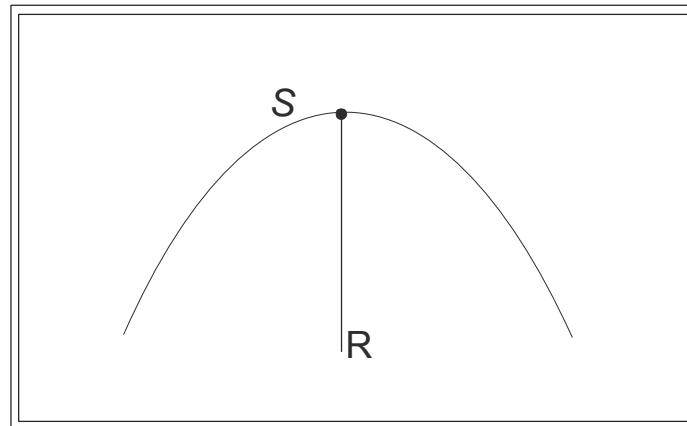
### 1.11. Drugi zakon termodinamike

Drugi zakon termodinamike definira smjer spontanog 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 kojeg dijela tvari njenim 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 parnom stroju ne potječe od stvarne potrošnje topline, već od prijenosa topline s toplijega na hladnije tijelo.* Druga formulacija potječe od Rudolfa Clausiusa iz 1863. (CLAUSIUS, 1863.): *toplina ne može prijeći s hladnijega na toplije tijelo bez utroška mehaničkoga rada.* Drugim riječima, toplina spontano prelazi samo sa tijela više na tijelo niže temperature. Treća 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 izoliranom sustavu tijekom vremena dolazi do uravnavanja tlaka, temperature i kemijskog potencijala u svim djelićima sustava (dolazi do uspostavljanja ravnotežnog stanja). Mjera uspostavljanja ravnoteže u izoliranom sustavu je prirast entropije sustava,  $S$ ; izolirani sustav postiže maksimum entropije u stanju ravnoteže, slika 1.7.

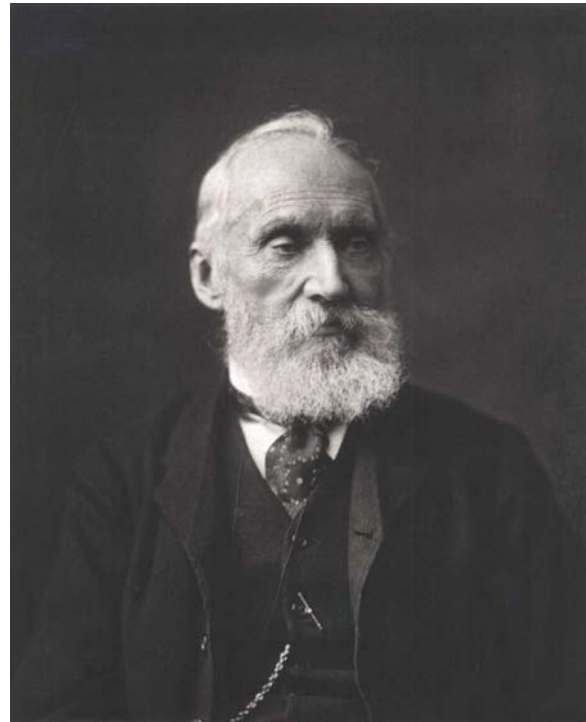
izolirani sustav



Slika 1.7 Izolirani sustav postiže maksimum entropije  $S$  u ravnotežnom 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 zračnog tunela (izoliranjem sustava) ukupna energija plina ne bi se promijenila, ali bi se energija uređenog 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 energijskog 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 spontanog usmjeravanja molekula bez vanjskog 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 drugog 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 svim drugima entropija univerzuma može stalno rasti. Zbog toga se kaže da je entropija i *strjelica na vremenskoj ljestvici*, jer se vremenski redoslijed odvijanja procesa može identificirati prema porastu entropije univerzuma.

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

Najvjerojatnija prostorna raspodjela čestica može se odrediti na osnovi statističkih razmatranja. Skup od, primjerice 4 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:

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



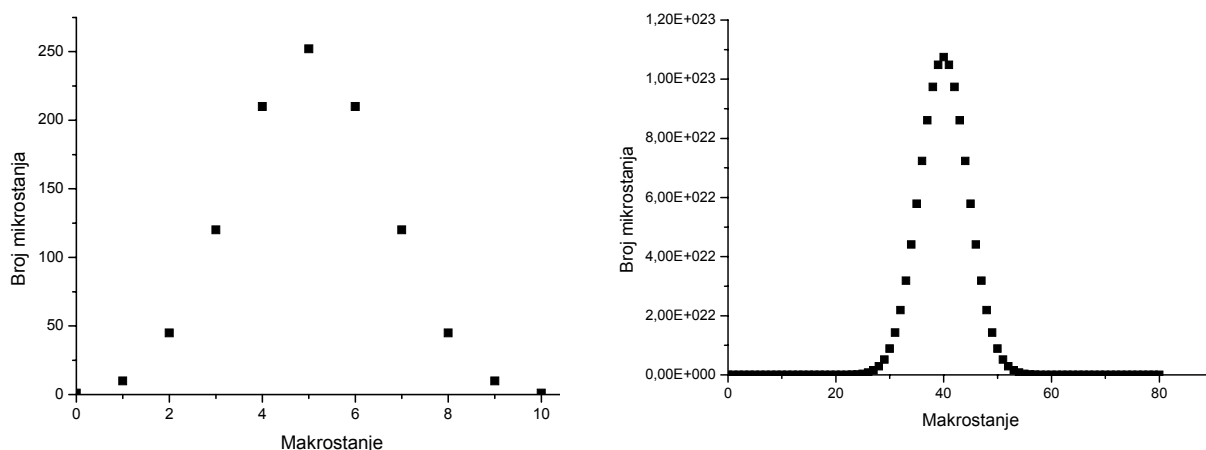
Teorija vjerojatnosti daje i broj načina na koji se  $N$  čestica može smjestiti u  $k$  odjeljaka pri čemu se u svakom odjeljku nalazi definirani broj od  $M_i$  čestica pri čemu vrijedi da je  $\sum M_i = N$ ; izraz glasi:

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

Omjer brojnosti mikrostanja u pojedinom makrostanju i ukupnog broja mikrostanja daje vjerojatnost „nalaženja“, odnosno 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 dva različita broja čestica među dva odjeljaka. Slika pokazuje snažan trend povećanja broja mikrostanja kojima se ostvaruje najvjerojatnije makrostanje s povećanjem ukupnog broja čestica (krivulje su sve oštrije). Za vrlo velike brojeve čestica, približne Avogadrovu broju, makrostanje s jednakim brojem čestica u svim odjeljcima (čitaj – stanje jednolike gustoće plina) biti će najvjerojatnije, a sustav će fluktuirati između najvjerojatnijeg i određenog broja okolnih makrostanja, dok će udaljena makrostanja biti praktički nevjerojatna. Pritom će srednja vrijednost svih dostupnih stanja sustava biti jednaka najvjerojatnijem stanju. Dakle, postići će se stanje jednolike gustoće kao (termo)dinamičko ravnotežno stanje, odnosno stanje maksimalne entropije.



**Slika 1.8** Raspodjela 10 (lijevo), odnosno 80 (desno) čestica među dva odjeljaka; broj mikrostanja kojim se ostvaruje određeno makrostanje

Energijska raspodjela skupa čestica plina podrazumijeva razdjeljivanje ukupne unutrašnje energije sustava prvo na doprinose translacijske, rotacijske i vibracijske energije. Za slučaj idealnog plina (bezdimenzijskih čestica bez međudjelovanja) ili monomatomnih plemenitih plinova (pri dovoljno niskom tlaku) rotacijski i vibracijski doprinosi iščezavaju. Sva se unutrašnja energija pripisuje translacijskom doprinosu, koji se raspodjeljuje među česticama. Ovdje treba napomenuti da su translacijski doprinosi, u skladu s kvantnom teorijom, kvantizirani, tj. čestica u translacijskom gibanju ne može poprimiti bilo koju kinetičku energiju, nego neku iz definirana skupa energija (u praksi su energijske razine tako bliske da tvore naizgled kontinuirani spektar). Na određeni način, energija se raspodjeljuje između čestica tako da oponaša kompartmentalizaciju prostorne raspodjele.

Primjerice (BALZHIZER, 1972.), kada se sustav definirane unutrašnje energije od 20 arbitrarnih energetske jedinice raspodjeljuje na 10 čestica, uz dopuštene energetske razine od 0 ... 100 energetske jedinice, prepoznaje se odmah 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 je jednolika raspodjela na energijskoj razini 2, ali nipošto nije jedina, niti je najčešća.

U tablici 1.4 prikazan je problem raspodjele šest čestica na energijske razine iz gornjeg primjera, uz ograničenje ukupne energije na 5, odnosno 10 arbitrarnih jedinica. Tablica pokazuje da s povećanjem ukupne energije sustava raste broj mogućih energijski ekvivalentnih rasporeda (makrostanja), od kojih su neka mogu ostvariti na više načina od drugih. To znači da u graničnom slučaju velikog broja čestica, neka mikrostanja, premda moguća, postaju krajnje nevjerovatna, dok druga postaju sve vjerovatnija i uspostavlja se najvjerovatnija, tzv. Maxwell-Boltzmannova raspodjela, prikazana izrazom (1.1), karakteristična za (termo)dinamičko ravnotežno stanje sustava, odnosno stanje maksimalne entropije. Kvantitativna veza entropije i najvjerovatnije raspodjele može se pronaći u udžbenicima statističke termodinamike.

Entropija makrostanja se, prema Boltzmannu, smatra razmjernom termodinamičkoj vjerovatnosti nekog makrostanja, odnosno broja mikrostanja kojim se ostvaruje makrostanje:

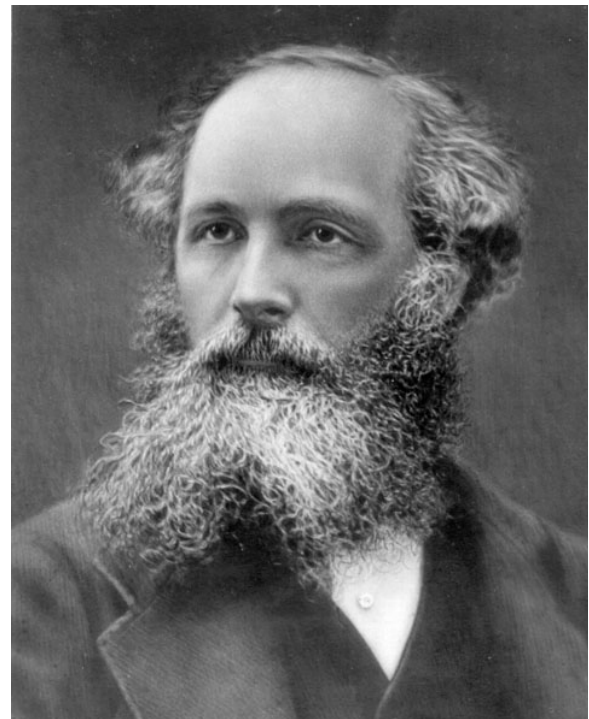
$$S = k \ln \Omega . \quad (1.10)$$

Jednadžbu je u prikazanom obliku prvi formulirao Max Planck. Konstanta razmjernosti je tzv. Boltzmannova konstanta,  $k$  [vidi jednadžbu (1.1)], iznosi  $1,38062 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$  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 jediniva) uz uvjet ograničenja ukupne energije sustava na 5, odnosno 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 (unutrašnja) 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. Definiira 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:

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

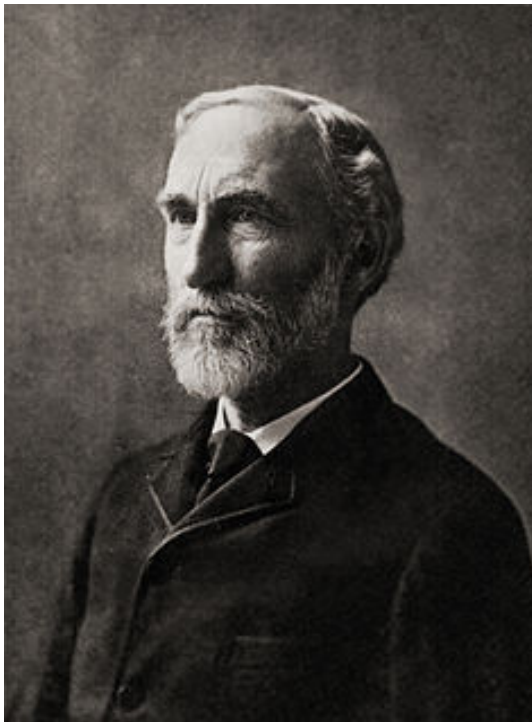
Obje su veličine posebno važne u kemijskoj te kemijsko-inženjerskoj termodinamici, a gotovo se ne susreću u tečajevima tehničke termodinamike. Obje veličine poprimaju minimalnu vrijednost u zatvorenim sustavima pri odgovarajućim ograničenjima (vidi Poglavlje 6) i služe za izvod mnogih korisnih termodinamičkih 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 izrazom *S približavanjem (temperature) sustava apsolutnoj ničtici (0 K ili -273,15 °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  $\Omega$ . Tako će primjerice stakla

---

pri vrlo niskim temperaturama kao tvari u neravnotežnom stanju posjedovati velik broj mogućih ekvivalentnih konfiguracija i konačan iznos tzv. rezidualne entropije. Jedino će idealizirana predodžba tzv. savršenog 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.

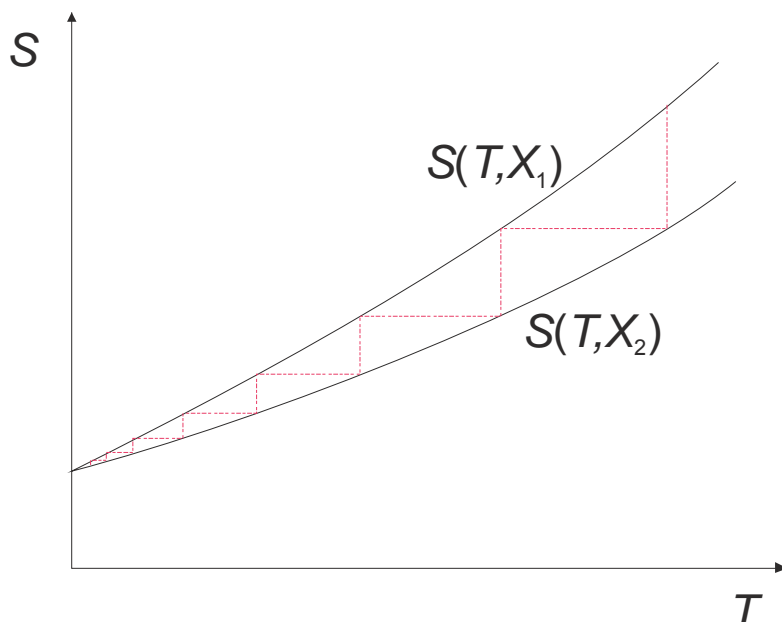
Ilustrativno je promatrati približavanje sustava stanju apsolutne ništice. Neka je sustav skupina molekula plina unutar čvrstog spremnika. U plinovitoj se fazi molekule gibaju translacijski te vibriraju i rotiraju unutar spremnika uz razmjerno slaba međudjelovanja. Odvođenje topline (energije) sustavu 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 karakterizira slobodno gibanje molekula po cijelom sustavu, ali uz znatno veća ograničenja. 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 približnog fiksiranja njihovih položaja i stvaranja pretpostavki za kristalizaciju. Kinetička energija čestica više nije dovoljna da prevlada međudjelovanja kratkog doseg i nastaje kristal. Kristalizacija se odvija pri stalnoj temperaturi i tlaku, uz odvođenje topline i veliko smanjivanje entropije sustava (entropija faznog prijelaza), ponovo zbog drastičnog ograničavanja broja mogućih rasporeda čestica.

U čvrstom su stanju čestice praktički potpuno izgubile translacijsku energiju. Preostala molekulska su gibanja uglavnom vibracije molekula oko svoga ravnotežnog 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 (nultog 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 istom iznosu. Također, dokazano je da se entropija tvari kao dvoparametarska veličina [ $S = f(T, X)$ ] također približava istom 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

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



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

### 1.13. Relacije među termodinamičkim veličinama

U skupu do sada spomenutih termodinamičkih veličina (tlak, temperatura, volumen, unutrašnja 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 unutrašnje, energije, entropije... Jednadžbe koje slijede u ovom odjeljku osnovni su izrazi takvih izračunavanja.

Izračunavanja se zasnivaju na nekim osnovnim matematičkim i fizičkim postavkama (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 količini 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, odnosno iznose ostalih termodinamičkih veličina drži stalnim.

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 druga zakona termodinamike, odnosno njegove forme za entropijsku promjenu, jednadžba (1.6), u prvi zakon, jednadžba (1.3) dobiva se izraz za unutrašnju 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 totalnog diferencijala funkcije s dvije varijable (1.17) omogućuje 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:

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

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

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

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

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

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

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

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

K tome, 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:

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

odnosno

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

Budući da je redoslijed diferenciranja prema (1.24) komutativan (zamjenjiv), iz prethodne dvije jednačbe 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:

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

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

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

Jednačbe (1.59–62) su tzv. **Maxwellove jednačbe**.

U već spomenutom skupu od osam termodinamičkih veličina jednokomponentnog sustava (tlak, temperatura, volumen, unutrašnja energija, entalpija, entropija, Gibbsova energija, Helmholtzova energija), moguće je izvesti  $8 \times 7 \times 6$  netrivialnih parcijalnih diferencijalnih kvocijenata. Jednačbe (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 stalnom volumenu:

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

toplinski kapacitet pri stalnom tlaku:

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

koeficijent toplinskog 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 (unutrašnju 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 toplinskog kapaciteta pri stalnom 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 toplinskog kapaciteta moguće je računati 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 lančanog 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 jednažbi (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 jednažbu (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 jednažbi (1.76) i (1.77) slijede važne ovisnosti unutrašnje energije o volumenu pri stalnoj temperaturi:

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

Odnosno 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 jednažbe su **Gibbs-Helmholtzova jednažba**, koja povezuje temperaturnu ovisnost Gibbsove energije s entalpijom:

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

te analogna jednažba za Helmholtzovu energiju, koja glasi:

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

## 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.

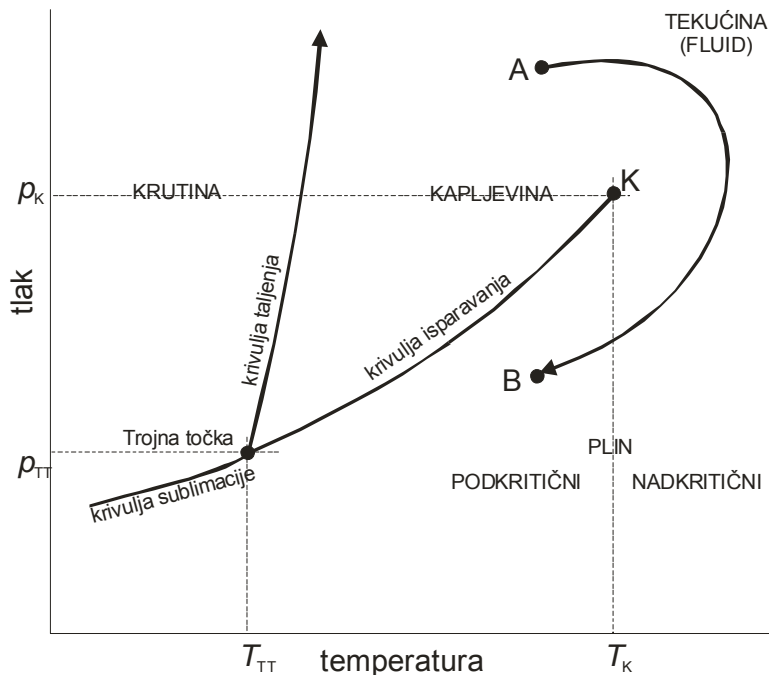
(FOWLER, 1939.) Ralph H. Fowler, Edward A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics. A version of Statistical Mechanics for Students of Physics and Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, 1939./1965.

- 
- (JOULE, 1844.) James P. Joule, *On the calorific effects of magneto-electricity and the mechanical value of heat*, Report of the 13<sup>th</sup> 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, 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.
- (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 općeg 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, kapljevitom, odnosno plinovitom agregatnom 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 cijelom temperaturnom 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 jednokomponentni sustav (čista tvar) nalazi pri tlaku i temperaturi koji odgovaraju krivulji taljenja, u sustavu mogu istodobno postojati i kruta i kapljevita faza u međusobnoj ravnoteži. Uvjet ravnoteže je jednakost Gibbsovih energija odgovarajućih faza. Stoga je promjena Gibbsove energije tijekom taljenja jednaka nuli:

$$dg = vdp - sdT = 0. \quad (2.1)$$

Prethodni se izraz može preurediti u oblik:

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

iz čega slijedi:

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

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,  $T_{\text{TT}}$ . 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,  $p^{\text{S}^*} = f(T)$ . 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 ravnotežnog tlaka para čiste kapljevine o temperaturi,  $p^{\text{L}^*} = f(T)$ ; 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,  $p_{\text{TT}}$ , odnosno  $T_{\text{TT}}$  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,  $p_{\text{K}}$ , odnosno  $T_{\text{K}}$ .

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

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

odnosno:

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

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):

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

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:

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

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

što su iskazi tzv. Clausius-Clapeyronove jednačbe, (CLAUSIUS, 1850.). odnosno krivulje 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, odnosno nadkritičnom tekućinom. Prema dijagramu, kapljevinna može postojati u području temperatura od približno  $T_{\text{TT}}$  do  $T_{\text{K}}$ .

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–kapljevinna.

## 2.2. Gibbsovo pravilo faza i jednačbe stanja

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

$$f = N_{\text{K}} - N_{\text{F}} + 2. \quad (2.12)$$

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.  $N_{\text{K}}$  i  $N_{\text{F}}$  su brojnost komponenata, odnosno faza. Za jednokomponentni sustav (čistu tvar,  $N_{\text{K}}=1$ ) u trojnoj točki ( $N_{\text{F}}=3$ ) 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 ( $N_{\text{F}}=2$ ), brojnost stupnjeva slobode  $f$  iznosi 1. Neovisno se može mijenjati samo jedan parametar. Odgovarajuća promjena drugog parametra, potrebna da se u sustavu zadrže obje faze, definirana je jednačbama krivulja taljenja, isparavanja, odnosno sublimacije.

Za jednokomponentni, jednofazni sustav, ( $N_{\text{F}}=1$ ), brojnost stupnjeva slobode jest  $f=2$ . Moguća je istodobna, neovisna promjena i tlaka i temperature, pri čemu sustav ostaje u istom faznom stanju. To, međutim, istodobno znači da je za potpun termodinamički opis jednokomponentnog jednofaznog sustava potrebno definirati samo dva parametra (u ovom slučaju tlak i temperaturu). Iznos ostalih termodinamičkih veličina potpuno je određen definiranjem dvaju parametara.

Ova 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, unutrašnja energija, entalpija, entropija, Gibbsova energija, Helmholtzova energija) potrebno je po volji odabrati dvije, i zatim definirati ovisnost treće o prvim dvjema, odnosno 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 poznatim 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 jednadžbi eksplicitnih (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 idealnog plina

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

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

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

Jednadžba je empirijski izveden 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 idealnog plina može se prikazati u tzv.  $p$ - $v$ -dijagramu (slika 2.2), ili u trodimenzijskom  $p$ - $v$ - $T$ -dijagramu (slika 2.3).



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



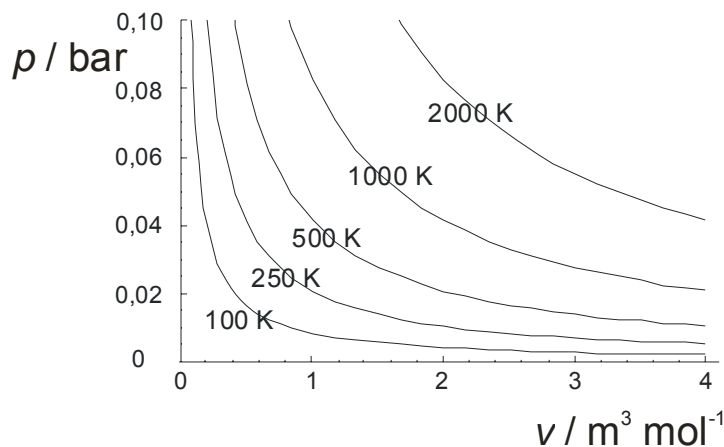
Robert Boyle (1627.–1691.)



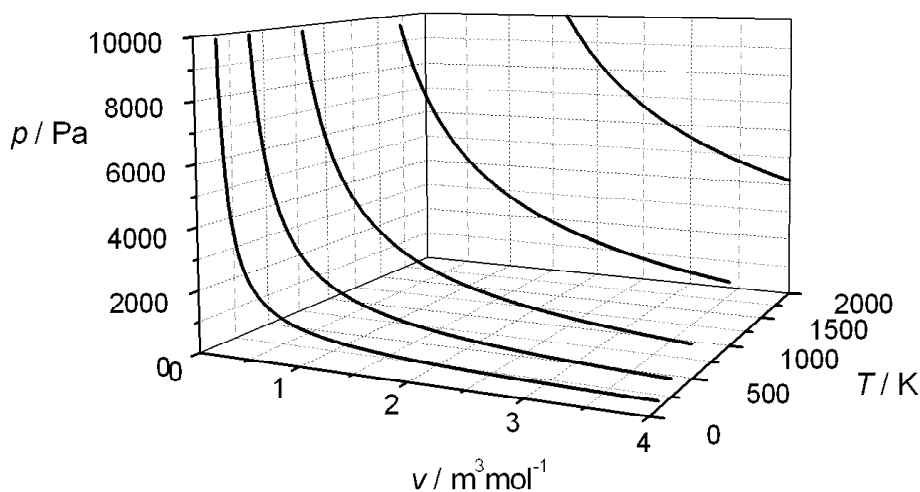
Jacques Alexandre Césaire Charles (1746.–1823.)



Amedeo Avogadro di Quaregna (1776.–1856.)



Slika 2.2  $p$ - $v$ -dijagram idealnog plina



Slika 2.3  $p$ - $v$ - $T$ -dijagram idealnog plina

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

U stvarnosti, realni se plinovi vladaju poput idealnog pri uvjetima koji omogućuju ostvarivanje tih dviju pretpostavki, tj. pri velikim molarnim volumenima (odnosno 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 (odnosno Boyle-Mariotteova te Charlesova-Gay-Lussacova zakona) pri uvjetima koji odstupaju od navedenih u prethodnom odjeljku, a koji se uobičajeno susreću u kemijsko-inženjerskoj praksi.

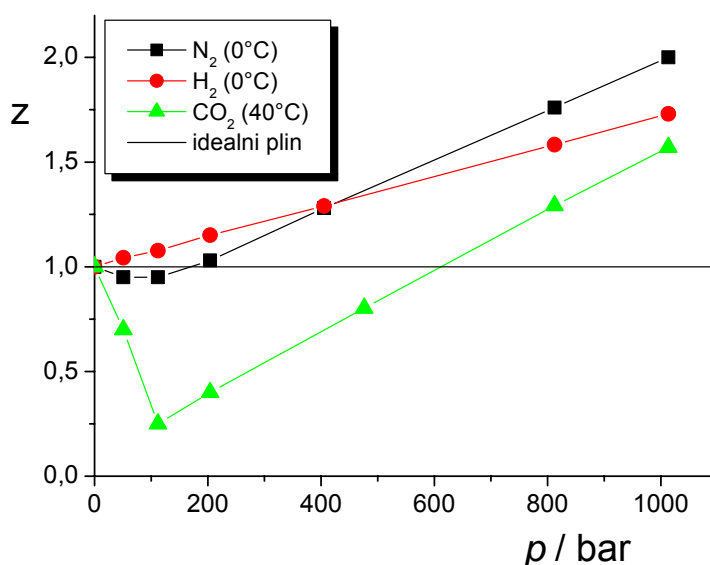
Prema Boyle-Mariotteovom zakonu, produkt tlaka i molarnog volumena idealnog plina stalan je pri stalnoj temperaturi, jednadžba (2.23). U stvarnosti, taj produkt nije konstantan i znatno ovisi o tlaku. Primjeri eksperimentalne ovisnosti produkta  $pV$  o tlaku prikazani su na slici 2.4. Produkt tlaka i molarnog 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 molarnog volumena realnog plina od molarnog volumena idealnog plina pri istim uvjetima tlaka i temperature.

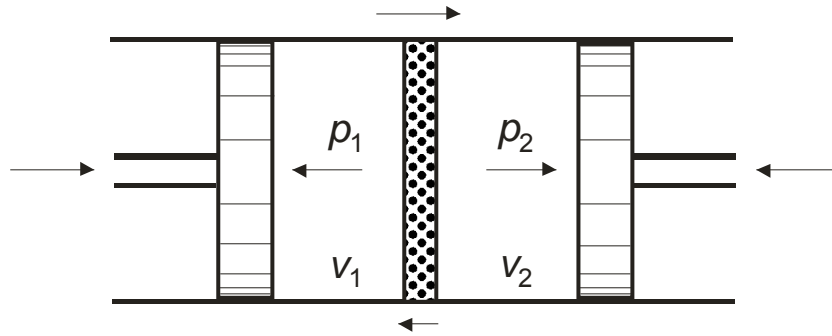


Slika 2.4 Ovisnost koeficijenta kompresibilnosti,  $z$ , o tlaku realnog plina,  $p$ ; eksperimentalni podaci; prema (BRDIČKA, 1969.)

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 prikazanom 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 stalnog 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 unutrašnje 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:

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

odnosno:

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

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 definicijskog izraza za toplinski kapacitet pri stalnom 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 jednadžbom (1.67):

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

Diferencijalni kvocijent na lijevoj strani prethodne jednadžbe 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 diferencijalnog kvocijenta na desnoj strani. Ovisnost entalpije plina o tlaku definirana je jednadžbom (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 idealnog plina ne ovisi o tlaku, pa je Joule-Thomsonov koeficijent jednak nuli, tj. idealni plin prilikom ekspanzije ne mijenja temperaturu. Za realne plinove, eksperimentom je utvrđeno da se plin pri niskim temperaturama pri ekspanziji ohlađuje, a pri visokim zagrijava, što znači da je predznak Joule-Thomsonova koeficijenta različit od nule, pozitivan pri niskim, a negativan pri visokim temperaturama. Pri stalnom tlaku, temperatura pri kojoj dolazi do promjene predznaka Joule-Thomsonova koeficijenta naziva se **inverzijska temperatura**. Realni plinovi, osim već spomenute (gornje) temperature inverzije imaju još jednu, nižu (donju), koja u kemijskom inženjerstvu nema praktične važnosti.

Model idealnog plina nije prikladan za opis kapljevitoagregatnog 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. Oni su jednakog reda veličine, a razlikuju se za tzv. **slobodni volumen** kapljevine. Zbog malog iznosa slobodnog 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.

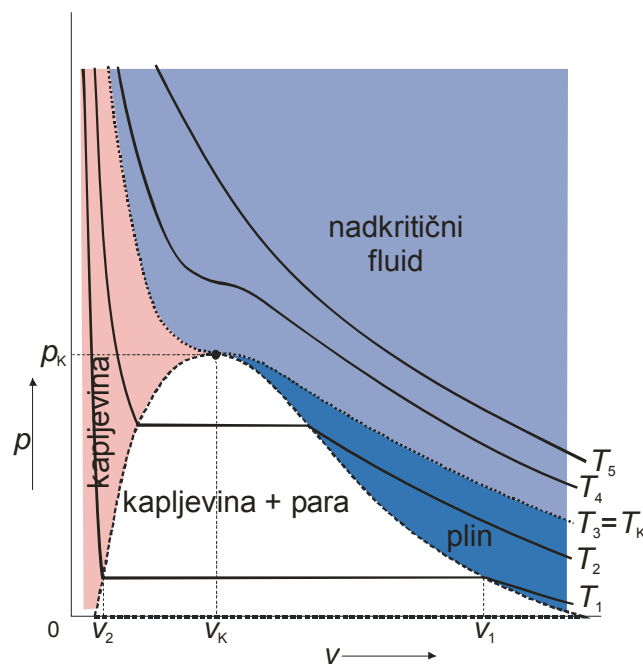
Izoterme realnog plina u području **ukapljivanja** shematski su prikazane u  $p$ - $v$ -dijagramu na slici 2.6, odnosno  $p$ - $v$ - $T$ -dijagramu na slici 2.7. Pri visokim temperaturama ( $T_5$  na slici 2.6) izoterme realnog plina slične izotermama idealnog. Pri temperaturama bliskim kritičnoj, ali 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 ( $p_k$ ), odnosno 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 nadkritičnog fluida, odnosno 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  $v_1$ , ravnotežnog molarnog volumena pare (para je plin u ravnoteži s kapljevnom). Daljnje smanjenje volumena odvija se pri stalnom tlaku, odnosno, plin su ukapluje. Nakon postizanja ravnotežnog molarnog volumena kapljevine,  $v_2$ , tj. nakon ukapljivanja sve pare, za malo

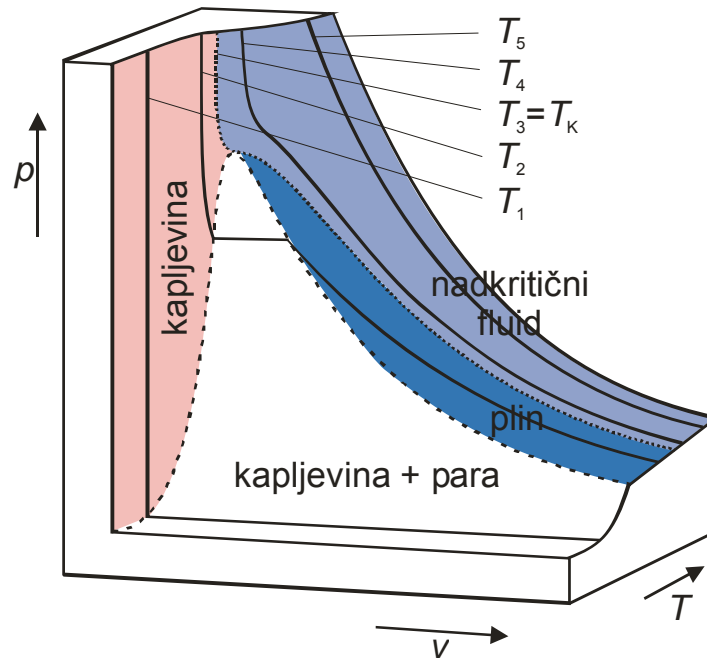
smanjenje volumena potrebne su velike promjene tlaka ( $\partial p/\partial v \ll 0$ ). Drugim riječima, kapljevine se u većini slučajeva može smatrati praktički nestlačivom. Iznimno, u području kapljevine bliskom kritičnoj točki (pri temperaturama bliskim kritičnoj), moguće je ostvariti veće promjene 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.

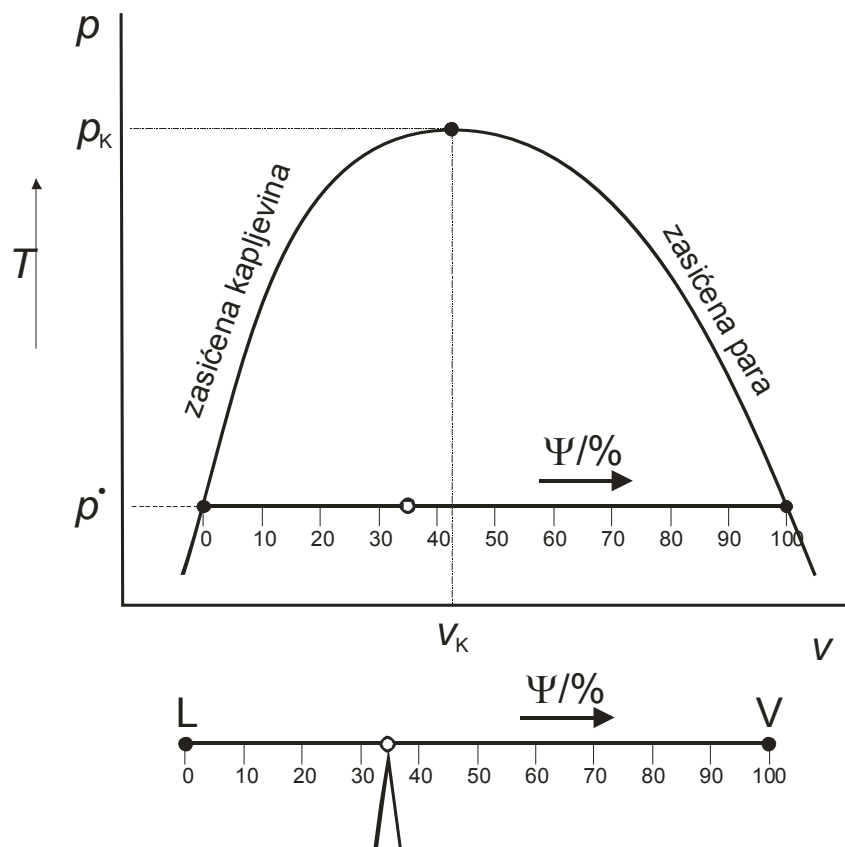
Premda su u prethodnom tekstu već opisno spomenute, ovdje valja rekapitulirati definicije kritičnih svojstava realnog plina. Dakle, **kritična temperatura**,  $T_K$ , je najviša temperatura pri kojoj se plin još može ukapljiti. **Kritični tlak**,  $p_K$  je tlak potreban za ukapljivanje plina pri kritičnoj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



Slika 2.6  $p$ - $v$ -dijagram realnog plina.



Slika 2.7 p-v-dijagram realnog plina.

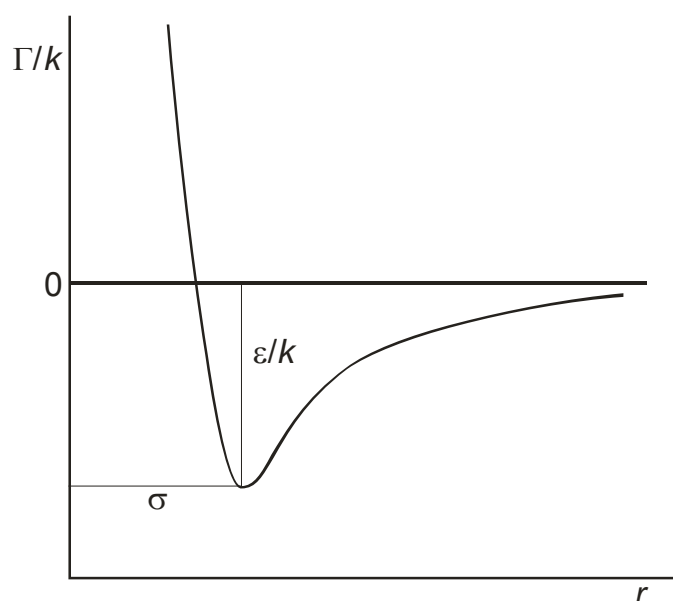


Slika 2.8 Ilustracija pravila poluge. Na gornjoj je slici shematski prikazana linija isparavanja pri ravnotežnom tlaku  $p^*$  i odgovarajućoj temperaturi. Linija je podijeljena ljestvicom udjela (molarnih, masenih) pare,  $\Psi$ , u smjesi para-kapljevina. Prikazana je smjesa 35 % pare i 65 % kapljevine. 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 realnog plina. Virijalna jednažba 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, odbojnog (pozitivni predznak) i privlačnog (negativni predznak). Odbojna su međudjelovanja kratkog doseg, tj. djeluju na vrlo malim udaljenostima, kada se čestice praktički dodiruju, i sprječavaju prožimanje čestica, odnosno njihovih elektronskih oblaka u prostoru. Privlačna su međudjelovanja dužeg doseg, tj. djeluju na većim udaljenostima. U ovu se skupinu mogu ubrojiti van der Waalsove sile, uključujući međudjelovanja inducirani dipol – inducirani dipol (Londonove sile), dipol – inducirani dipol (Debyeve sile), te dipol – dipol (Keesomove sile), ali i Coulombova elektrostatska međudjelovanja. S povećanjem razmaka čestica, privlačna međudjelovanja postupno slabe i pri velikim udaljenostima potpuno nestaju.



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

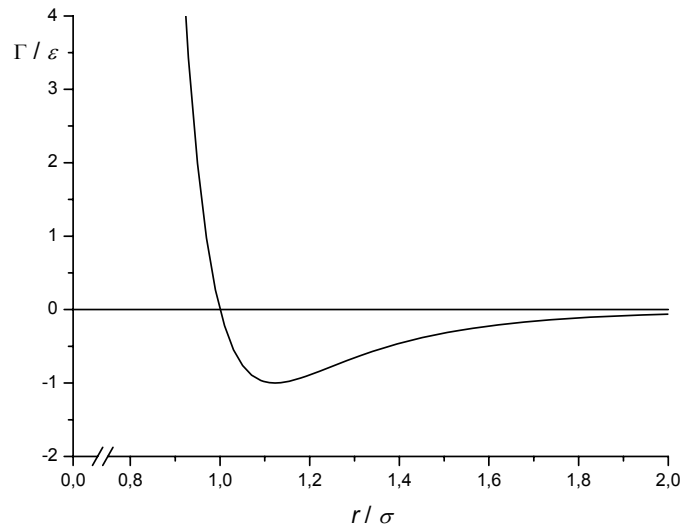
Teorijska razmatranja pokazuju da je potencijalna energija privlačnih međudjelovanja obrnuto razmjerna  $m$ -toj potenciji udaljenosti, gdje  $m$  ovisi o vrsti međudjelovanja. Potencijalna energija odbojnih međudjelovanja eksponencijalna je funkcija udaljenosti, koja se radi prikladnosti aproksimira potencijalnom 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  $\Gamma/\varepsilon$  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. virijalnog poučka (CLAUSIUS, 1870.), izvesti kako jednadžbu stanja idealnog plina (za slučaj nulte potencijalne energije), tako i dvočlanu virijalnu jednadžbu stanja realnog plina:

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

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

Heike Kammerlingh Onnes je predložio 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 realnog plina, poznaju li se iznosi virijalnih koeficijenata, i područje 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 virijalnog koeficijenta je tzv. karakteristični volumen,  $v^*$ ; najčešće je jednak kritičnomu molarnom 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,  $\omega$  (vidi kasniji tekst);  $a_2$  opisuje doprinos polarnosti čestica njihovom međudjelovanju i obično je funkcija dipolnog momenta,  $\mu$ ;  $a_3$  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 od tlaka može se, pri uvjetima niskih tlakova, „odrezati“ nakon drugog 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 kojeg 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 kritičnog.

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

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

Dobivena se jednadžba preoblikuje u polinom trećeg stupnja po volumenu, karakterističan za većinu empirijskih jednadžbi stanja realnog plina koje se primjenjuju u suvremenom 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 jednadžbe stanja u suvremenom kemijskom inženjerstvu ograničena malim brojem raspoloživih podataka za virijalne koeficijente, odnosno njihove temperaturne ovisnosti. Izračunavanje virijalnih koeficijenata iz potencijalne energije međudjelovanja čestica numerički je izrazito zahtjevno i provedeno je tek za najjednostavnije čestice, odnosno niže virijalne koeficijente. S napretkom suvremenih računala očekuje se sve šira primjena virijalne jednadžbe stanja.

## 2.6. Boyleova temperatura

Iz jednadžbe (2.40) vidljivo je da se vrijednost drugog virijalnog koeficijenta određuje na osnovi granične vrijednosti razlike  $z - 1$  kada  $1/v$  teži nuli, odnosno 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 virijalnog koeficijenta raste s porastom temperature, doseže 0 i zatim postaje pozitivna. Temperatura pri kojoj je vrijednost drugoga virijalnog koeficijenta jednaka nuli naziva se **Boyleovom temperaturom**.

Pri Boyleovoj se temperaturi virijalna jednadžba može pisati kao:

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

Pri malim gustoćama, odnosno velikim molarnim volumenima viši virijalni članovi mogu se zanemariti, pa se virijalna jednadžba svodi na opću plinsku jednadžbu:

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

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

## 2.7. Empirijska proširenja virijalne jednadžbe stanja

Virijalnu jednadžbu stanja moguće je proširiti empirijskim članovima koji dalju bolji opis volumetrijskih svojstava u širem području temperatura i tlakova. Najpoznatija empirijska jednadžba stanja je osamparametarska jednadžba 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 jednadžbe, 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 jednadžbe s još više parametara. Velika brojnost parametara omogućuje dobar opis volumetrijskih svojstava realnih fluida u širokom 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 jednadžba stanja

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

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

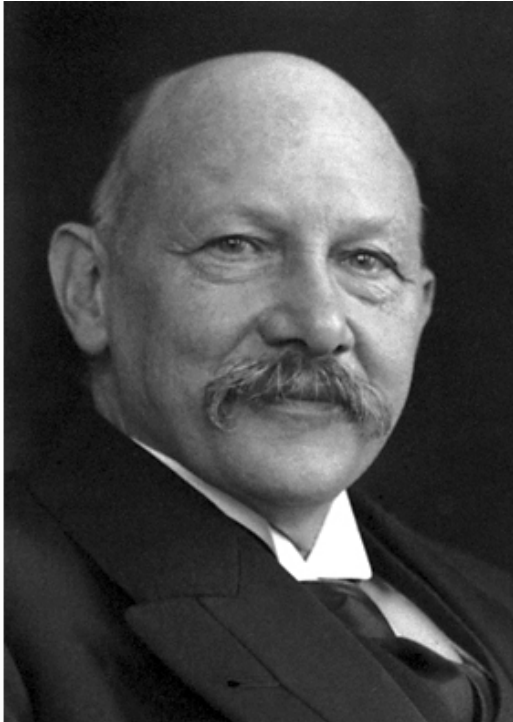
ili kao polinom trećeg stupnja po volumenu, usporediv s izrazom (2.47):

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

Zanimljivo je, međutim, usporediti van der Waalsovu jednadžbu s jednadžbom stanja idealnog plina i pokušati razumjeti fizikalni smisao van der Waalsovih parametara  $a$  i  $b$ . Van der Waalsova se jednadžba stanja može pisati kao:

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

Član  $v$  u jednadžbi stanja idealnog plina zamijenjen je članom  $v-b$ ;  $b$  je korekcija ukupnog (mjerljivog) volumena plina zbog konačnog volumena čestica plina i karakteristično je svojstvo svakog pojedinog 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.

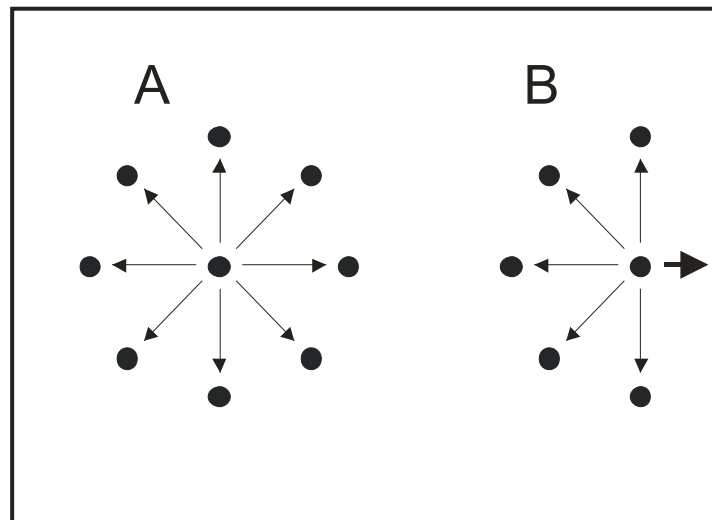


Heike Kamerlingh Onnes (1853.–1926.)



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

Član  $p$  u jednadžbi stanja idealnog 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, odnosno u blizini njegove stjenke.



**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 stjenke (B).

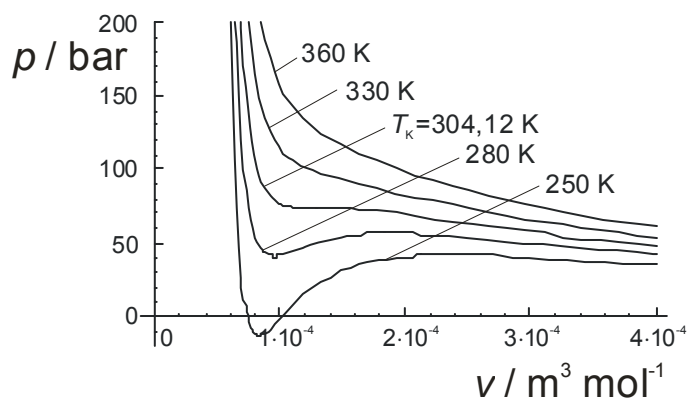
Mjereni tlak plina odnosi se na silu kojom čestice plina udaraju u stjenku spremnika. Za čestice u sredini spremnika (slučaj A), privlačna međudjelovanja okolnih čestica statistički se poništavaju. Za čestice u blizini stjenke (slučaj B), postoji resultantna sila međudjelovanja okomita na površinu stjenke i usmjerena od nje. Stoga čestice plina udaraju u stjenku 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 stjenkom, mjereni tlak nešto je manji od tzv. „unutrašnjeg 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 stjenku, 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, odnosno obrnuto razmjerna njegovu molarnom volumenu.  $a$  je koeficijent razmjernosti, karakterističan za svaki pojedini plin. U tablici 2.1 prikazani su van der Waalsovi koeficijenti odabranih plinova.

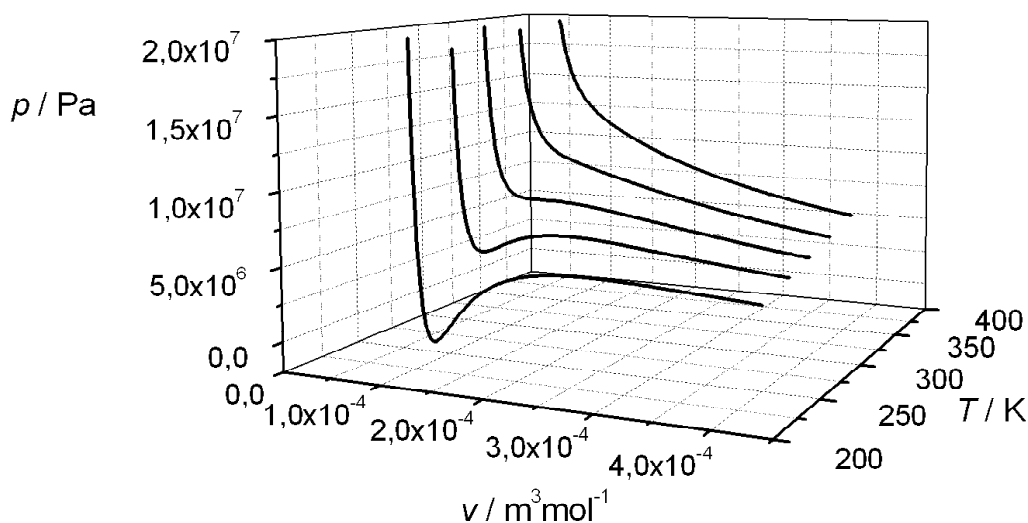
**Tablica 2.1** van der Waalsovi koeficijenti odabranih plinova

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 <sub>2</sub>	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 ugljični dioksid u  $p$ - $v$ , odnosno  $p$ - $v$ - $T$ -dijagramu, pri odabranim temperaturama.



**Slika 2.10**  $p$ - $v$ -dijagram za CO<sub>2</sub> prema van der Waalsovoj jednadžbi stanja.



**Slika 2.11**  $p$ - $v$ - $T$ -dijagram za CO<sub>2</sub> prema van der Waalsovoj jednadžbi stanja.

Za temperature veće od kritične, svakoj vrijednosti tlaka odgovara jedan molarni volumen; naravno, radi se o molarnom 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  $p_{\max}$ , ograničenom minimumom (E), odnosno maksimumom (D) izoterme, izobare sijeku van der Waalsovu izotermu na tri mjesta. To znači da se iz zadanog tlaka i temperature mogu izračunati tri različita molarna volumena fluida, što se i očekuje od polinoma trećeg stupnja po volumenu (jednadžba 2.58). Srednje se rješenje odmah može odbaciti, jer odgovara dijelu krivulje kod kojeg 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“ molarnom volumenu kapljevine ( $v^L$ ), a veće „mogućemu“ molarnom 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 kapljevine mogu istodobno postojati u stanju termodinamičke ravnoteže. Stoga od ponuđenih  $v^L$  i  $v^V$  treba izabrati onaj molarni volumen koji odgovara termodinamički stabilnom 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 uz stalan tlak. 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 realnog plina. S druge strane, površina ispod van der Waalsove izoterme, odnosno krivulje ADCEB izračunava se integralom:

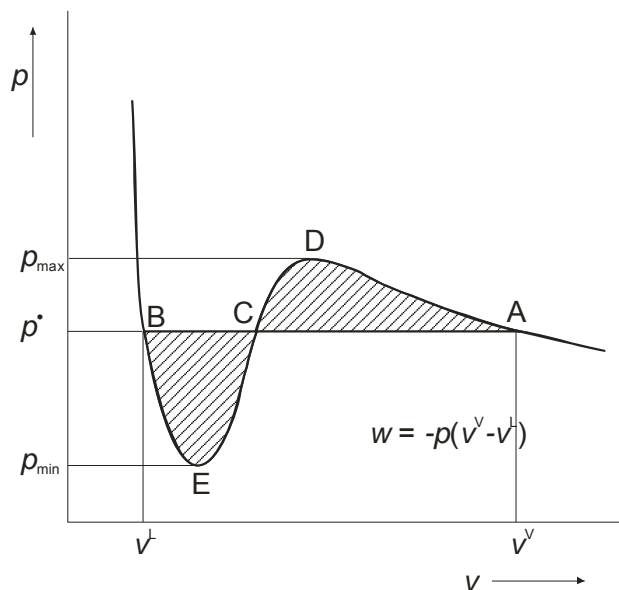
$$w_{\text{vdw}} = - \int_{v^L}^{v^V} p(v) dv = - \int_{v^L}^{v^V} \left( \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right) dv = - \left( RT \ln \frac{v^V - b}{v^L - b} - \frac{v^V - v^L}{v^V v^L} a \right) \quad (2.61)$$

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



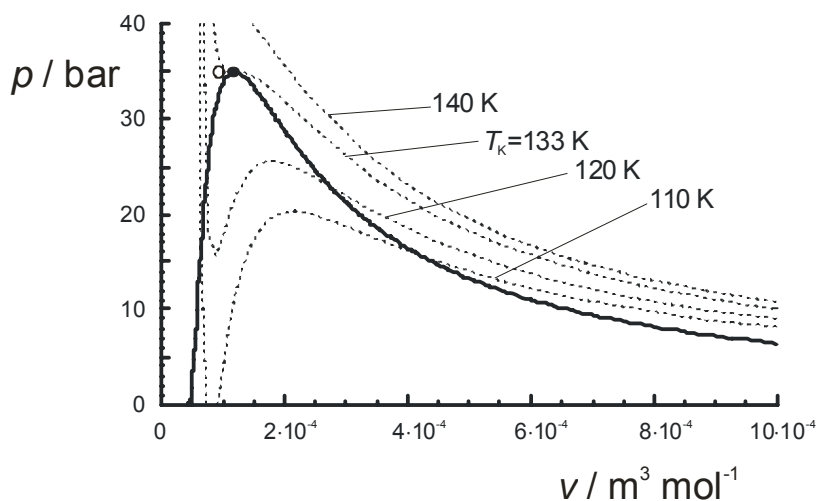


**Slika 2.12** Usporedba realnog i van der Waalsova rada ukapljivanja. Realni rad ukapljivanja određen je površinom pravokutnika ispod linije AB, a van der Waalsov rad površinom ispod odgovarajuće izoterme, odnosno krivulje ADCEB.

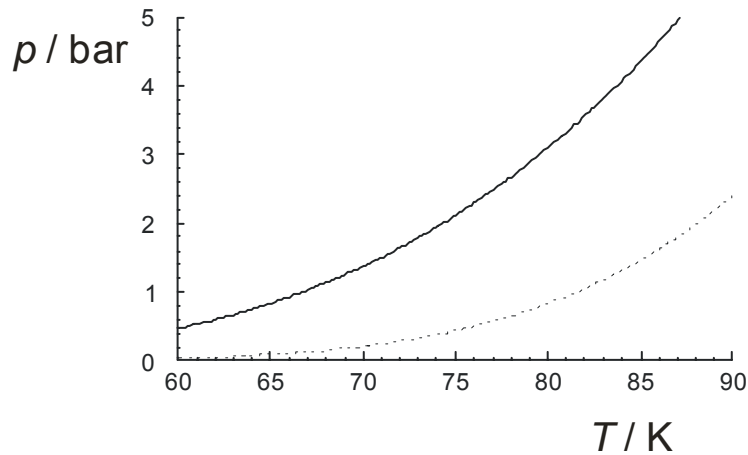
Preuređenjem jednadžbe (2.62) dolazi se do izraza:

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

koji može poslužiti za izračunavanje ravnotežnog 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 s pomoću prethodne jednadžbe izračuna nova pretpostavka tlaka, itd. Na slici 2.13 prikazan je  $p$ - $v$ -dijagram za ugljični dioksid, izračunat s pomoću van der Waalsove jednadžbe stanja, a na slici 2.14 dana je usporedba ravnotežnog tlaka izračunatog s pomoću van der Waalsove, odnosno empirijske Antoineove jednadžbe 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, odnosno eksperimentalnu kritičnu točku.



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

## 2.9. Van der Waalsovi parametri

Van der Waalsova jednadžba stanja dvoparameterska 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 trećeg 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 dobivenog polinoma trećeg 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 prethodnog izraza (tablica 2.2) variraju od tvari do tvari i općenito su manje od  $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

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

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

S obzirom da se kritični tlak i kritična temperatura eksperimentalno lakše i točnije određuju od kritičnog molarnog 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, odnosno tlaku (plinovi u usporedivim, tzv. korespondentnim stanjima) imati jednak reducirani molarni volumen (načelo korespondentnih stanja).

S inženjerskog je stanovišta često praktičnije, umjesto molarnog volumena, rabiti koeficijent kompresibilnosti kao mjeru odstupanja molarnog volumena realnog plina od idealnosti. Uvrštavanjem definicijskog izraza za  $z$  (jednadžba 2.26) u van der Waalsov polinom trećeg stupnja po volumenu (jednadžba 2.58), nakon sređivanja dobiva se polinom trećeg 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 ovaj 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 na osnovi 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 eksperimentalne vrijednosti za većinu realnih

fluida nalaze između 0,23 i 0,31. Stoga se u kemijskom inženjerstvu, umjesto dijagrama izračunatog prema van der Waalsovoj jednadžbi ponekad koriste slični empirijski dijagrami, izrađeni prema raspoloživim, osrednjenim 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 ( $\varepsilon$ , odnosno  $\sigma$ ) mogu povezati s makroskopskim parametrima kritične temperature i kritičnog tlaka. Kritična temperatura tako se prepoznaje kao energijski parametar:

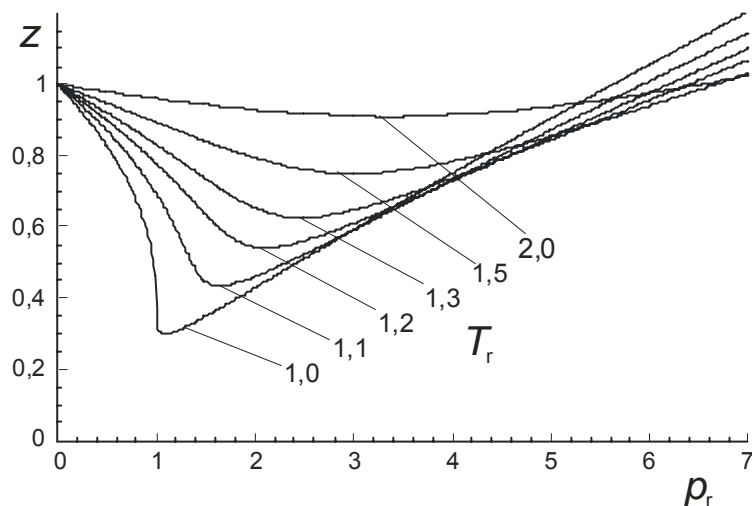
$$\frac{\varepsilon}{k} = 0,775 T_K; \quad (2.87)$$

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.  $\sigma$  se povezuje s kritičnim tlakom i kritičnom temperaturom:

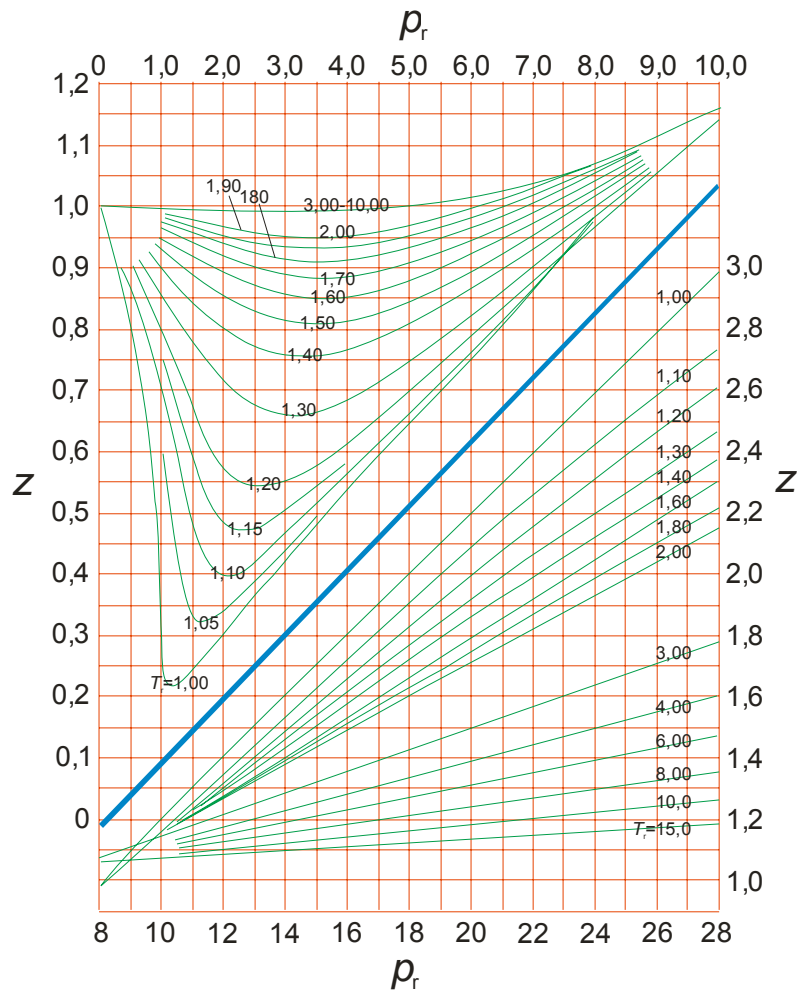
$$\sigma^3 = 0,983 \frac{kT_K}{p_K}; \quad (2.88)$$

kritičnim se tlakom postiže potrebna udaljenost čestica da bi se plin pri kritičnoj temperaturi (odnosno 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.



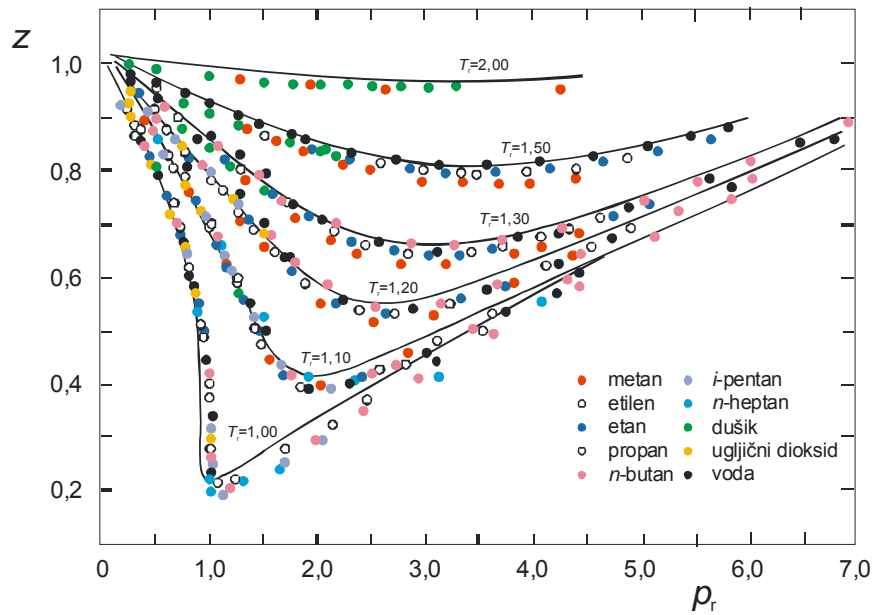
Slika 2.15 Koeficijent kompresibilnosti kao funkcija reduciranog tlaka i temperature. Krivulje izračunate pomoću van der Waalsove jednadžbe stanja.



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

## 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 ( $v^V$ , odnosno  $v^L$ ) ili ravnotežni koeficijent kompresibilnosti pare i kapljevine ( $z^V$ , odnosno  $z^L$ ) kao funkciju (ravnotežnog) tlaka  $p^\bullet$  i temperature  $T$ . Naravno, postoji li sustavno odstupanje funkcija  $v^V = f(p^\bullet, T)$  i  $v^L = f(p^\bullet, T)$ , tada će i svaki pokušaj da se iz poznatih  $v^V$ ,  $v^L$  i  $T$  predvidi  $p^\bullet$  doživjeti neuspjeh. Drugim riječima, ni dvoparametarske jednadžbe stanja niti dvoparametarske empirijske korelacije ne mogu na zadovoljavajući način opisati krivulju isparavanja realnog fluida,  $p^\bullet = f(T)$ . Poboljšanje opisa volumetrijskog ponašanja realnog fluida stoga treba tražiti u uvođenju trećeg, empirijskog 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.



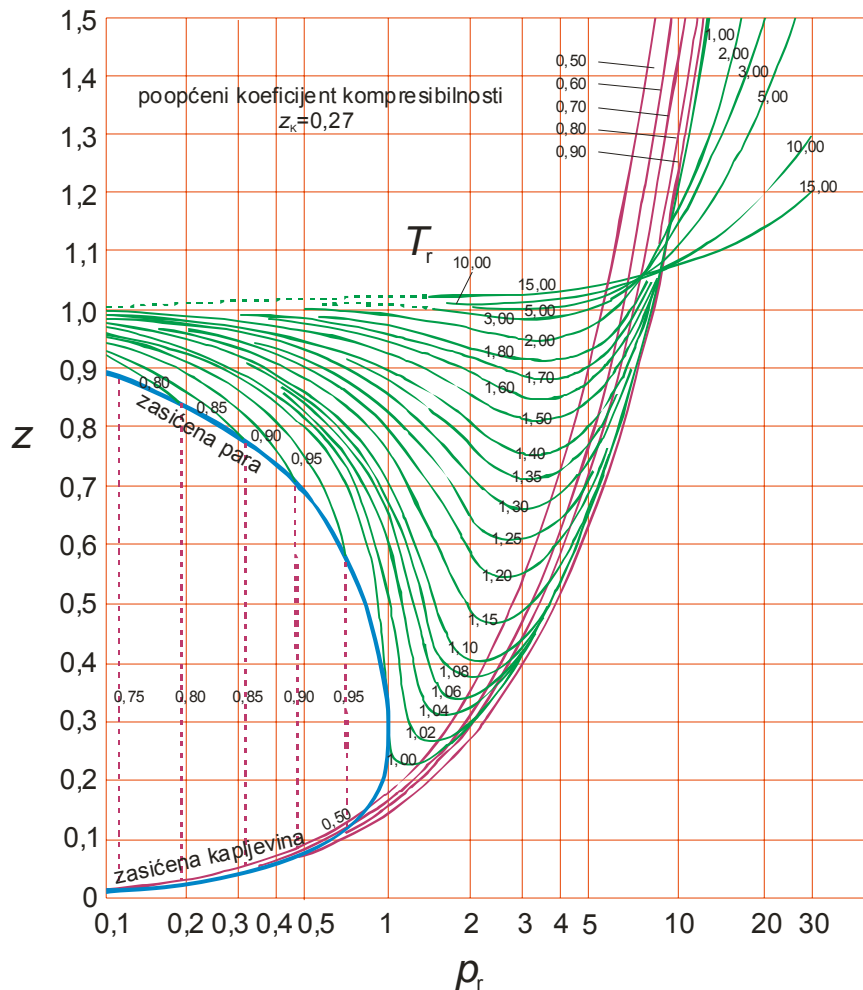
**Slika 2.17** Koeficijent kompresibilnosti kao funkcija reduciranog tlaka i temperature. Krivulje konstruirane na osnovi osrednjenih eksperimentalnih podataka za ugljikovodike. Simboli označavaju eksperimentalne podatke za naznačene realne fluide prema (SU, 1946).

Prvo se od mogućih rješenja intuitivno nameće samo po sebi. Eksperimentalni su podaci o kritičnom molarnom volumenu,  $v_K$ , ili kritičnom koeficijentu kompresibilnosti,  $z_K$ , razmjerno dostupni za velik broj fluida. Istodobno, oni su granične vrijednosti molarnih volumena pare, odnosno kapljevine, kad se temperatura i ravnotežni tlak približavaju kritičnoj temperaturi, odnosno 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  $v$ , odnosno  $z$  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). Ovakvim je pristupom položaj krivulje isparavanja precizno određen u njenoj rubnoj, kritičnoj točki. Načelo korespondentnih stanja zamijenjeno je načelom termodinamičke sličnosti: fluidi jednakog kritičnog koeficijenta kompresibilnosti imat će pri jednakoj reduciranoj temperaturi, odnosno reduciranom tlaku jednak reducirani molarni volumen.



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

Drugi pristup poboljšanju načela korespondentnih 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 idealnog, sfernog, ili preciznije rečeno, svaka asimetrija u raspodjeli gustoće naboja elektronskog oblaka, imat će za posljedicu otklon krivulje isparavanja u odnosu na referentnu krivulju plemenitih plinova (slika 2.19).

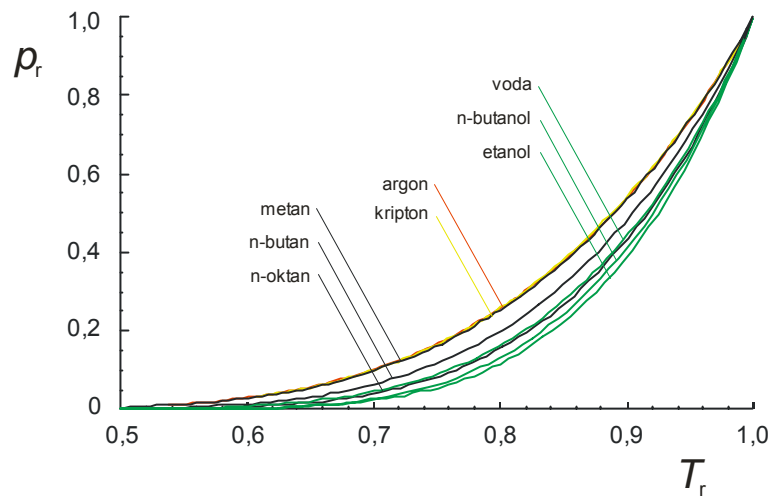
Drugačiji prikaz istog dijagrama slijedi logiku Clausius-Clapeyronove jednadžbe, dakle prikazuje se ovisnost  $\log p_r^\bullet$  o  $1/T_r$  (slika 2.20). Na takvom su dijagramu krivulje isparavanja praktički linearne. Kritična točka zajednička je za sve fluide, a nagib krivulje isparavanja moguće je opisati jednim parametrom. Pitzer je izabrao reduciranu temperaturu od 0,7. Pri toj je temperaturi  $\log p_r^\bullet = -1$  za plemenite plinove, dok je za ostale realne fluide taj broj manji od  $-1$ . Nakon matematičkih pretvorbi, opisanih izrazom:

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

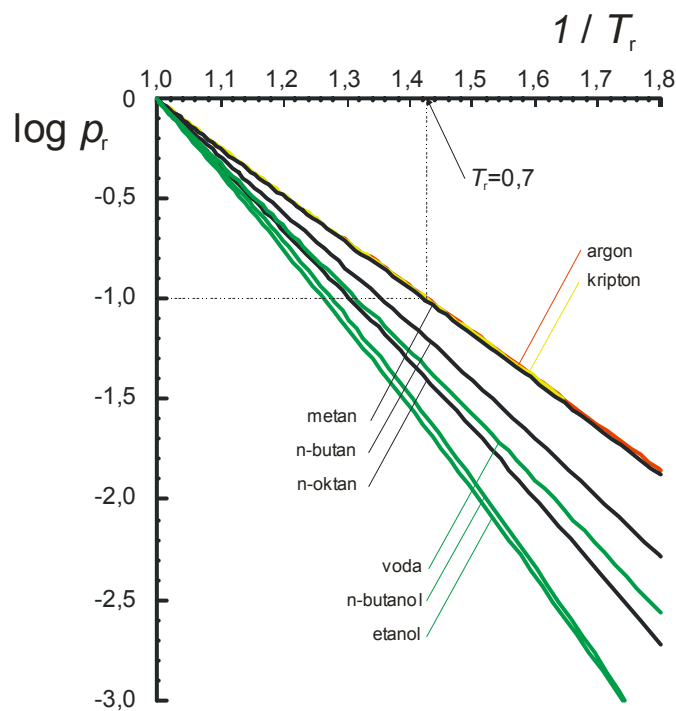
dobiva se tzv. koeficijent acentričnosti,  $\omega$ , broj karakterističan za svaki realni fluid, koji je za plemenite plinove (sferične čestice) približno jednak nuli, a za nesferične čestice ima



pozitivnu vrijednost, u načelu to veću za izduženije i polarnije čestice.  $\omega$  jednoznačno opisuje nagib krivulje isparavanja, i time pridonosi boljem opisu svojstava realnog fluida u blizini binodalne krivulje.



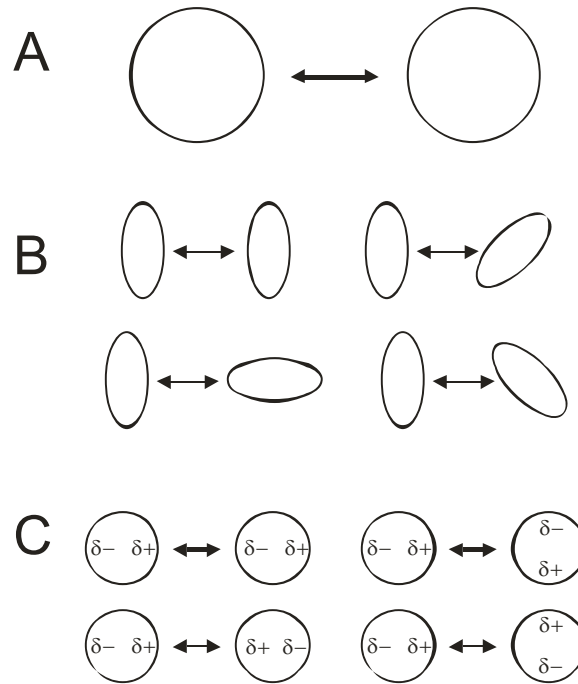
**Slika 2.19** Krivulje isparavanja realnih fluida u reduciranom  $p$ - $T$ -dijagramu. Krivulje isparavanja plemenitih plinova se preklapaju. U nizu ugljikovodika odstupanje od referentne krivulje za plemenite plinove to je veće što je molekula izduženija. U skupini polarnih tvari, osim geometrije čestice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



**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 jednakog koeficijenta acentričnosti imat će pri jednakoj reduciranoj temperaturi, odnosno tlaku jednak reducirani molarni volumen.

Mikroskopska osnova uvođenja trećeg 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 čestica (slika 2.21). Za čestice čiji oblik odstupa od jednostavnog sferičnog, odnosno 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 onog 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 grafičkom 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  $\omega$  **dobije se**:

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

odnosno:

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

Koeficijent kompresibilnosti izračunava se kao troparametarska funkcija  $z = f(p_r, T_r, \omega)$ , nakon odsijecanja kvadratnog 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, a da pogreška može postati znatna za fluide velikih  $\omega$  (slika 2.22). Stoga su Lee i Kesler 1975. predložili nešto drugačiji pristup izračunavanju koeficijenta kompresibilnosti (LEE, 1975.). Odabiru dva fluida kao čvrste točke svoje korelacije. To su argon kao plemeniti plin sferičnih čestica i pripadajućeg malog koeficijenta acentričnosti ( $\omega = -0,002$ ,  $\omega \approx 0$ , oznaka 0), te  $n$ -oktan kao referentni plin izduljenih čestica i odgovarajućeg, znatno većeg koeficijenta acentričnosti ( $\omega = 0,399$ , oznaka R). 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:

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

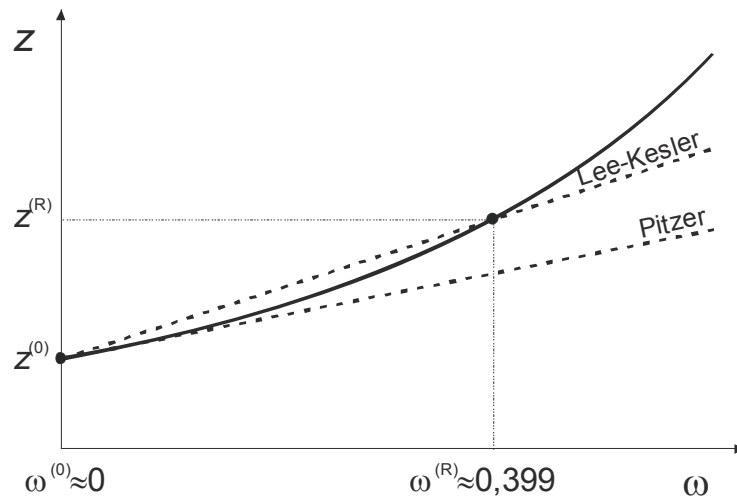
odnosno, nakon zamjene simbola i razumijevanja da su  $z^{(0)}$  i  $z^{(R)}$  funkcije reducirane temperature i tlaka, u oblik formalno identičan jednadžbi (2.94):

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

Na taj su način postigli manju pogrešku svoje troparametarske korelacije u području visokih  $\omega$  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	$\beta$	0,65392	1,226
$c_2$	0,0186984	0,0503618	$\gamma$	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  $\omega$ . 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  $\omega$ .



Kenneth Sanborn Pitzer (1914.–1997.)



John Lennard-Jones (1894.–1954.)

## 2.12. Empirijske jednadžbe stanja trećeg stupnja

Van der Waalsova (vdW) dvoparametarska jednadžba stanja na kvalitativno zadovoljavajući način opisuje ponašanje realnih fluida, a uz to posjeduje i svojevremenu inženjersku jednostavnost polinomne jednadžbe trećeg stupnja po volumenu, odnosno koeficijentu kompresibilnosti. Stoga su nastavljena istraživanja na modificiranju jednadžbe vdW, u smislu zadržavanja njenog osnovnog oblika uz istodobno poboljšanje kvantitativnog opisa termodinamičkih svojstava realnih fluida.

## 2.13. Redlich-Kwongova jednađba stanja

Prva moderna jednađba stanja trećeg stupnja je jednađba stanja Redlicha i Kwonga iz 1949 (REDLICH, 1949.). Donosi znatno poboljšanje u odnosu na jednađbu vdW, iako se ni njome ne mogu na zadovoljavajući način izračunati termodinamička svojstva kapljevite faze. Stoga u svom osnovnom obliku nije primjenjiva na izračunavanje fazne ravnoteže para-kapljevina. Jednađba 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) jednađba stanja prikazuje se jednađbom:

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

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 interakcijskog 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 (kaotičnog) gibanja samih čestica postaje sve važniji, a potencijalna energija međudjelovanja manje važan čimbenik koji određuje mjereni tlak sustava.

Redlich-Kwongova jednađba stanja je polinom trećeg stupnja po volumenu, odnosno koeficijentu kompresibilnosti, kao i jednađba 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:

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

Jednađba RK je dvoparametarska, kao i jednađba vdW. Parametri su  $a$  i  $b$ , se izračunavaju 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  $\Omega_a$  i  $\Omega_b$  vrijednosti koje proizlaze iz numeričkih svojstava jednađbe 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 reduciranog 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  $a$ ,  $b$ ,  $\Omega_a$ ,  $\Omega_b$  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 suvremenom kemijskom 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 interakcijskog člana  $1/T^{0,5}$  iz jednadžbe RK zamijenio s  $\alpha$ , funkcijom koja uz temperaturu uključuje još i Pitzerov koeficijent acentričnosti. Uvođenjem  $\omega$  u jednadžbu stanja napušta se načelo korespondentnih stanja i prihvaća načelo termodinamičke sličnosti.

I ova je jednačba polinom trećeg stupnja po volumenu, odnosno 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 jednačba identična izrazu (2.101):

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

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

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

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

$\Omega_a$  i  $\Omega_b$  imaju isti iznos kao za jednačbu RK (izrazi 2.104 i 105). Treći je parametar Pitzerov koeficijent acentričnosti,  $\omega$ , koji se uvodi, kako je već spomenuto putem izraza za  $\alpha$ :

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

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

Posebno za vodik, Soave predlaže izraz:

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

Vrijednosti  $A$  i  $B$  izračunavaju se iz reduciranog 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 jednačbi (2.108)

U skladu s načelom termodinamičke sličnosti, preko  $\omega$  je uvedena ovisnost termodinamičkih svojstava o obliku i polarnosti čestice, koja je najizraženija u području bliskom binodalnoj krivulji, odnosno 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 jednačba SRK stoga daje i najbolje rezultate.

## 2.15. Peng-Robinsonova jednadžba stanja

Peng i Robinson (PR) su (PENG, 1976.) za potrebe američke naftne industrije 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, odnosno gustoću kapljevite faze, posebice za nepolarne fluide (ugljikovodike).

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 ovdje se uvode 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  $\Omega_a$  i  $\Omega_b$ :

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

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

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

Pitzerov se koeficijent acentričnosti uvodi na isti način kao kod jednadžbe SRK, kroz izraz za  $\alpha$ , formalno identičan jednadžbi (2.116):

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

te izraz za  $\kappa$ :

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

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, odnosno 108)

Jednadžba (2.118) za jednadžbu SRK, odnosno PR pokazuje da je vrijednost parametra  $\alpha$  neovisna o koeficijentu acentričnosti za izračunavanja pri kritičnoj temperaturi, odnosno pri  $T_r = 1$ . Kritični koeficijent kompresibilnosti stoga je jednak za sve fluide i iznosi 1/3 za jednadžbu SRK, odnosno 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 trećeg stupnja

Iako su jednadžbe stanja SRK i PR stekle najširu primjenu u kemijskom inženjerstvu, postoje i brojne druge jednadžbe stanja – polinomi trećeg 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  $T_K$ ,  $p_K$ ,  $\omega$ ) osnovnog izraza (PATEL, 1982.):

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

Temperaturna ovisnost interakcijskog člana dana je izrazom:

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

gdje je  $\kappa$  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:

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

$\Omega_a$ ,  $\Omega_b$  i  $\Omega_c$  su funkcije od  $\zeta_K$ ;  $\Omega_c$  se izračunava izrazom:

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

$\Omega_b$  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  $\Omega_a$  se računa prema:

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

$\zeta_K$  je također funkcija Pitzerova koeficijenta acentričnosti:

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

U posljednje se vrijeme sve šire primjenjuje 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  $\alpha$  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  $\kappa$  univerzalna je polinomna funkcija koeficijenta acentričnosti  $\omega$ :

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

povezana s reduciranim ravnotežnim molarnim volumenima pare i kapljevine pri definicijskoj reduciranoj temperaturi od  $T_r = 0,7$ , vidi definicijski izraz (2.91) za  $\omega$ .  $\kappa_1$  je dopunski parametar, karakteristika svakog pojedinog fluida, koji se prilagođava eksperimentalnim volumetrijskim podacima, posebice onima u blizini ravnotežne krivulje. PRSV jednadžba je, dakle, u osnovi četveroparametarska, s parametrima  $T_K$ ,  $p_K$ ,  $\omega$  i  $\kappa_1$ .

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:

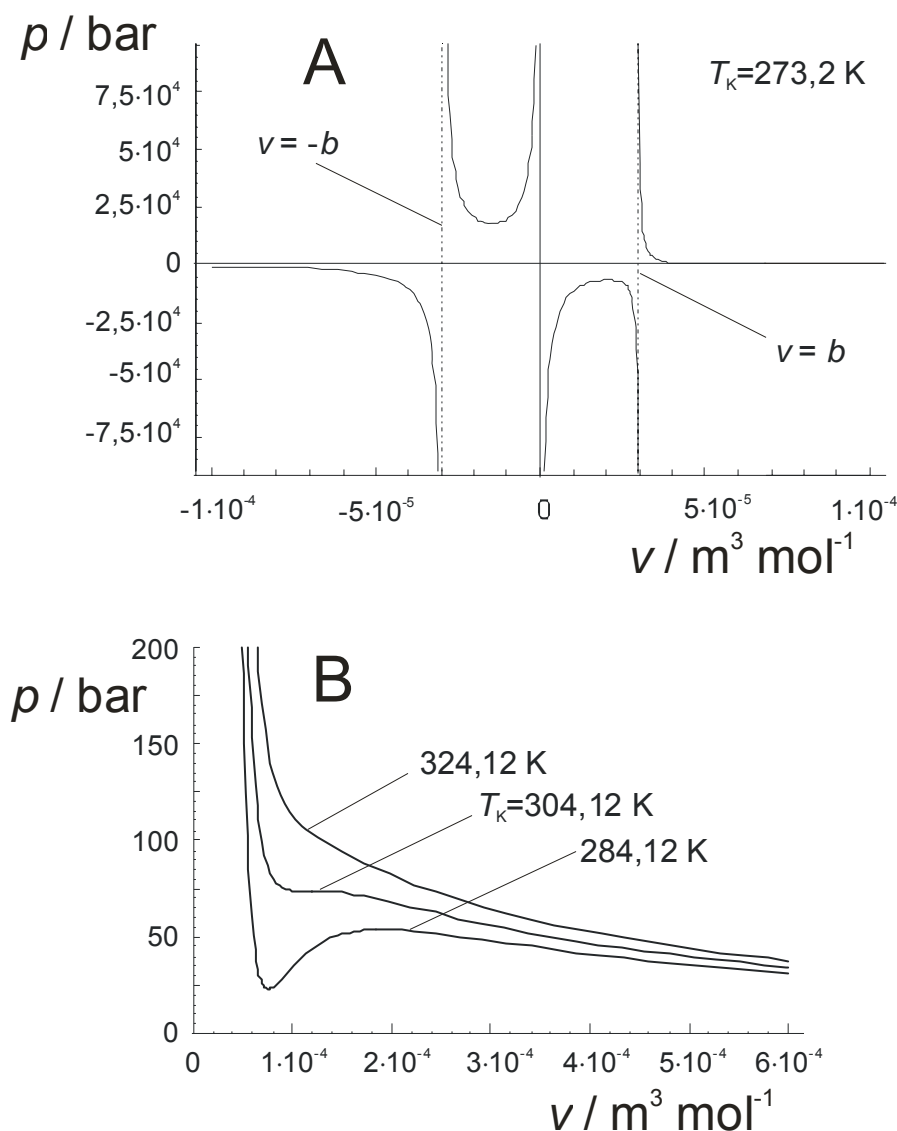
$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v^2 + (b+c)v - bc + d^2}, \quad (2.139)$$

Jednadžba je u osnovi četveroparametarska, s parametrima:  $T_K$ ,  $p_K$ ,  $z_K(v_K)$  i  $\omega$ . Formalni parametri  $a$ ,  $c$  i  $d$  neovisni su o temperaturi, dok su parametri  $\alpha$  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 (molarnog 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 matematičkog gledišta, polinomna jednadžba stanja trećeg stupnja uvijek ima tri rješenja. Na slici 2.23 A prikazan je formalni  $p$ - $v$ -dijagram za  $\text{CO}_2$ , 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.

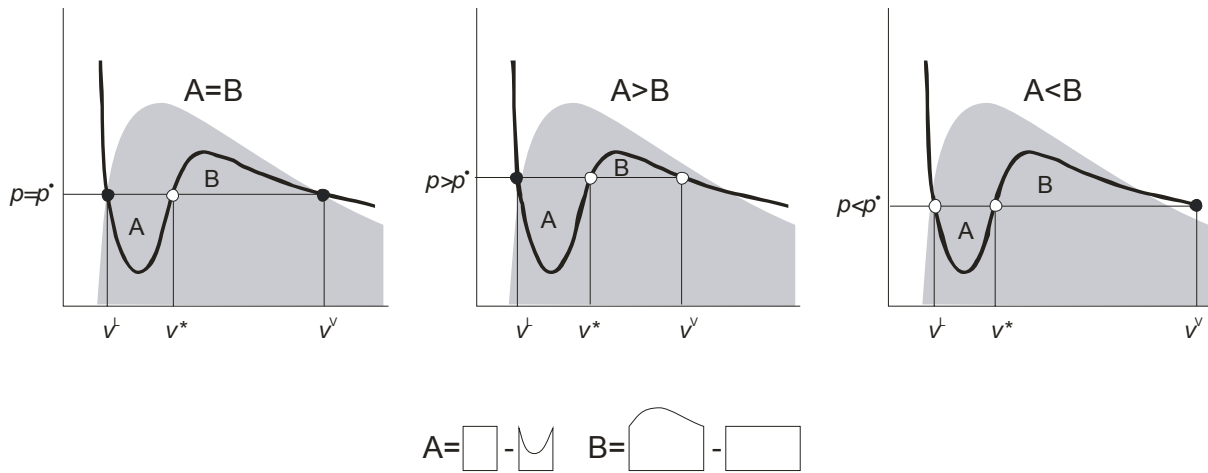


**Slika 2.23** Soave-Redlich-Kwongova (SRK) jednadžba stanja za  $\text{CO}_2$ . Na slici A prikazan je  $p$ - $v$ -dijagram za široko područje temperatura i tlakova. Polinom trećeg stupnja po volumenu općenito ima tri rješenja za  $v$ . Prikazane su i vertikalne asimptote svojstvene jednadžbi SRK. Na 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 molarnom volumenu plina koji se iznad kritične temperature ne

da ukapljiti. Ostala rješenja polinoma trećeg stupnja su konjugirano kompleksna ili su pak negativni realni brojevi bez fizičkog smisla. Kod temperatura ispod kritične, oblik izoterme sličan je van der Waalsovom (vidi slike 2.10 i 2.11). U području tlakova iznad  $p_{\max}$  dobiva se jedno pozitivno realno rješenje za molarni volumen, koje odgovara molarnom volumenu kapljevine. Između  $p_{\min}$  i  $p_{\max}$  ( $p_{\min}$  može biti i negativan pri nižim temperaturama), izobare sijeku izotermu SRK na tri mjesta, odnosno 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 stabilnom 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 trećeg stupnja. Realna izoterma između točaka A i B opisuje proces ukapljivanja uz stalan tlak.



**Slika 2.24** Ilustracija određivanja termodinamički stabilne faze usporedbom realnog rada ukapljivanja i rada ukapljivanja izračunatog pomoću jednadžbe stanja trećeg stupnja. Zasjenjeno je nestabilno područje, crnim kružićima označena su termodinamički stabilna, a bijelim termodinamički nestabilna rješenja funkcije  $v = f(p, T)$ . U prvom je slučaju tlak jednak ravnotežnom, površine A i B su jednake, stabilne su obje faze. U drugom je slučaju tlak veći od ravnotežnog,  $A > B$ , stabilna je kapljevitna faza. U trećem je slučaju tlak manji od ravnotežnog,  $A < B$ , stabilna je parna faza. Ispod dijagrama ilustrirano je načelo računanja površina A i B.

Rad ukapljivanja realnog 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, odnosno PR.

Za ravnotežni tlak plina,  $p^*$ , realni rad ukapljivanja jednak je radu izračunatom prema jednadžbi 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 ravnotežnog, 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 kemijskom 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 kritičnog. Pri još višim tlakovima, ali ne višim od 50 bar, može se primjenjivati tročlana virijalna jednadžba. Iako tročlana virijalna jednadžba omogućuje izračunavanje molarnog volumena kapljevine, zbog razmjerno se loših rezultata primjenjuje isključivo za plinsku fazu. Kako je vidljivo iz tablice, drugi virijalni koeficijent može se formalno usporediti 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, odnosno svojstava pojedinih tvari: kritičnih parametara, Pitzerova koeficijenta acentričnosti za nesferične čestice, dipolnog momenta za polarne čestice, itd.

Clausiusova, Berthelotova i jednadžba stanja RK, zadržavaju temperaturno neovisni oblik vdW-ove 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 kritičnom

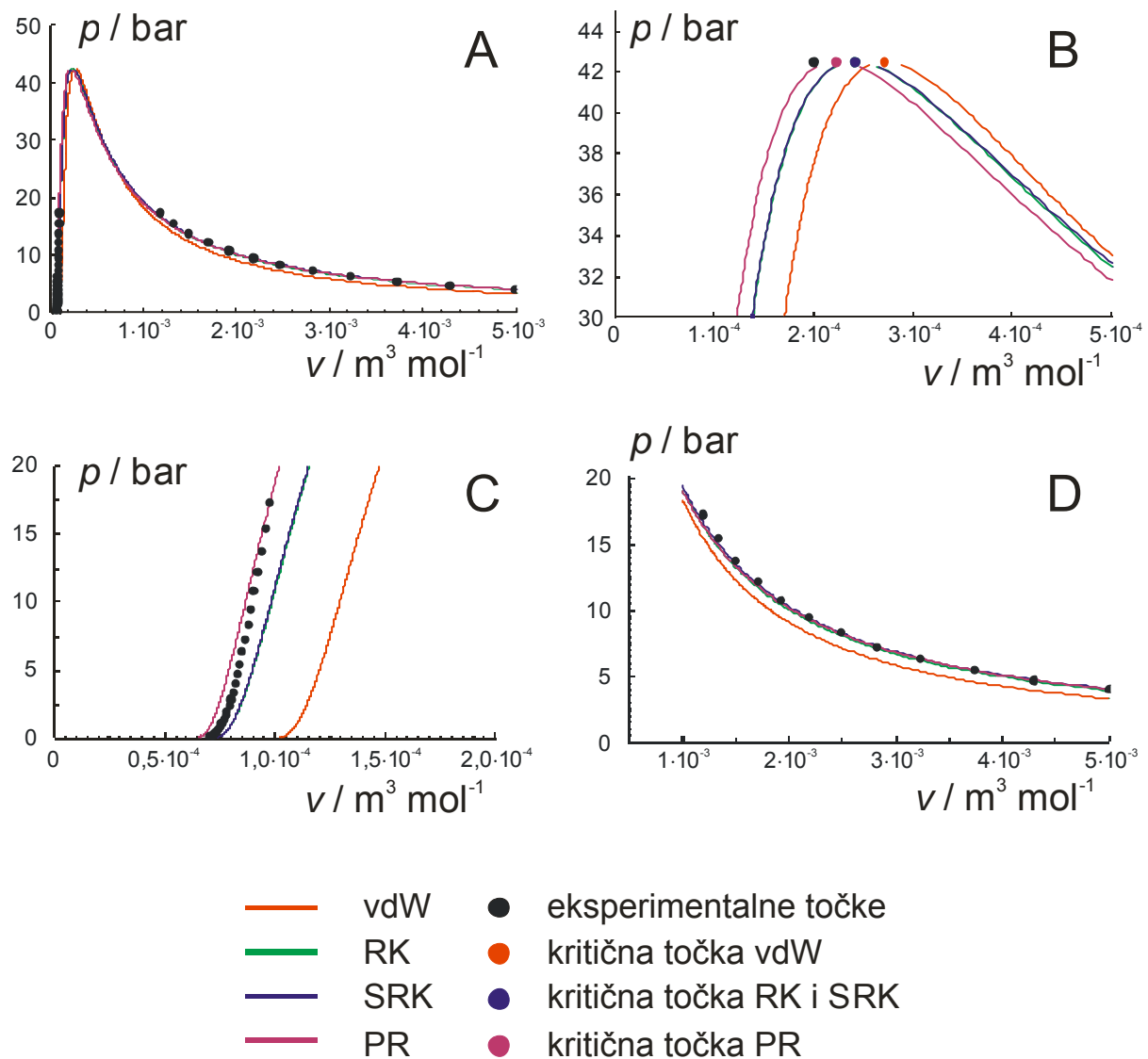
području, jer predviđaju kritični koeficijent kompresibilnosti jednak za sve fluide (treba se sjetiti da SRK i PR daju kritični koeficijent kompresibilnosti  $z_K$  od 0,3333, odnosno 0,3074 za sve fluide, dok eksperimentalni  $z_K$  za većinu realnih fluida iznosi 0,23–0,31). Jednadžbe su razvijene za primjenu u podkritičnom 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 kemijskom inženjerstvu s jednadžbom stanja idealnog plina. Prikazani su i parametri, svojstva pojedinih tvari, potrebni da se odgovarajuća jednadžba stanja može primijeniti za izračunavanje volumetrijskih svojstava realnog fluida.

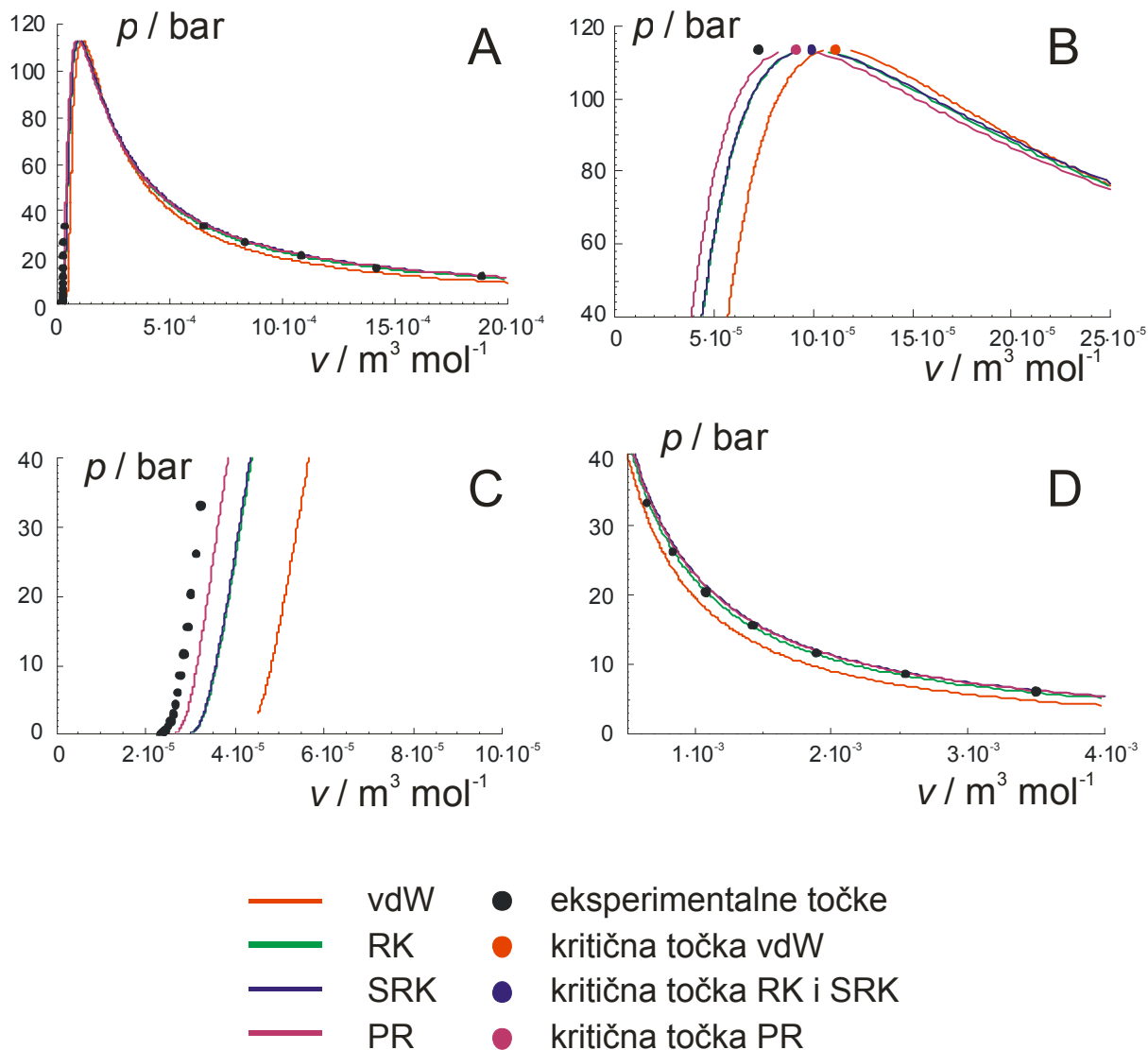
naziv	formalni prikaz	parametri
opća plinska jednadžba	$p v = RT$	-
van der Waals	$\left[ p + \frac{a}{v^2} \right] (v - b) = RT$	$T_K, p_K$
virijalna jednadžba stanja, dvočlana	$p[v - B(T)] = RT$ ili $\left[ p - \frac{RTB(T)}{v^2} \right] v = RT$	$T_K, p_K(v_K), \omega, \mu, a_3, \dots$
virijalna jednadžba 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	$\left[ p + \frac{a\alpha(T)}{v(v+b)} \right] (v - b) = RT$	$T_K, p_K, \omega$
Peng-Robinson	$\left[ p + \frac{a\alpha(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \right] (v - b) = RT$	$T_K, p_K, \omega$
Patel-Teja	$\left[ p + \frac{a\alpha(T)}{v(v+b) + c(v-b)} \right] (v - b) = RT$	$T_K, p_K, \omega$
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 realnog rada ukapljivanja,  $w_{\text{real}}$  s radom ukapljivanja pojedinih jednadžbi,  $w_{\text{RK}}$ ,  $w_{\text{SRK}}$  ili  $w_{\text{PR}}$ , 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 opisanom u odjeljku 2.8 za jednadžbu vdW. Na slikama 2.25 i

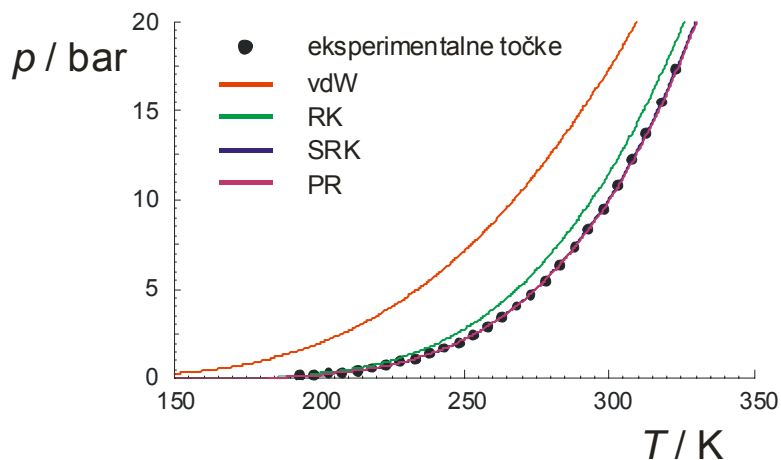
2.26 uspoređena je eksperimentalna binodalna krivulja za propan, odnosno amonijak s krivuljama izračunatim pomoću jednadžbi stanja vdW, RK, SRK i PR. Na slikama 2.27 i 2.28 krivulje isparavanja za propan, odnosno amonijak, izračunate pomoću jednadžbi stanja vdW, RK, SRK i PR uspoređene su s eksperimentalnim 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 kapljevine, dok je za ravnotežni molarni volumen pare amonijaka od prikazanih najbolja jednadžba RK. Što se tiče ovisnosti ravnotežnog tlaka o temperaturi, jednadžbe PR i SRK daju izvrsne rezultate u prikazanom području tlakova, jer obje uključuju parametar  $\omega$  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.

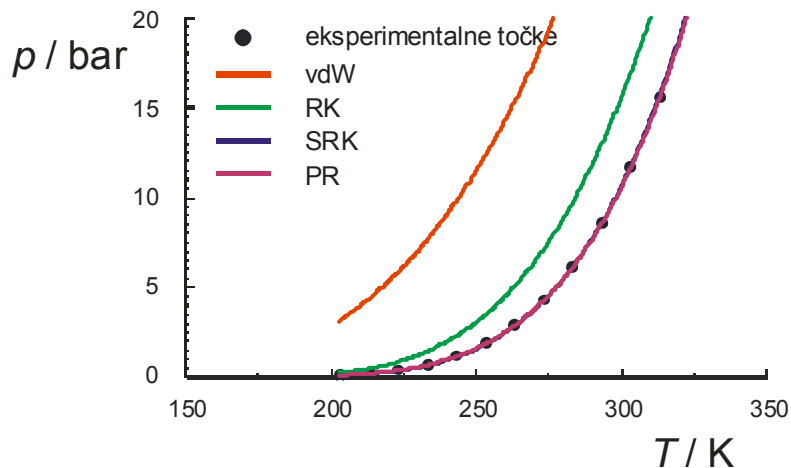


**Slika 2.26** Usporedba binodalnih krivulja izračunatih pomoću van der Waalsove (vdW), Redlich-Kwongove (RK), Soave-Redlich-Kwongove (SRK) i Peng-Robinsonove (PR) jednačbe stanja s eksperimentalnim podacima za amonijak. A – cijela krivulja. B – kritično područje: kritičnu točku najbolje procjenjuje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

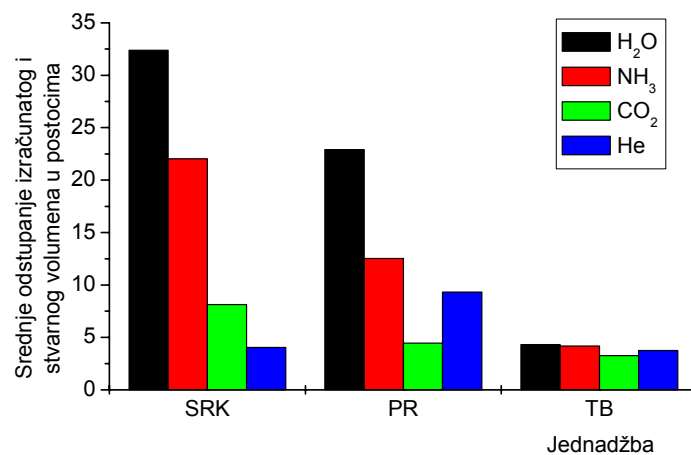


**Slika 2.27** Usporedba krivulja isparavanja izračunatih pomoću van der Waalsove (vdW), Redlich-Kwongove (RK), Soave-Redlich-Kwongove (SRK) i Peng-Robinsonove (PR) jednačbe stanja s eksperimentalnim podacima za propan. PR i SRK zadovoljavajuće opisuju krivulje isparavanja.





**Slika 2.28** Usporedba krivulja isparavanja izračunatih pomoću van der Waalove (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.



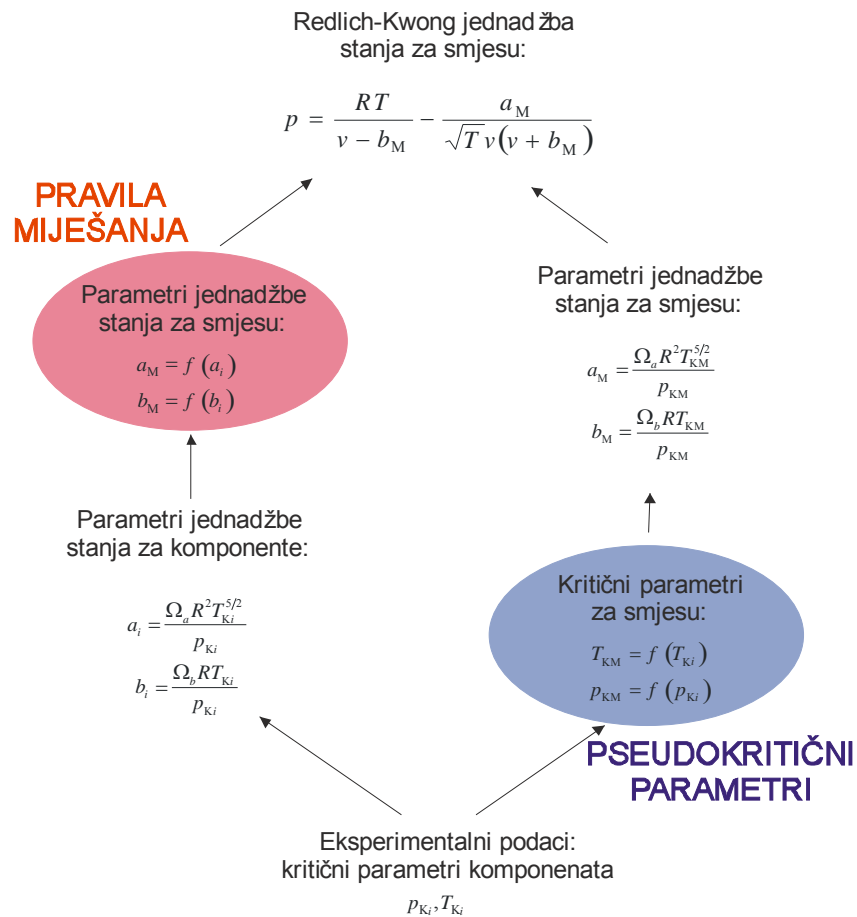
**Slika 2.29** Srednje odstupanje izračunatog i eksperimentalnog molarnog volumena za Soave-Redlich-Kwongovu (SRK), Peng-Robinsonovu (PR) i Trebble-Bishnoijevu (TB) jednačbu stanja. Prikazani su rezultati za polarne fluide: H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, kvadrupolarni CO<sub>2</sub>, te za plin malih, 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 (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar...).

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.

Kao najbolja opcija za procjenu volumetrijskih svojstava realnih plinova u širokomu području temperatura i tlakova nameću se empirijski proširene jednačbe virijalnoga tipa, poput BWR, SBWR ili sličnih jednačbi. Međutim, njihova primjena je računski nešto zahtjevnija, nisu prikladne za procjenu svojstava kapljevite faze, te su manje prikladne za procjenu svojstava plinskih smjesa.

## 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 jednog 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, odnosno 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:

$$v_{KM} = \sum y_i v_{Ki} \quad (2.145)$$

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

$$\frac{T_{KM}}{\sqrt{p_{KM}}} = \sum \frac{y_i T_{Ki}}{\sqrt{p_{Ki}}} \quad (2.146)$$

$$\frac{T_{KM}}{P_{KM}} = \sum \frac{y_i T_{Ki}}{P_{Ki}}. \quad (2.147)$$

Sastav smjese definiran je molarnim udjelima, prema konvenciji za plinsku fazu označenim 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:

$$T_{KM} = \sum y_i T_{Ki}. \quad (2.148)$$

$$P_{KM} = \sum y_i P_{Ki}. \quad (2.149)$$

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

$$z_{KM} = \sum y_i z_{Ki}, \quad (2.150)$$

te pseudokritični tlak:

$$P_{KM} = \frac{z_{KM} RT_{KM}}{v_{KM}}. \quad (2.151)$$

Tlak se ne izračunava neovisno, već se računa tako da zadovolji termodinamičku definiciju:  $z = pv/RT$ . Prausnitz-Gunnov skup termodinamički je, dakle, konzistentniji od Kayevog 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 trećeg stupnja, poput jednadžbi RK, SRK ili PR, odgovarajući izrazi za dimenzijske (volumne) parametre su:

$$b_M = \sum y_i b_i, \quad (2.152)$$

$$B_M = \sum y_i B_i. \quad (2.153)$$

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

$$b_M = y_1 b_1 + y_2 b_2. \quad (2.154)$$

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

$$b_M = 0,5b_1 + 0,5b_2 = \frac{b_1 + b_2}{2}. \quad (2.155)$$

Za interakcijske se parametre primjenjuju u pravilu dvostruke sume:

$$(a\alpha)_M = \sum \sum y_i y_j (a\alpha)_{ij}, \quad (2.156)$$

$$A_M = \sum \sum y_i y_j A_{ij}. \quad (2.157)$$

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

$$a_M = \sum \sum y_i y_j a_{ij} . \quad (2.158)$$

Kod dvokomponentne smjese raspis dvostruke sume glasi:

$$a_M = y_1^2 a_1 + 2y_1 y_2 a_{12} + y_2^2 a_2 , \quad (2.159)$$

$$(a\alpha)_M = y_1^2 (a\alpha)_1 + 2y_1 y_2 (a\alpha)_{12} + y_2^2 (a\alpha)_2 . \quad (2.160)$$

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

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} . \quad (2.161)$$

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

$$(a\alpha)_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j} . \quad (2.162)$$

$k_{ij}$  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 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:

$$B_M = \sum \sum y_i y_j B_{ij} , \quad (2.163)$$

$$C_M = \sum \sum \sum y_i y_j y_k C_{ijk} . \quad (2.164)$$

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

$$z = 1 + \frac{B(T)}{R} \cdot \frac{p_K p_r}{T_K T_r} = 1 + B_r(T) \frac{p_r}{T_r} . \quad (2.165)$$

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

$$B_r = B_r^{(0)}(T_r) + \omega B_r^{(1)}(T_r) , \quad (2.166)$$

$$B_r^{(0)} = 0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}} , \quad (2.167)$$

$$B_r^{(1)} = 0,139 - \frac{0,172}{T_r^{4,2}} . \quad (2.168)$$

Kod primjene na plinske smjese vrijedi izraz:

$$B_{rij} = B_r^{(0)}(T_{rij}) + \omega_{ij} B_r^{(1)}(T_{rij}) . \quad (2.169)$$

Ukršteni Pitzerov koeficijent acentričnosti je:

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2}. \quad (2.170)$$

Temperatura se u jednađbi (2.168) reducira s obzirom na pseudokritični parametar:

$$T_{Kij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{T_{K1} T_{K2}}, \quad (2.171)$$

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

Ukršteni drugi virijalni koeficijent tada se izračunava prema:

$$B_{ij} = \frac{RT_{Kij}}{P_{Kij}} B_{vij}, \quad (2.172)$$

uz:

$$P_{Kij} = \frac{z_{Kij} RT_{Kij}}{v_{Kij}}, \quad (2.173)$$

$$v_{Kij} = \left( \frac{\sqrt[3]{v_{Ki}} + \sqrt[3]{v_{Kj}}}{2} \right)^3, \quad (2.174)$$

$$z_{ij} = \frac{z_i + z_j}{2}. \quad (2.175)$$

Kako je već spomenuto, BWR i srodne jednađbe 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 jednađbi stanja. Problem je u brojnost samih parametara. Slično kao što je za određivanje parametara BWR jednađbe stanja potreban veliki broj eksperimentalnih molarnih volumena u širokom području temperatura i tlakova, tako je i za verifikaciju pravila miješanja potreban veliki broj eksperimenata za plinske smjese, a takvi podaci razmjerno su rijetki.

Lee-Keslerov postupak određivanja koeficijenta kompresibilnosti realnog plina zahtijeva poznavanje kritične temperature, kritičnog 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:

$$z_{Ki} = 0,2905 - 0,085\omega_i. \quad (2.176)$$

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

$$v_{Ki} = \frac{z_{Ki} RT_{Ki}}{P_{Ki}}. \quad (2.177)$$

Pseudokritični molarni volumen računa se prema:

$$v_{KM} = \frac{1}{8} \sum_i \sum_j y_i y_j \left( v_{Ki}^{1/3} + v_{Kj}^{1/3} \right)^3, \quad (2.178)$$

a pseudokritična temperatura prema:

$$T_{KM} = \frac{1}{8v_{KM}} \sum_i \sum_j y_i y_j (v_{Ki}^{1/3} + v_{Kj}^{1/3})^3 \sqrt{T_{Ki} T_{Kj}}, \quad (2.179)$$

Slijedi izračunavanje Pitzerova koeficijenta acentričnosti smjese, jednostavnim izrazom:

$$\omega_M = \sum y_i \omega_i, \quad (2.180)$$

Na kraju, izračunava se i pseudokritični tlak, izrazom (2.151) identičnim onim iz skupa Prausnitz-Gunnovih pravila:

$$p_{KM} = \frac{z_{KM} RT_{KM}}{v_{KM}}.$$

## 2.20. Literatura

- (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.
- (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.
- (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.
- (VAN DER WAALS, 1873.) Johannes D. van der Waals, *Over de Continuïteit van den Gas en Vloeïstoestand*, 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. Termodinamička 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 ovomu će poglavlju biti više riječi o funkcijskom opisu ovisnosti drugih 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.

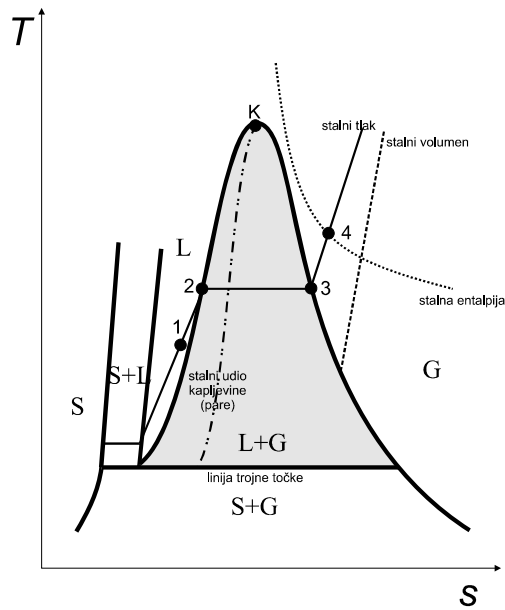
#### 3.1. Toplinske tablice i dijagrami

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 molarnog ili specifičnog 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 elektronskom obliku i ugrađene kao baze podataka u brojne kemijsko-inženjerske programske pakete. Nažalost, broj fluida za koje postoje odgovarajući eksperimentalni podaci u širokom rasponu temperatura i tlakova ograničen je tek na nekoliko tehnički važnih fluida ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ , zrak,  $NH_3$ , freoni...).

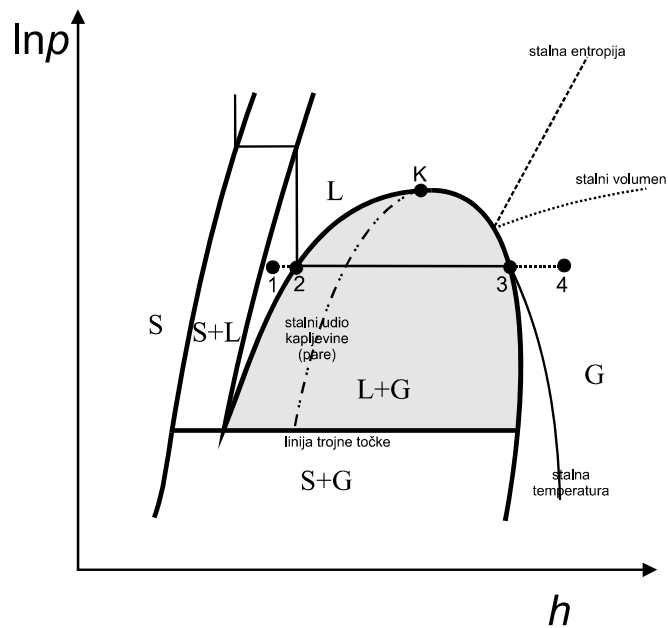
Tablice se zbog opsežnosti često zamjenjuju grafičkim prikazima, toplinskim dijagramima. Jedan od takvih dijagrama je već poznati i detaljno raspravljeni  $p$ - $v$ -dijagram, iz kojeg se, na osnovi ucrtanih izoterma, mogu za zadani tlak i temperaturu očitati vrijednosti molarnog volumena plina, odnosno kapljevine. U  $p$ - $v$ -dijagramu mogu se ucrtati i linije konstantne molarne entalpije, odnosno 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, odnosno kapljevine faze u nestabilnom 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%  $N_2$  i 21%  $O_2$ ), vodu, amonijak,  $CF_2Cl_2$ ,  $CO$  i  $CO_2$ . Nažalost, za veliki broj čistih fluida, a posebice smjesa koje se susreću u suvremenoj industrijskoj praksi, nema razmjerno kvalitetnih eksperimentalnih podataka ( $h$ ,  $s$ ,  $v$  u širokom 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, odnosno 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.

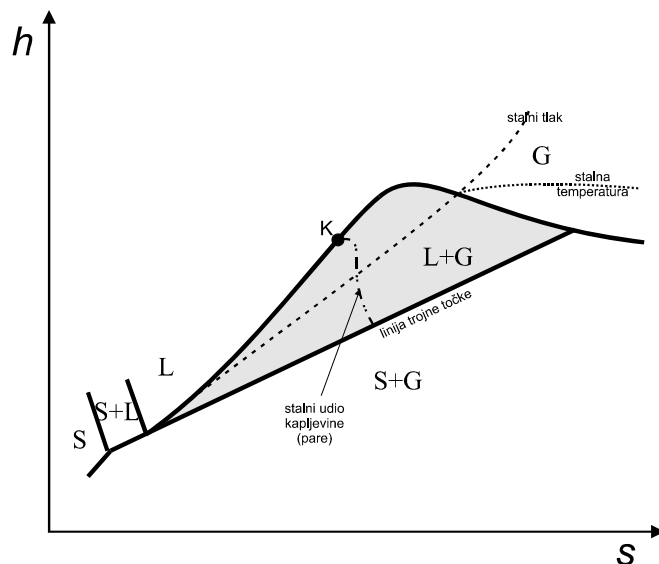




**Slika 3.1**  $T$ - $s$ -dijagram čiste tvari, shematski prikaz, molarna entropija kao funkcija temperature. Dijagram sadrži krivulje stalnog tlaka, molarne entalpije i molarnog volumena, te stalnog udjela pare, odnosno kapljevine u odgovarajućoj dvofaznoj smjesi. Deblje linije odjeljuju područja čiste pare, kapljevine, odnosno krutine (G, L i S) od odgovarajućih dvofaznih područja. Ucrtna je i kritična točka, K, te linija trojne točke. Brojevima od 1–4 označen je proces zagrijavanja kapljevine, isparavanja i zagrijavanja nastale pare pri stalnom 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 molarnog volumena, te stalnog udjela pare, odnosno kapljevine u odgovarajućoj dvofaznoj smjesi. Deblje linije odjeljuju područja čiste pare, kapljevine, odnosno krutine (G, L i S) od odgovarajućih dvofaznih područja. Ucrtna je i kritična točka, K, te linija trojne točke. Brojevima od 1–4 označen je proces zagrijavanja kapljevine, isparavanja i zagrijavanja nastale pare pri stalnom 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 stalnog tlaka, te stalnog udjela pare, odnosno kapljevine u odgovarajućoj dvofaznoj smjesi. Deblje linije odjeljuju područja čiste pare, kapljevine, odnosno 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

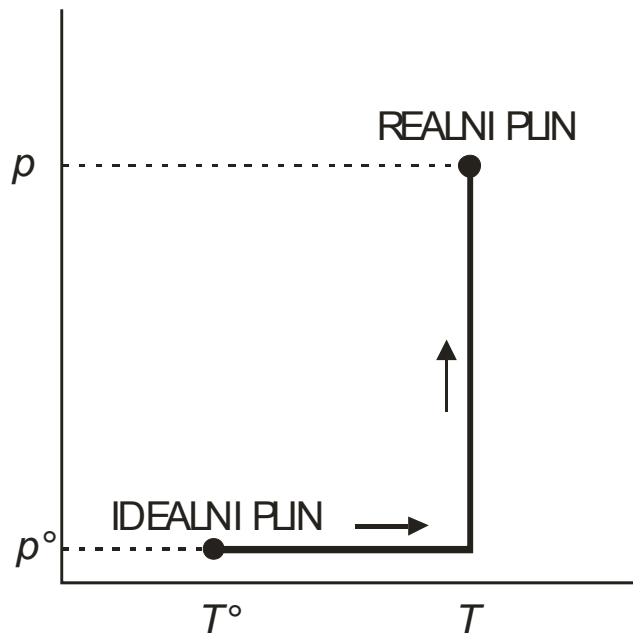
Postoji li kvalitetna jednadžba stanja koja na zadovoljavajući način opisuje volumetrijska svojstva fluida, tada se iz takve jednadžbe, uz poznavanje još nekih eksperimentalnih podataka, na zadovoljavajući način mogu procijeniti termodinamička svojstva fluida poput entalpije, entropije, itd. Procijenjene se vrijednosti mogu prikazivati 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 termodinamičkih veličina realnih fluida.

Kao što 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 idealnog plina pri odabranoj referentnoj temperaturi  $T^\circ$  i referentnom tlaku  $p^\circ$ , i pridružit će mu se prikladan referentni iznos entalpije  $h_{\text{ref}}$ , najčešće  $h_{\text{ref}} = 0$ . Iznos entalpije realnog plina pri tlaku  $p$  i temperaturi  $T$  tada se može izračunati razmatranjem zamišljenog termodinamičkog procesa shematski prikazanog 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 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  $T^\circ$  do  $T$  pri referentnom tlaku  $p^\circ$ ,
2. izotermno stlačivanje (kompresiju) od nultog referentnog tlaka,  $p^\circ \rightarrow 0$ , do konačnog tlaka,  $p$ , pri konačnoj temperaturi,  $T$ . Pritom se plin prevodi iz idealnog u realno stanje.

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 referentnom stanju  $s_0$  pridružiti neki referentni iznos, npr.  $s_{\text{ref}} = 0$ , umjesto apsolutnog.



**Slika 3.4** Shematski prikaz termodinamičkog procesa prevođenja fluida (plina) iz referentnog stanja idealnog plina ( $p^\circ$ ,  $T^\circ$ ) u stanje realnog plina pri ( $p$ ,  $T$ ).

### 3.3. Izračunavanje entalpijske promjene

Promjena entalpije idealnog plina pri izobarnom zagrijavanju od  $T^\circ$  do  $T$  može se izračunati pomoću relacije iz opće termodinamike (1.64) koja daje ovisnost entalpije o temperaturi i definira molarni toplinski kapacitet idealnog plina kao:

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

Promjena entalpije za promatrani prvi stupanj zamišljenog 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 toplinskom kapacitetu idealnog plina kao funkciji temperature. 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 toplinskog kapaciteta uobičajeno se u kemijsko-inženjerskim priručnicima prikazuje kao polinomna empirijska funkcija tipa:

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

s tabeliranim koeficijentima, npr. (POLING, 2000.).

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

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

Odgovarajuća entalpijska promjena jest:

$$\Delta_2 h = \int_{p^\circ}^p \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp. \quad (3.4)$$

Integracija se ovog izraza ne može provesti jednostavno, jer granice integracije odgovaraju različitim stanjima plina, donja idealnom, a gornja realnom plinu. Međutim, realno i idealno stanje plina podudaraju se u graničnom slučaju nultog tlaka, pa se integral može razlomiti u dva dijela:

$$\Delta_2 h = \int_{p^\circ}^0 \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp + \int_0^p \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp, \quad (3.5)$$

od kojih prvi dio odgovara promjeni entalpije idealnog, a drugi realnog plina. Međutim, iz opće plinske jednadžbe poznato je da vrijedi  $v = RT/p$ , odnosno  $(\partial v/\partial T)_p = R/p$ . Stoga je prvi integral na desnoj strani jednak nuli, tj. dolazi se do poznatog rezultata da entalpija idealnog plina ne ovisi o tlaku. Vrijedi dakle:

$$\Delta_2 h = \int_0^p \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp. \quad (3.6)$$

Integralni izraz na desnoj strani jednadžbe naziva se **funkcijom odstupanja entalpije**, jer govori o tome koliko entalpija realnog plina pri nekoj temperaturi i tlaku odstupa od entalpije idealnog plina pri istoj temperaturi i referentnom tlaku  $p^\circ$ . Označava se uobičajeno s  $h-h^\circ$ :

$$h - h^\circ = \int_0^p \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp. \quad (3.7)$$

Izraz pokazuje da odstupanje ovisi samo o volumetrijskim svojstvima realnog 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 funkciju odstupanja entalpije. 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 SRK ili PR jednadžbe, te empirijskih jednadžbi stanja BWR tipa eksplicitne su po tlaku. Stoga izraze za  $\Delta_2 h$ , odnosno 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:

$$d(pv) = pdv + vdp, \quad (3.8)$$

iz kojeg slijedi:

$$vdp = d(pv) - pdv. \quad (3.9)$$

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 trostrukom umnošku (1.28) diferencijala:

$$\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = -1, \quad (3.10)$$

iz čega slijedi:

$$\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp|_T = - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv|_T. \quad (3.11)$$

Uvrštavanjem izraza (3.11) i (3.9) u podintegralni član jednadžbe (3.4) dobiva se:

$$\left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp = d(pv) + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv. \quad (3.12)$$

Prilikom integriranja novog izraza treba prilagoditi granice integracije. Slijedi:

$$\Delta_2 h = \int_{p^{\circ} v^{\circ}}^{p v} d(pv) + \int_{v^{\circ}}^v \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv. \quad (3.13)$$

Prvi integral na desnoj strani kao donju granicu integracije sadrži produkt tlaka i volumena idealnog plina pri referentnom tlaku, koji, prema jednadžbi stanja idealnog plina iznosi  $RT$ . Stoga vrijedi:

$$\Delta_2 h = (pv - RT) + \int_{v^{\circ}}^v \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv, \quad (3.14)$$

odnosno, nakon izlučivanja  $RT$ :

$$\Delta_2 h = RT(z - 1) + \int_{v^{\circ}}^v \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv, \quad (3.15)$$

uz uvrštavanje definicijskog izraza za koeficijent kompresibilnosti:  $z = pv/(RT)$ .

Drugi član jednadžbe (3.13) ne može se izravno integrirati, jer granice integracije odgovaraju različitim stanjima plina (idealnom, odnosno realnom). Problem se rješava uvođenjem granice integracije  $v \rightarrow \infty$ ; beskonačni volumen odgovara nultom tlaku – realni plin se vlada idealno. Integral se cijepa na dva dijela:

$$\Delta_2 h = RT(z - 1) + \int_{v^{\circ}}^{\infty} \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv + \int_{\infty}^v \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv. \quad (3.16)$$

Prvi integral na desnoj strani, koji opisuje vladanje idealnog plina jednak je 0 jer je  $p = RT/v$  i  $(\partial p/\partial T)_v = R/v$ . Preostaje:

$$\Delta_2 h = RT(z - 1) + \int_{\infty}^v \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv. \quad (3.17)$$

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

$$h - h^{\circ} = RT(z - 1) + \int_{\infty}^v \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv. \quad (3.18)$$

Željeni izraz za entalpijsku promjenu dobiva se sumiranjem  $\Delta_1 h$  i  $\Delta_2 h$ . Dobiva se:

$$\Delta h = h_1 - h_{\text{ref}} = \int_{T^{\circ}}^T c_p^{\text{id}} dT + (h - h^{\circ}). \quad (3.19)$$

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

$$h_1 = h_{\text{ref}} + \int_{T^{\circ}}^T c_p^{\text{id}} dT + \int_0^p \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp, \quad (3.20)$$

za jednadžbe stanja eksplicitne po volumenu, odnosno:

$$h_1 = h_{\text{ref}} + \int_{T^{\circ}}^T c_p^{\text{id}} dT + RT(z-1) + \int_{\infty}^v \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] dv, \quad (3.21)$$

za jednadžbe stanja eksplicitne po tlaku.

### 3.4. Izračunavanje entropijske promjene

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

$$\left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \frac{c_p^{\text{id}}}{T}. \quad (3.22)$$

Promjena entropije je:

$$\Delta_1 s = \int_{T^{\circ}}^T \frac{c_p^{\text{id}}}{T} dT. \quad (3.23)$$

Entropijska promjena pri izotermnoj kompresiji izračunava se, u skladu s (1.75), prema:

$$\left( \frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p. \quad (3.24)$$

Odgovarajuća promjena entropije je:

$$\Delta_2 s = - \int_{p^{\circ}}^p \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp. \quad (3.25)$$

Slično kao kod izvoda za entalpiju, integral na desnoj strani prethodnog izraza ne može se izračunati jer granice integracije ne odgovaraju istim stanjima plina. Stoga se prvo provodi cijepanje integrala na idealni i realni dio:

$$\Delta_2 s = - \int_{p^{\circ}}^0 \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp - \int_0^p \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp. \quad (3.26)$$

U dijelu koji odgovara vladanju idealnog plina može se uvesti zamjena,  $(\partial v / \partial T)_p = R/p$ :

$$\Delta_2 s = - \int_{p^{\circ}}^0 \frac{R}{p} dp - \int_0^p \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp. \quad (3.27)$$

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

$$\Delta_2 s = - \int_{p^{\circ}}^0 \frac{R}{p} dp - \int_0^p \frac{R}{p} dp + \int_0^p \frac{R}{p} dp - \int_0^p \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp. \quad (3.28)$$

Dobiveni se izraz pojednostavljuje do:

$$\Delta_2 s = - \int_{p^{\circ}}^p \frac{R}{p} dp + \int_0^p \left[ \frac{R}{p} - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp, \quad (3.29)$$

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

$$\Delta_2 s = -R \ln \frac{p}{p^\circ} + \int_0^p \left[ \frac{R}{p} - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp. \quad (3.30)$$

Prema prikazanom, entropijska se promjena pri izotermnoj kompresiji može podijeliti na dva dijela. Prvi član karakterističan je za idealni plin, a drugi je posljedica neidealnosti i ovisi o volumetrijskim svojstvima realnog fluida, odnosno o diferencijalnom kvocijentu  $(\partial v/\partial T)_p$ . Integralni izraz na desnoj strani, dakle, ukazuje na odstupanje entropije realnog plina pri nekom tlaku i temperaturi od entropije idealnog plina pri istoj temperaturi i referentnom tlaku  $p^\circ$  i naziva se **funkcijom odstupanja entropije**:

$$s - s^\circ = -R \ln \frac{p}{p^\circ} + \int_0^p \left[ \frac{R}{p} - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp. \quad (3.31)$$

Prilagodba izraza (3.25) za izračunavanje entropijske promjene  $\Delta_2 s$  na jednadžbe stanja eksplicitne po tlaku slijedi poznatu metodologiju. Izraz (3.11) koji podintegralni član  $(\partial v/\partial T)_p dp$  preoblikuje u  $(\partial p/\partial T)_v dv$  već je izveden kod entalpije. Uvrštavanjem (3.11) u jednadžbu (3.25) dobiva se:

$$\Delta_2 s = \int_{v^\circ}^v \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv. \quad (3.32)$$

Ponovo se provodi cijepanje integrala po poznatom obrascu:

$$\Delta_2 s = \int_{v^\circ}^v \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv + \int_{\infty}^v \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv. \quad (3.33)$$

Prvi integral na desnoj strani opisuje vladanje idealnog plina – vrijedi  $(\partial p/\partial T)_v = R/v$ :

$$\Delta_2 s = \int_{v^\circ}^v \frac{R}{v} dv + \int_{\infty}^v \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv. \quad (3.34)$$

U nastavku, desnoj se strani dodaje i oduzima član koji opisuje promjenu entropije idealnog plina od beskonačnog volumena do volumena sustava:

$$\Delta_2 s = \int_{v^\circ}^v \frac{R}{v} dv + \int_{\infty}^v \frac{R}{v} dv + \int_{\infty}^v \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv - \int_{\infty}^v \frac{R}{v} dv. \quad (3.35)$$

Nakon sređivanja dolazi se do:

$$\Delta_2 s = \int_{v^\circ}^v \frac{R}{v} dv + \int_{\infty}^v \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{v} \right] dv. \quad (3.36)$$

Prvi se član na desnoj strani još i integrira:

$$\Delta_2 s = R \ln \frac{v}{v^\circ} + \int_{\infty}^v \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{v} \right] dv. \quad (3.37)$$

Dobiveni je izraz funkcija odstupanja entropije, prikladna za uvrštavanje jednadžbi stanja eksplicitnih po tlaku:

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

Konačno, izraz za izračunavanje entropije realnog 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, odnosno:

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

za jednadžbe stanja eksplicitne po tlaku.

**PRIMJER 3.1:** Na osnovi van der Waalsove jednadžbe stanja treba prirediti i raspraviti dijagrame koji prikazuju ovisnost funkcije odstupanja za entalpiju i entropiju etana ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) o tlaku i temperaturi. Makroskopski parametri vdW-jednadžbe stanja za etan su:  $T_K=305,32$  K,  $p_K=48,72$  bar.

**RJEŠENJE:** Van der Waalsova jednadžba stanja dvoparameterska je jednadžba eksplicitna po tlaku. Odgovarajuća jednadžba za izračunavanje funkcije odstupanja entalpije (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 prvog člana na desnoj strani jednadžbe zahtijeva poznavanje vrijednosti molarnog volumena  $v$ , odnosno koeficijenta kompresibilnosti  $z$ . To znači da prvo treba izračunati molarni volumen realnog 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 funkcije odstupanja entropije (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 odabranom referentnom tlaku  $p^\circ$ , jer se  $v^\circ$  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 se dobiva:

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



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

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

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  $h-h^\circ$ , odnosno  $s-s^\circ$  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 integralnog člana treba izračunati molarni volumen fluida (plina, ili kapljevine, ovisno o uvjetima  $p$  i  $T$ ).

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

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

Dio funkcije odstupanja entropije kao posljedica neidealnosti izračunava se prema:

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

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 realnog fluida s povišenjem temperature približavaju svojstvima idealnog plina. Funkcije odstupanja u području ukapljivanja imaju skok – iz odgovarajućih vrijednosti mogu se procijeniti entalpija, odnosno entropija isparavanja.

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

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

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

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

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

Funkcija odstupanja entalpije uglavnom je negativna; entalpije realnog fluida niže su od entalpija idealnog što je posljedica privlačnih međudjelovanja čestica. U području vrlo visokih tlakova entalpija linearno raste s tlakom:

$$\lim_{p \rightarrow \infty} z = B = \frac{pb}{RT}, \quad (3.56)$$

$$\lim_{p \rightarrow \infty} v = b, \quad (3.57)$$

$$\lim_{p \rightarrow \infty} (h - h^\circ) = \lim_{p \rightarrow \infty} \left[ RT(z-1) - \frac{a}{v} \right] = pb - RT - \frac{a}{b}, \quad (3.58)$$

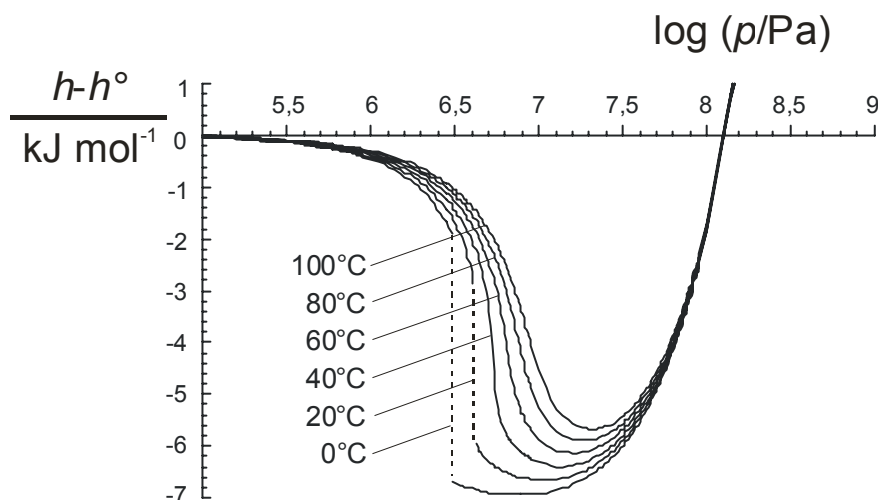
i poprima pozitivne vrijednosti. Na entalpiju u ovom području odlučujuće utječu odbojna međudjelovanja čestica na vrlo maloj udaljenosti.

Dio funkcije odstupanja entropije uslijed neidealnosti plina uvijek je negativan. Granična vrijednost neidealnosti u području visokih tlakova je 0:

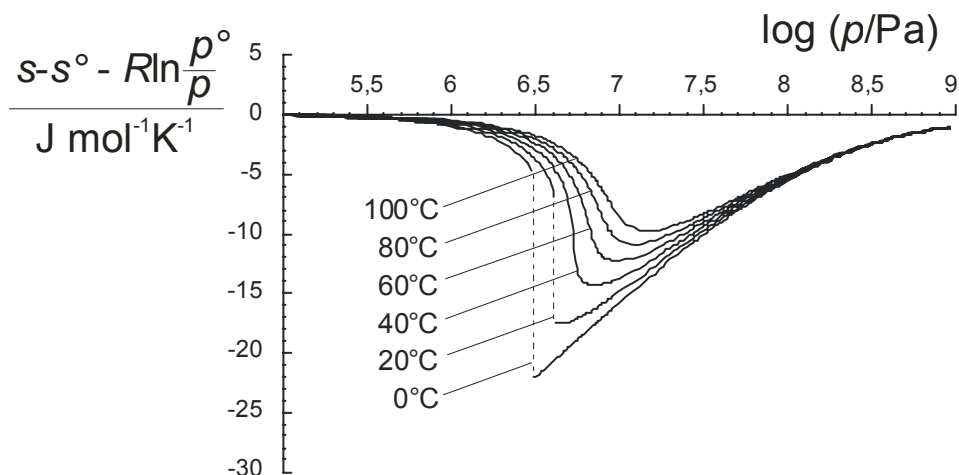
$$\lim_{p \rightarrow \infty} (h - h^\circ) = \lim_{p \rightarrow \infty} \left[ RT(z-1) - \frac{a}{v} \right] = pb - RT - \frac{a}{b}, \quad (3.59)$$

$$\begin{aligned} \lim_{p \rightarrow \infty} \left( s - s^\circ - R \ln \frac{p^\circ}{p} \right) &= \lim_{p \rightarrow \infty} \left[ R \ln \frac{z(v-b)}{v} \right] = \\ &= \lim_{p \rightarrow \infty} \left[ R \ln \frac{p(v-b)}{RT} \right] = \\ &= \lim_{p \rightarrow \infty} \left\{ R \ln \left[ \left( \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right) \frac{v-b}{RT} \right] \right\} = \\ &= \lim_{p \rightarrow \infty} \left\{ R \ln \left[ 1 - \frac{a(v-b)}{v^2 RT} \right] \right\} = \\ &= R \ln \left[ 1 - \frac{a(b-b)}{b^2 RT} \right] = 0 \end{aligned} \quad (3.60)$$

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 Funkcija odstupanja entalpije,  $h-h^\circ$ , u ovisnosti o tlaku i temperaturi, izračunata za etan pomoću van der Waalsove jednadžbe stanja.



Slika 3.6 Dio funkcije odstupanja entropije 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 osnovnog termodinamičkog izraza (1.35) za diferencijal Gibbsove energije:

$$dg = vdp - sdT$$

Funkcija odstupanja je, po definiciji, razlika iznosa termodinamičke veličine realnog plina pri nekoj temperaturi i tlaku, u odnosu na termodinamičku veličinu idealnog plina pri istoj temperaturi i referentnom tlaku. Funkcija odstupanja odnosi se, dakle, na stalnu temperaturu, pa vrijedi:

$$(dg)_T = vdp. \tag{3.61}$$

Funkcija odstupanja Gibbsove energije stoga se može izračunati prema:

$$g - g^\circ = \int_{p^\circ}^p v dp. \quad (3.62)$$

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:

$$g - g^\circ = \int_0^p v dp + \int_{p^\circ}^0 v dp. \quad (3.63)$$

Sada se desnoj strani jednadžbe može dodati i oduzeti integral koji opisuje promjenu Gibbsove energije idealnog plina od nultog do tlaka sustava:

$$g - g^\circ = \int_0^p v dp - \int_0^p \frac{RT}{p} dp + \int_{p^\circ}^0 v dp + \int_0^p \frac{RT}{p} dp. \quad (3.64)$$

Nakon pojednostavljivanja dolazi se do relacije:

$$\begin{aligned} g - g^\circ &= \int_0^p \left( v - \frac{RT}{p} \right) dp + RT \ln \frac{p}{p^\circ} = \\ &= RT \int_0^p (z-1) d \ln p + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \end{aligned} \quad (3.65)$$

iz koje se jednostavnim uvrštavanjem  $v$ , odnosno  $z$  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:

$$\begin{aligned} s - s^\circ &= - \left[ \frac{\partial (g - g^\circ)}{\partial T} \right]_p = \\ &= R \int_0^p \left[ 1 - z - T \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_p \right] d \ln p - R \ln \frac{p}{p^\circ} \end{aligned} \quad (3.66)$$

$$h - h^\circ = (g - g^\circ) + T(s - s^\circ), \quad (3.67)$$

$$u - u^\circ = (g - g^\circ) + T(s - s^\circ) - RT(z - 1), \quad (3.68)$$

$$a - a^\circ = (g - g^\circ) - RT(z - 1). \quad (3.69)$$

**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:

$$g - g^\circ = \int_0^p B dp + RT \ln \frac{p}{p^\circ}. \quad (3.70)$$

Slijedi analitička integracija. Konačni izraz za funkciju odstupanja Gibbsove energije je:

$$g - g^\circ = Bp + RT \ln \frac{p}{p^\circ}. \quad (3.71)$$

Funkcija odstupanja entropije je:

$$s - s^\circ = R \int_0^p \left\{ 1 - \left( 1 + B \frac{p}{RT} \right) - T \left[ \partial \left( 1 + B \frac{p}{RT} \right) / \partial T \right]_p \right\} \frac{dp}{p} - R \ln \frac{p}{p^\circ}. \quad (3.72)$$

Nakon pojednostavljivanja slijedi:

$$s - s^\circ = R \int_0^p \left[ -\frac{1}{R} \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_p \right] dp - R \ln \frac{p}{p^\circ}, \quad (3.73)$$

odnosno:

$$s - s^\circ = -p \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_p - R \ln \frac{p}{p^\circ}. \quad (3.74)$$

Odgovarajuće funkcije odstupanja za entalpiju, unutrašnju energiju i Helmholtzovu energiju su:

$$h - h^\circ = p \left[ B - T \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_p \right], \quad (3.75)$$

$$u - u^\circ = -pT \left( \frac{\partial B}{\partial T} \right)_p, \quad (3.76)$$

$$a - a^\circ = RT \ln \frac{p}{p^\circ}. \quad (3.77)$$

Kod jednadžbi stanja eksplicitnih po tlaku, posebice važnih u kemijskom inženjerstvu, umjesto od Gibbsove, polazi se od Helmholtzove energije. Termodinamički izraz za diferencijal (1.34) je:

$$da = -p dv - s dT$$

Funkcija odstupanja odnosi se na stalnu temperaturu, pa vrijedi:

$$(da)_T = -p dv. \quad (3.78)$$

Integralni izraz za funkciju odstupanja Helmholtzove energije glasi:

$$a - a^\circ = - \int_{v^\circ}^v p dv. \quad (3.79)$$

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:

$$a - a^\circ = -\int_{\infty}^v p dv - \int_{v^\circ}^{\infty} p dv. \quad (3.80)$$

Desnoj se strani jednadžbe dodaje i oduzima integral koji opisuje promjenu Helmholtzove energije idealnog plina od stanja beskonačnog volumena do volumena sustava:

$$a - a^\circ = -\int_{\infty}^v p dv + \int_{\infty}^v \frac{RT}{v} dv - \int_{v^\circ}^{\infty} p dv - \int_{\infty}^v \frac{RT}{v} dv. \quad (3.81)$$

Nakon pojednostavljivanja dolazi se do izraza:

$$a - a^\circ = -\int_{\infty}^v \left( p - \frac{RT}{v} \right) dv - RT \ln \frac{v}{v^\circ}. \quad (3.82)$$

Uvrštavanjem  $p$  iz jednadžbe stanja eksplicitne po tlaku određuje se analitički izraz za funkciju odstupanja Helmholtzove energije.

Izrazi za ostale funkcije odstupanja su:

$$s - s^\circ = -\left[ \frac{\partial (a - a^\circ)}{\partial T} \right]_v = \int_{\infty}^v \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{v} \right] dv + R \ln \frac{v}{v^\circ}, \quad (3.83)$$

$$h - h^\circ = (a - a^\circ) + T(s - s^\circ) + RT(z - 1), \quad (3.84)$$

$$u - u^\circ = (a - a^\circ) + T(s - s^\circ), \quad (3.85)$$

$$g - g^\circ = (a - a^\circ) + RT(z - 1). \quad (3.86)$$

**PRIMJER 3.3:** Treba prirediti analitičke izraze za funkcije odstupanja na osnovi RK, SRK i PR jednadžbe stanja.

**RJEŠENJE:**

*Redlich-Kwongova* (RK) jednadžba stanja prikazuje se izrazom (2.98):

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

Funkcija odstupanja za Helmholtzovu energiju je:

$$a - a^\circ = -\int_{\infty}^v \left[ \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)} - \frac{RT}{v} \right] dv - RT \ln \frac{v}{v^\circ}. \quad (3.87)$$

Nakon integriranja i pojednostavljivanja dobiva se:

$$a - a^\circ = RT \ln \frac{v^\circ}{v-b} + \frac{a}{b\sqrt{T}} \ln \frac{v}{v+b}. \quad (3.88)$$

Funkcija odstupanja za entropiju je:

$$s - s^\circ = - \left[ \partial \left( RT \ln \frac{v^\circ}{v-b} + \frac{a}{b\sqrt{T}} \ln \frac{v}{v+b} \right) / \partial T \right]_v =$$

$$= -R \ln \frac{v^\circ}{v-b} + \frac{a}{2bT^{3/2}} \ln \frac{v}{v+b} \quad (3.89)$$

Ostale funkcije odstupanja su:

$$h - h^\circ = \frac{3a}{2b\sqrt{T}} \ln \frac{v}{v+b} + RT(z-1), \quad (3.90)$$

$$u - u^\circ = \frac{3a}{2b\sqrt{T}} \ln \frac{v}{v+b}, \quad (3.91)$$

$$g - g^\circ = RT \ln \frac{v^\circ}{v-b} + \frac{a}{b\sqrt{T}} \ln \frac{v}{v+b} + RT(z-1). \quad (3.92)$$

**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:

$$a - a^\circ = - \int_{\infty}^v \left[ \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)} - \frac{RT}{v} \right] dv - RT \ln \frac{v}{v^\circ}. \quad (3.93)$$

Nakon integriranja i pojednostavljivanja dobiva se:

$$a - a^\circ = RT \ln \frac{v^\circ}{v-b} + \frac{a\alpha}{b} \ln \frac{v}{v+b}. \quad (3.94)$$

Funkcija odstupanja za entropiju je:

$$s - s^\circ = - \left[ \partial \left( RT \ln \frac{v^\circ}{v-b} + \frac{a\alpha}{b} \ln \frac{v}{v+b} \right) / \partial T \right]_v =$$

$$= -R \ln \frac{v^\circ}{v-b} - \frac{a}{b} \ln \frac{v}{v+b} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_v \quad (3.95)$$

Ostale funkcije odstupanja su:

$$h - h^\circ = \frac{a}{b} \ln \frac{v}{v+b} \left\{ \alpha - T \left[ \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right]_v \right\} + RT(z-1), \quad (3.96)$$

$$u - u^\circ = \frac{a}{b} \ln \frac{v}{v+b} \left\{ \alpha - T \left[ \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right]_v \right\}, \quad (3.97)$$

$$g - g^\circ = RT \ln \frac{v^\circ}{v-b} + \frac{a\alpha}{b} \ln \frac{v}{v+b} + RT(z-1). \quad (3.98)$$

**Peng-Robinsonova** (PR) jednačba 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:

$$a - a^\circ = - \int_{\infty}^v \left[ \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v^2 + 2bv - b^2} - \frac{RT}{v} \right] dv - RT \ln \frac{v}{v^\circ}. \quad (3.99)$$

Nakon integriranja i pojednostavljivanja dobiva se:

$$a - a^\circ = RT \ln \frac{v^\circ}{v-b} - \frac{a\alpha}{b 2\sqrt{2}} \ln \frac{v+b(1+\sqrt{2})}{v+b(1-\sqrt{2})}. \quad (3.100)$$

Funkcija odstupanja za entropiju je:

$$\begin{aligned} s - s^\circ &= - \left\{ \partial \left[ RT \ln \frac{v^\circ}{v-b} - \frac{a\alpha}{b 2\sqrt{2}} \ln \frac{v+b(1+\sqrt{2})}{v+b(1-\sqrt{2})} \right] / \partial T \right\}_v = \\ &= -R \ln \frac{v^\circ}{v-b} + \frac{a}{b 2\sqrt{2}} \ln \frac{v+b(1+\sqrt{2})}{v+b(1-\sqrt{2})} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_v. \end{aligned} \quad (3.101)$$

Ostale funkcije odstupanja su:

$$h - h^\circ = \frac{a}{b 2\sqrt{2}} \ln \frac{v+b(1+\sqrt{2})}{v+b(1-\sqrt{2})} \left[ T \left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_v - \alpha \right] + RT(z-1), \quad (3.102)$$

$$u - u^\circ = \frac{a}{b 2\sqrt{2}} \ln \frac{v+b(1+\sqrt{2})}{v+b(1-\sqrt{2})} \left[ T \left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_v - \alpha \right], \quad (3.103)$$

$$g - g^\circ = RT \ln \frac{v^\circ}{v-b} - \frac{a\alpha}{b 2\sqrt{2}} \ln \frac{v+b(1+\sqrt{2})}{v+b(1-\sqrt{2})} + RT(z-1). \quad (3.104)$$

**PRIMJER 3.4:** Treba prirediti  $T$ - $s$  i  $p$ - $h$  dijagrame za etan u širokom području temperatura i tlakova na osnovi Peng-Robinsonove jednadžbe stanja. Parametri PR-jednadžbe stanja su:  $T_K=305,32$  K,  $p_K=48,72$  bar,  $\omega=0,099$ . Od podataka potrebna je još ovisnost toplinskog kapaciteta idealnog plina o temperaturi:

$$\frac{c_p^{\text{id}}}{R} = 4,178 - 4,427 \cdot 10^{-3} \frac{T}{K} + 5,660 \cdot 10^{-5} \left( \frac{T}{K} \right)^2 - 6,651 \cdot 10^{-8} \left( \frac{T}{K} \right)^3 + 2,487 \cdot 10^{-11} \left( \frac{T}{K} \right)^4. \quad (3.105)$$

koja vrijedi u temperaturnom području od 50 do 1000 K.

**RJEŠENJE:** Peng-Robinsonova jednadžba stanja troparametarska je jednadžba eksplicitna po tlaku. Iz odgovarajuće jednadžbe (3.19) slijedi:

$$h_1 = h_{\text{ref}} + \int_{T^\circ}^T c_p^{\text{id}} dT + (h - h^\circ). \quad (3.106)$$



Uvrštavanjem jednadžbe (3.102) dobiva se:

$$h_1 = h_{\text{ref}} + \int_{T^\circ}^T c_p^{\text{id}} dT + RT(z-1) + \frac{a}{b2\sqrt{2}} \ln \frac{v+b(1+\sqrt{2})}{v+b(1-\sqrt{2})} \left[ T \left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_v - \alpha \right]. \quad (3.107)$$

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 jednadžbe izračunava se iz temperaturne ovisnosti toplinskog kapaciteta.

Izračunavanje trećeg člana zahtijeva poznavanje vrijednosti koeficijenta kompresibilnosti  $z$ . To znači da prvo treba izračunati molarni volumen realnog plina postupkom opisanim u odjeljku 2.17. 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 kapljevit. Nakon toga izračunava se  $z$  stabilne faze i uvrštava u prethodni izraz. Slično vrijedi i za četvrti član. Potreban izraz za diferencijal  $\alpha$  po temperaturi je:

$$\left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_v = -\kappa \sqrt{\frac{\alpha}{TT_K}}. \quad (3.108)$$

Izrazi za izračunavanje entropije realnog fluida su:

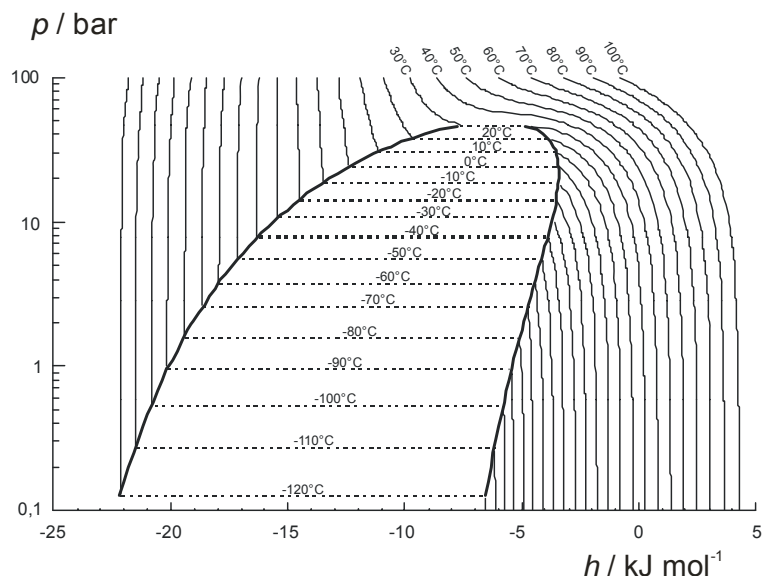
$$s = s_{\text{ref}} + \int_{T^\circ}^T \frac{c_p^{\text{id}}}{T} dT + (s - s^\circ), \quad (3.109)$$

$$s = s_{\text{ref}} + \int_{T^\circ}^T \frac{c_p^{\text{id}}}{T} dT - R \ln \frac{v^\circ}{v-b} + \frac{a}{b2\sqrt{2}} \ln \frac{v+b(1+\sqrt{2})}{v+b(1-\sqrt{2})} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_v. \quad (3.110)$$

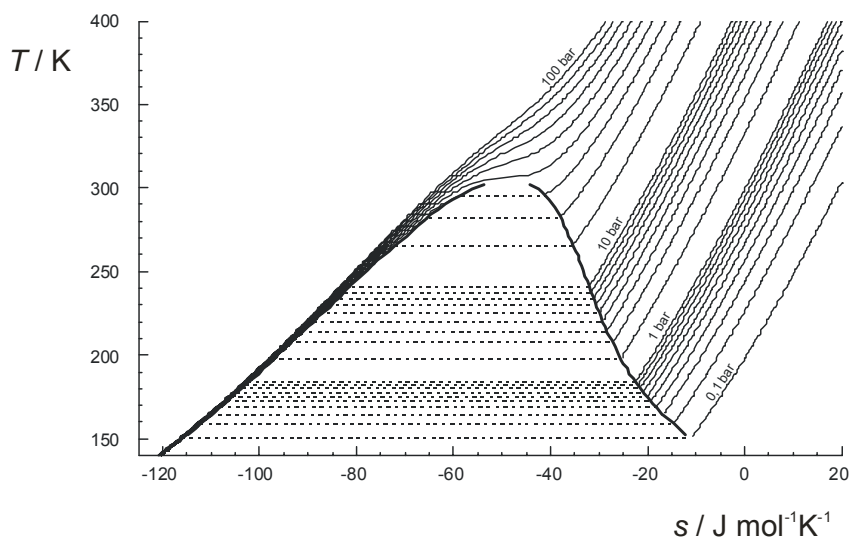
Entropiji referentnog stanja pridružuje se iznos  $s_{\text{ref}}=0$ . Molarni volumen idealnog plina pri referentnom tlaku izračunava se prema:

$$v^\circ = \frac{RT}{p^\circ}. \quad (3.111)$$

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 jednačbe stanja. Referentno je stanje idealnog 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 jednačbe stanja. Referentno je stanje idealnog plina pri 1 bar i 25 °C s entropijom 0 J/(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, odnosno isti koeficijent kompresibilnosti,  $z = f(T_r, p_r)$ . Budući da je dokazano da su funkcije odstupanja termodinamičkih veličina ovisne jedino o volumetrijskim svojstvima, pokazuje se da i za njih vrijedi načelo korespondentnih stanja. Tako se npr. izraz za funkciju odstupanja za entalpiju, jednačba (3.7):

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

može prevesti u reducirani oblik uvođenjem zamjene:

$$v = \frac{RT}{p} z, \quad (3.112)$$

odnosno:

$$\left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} z + \frac{RT}{p} \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_p. \quad (3.113)$$

Nakon uvrštavanja i pojednostavljivanja dobiva se:

$$h - h^\circ = \int_0^p \left[ -\frac{RT^2}{p} \left( \frac{\partial z}{\partial T} \right)_p \right] dp. \quad (3.114)$$

Sada se tlak i temperatura mogu zamijeniti odgovarajućim reduciranim veličinama. Uređivanjem jednačbe dolazi se do izraza:

$$\frac{h - h^\circ}{T_K} = -RT_r^2 \int_0^{p_r} \left[ \frac{1}{p_r} \left( \frac{\partial z}{\partial T_r} \right)_{p_r} \right] dp_r; \quad (3.115)$$

lijeva strana izraza je reducirana funkcija odstupanja entalpije, a integral na desnoj strani pokazuje da njen iznos ne ovisi o svojstvima svakog pojedinog fluida, tj. o  $p_K$  i  $T_K$ . Slično vrijedi i za funkciju odstupanja entropije. Izraz:

$$s - s^\circ = \int_0^p \left[ \frac{R}{p} - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dp, \quad (3.116)$$

kao dio funkcije odstupanja entropije koji potječe od neidealnosti plina, prevodi se u:

$$s - s^\circ = R \int_0^{p_r} \left[ \frac{1-z}{p_r} - \frac{T_r}{p_r} \left( \frac{\partial z}{\partial T_r} \right)_{p_r} \right] dp_r. \quad (3.117)$$

Prikazani izrazi pokazuju da se funkcije odstupanja entalpije i entropije mogu, u načelu, prikazati na poopćenom 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 određenog kritičnog 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 funkciju odstupanja entalpije, odnosno entropije s reduciranim tlakom i temperaturom, za fluide kritičnog koeficijenta kompresibilnosti  $z_K = 0,27$ . Slični su dijagrami priređeni i za druge  $z_K$ .

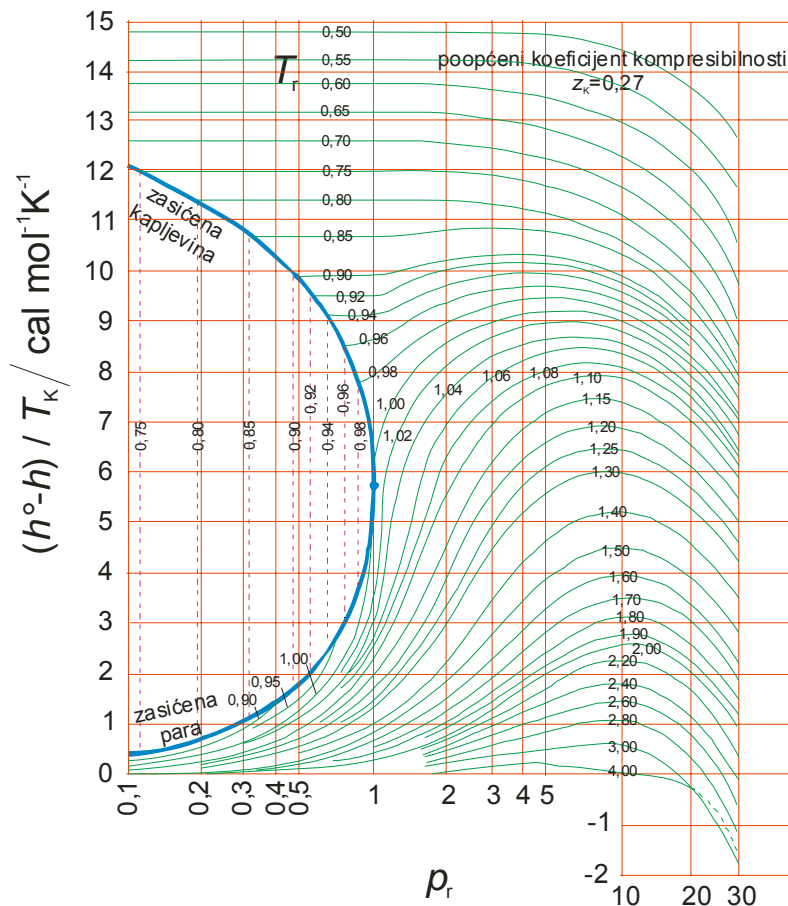
U ovom je poglavlju već pokazano da se funkcije odstupanja mogu izračunati iz jednačbi stanja eksplicitnih po volumenu, poput vdW, RK, SRK ili PR jednačbe. Posljednje dvije su troparametarske jednačbe koje volumetrijska svojstva realnog fluida povezuju s iznosima  $T_K$ ,  $p_K$  i  $\omega$ . Dakle, u okviru načela termodinamičke sličnosti kritični koeficijent kompresibilnosti može se zamijeniti s Pitzerovim koeficijentom acentričnosti.

Jedan od najšire prihvaćenih postupaka izračunavanja funkcija odstupanja je Lee-Keslerov. Detaljno je opisan u prethodnom poglavlju, u raspravi o koeficijentu kompresibilnosti. Izračunavanje se provodi linearnim interpolacijsko-ekstrapolacijskim formulama za entalpiju:

$$\left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right) = \left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right)^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(R)}} \left[ \left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right)^{(R)} - \left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right)^{(0)} \right], \quad (3.118)$$

odnosno entropiju:

$$\left(\frac{s^\circ - s}{R}\right) = \left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(R)}} \left[ \left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(R)} - \left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(0)} \right] - \ln \frac{p^\circ}{p}. \quad (3.119)$$



**Slika 3.9** Reducirana funkcija odstupanja entalpije u ovisnosti o reduciranom tlaku i temperaturi. Krivulje konstruirane na osnovi osrednjenih eksperimentalnih podataka za plinove kritičnog koeficijenta kompresibilnosti  $z_k = 0,27$ . Treba obratiti pozornost da su podaci prikazani u obliku  $(h^\circ - h)/T_K$  umjesto  $(h - h^\circ)/T_K$  da bi se izbjegle negativne vrijednosti ordinate. Prema (HOUGEN, 1964).

U prethodnim izrazima,  $(h^\circ - h)/(RT_K)$  je reducirana funkcija odstupanja entalpije, a  $(s^\circ - s)/R$  reducirana funkcija odstupanja entropije. Gornji indeks  $^{(0)}$  označava argon, fluid sferičnih čestica,  $\omega = -0,002$ , a gornji indeks  $^{(R)}$   $n$ -oktan, fluid izduljenih čestica,  $\omega = 0,399$ . Reducirane funkcije odstupanja Lee i Kesler su izračunali pomoću Starlingove modifikacije Benedict-Webb-Rubinove jednadžbe stanja (eksplicitne po tlaku) i tabelirali za različite vrijednosti reduciranog tlaka i temperature. Radi jednostavnosti, umjesto tabeliranja svojstava  $n$ -oktana izravno su tabelirane vrijednosti označene gornjim indeksom<sup>(1)</sup>:

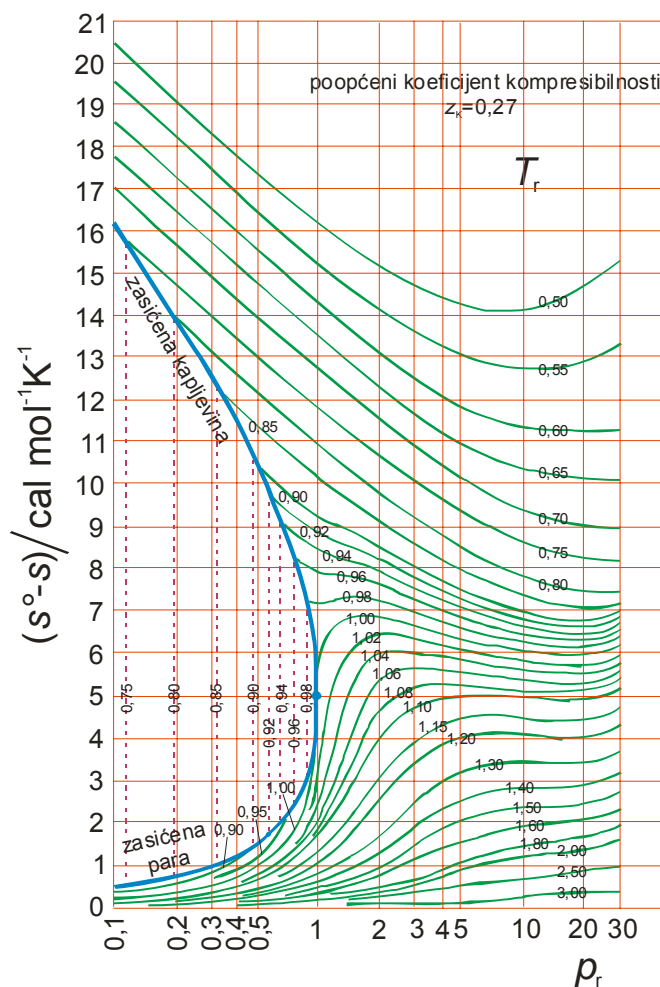
$$\left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right)^{(1)} = \frac{1}{\omega^{(R)}} \left[ \left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right)^{(R)} - \left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right)^{(0)} \right], \quad (3.120)$$

$$\left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(1)} = \frac{1}{\omega^{(R)}} \left[ \left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(R)} - \left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(0)} \right], \quad (3.121)$$

pa jednađbe (3.118) i (3.119) prelaze u oblik:

$$\left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right) = \left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right)^{(0)} + \omega \left(\frac{h^\circ - h}{RT_K}\right)^{(1)}, \quad (3.122)$$

$$\left(\frac{s^\circ - s}{R}\right) = \left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(0)} + \omega \left(\frac{s^\circ - s}{R}\right)^{(1)} - \ln \frac{p^\circ}{p}. \quad (3.123)$$



**Slika 3.10** Reducirana funkcija odstupanja entropije u ovisnosti o reduciranom tlaku i temperaturi. Krivulje konstruirane na osnovi osrednjenih eksperimentalnih podataka za plinove kritičnog koeficijenta kompresibilnosti  $z = 0.27$ . Treba obratiti pozornost da su podaci prikazani u obliku  $(s^\circ - s)$  umjesto  $(s - s^\circ)$  da bi se izbjegle negativne vrijednosti ordinate. Prema (HOUGEN, 1964.).

**PRIMJER 3.5:** Treba procijeniti entalpiju i entropiju etena pri temperaturi od  $12^\circ \text{C}$  i tlaku od  $74.6 \text{ atm}$  u odnosu na referentni tlak od  $1 \text{ bar}$  i  $298.15^\circ \text{C}$ , prema Lee-Keslerovom

postupku. Termodinamički podaci za eten su:  $T_K = 282,4 \text{ K}$ ,  $p_K = 49,7 \text{ atm}$ ,  $\omega = 0,085$ ,  $M = 28,05 \text{ g/mol}$ .

Molarni toplinski kapacitet idealnog 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:

$$h - h^\circ = -(3,77057RT_K) = -3,77057 \cdot 8,314 \cdot 282,4 = -8852,83 \text{ J mol}^{-1}.$$

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 idealnog plina pri referentnim uvjetima pridružit 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 ravnotežnog stanja je Gibbsova energija, prema (1.13) i (1.5):

$$g = h - Ts = u + pv - Ts. \quad (3.124)$$

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 idealnog plina o tlaku pri konstantnoj temperaturi posebice je jednostavan i glasi:

$$(dg)_T^{\text{id}} = \frac{RT}{p} dp = RT d \ln p. \quad (3.125)$$

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:

$$(dg)_T = vdp = RT d \ln f. \quad (3.126)$$

Diferencijalni oblik ove jednadžbe ne dopušta izračunavanje apsolutnog iznosa fugacitivnosti. Stoga je definiciju fugacitivnosti potrebno upotpuniti graničnim uvjetom. Prikladan granični uvjet:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1. \quad (3.127)$$

izvodi se iz spoznaje da se realni plin vlada praktički idealno pri vrlo niskim tlakovima. Omjer  $f/p$  naziva se **koeficijentom fugacitivnosti**:

$$\varphi = \frac{f}{p}. \quad (3.128)$$

Fugacitivnost je, dakle, veličina izvedena da bi se olakšalo izračunavanje Gibbsove energije sustava kao središnje veličine kemijske i kemijsko-inženjerske termodinamike.

### 3.8. Izračunavanje fugacitivnosti iz jednadžbe stanja

Prema definicijskom izrazu (3.126) očito je da se fugacitivnost realnog fluida može izračunati iz volumetrijskih svojstava. Definijski je izraz potrebno prilagoditi za uvrštavanje jednadžbi stanja eksplicitnih po volumenu, odnosno tlaku. Polazi se od preuređene definicijske jednadžbe:

$$RT \left( \frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T = v. \quad (3.129)$$

Objema stranama jednadžbe može se oduzeti član  $RT(\partial \ln p / \partial p)$ :



$$RT \left( \frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T - RT \left( \frac{\partial \ln p}{\partial p} \right)_T = v - RT \left( \frac{\partial \ln p}{\partial p} \right)_T. \quad (3.130)$$

Pojednostavljenjem, uz  $\partial \ln p / \partial p = 1/p$  i  $\varphi = f/p$ , dolazi se do:

$$RT \left( \frac{\partial \ln \varphi}{\partial p} \right)_T = v - \frac{RT}{p}. \quad (3.131)$$

Slijedi integriranje:

$$RT \int_0^{\ln \varphi} \partial \ln \varphi = \int_0^p \left( v - \frac{RT}{p} \right) dp, \quad (3.132)$$

pri čemu se dolazi do:

$$RT \ln \varphi = \int_0^p \left( v - \frac{RT}{p} \right) dp, \quad (3.133)$$

Odnosno, nakon antilogaritmiranja i uz (3.128) do:

$$f = p \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_0^p \left( v - \frac{RT}{p} \right) dp \right], \quad (3.134)$$

Prethodni izraz omogućuje izračunavanje fugacitivnosti realnog plina iz jednadžbe stanja eksplicitne po volumenu. Za jednadžbe stanja eksplicitne po tlaku podintegralni izraz se razlaže na članove realnoga i idealnoga plina:

$$f = p \exp \left[ \frac{1}{RT} \left( \int_0^p v dp - \int_0^p \frac{RT}{p} dp \right) \right]. \quad (3.135)$$

Prijelaz integralnog člana na  $p dv$  oblik rješava se jednadžbom (3.9). Prijelaz idealnog integralnog člana rješava se istom jednadžbom, koja se dijeli produktom  $p v$ :

$$\frac{dp}{p} = \frac{d(pv)}{pv} - \frac{dv}{v}. \quad (3.136)$$

Uvrštavanjem (3.9) i (3.136) u (3.135), uz prilagođavanje granica integracije, dobiva se:

$$f = p \exp \left\{ \frac{1}{RT} \left[ \int_{RT}^{pv} d(pv) - \int_{\infty}^v p dv - RT \int_{RT}^{pv} \frac{d(pv)}{pv} + \int_{\infty}^v \frac{RT}{v} dv \right] \right\}, \quad (3.137)$$

što se pojednostavljuje do:

$$f = p \exp \left[ (z-1) - \ln z + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^v \left( \frac{RT}{v} - p \right) dv \right]. \quad (3.138)$$

Ovaj je izraz prikladan za izračunavanje fugacitivnosti iz jednadžbi stanja eksplicitnih po tlaku, poput vdW, RK, SRK ili PR jednadžbe.

Odgovarajući se izrazi mogu izvesti i kao nastavak jednostavne sheme za izračunavanje funkcija odstupanja. Za jednadžbe stanja eksplicitne po volumenu, koeficijent fugacitivnosti se izračunava prema:

$$\ln \varphi = \frac{g - g^\circ}{RT} - \ln \frac{p}{p^\circ} = \frac{1}{RT} \int_0^p \left( v - \frac{RT}{p} \right) dp = \int_0^p (z-1) d \ln p, \quad (3.139)$$

a za jednađbe stanja eksplicitne po tlaku, prema:

$$\ln \varphi = \frac{a - a^\circ}{RT} + \ln \frac{v}{v^\circ} + (z-1) - \ln z = \frac{1}{RT} \int_\infty^v \left( \frac{RT}{v} - p \right) dp + (z-1) - \ln z. \quad (3.140)$$

**PRIMJER 3.6:** Treba prirediti analitičke izraze za logaritam koeficijenta fugacitivnosti na osnovi RK, SRK i PR jednađbe stanja.

Kod **Redlich-Kwongove** (RK) jednađbe stanja, funkcija odstupanja za Helmholtzovu energiju dana je izrazom (3.88):

$$a - a^\circ = RT \ln \frac{v^\circ}{v-b} + \frac{a}{b\sqrt{T}} \ln \frac{v}{v+b}.$$

Uvrštavanjem u (3.140) i pojednostavljivanjem dobiva se:

$$\ln \varphi = \ln \frac{v}{v-b} + \frac{a}{bRT^{3/2}} \ln \frac{v}{v+b} + (z-1) - \ln z. \quad (3.141)$$

Za **Soave-Redlich-Kwongovu** (SRK) jednađbu odstupanje Helmholtzove energije je (3.94):

$$a - a^\circ = RT \ln \frac{v^\circ}{v-b} + \frac{a\alpha}{b} \ln \frac{v}{v+b}.$$

Uvrštavanjem u (3.140), te nakon pojednostavljivanja dobiva se:

$$\ln \varphi = \ln \frac{v}{v-b} + \frac{a\alpha}{bRT} \ln \frac{v}{v+b} + (z-1) - \ln z. \quad (3.142)$$

Za **Peng-Robinsonovu** (PR) jednađbu funkcija odstupanja

Peng-Robinsonova jednađba:

Funkcija odstupanja (3.100) za Helmholtzovu energiju je:

$$a - a^\circ = RT \ln \frac{v^\circ}{v-b} - \frac{a\alpha}{b2\sqrt{2}} \ln \frac{v+b(1+\sqrt{2})}{v+b(1-\sqrt{2})}. \quad (3.143)$$

Uvrštavanjem u (3.140), te nakon pojednostavljivanja dobiva se:

$$\ln \varphi = \ln \frac{v}{v-b} - \frac{a\alpha}{bRT2\sqrt{2}} \ln \frac{v+b(1+\sqrt{2})}{v+b(1-\sqrt{2})} + (z-1) - \ln z. \quad (3.144)$$

### 3.9. Izračunavanje Gibbsove energije pomoću fugacitivnosti

Iz definicije fugacitivnosti postavljene u prethodnom odjeljku još uvijek se ne može izračunati iznos Gibbsove energije realnog plina,  $g$ , jer nije definirana njena bilo referentna  $g_{\text{ref}}$ , bilo standardna vrijednost  $g^\circ$ .

Neka se kao referentno stanje fluida odabere stanje idealnog plina pri tlaku  $p^\circ$  (najčešće 1 atm ili 1 bar) i temperaturi  $T^\circ$  (najčešće 25 °C), i neka se tome stanju pridruže referentne vrijednosti entalpije,  $h_{\text{ref}}$  (najčešće 0), odnosno entropije,  $s_{\text{ref}}$  (najčešće 0, ili pak apsolutni iznos entropije). Gibbsova energija referentnog stanja tada je:

$$g_{\text{ref}} = h_{\text{ref}} - Ts_{\text{ref}}, \quad (3.145)$$

a standardna Gibbsova energija:

$$g^\circ = h^\circ - Ts^\circ. \quad (3.146)$$

Pritom, naravno, vrijede izrazi:

$$h^\circ = h_{\text{ref}} + \int_{T^\circ}^T c_p^{\text{id}} dT, \quad (3.147)$$

$$s^\circ = s_{\text{ref}} + \int_{T^\circ}^T \frac{c_p^{\text{id}}}{T} dT. \quad (3.148)$$

Sada je moguće izračunati Gibbsovu energiju bilo kojeg realnog fluida u odnosu na standardnu Gibbsovu energiju  $g^\circ$  (što je zapravo funkcija odstupanja Gibbsove energije) ili pak u odnosu na Gibbsovu energiju referentnog stanja (idealni plin pri  $T^\circ$  i  $p^\circ$ ). Tako postavljeni izrazi sukladni su onima pri raspravi o funkcijama odstupanja.

Gibbsova energija realnog fluida izračunava se prema:

$$g = \left( h_{\text{ref}} + \int_{T^\circ}^T c_p^{\text{id}} dT \right) - T \left( s_{\text{ref}} + \int_{T^\circ}^T \frac{c_p^{\text{id}}}{T} dT \right) + \int_{p^\circ}^p v dp. \quad (3.149)$$

Granice integracije zadnjeg člana na desnoj strani prethodne jednadžbe odgovaraju različitim stanjima plina, pa integral treba podijeliti na dva dijela:

$$\int_{p^\circ}^p v dp = \int_{p^\circ}^0 v dp + \int_0^p v dp. \quad (3.150)$$

Prvi integralni član opisuje vladanje idealnog plina, pa se može pisati:

$$\int_{p^\circ}^0 v dp = \int_{p^\circ}^0 \frac{RT}{p} dp + \int_0^p v dp. \quad (3.151)$$

Sada se desnoj strani jednadžbe može dodati i oduzeti integral  $(RT/p)dp$  u granicama od nultog do tlaka sustava. Rezultat nakon pojednostavljivanja glasi:

$$\int_{p^\circ}^p v dp = RT \ln \frac{p}{p^\circ} + \int_0^p \left( v - \frac{RT}{p} \right) dp. \quad (3.152)$$

Treba prepoznati da je integral na desnoj strani prethodne jednadžbe jednak  $RT \ln(f/p)$  – jednadžba (3.134) – pa slijedi:

$$\int_{p^\circ}^p v dp = RT \ln \frac{p}{p^\circ} + RT \ln \frac{f}{p}, \quad (3.153)$$

odnosno:

$$\int_{p^\circ}^p v dp = RT \ln \frac{f}{p^\circ}. \quad (3.154)$$

Uvrštavanjem u (3.149) dobiva se izraz za izračunavanje Gibbsove energije realnog fluida preko fugacitivnosti:

$$g = \left( h_{\text{ref}} + \int_{T^\circ}^T c_p^{\text{id}} dT \right) - T \left( s_{\text{ref}} + \int_{T^\circ}^T \frac{c_p^{\text{id}}}{T} dT \right) + RT \ln \frac{f}{p^\circ}. \quad (3.155)$$

Izraz za izračunavanje Gibbsove energije idealnog fluida može se dobiti izravnim integriranjem jednadžbe (3.125), prema:

$$g = g^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ}. \quad (3.156)$$

Usporedbom prethodnih dviju jednadžbi pokazuje se da se one razlikuju jedino u tome što je kod realnog izraza  $p$  zamijenjen sa  $f$ . Standardno stanje identično je za obje jednadžbe, pa se može, prema potrebi, uvesti zamjena:

$$f^\circ = p^\circ = 1 \text{ atm (1 bar)}. \quad (3.157)$$

K tome, usporedba može poslužiti za postavljanje intuitivne definicije fugacitivnosti: fugacitivnost je tlak koji bi imao realni fluid kad bi se vladao idealno. Puno preciznija definicija glasi: fugacitivnost realnog plina definirane Gibbsove energije jednaka je tlaku idealnog plina iste Gibbsove energije.

Da bi zorno prikazali fizički smisao fugacitivnosti (fugacitivnost realnog plina definirane Gibbsove energije jednaka je tlaku idealnog plina iste Gibbsove energije), odabran je sljedeći primjer.

**PRIMJER 3.7:** Dušik ( $\text{N}_2$ ,  $T_K = 126,20 \text{ K}$ ,  $p_K = 33,98 \text{ bar}$ ,  $\omega = 0,037$ ) se nalazi pri temperaturi od  $128 \text{ K}$ , dakle iznad kritične temperature i ne može se ukapljiti. Referentni tlak je  $1 \text{ atm}$ . Treba grafički prikazati fizički smisao fugacitivnosti primjenom SRK-jednadžbe stanja realnog plina.

Gibbsova energija kao funkcija tlaka se za idealni plin računa prema:

$$\frac{(g - g^\circ)^{\text{id}}}{RT} = \ln \frac{p}{p^\circ}. \quad (3.158)$$

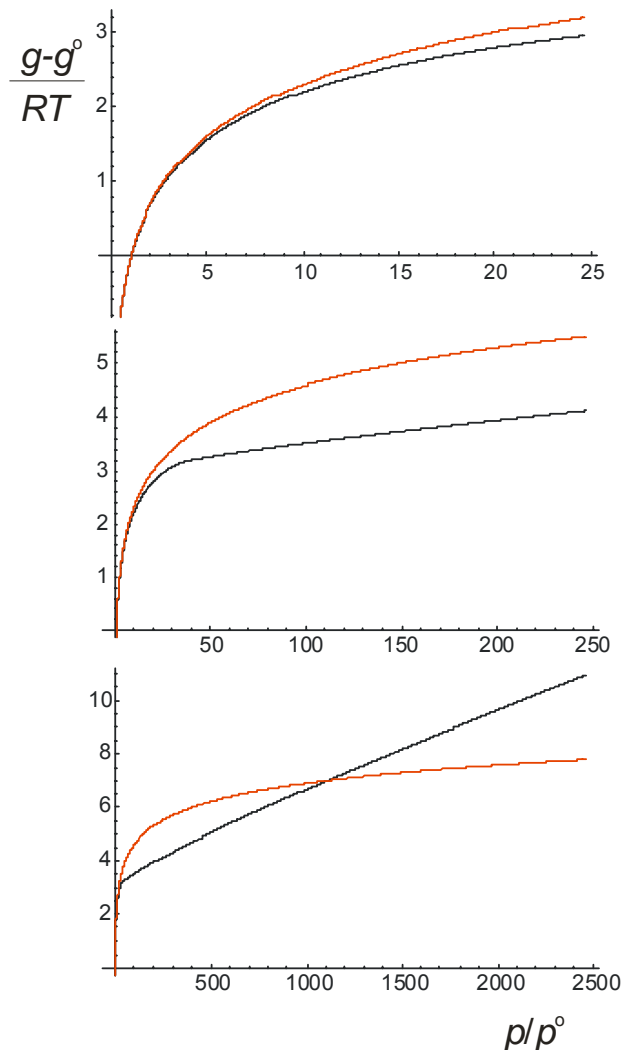
Jednadžba za izračunavanje ovisnosti Gibbsove energije realnog plina, opisanog SRK-jednadžbom, o tlaku jest, prema (3.98):

$$\frac{g - g^\circ}{RT} = \ln \frac{v^\circ}{v - b} + \frac{a\alpha}{RTb} \ln \frac{v}{v + b} + (z - 1). \quad (3.159)$$

U prethodnom izrazu,  $v$  je funkcija  $p$ , i izračunava se iz SRK jednadžbe, rješavanjem polinoma trećeg stupnja (izraz 2.113),  $z$  se izračunava prema  $z = pv/(RT)$ , a  $v^\circ$  je referentni volumen, koji se računa prema  $v^\circ = RT/p^\circ$ .

Na slici 3.11 prikazana je Gibbsova energija idealnog, odnosno realnog plina (dušika pri  $128 \text{ K}$ ) 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

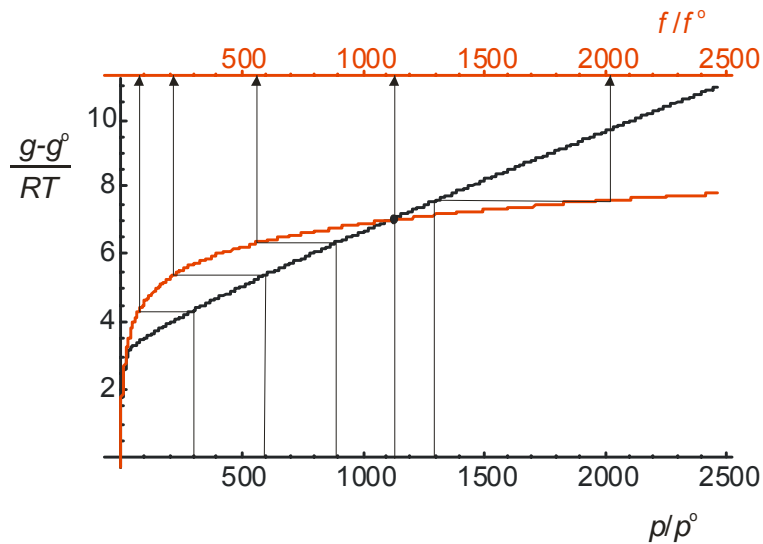
Gibbsova energija realnog plina manja je od energije idealnog (dominiraju privlačna međudjelovanja čestica), dok je u području visokih tlakova situacija obrnuta (dominiraju odbojna međudjelovanja čestica).



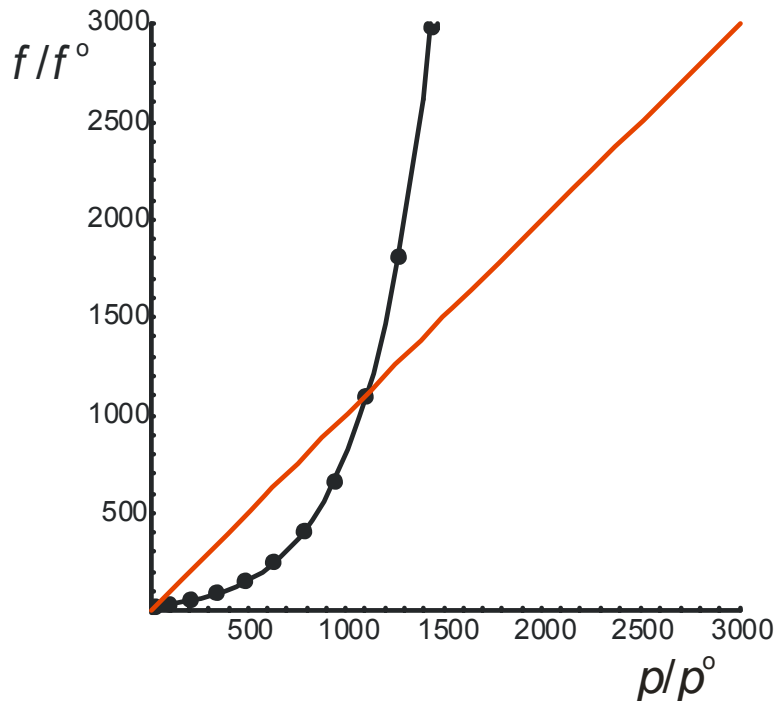
**Slika 3.11** Gibbsova energija realnog (crno), odnosno idealnog (crveno) plina kao funkcija tlaka; dijagrami izračunati za dušik pri 128 K, realni pomoću Soave-Redlich-Kwongove jednačbe stanja. Referentni tlak je 1 atm.

Na slici 3.12 uvećano je prikazana ista ovisnost kao na prethodnoj slici. Za zadani tlak realnog plina,  $p$ , grafički je moguće odrediti odgovarajuću Gibbsovu energiju; istu Gibbsovu energiju (istu ordinatu) idealni plin ima pri nekom drugom tlaku; upravo taj tlak naziva se fugacitivnošću realnog plina i grafički se može odrediti na gornjoj apscisi dijagrama.

Isti se rezultati mogu prikazati i kao ovisnost fugacitivnosti realnog plina o tlaku. 3.13 prikazuje  $f$ - $p$  dijagram za opisani sustav.



**Slika 3.12** Grafički prikaz fugacitivnosti; Gibbsova energija realnog (crno), odnosno idealnog (crveno) plina kao funkcija tlaka; dijagrami izračunati za dušik pri 128 K, realni pomoću Soave-Redlich-Kwongove jednadžbe stanja. Referentni tlak je 1 atm. Slika ilustrira grafičko određivanje fugacitivnosti realnog plina za zadani tlak.



**Slika 3.13** Fugacitivnost realnog plina kao funkcija tlaka; dijagram 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 idealnom 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 realnog plina pri tlaku  $p$  i temperaturi  $T$  s Gibbsovom energijom idealnog plina pri istoj temperaturi i referentnom tlaku  $p^{\circ}$ :

$$g = g^{\circ} + RT \ln \frac{f}{p^{\circ}}. \quad (3.160)$$

Diferenciranjem prethodne jednadžbe po temperaturi dobiva se:

$$\frac{\partial(g/T)}{\partial T} - \frac{\partial(g^\circ/T)}{\partial T} = R \frac{\partial \ln(f/p^\circ)}{\partial T}. \quad (3.161)$$

Diferencijali na lijevoj strani povezuju se s entalpijom preko Gibbs-Helmholtzove jednadžbe (1.80):

$$\frac{\partial}{\partial T} \left| \frac{g}{T} \right|_p = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_p - \frac{g}{T^2} = -\frac{s}{T} - \frac{h-Ts}{T^2} = -\frac{h}{T^2}. \quad (3.162)$$

Slijedi:

$$\frac{\partial \ln(f/p^\circ)}{\partial T} = \frac{h^\circ - h}{RT^2}. \quad (3.163)$$

Entalpija idealnog plina  $h^\circ$  ne ovisi o tlaku i jednaka je entalpiji realnog plina kad  $p \rightarrow 0$ , 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 realnog plina o temperaturi prikazat će se na primjeru ugljičnog dioksida ( $\text{CO}_2$ ,  $T_K = 304,12 \text{ K}$ ,  $p_K = 73,74 \text{ bar}$ ,  $\omega = 0,225$ ) za nekoliko karakterističnih tlakova.

Izraz u brojniku desne strane jednadžbe (3.163) je negativna funkcija odstupanja entalpije, i prema izrazu za SRK jednadžbu (3.96) vrijedi:

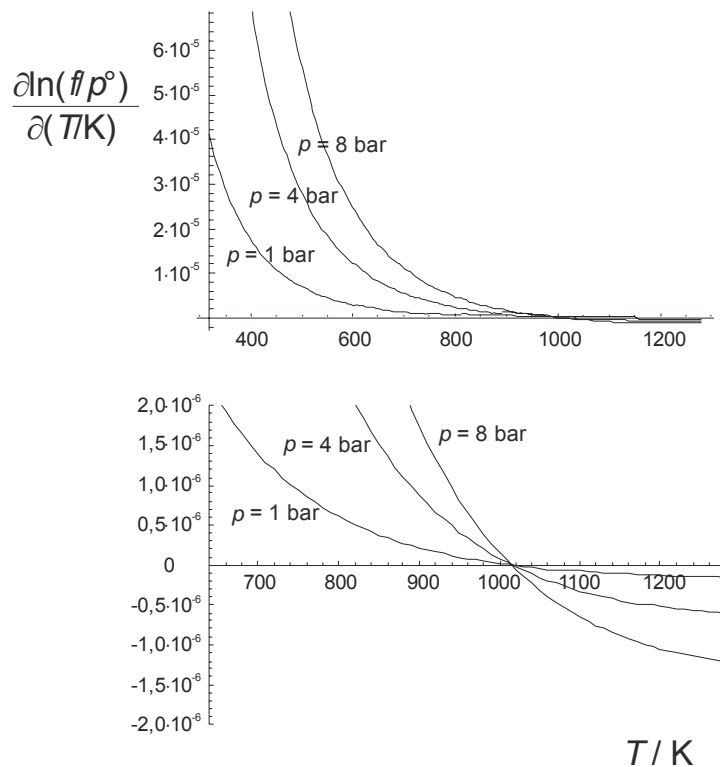
$$h^\circ - h = \frac{a}{b} \ln \frac{v+b}{v} \left[ \alpha - T \left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_v \right] + RT(1-z). \quad (3.164)$$

U skladu s izrazom (3.163), temperaturni gradijent fugacitivnosti stoga se izračunava prema:

$$\frac{\partial \ln(f/p^\circ)}{\partial T} = \frac{a}{bRT^2} \ln \frac{v+b}{v} \left[ \alpha - T \left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_v \right] + \frac{1-z}{T}. \quad (3.165)$$

U prethodnom izrazu,  $v$  i  $z$  su funkcije  $p$ , i izračunavaju se iz SRK jednadžbe. Potreban diferencijal  $\alpha$  po temperaturi izračunava se na osnovi izraza (2.166).

Na slici 3.14 prikazan je temperaturni gradijent logaritma fugacitivnosti realnog plina (ugljičnog 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 konstantnom tlaku ali njen porast biva sve sporijim; fugacitivnost u području visokih temperatura (iznad 1000 K) postaje praktički stalna.



**Slika 3.14** Temperaturni gradijent logaritma fugacitivnosti realnog plina kao funkcija temperature; dijagram je izračunat za ugljični dioksid pri tlakovima od 1, 4 i 8 bar, pomoću Soave-Redlich-Kwongove jednadžbe stanja.

### 3.11. Ovisnost fugacitivnosti o tlaku

Jednadžba za izračunavanje ovisnosti fugacitivnosti o tlaku pri stalnoj temperaturi:

$$\left( \frac{d \ln f}{dp} \right)_T = \frac{v}{RT}, \quad (3.167)$$

izvodi se izravno iz definicijskog 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:

$$\left( \frac{d \ln f}{dp} \right)_T = \frac{1}{p}. \quad (3.168)$$

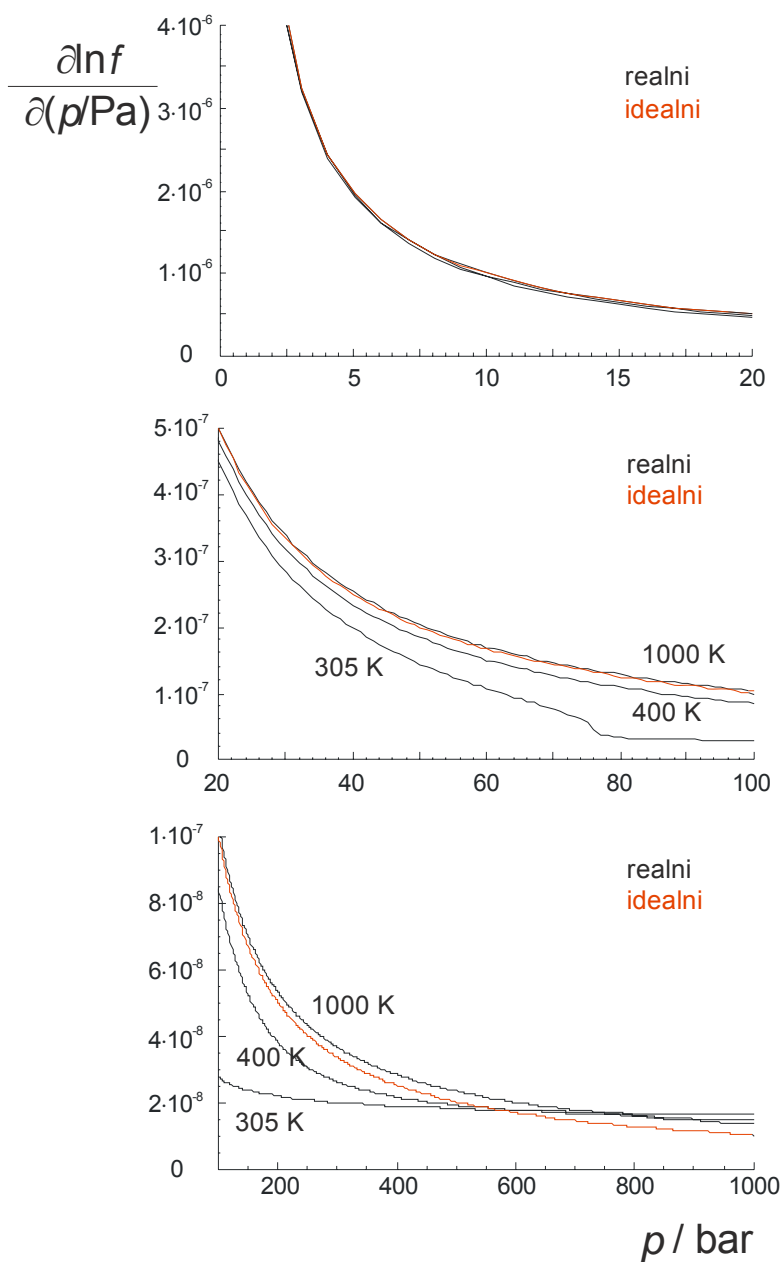
**PRIMJER 3.9:** Ovisnost fugacitivnosti realnog plina o tlaku prikazat će se na primjeru ugljičnog dioksida ( $\text{CO}_2$ ,  $T_K = 304,12 \text{ K}$ ,  $p_K = 73,74 \text{ bar}$ ,  $\omega = 0,225$ ) za nekoliko karakterističnih temperatura.

Molarni se volumen realnog plina na desnoj strani izraza (3.167) može izračunati kao funkcija tlaka pomoću, 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 plin vlada se približno idealnom tek pri vrlo visokim temperaturama (1000 K); sniženjem temperature smanjuje se i gradijent logaritma fugacitivnosti realnog 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 idealnog, a gradijent logaritma fugacitivnosti realnog plina s tlakom raste sa sniženjem temperature.



**Slika 3.15** Gradijent logaritma fugacitivnosti realnog plina s tlakom kao funkcija temperature, usporedba s idealnim plinom; dijagram je izračunat za ugljični dioksid pri temperaturama od 305, 400 i 1000 K, pomoću 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, odnosno termodinamičke sličnosti. Jednadžba (3.133) može se preurediti do:

$$\ln \varphi = \int_0^p \frac{(z-1)}{p} dp. \quad (3.169)$$

Dobiveni se izraz može preurediti u oblik neovisan o svojstvima svake pojedine tvari, uvođenjem zamjene  $p=p_r p_K$ :

$$\ln \varphi = \int_0^p \frac{(z-1)}{p_r} dp_r. \quad (3.170)$$

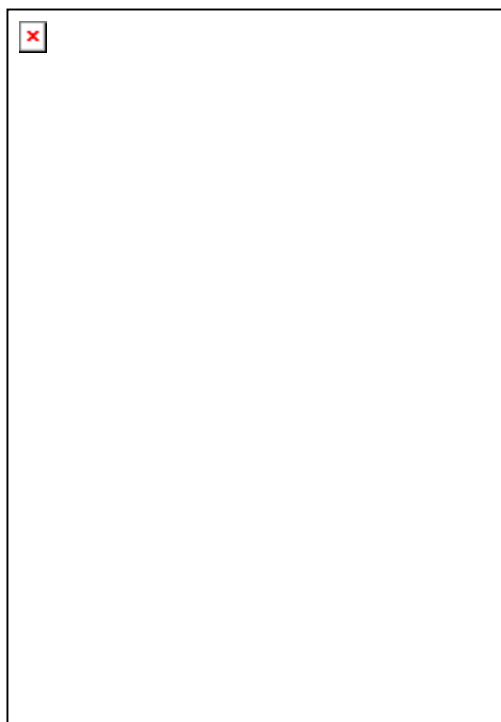
To znači da je moguće prirediti univerzalni dijagram ovisnosti koeficijenta fugacitivnosti o reduciranom tlaku i temperaturi, ili pak skup dijagrama za različite vrijednosti kritičnog koeficijenta kompresibilnosti (troparametarske korelacije), poput onih prikazanih na slikama 2.18, 3.9 i 3.10 za koeficijent kompresibilnosti, funkciju odstupanja entalpije, odnosno funkciju odstupanja entropije.

Osim kritičnog koeficijenta kompresibilnosti, kao treći se parametar često koristi Pitzerov koeficijent acentričnosti. Ovdje se ponovo susreće već poznati Lee-Keslerov postupak linearne interpolacije ili ekstrapolacije. Odgovarajući izraz za koeficijent fugacitivnosti je:

$$\ln \varphi = \ln \varphi^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(R)}} (\ln \varphi^{(R)} - \ln \varphi^{(0)}). \quad (3.171)$$

$\varphi^{(0)}$  je koeficijent fugacitivnosti argona, izračunat pomoću Starlingove modifikacije Benedict-Webb-Rubinove jednačbe stanja; tabeliran je za različite vrijednosti reduciranog tlaka i temperature.  $\varphi^{(R)}$  je koeficijent aktivnosti  $n$ -oktana izračunat na isti način – tabeliraju se vrijednosti označene gornjim indeksom <sup>(1)</sup>, sukladno izrazu:

$$\ln \varphi = \ln \varphi^{(0)} + \omega \ln \varphi^{(1)}. \quad (3.172)$$



Gilbert Newton Lewis (1875.–1946.)

---

### 3.13. Literatura

(ASPEN PLUS, 2012.) AspenTech AspenPlus<sup>®</sup>, <http://www.aspentech.com/core/aspn-plus.aspx> (pristup 21. svibnja 2012.)

(ATKINS, 2002.) Peter Atkins, Julio de Paula, *Atkins' Physical Chemistry*, 7. izd., Oxford University Press, Oxford 2002.

(CHEMCAD, 2012.) Chemstations<sup>™</sup> ChemCAD<sup>®</sup>, <http://www.chemstations.com/Products/> (pristup 21. svibnja 2012.)

(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 I*, 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.

---

## 4. Osnove termodinamike realnih otopina

U prethodnim su poglavljima razmatrana volumetrijska i ostala termodinamička svojstva realnih plinova i plinskih smjesa. Pokazano je, između ostalog, da se s pomoću nekih modela jednadžbi stanja primjenjivanih u kemijskom inženjerstvu na zadovoljavajući način mogu procijeniti termodinamička svojstva kapljevitih sustava, npr. ravnotežni molarni volumen kapljevine, funkcija odstupanja entalpije i entropije za kapljevinu, fugacitivnost, itd.

Iskustvo, međutim, pokazuje da su dobivene procjene 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 idealnog ponašanja – jednadžbu stanja idealnog 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 plinovitom stanju, sva odstupanja od idealnosti razmjerno su malena. Međutim, ukapljivanjem fluida dolazi do drastičnih, skokovitih promjena u termodinamičkim svojstvima, gdje se npr. koeficijent kompresibilnosti mijenja za nekoliko redova veličine. U kapljevitom stanju dimenzije i oblik čestica, te njihova međudjelovanja postaju dominantni čimbenik koji određuje termodinamička svojstva tvari. To znači da izbor idealnog 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 istog se zaključka može doći i drugačijim razmatranjem. Promjene termodinamičkih svojstava kapljevine s temperaturom  $i$ , posebice, tlakom u relativnom su iznosu znatno manje nego istovrsne promjene u plinovitom stanju tvari. Stoga bi postavljanje idealnog 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 molekularnoj razini (konačni volumen čestica, njihov oblik i međudjelovanja) nisu u svojoj naravi izmijenili prelaskom iz plinovitog u kapljevito stanje tvari. Također, mora se osigurati kompatibilnost (mogućnost preračunavanja) između dvaju skupova termodinamičkih veličina kojima se iskazuju svojstva kapljevine, odnosno pare, u onim slučajevima kada se u sustavu nalaze istodobno obje faze.

Na kraju ovog kratkog uvoda, definirat će se sustavi koji će se razmatrati – otopine. Prema kratkoj definiciji, otopine su višekomponentni homogeni kondenzirani sustavi. Premda kondenzirani sustavi obuhvaćaju i kapljevito i čvrsto agregatno stanje tvari, ovdje će se govoriti uglavnom o kapljevinama.

---

## 4.1. Idealne otopine

Idealne otopine su kapljevite (ili čvrste) smjese, dakle višekomponentni sustavi koji se vladaju na određen, zamišljen ili dogovoren idealni način. Izbor idealnog vladanja podložan je, dakle, dogovoru – 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, tj. model idealne otopine. Neke su se od konvencija idealnog vladanja ipak pokazale prikladnijima od drugih i pretežito se primjenjuju. U nastavku će se intuitivno osmisliti konvencija za idealno vladanje realne otopine i zatim će se, sasvim kvalitativno, na molekularnoj 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:

$$v^{\text{id}} = x_1 v_1^{\bullet} + x_2 v_2^{\bullet}. \quad (4.2)$$

Konvencijom se termodinamička svojstva čistih tvari ovdje i u daljnjem tekstu označavaju crnom točkom u gornjem indeksu.

Definira li se promjena volumena pri miješanju (ili kraće, volumen miješanja,  $V^{\text{M}}$ ) kao razlika volumena nakon miješanja i volumena prije miješanja:

$$V^{\text{M}} = V - (V_1 + V_2), \quad (4.3)$$

za idealno se miješanje, nakon prelaska na molarne volumene, dobiva:

$$v^{\text{M,id}} = x_1 v_1^{\bullet} + x_2 v_2^{\bullet} - (x_1 v_1^{\bullet} + x_2 v_2^{\bullet}) = 0. \quad (4.4)$$

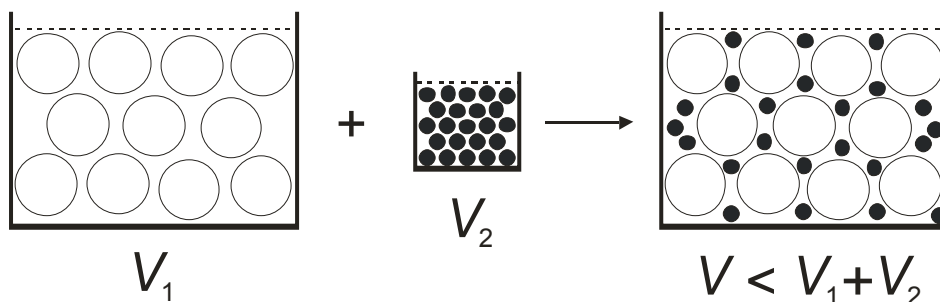
Dakle, idealni (molarni) volumen miješanja jednak je nuli.

U općenitom slučaju višekomponentne smjese, vrijedi izraz:

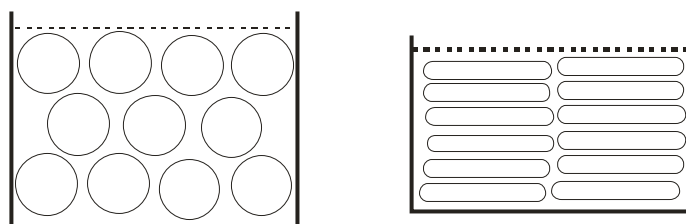
$$v^{\text{M,id}} = v^{\text{id}} - \sum x_i v_i^{\bullet} = 0. \quad (4.5)$$

Odstupanje volumena miješanja od idealnosti u načelu je posljedica razlika u veličini i obliku čestica kapljevina koje tvore otopinu, te neidealnosti molekularskih međudjelovanja u sustavu. (Ovdje treba primijetiti bitnu razliku u odnosu na stanje idealnog plina; dok je stanje idealnog plina određeno nepostojanjem molekularskih međudjelovanja, stanje idealne otopine određeno je postojanjem „idealnih“ međudjelovanja – bez privlačnih međudjelovanja nema kapljevine, tj. čestice se ne mogu držati na okupu i tvoriti faznu granicu.)

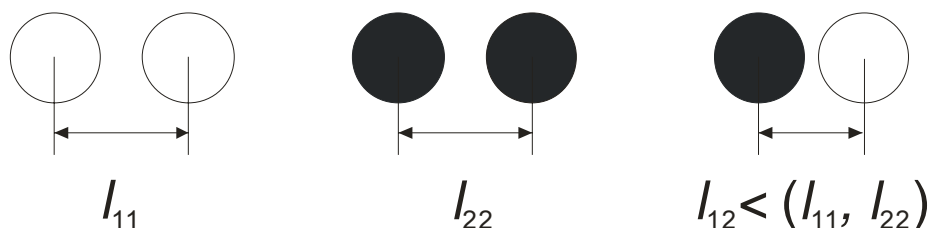
Kao sasvim kvalitativna ilustracija mogućeg utjecaja razlike u veličini čestica na volumen miješanja može poslužiti slika 4.1. Uzrok neidealnosti je razlika u tzv. **slobodnom volumenu** komponenti, tj. u onom dijelu ukupnog volumena koji nije zauzet samim česticama. Na sličan način na volumen miješanja može utjecati i oblik čestica, slika 4.2. Utjecaj molekularskih međudjelovanja na volumen otopine shematski je prikazan na slici 4.3.



**Slika 4.1** Ilustracija utjecaja razlike u veličini čestica na neidealnost volumena miješanja. Ukupni volumen svake od komponenata zbroj je volumena samih čestica i tzv. slobodnog volumena kapljevine, koji ovisi uglavnom o temperaturi, a znatno manje o tlaku. Sitne čestice komponente 2 smještaju se unutar slobodnog volumena komponente 1, i tako ne doprinose znatno porastu ukupnog volumena pri miješanju.



**Slika 4.2** Ilustracija utjecaja razlike u obliku čestica na slobodni volumen kapljevine. Ukružene štapićaste čestice mogu imati znatno manji slobodni volumen u odnosu na sferne čestice istog volumena. Inače, ukruženi se štapići se u talini ili otopini mogu orijentirati i slagati u pravilne strukture, tzv. kapljevite (tekuće) kristale. Takva talina ili otopina je anizotropna, dakle vrlo neidealna.



**Slika 4.3** Ilustracija mogućeg utjecaja međudjelovanja na neidealnost volumena miješanja. Proces miješanja može se opisati zamjenom određenog broja homogenih kontakata čestica, označenih s 11 i 22, heterogenim, oznaka 12. Ako su heterogena privlačna međudjelovanja jača od homogenih, ravnotežna udaljenost čestica  $l_{12}$  manja je od udaljenosti  $l_{11}$  i  $l_{22}$ , što za posljedicu ima manji volumen otopine od idealnog.

**Entalpija idealne otopine.** Postupak idealnog 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:

$$H^{\text{id}} = H_1 + H_2. \quad (4.6)$$

Uzimajući u obzir gustoće i molarne mase komponenata, uz pretpostavku idealnog volumena miješanja, molarna entalpija otopine izračunava se kao:

$$h^{\text{id}} = x_1 h_1^{\bullet} + x_2 h_2^{\bullet}. \quad (4.7)$$

Promjena entalpije pri miješanju (ili kraće, entalpija miješanja,  $H^{\text{M}}$ ) je razlika entalpija nakon miješanja i prije njega:

$$H^{\text{M}} = H - (H_1 + H_2). \quad (4.8)$$

Za idealno miješanje vrijedi:

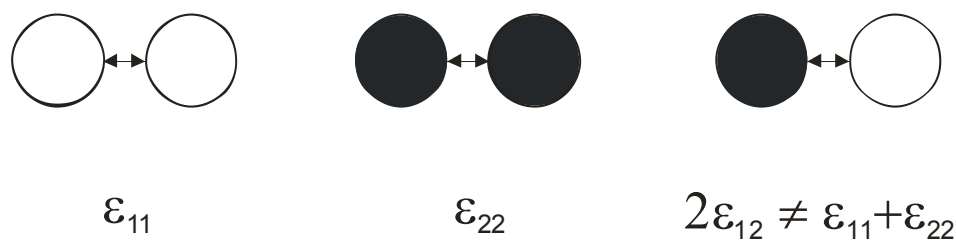
$$h^{M,id} = x_1 h_1^* + x_2 h_2^* - (x_1 h_1^* + x_2 h_2^*) = 0. \quad (4.9)$$

Dakle, idealna (molarna) entalpija miješanja jednaka je nuli.

U općenitom slučaju višekomponentne smjese, vrijedi:

$$h^{M,id} = h^{id} - \sum x_i h_i^* = 0. \quad (4.10)$$

Glavni doprinos neidealnosti entalpije potječe od molekulskih međudjelovanja, slika 4.4. Ne treba, međutim, smetnuti s uma da neidealnost volumena kao nužnu posljedicu ima i neidealnost entalpije, jer jakost molekulskih međudjelovanja u načelu ovisi o volumenu.



**Slika 4.4** Ilustracija mogućeg utjecaja međudjelovanja na neidealnost entalpije miješanja. Proces miješanja može se opisati zamjenom određenog broja homogenih kontakata čestica, označenih s 11 i 22, heterogenim (oznaka 12). Ako su heterogena privlačna međudjelovanja entalpijski povoljnija od homogenih, ukupna entalpija sustava smanjit će pri miješanju i obratno. Oznake na slici podrazumijevaju da je idealna entalpija heterogenog kontakta  $\epsilon_{12} = (\epsilon_{11} + \epsilon_{22})/2$ . Međutim, primjenjuju se i drugačije definicije.

**Entropija idealne otopine.** Ako su čestice kapljevine sličnog 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<sub>2</sub>O i D<sub>2</sub>O. Kao što je poznato iz opće termodinamike, spontanost procesa miješanja u zatvorenom sustavu pri stalnom tlaku i temperaturi opisuje se negativnom promjenom Gibbsove energije pri miješanju. Za idealne otopine vrijedi:

$$G^{M,id} = G - (G_1 + G_2) < 0. \quad (4.11)$$

Za razdvajanje komponenata potrebno je uložiti rad jednak ili veći od Gibbsove energije miješanja. Budući da vrijedi:

$$G^{M,id} = H^{M,id} - TS^{M,id}, \quad (4.12)$$

i

$$H^{M,id} = 0, \quad (4.13)$$

slijedi da je entropija spontanog idealnog miješanja veća od nule:

$$S^{M,id} > 0. \quad (4.14)$$

Dakle, entropija pri idealnom miješanju raste, što je i intuitivno razumljivo, shvati li se entropija kao „mjera nereda“ u sustavu.

Izraz za molarnu entropiju idealnog miješanja može se izvesti iz statističkih razmatranja, te iz nekoliko jednadžbi poznatih iz opće termodinamike. Ovdje se donosi samo konačni izraz:

$$s^{M,id} = s^{id} - \sum x_i s_i^* = -R \sum x_i \ln x_i. \quad (4.15)$$

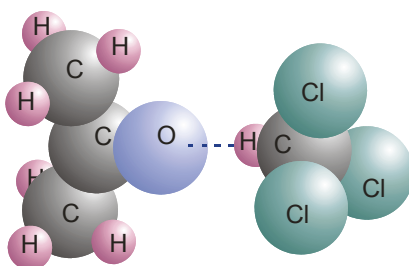
Također, prikazuju se i izrazi za Gibbsovu, odnosno Helmholtzovu energiju idealnog miješanja:

$$g^{M,id} = g^{id} - \sum x_i g_i^\bullet = RT \sum x_i \ln x_i, \quad (4.16)$$

$$a^{M,id} = a^{id} - \sum x_i a_i^\bullet = RT \sum x_i \ln x_i. \quad (4.17)$$

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 očekivanog, idealnog.

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 sustavu aceton–kloroform, slika 4.5. Efektivan broj čestica u sustavu 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 homogene nakupine čestica prisutne u čistim komponentama. Efektivan broj čestica nakon miješanja tada je veći od broja čestica prije miješanja i entropija miješanja biva većom od idealne.



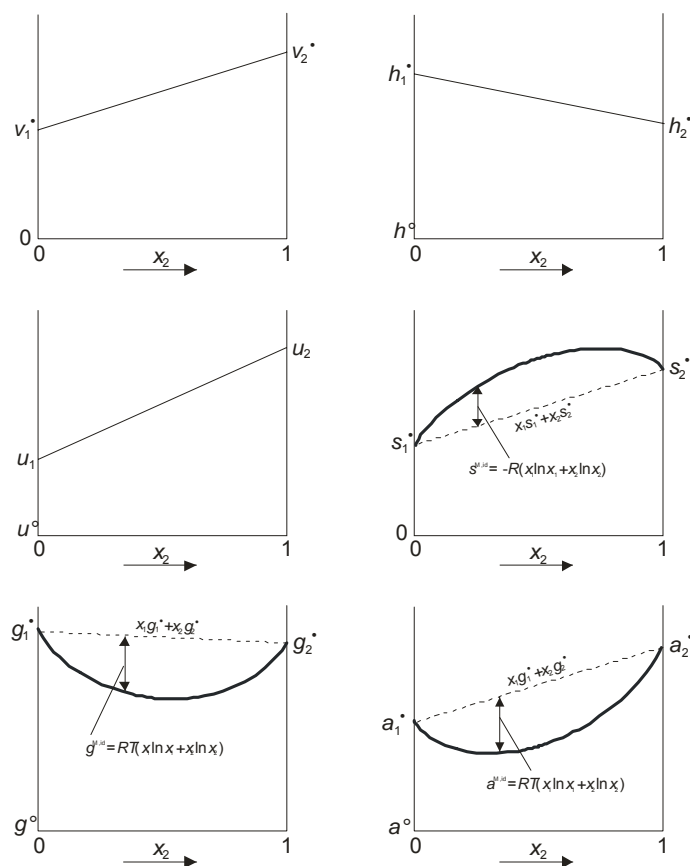
**Slika 4.5** Vodikova veza u sustavu aceton–kloroform. Klorovi atomi odvlače elektrone povećavajući sklonost vodika prema tvorbi vodikove veze s elektrondonorskim kisikom u molekuli acetona. Jakost vodikove veze očituje se u nastajanju mjerljive količine dimera.

U tablici 4.1 sabrani su iznosi veličina miješanja u idealnim otopinama. Na slici 4.6 shematski je prikazana ovisnost termodinamičkih veličina o sastavu za dvokomponentne idealne otopine.

**Tablica 4.1** Promjena termodinamičkih veličina pri procesu idealnog miješanja, odnosno pri nastajanju idealne otopine.

Veličina	Iznos promjene
Molarni volumen, $v^{M,id}$	0
Molarna unutrašnja 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 4.6 Shematski prikaz ovisnosti termodinamičkih veličina idealnih dvokomponentnih otopina o sastavu.

## 4.2. Parcijalne molarne veličine

Termodinamička svojstva realnih otopina opisuju se trima skupinama veličina: parcijalnim molarnim veličinama, veličinama (realnog) miješanja, te eksces veličinama.

Matematički oblik jednadžbi kojima se opisuju termodinamička svojstva idealnih otopina u ovisnosti o sastavu vrlo je jednostavan. Tako npr. za ukupni volumen idealne dvokomponentne otopine vrijedi:

$$V^{\text{id}} = n_1 v_1 + n_2 v_2, \quad (4.18)$$

a za molarni volumen:

$$v^{\text{id}} = x_1 v_1 + x_2 v_2. \quad (4.19)$$

Da bi se slična formalna jednostavnost zadržala i u realnim otopinama, uvode se tzv. parcijalne molarne veličine. Formalni definicijski izrazi za parcijalne molarne veličine mogu se izvesti npr. razmatranjem jednadžbi stanja. Jednadžba stanja u užem smislu ( $p$ - $v$ - $T$ -funkcija) u dvokomponentnom sustavu ima opći oblik:

$$V = f(p, T, n_1, n_2). \quad (4.20)$$

Promjena stanja može se ostvariti promjenom tlaka, temperature ili količine neke od komponenata. Totalni diferencijal je stoga:

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2} dp + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2} dT + \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} dn_1 + \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1} dn_2. \quad (4.21)$$

U uvjetima stalnog tlaka i temperature izraz prelazi u:

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} dn_1 + \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1} dn_2. \quad (4.22)$$

Diferencijali u prethodnoj jednadžbi govore o promjeni ukupnog volumena otopine s infinitezimalnom promjenom količine tvari pojedine komponente, nazivaju se parcijalni molarni volumeni i označavaju se uobičajeno nadvlakom iznad simbola:

$$\bar{v}_1 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2}. \quad (4.23)$$

$$\bar{v}_2 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1}. \quad (4.24)$$

Promjena volumena tada je:

$$dV = \bar{v}_1 dn_1 + \bar{v}_2 dn_2. \quad (4.25)$$

Sada će se razmotriti proces u kojem se otopini ukupnog volumena  $V$  sastavljenoj od komponenata 1 i 2 u količinama  $n_1$  i  $n_2$  uzastopno dodaju vrlo male količine komponenata  $\Delta n_1$  i  $\Delta n_2$  tako da vrijedi:

$$\frac{\Delta n_1}{\Delta n_2} = \frac{n_1}{n_2}. \quad (4.26)$$

Iako parcijalni molarni volumeni načelno ovise o sastavu, u ovom se procesu mogu smatrati konstantnima zbog zanemarive promjene sastava pri malim iznosima  $\Delta n_1$  i  $\Delta n_2$ . Stoga se ukupna promjena volumena pri procesu može izračunati prema:

$$\Delta V = \bar{v}_1 \int_0^{\Delta n_1} dn_1 + \bar{v}_2 \int_0^{\Delta n_2} dn_2 = \Delta n_1 \bar{v}_1 + \Delta n_2 \bar{v}_2. \quad (4.27)$$

Podijeli li se sada prethodni izraz s ukupnom količinom dodanih komponenata  $\Delta n_1 + \Delta n_2$ , na lijevoj strani pojavljuje se molarni volumen, a na desnoj strani molarni udjeli:

$$v = x_1 \bar{v}_1 + x_2 \bar{v}_2. \quad (4.28)$$

No,  $\Delta V$  se može smatrati uzorkom ukupnog volumena, jer se ukupni sastav, zbog uvjeta (4.26) nije promijenio. Budući da je otopina homogena (iznosi intenzivnih termodinamičkih veličina i sastavi jednaki su u svakom djeliću), množenjem s količinom tvari  $n$  dobiva se izraz za ukupni (ekstenzivni) volumen realne otopine:

$$V = n_1 \bar{v}_1 + n_2 \bar{v}_2. \quad (4.29)$$

Jednadžbe (4.28) i (4.29) su slične izrazima (4.19), odnosno (4.18) za idealne otopine, što se i željelo postići uvođenjem parcijalnih molarnih veličina. Parcijalne molarne veličine (u prikazanom slučaju volumeni), formalno izražavaju doprinose pojedinih komponenata iznosu odgovarajuće termodinamičke veličine u realnim otopinama.

Definicijski izrazi mogu poslužiti za izravno izračunavanje parcijalnih molarnih veličina iz ovisnosti ekstenzivnih veličina o sastavu (vidi npr. sliku 4.21). Traži se, međutim, znatno prikladnija relacija koja omogućuje izračunavanje parcijalnih molarnih iz intenzivnih veličina. 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:

$$x_2 = \frac{n_2}{n} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}. \quad (4.30)$$

Diferenciranjem izraza dobije se:

$$dx_2 = d\left(\frac{n_2}{n}\right) = \frac{dn_2}{n} - \frac{n_2 dn}{n^2}. \quad (4.31)$$

No, budući da je  $n_2/n$  po definiciji molarni udio komponente 2, a promjena  $dn$  ostvaruje se jedino promjenom  $dn_2$ :

$$dn = dn_2, \quad (4.32)$$

slijedi:

$$dx_2 = \frac{dn_2}{n} - \frac{x_2 dn_2}{n}, \quad (4.33)$$

odnosno:

$$dn_2 = \frac{ndx_2}{1-x_2}. \quad (4.34)$$

U drugom se koraku izvoda razmatra definicijski izraz (4.24) za parcijalni molarni volumen komponente 2. Iz jednadžbe (4.32) slijedi:

$$\bar{v}_2 = \left[ \frac{\partial(nv)}{\partial n_2} \right]_{p,T,n_1} = v + n \left( \frac{\partial v}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1}. \quad (4.35)$$

Uzimajući u obzir još i jednadžbu (4.34) dobiva se željena relacija za izračunavanje parcijalnih molarnih veličina iz koncentracijske ovisnosti odgovarajuće molarne veličine:

$$\bar{v}_2 = v + (1-x_2) \left( \frac{\partial v}{\partial x_2} \right)_{p,T}. \quad (4.36)$$

Za komponentu 1 simetrično vrijedi:

$$\bar{v}_1 = v + (1-x_1) \left( \frac{\partial v}{\partial x_1} \right)_{p,T}. \quad (4.37)$$

ili:

$$\bar{v}_1 = v - x_2 \left( \frac{\partial v}{\partial x_2} \right)_{p,T}, \quad (4.38)$$

jer je  $dx_2 = -dx_1$ .

Svi izrazi u ovom odjeljku izvedeni su za dvokomponentne sustave i volumen kao termodinamičku veličinu, ali vrijede sasvim općenito i za druge termodinamičke veličine te

više-komponentne sustave. U tablici 4.2 prikazane su osnovne jednadžbe koje se odnose na parcijalne molarne veličine u više-komponentnim sustavima.

**Tablica 4.2** Osnovne relacije s parcijalnim molarnim veličinama u više-komponentnim 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	$\bar{y}_i = y - \sum_{k \neq i} x_k \left( \frac{\partial y}{\partial x_k} \right)_{p,T,x_{j \neq i,k}}$

Termodinamički izrazi koji vrijede za „matične“ termodinamičke veličine vrijede i za odgovarajuće parcijalne molarne veličine. Tako se, npr. može pisati:

$$\bar{h}_i = \bar{u}_i + p\bar{v}_i, \quad (4.39)$$

$$\bar{g}_i = \bar{h}_i - T\bar{s}_i, \quad (4.40)$$

$$\frac{\partial(\bar{g}_i/T)}{\partial T} = -\frac{\bar{h}_i}{T^2}, \quad (4.41)$$

$$\left( \frac{\partial \bar{h}_i}{\partial T} \right)_p = \bar{c}_{p,i}, \quad (4.42)$$

itd.

Jedna od parcijalnih molarnih veličina ima posebnu važnost u općoj i kemijsko-inženjerskoj termodinamici, pa joj se pridaje zaseban simbol i ime. Naime, parcijalna molarna Gibbsova energija naziva se još i kemijskim potencijalom,  $\mu$ :

$$\mu_i = \bar{g}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}}. \quad (4.43)$$

Ovako definiran kemijski potencijal služi kao mjera odstupanja više-komponentnog sustava od ravnotežnog stanja uz ograničenje stalnoga tlaka i temperature; tvar „putuje“ s mjesta višeg na mjesto nižeg kemijskog potencijala do njihova izjednačavanja. Pri ograničenjima sustava različitim od navedenog, drukčije se definiraju i kemijski potencijali:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{s,v,n_{j \neq i}}, \quad (4.44)$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{s,p,n_{j \neq i}}, \quad (4.45)$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, v, n_{j \neq i}} . \quad (4.46)$$

Međutim, oni nisu ujedno i parcijalne molarne veličine, jer se one definišu isključivo pri uvjetima stalnog tlaka i temperature.

### 4.3. Parcijalne fugacitivnosti i parcijalni koeficijenti fugacitivnosti

Pri razmatranju termodinamičkih svojstava plinova uvedene su veličine fugacitivnosti, odnosno parcijalne fugacitivnosti kojima se opisivalo odstupanje tlaka realnog plina od idealnosti. U ovom će se odjeljku uvesti veličine parcijalne fugacitivnosti, odnosno parcijalnog koeficijenta fugacitivnosti, u prvomu redu razmatranjem realnih plinskih smjesa. Dobiveni će izrazi, međutim, biti sasvim općeniti i nalazit će primjenu i za druga agregatna stanja, posebice pri termodinamičkom opisu faznih ravnoteža.

Na početku je potrebno definirati **idealnu plinsku smjesu** kao smjesu u kojoj se mogu zanemariti međudjelovanja čestica plina. Ovom će se uvjetu približavati plinske smjese pri niskim tlakovima, odnosno malim gustoćama te pri visokim temperaturama. Vlanje idealnih plinskih smjesa može se opisati jednadžbom stanja idealnog plina (2.21), ovdje napisana s indeksom idealnog volumena:

$$pV^{\text{id}} = nRT . \quad (4.47)$$

$n$  je ukupna količina tvari, zbroj količina tvari prisutnih  $nk$  komponenata:

$$n = \sum_{i=1}^{nk} n_i . \quad (4.48)$$

Budući da se međudjelovanja čestica mogu zanemariti, unutrašnjoj energiji idealne plinske smjese doprinosit će samo energije izoliranih čestica komponenata. Svaka se od komponenata vlada idealno, pa vrijedi:

$$U^{\text{id}} = \sum_{i=1}^{nk} n_i u_i^{\text{id}} . \quad (4.49)$$

Izraz za parcijalnu molarnu unutrašnju energiju komponente u idealnoj plinskoj smjesi dobiva se primjenom definicijske jednadžbe:

$$\bar{u}_i^{\text{id}} = \left( \frac{\partial U^{\text{id}}}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \sum_{k=1}^{nk} n_k u_k^{\text{id}} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = u_i^{\text{id}} . \quad (4.50)$$

Slično se za parcijalni molarni volumen komponente dobiva:

$$\bar{v}_i^{\text{id}} = \left( \frac{\partial V^{\text{id}}}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left( \sum_{k=1}^{nk} n_k \frac{RT}{p} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} = \frac{RT}{p} = v_i^{\text{id}} . \quad (4.51)$$

Parcijalni molarni volumen, odnosno parcijalna molarna unutrašnja energija u idealnoj plinskoj smjesi jednaki su odgovarajućim molarnim veličinama „čistih“ komponenti.

Parcijalni tlak komponente u plinskoj smjesi definiše se jednadžbom:

$$p_i = y_i p , \quad (4.52)$$

gdje je  $y_i$  molarni udio komponente u plinu. Za idealnu plinsku smjesu vrijedi:

$$p_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{nk} n_i} \left( \sum_{k=1}^{nk} n_k \frac{RT}{V^{id}} \right) = \frac{n_i RT}{V^{id}}. \quad (4.53)$$

Parcijalni tlakovi komponenata u idealnoj plinskoj smjesi jednaki su tlakovima koje bi komponente imale da se same nalaze u idealnom stanju, u istom volumenu i pri istoj temperaturi kao i smjesa.

Ovisnost entropije idealnog plina o tlaku daje diferencijalni izraz iz opće termodinamike, vidi primjerice jednadžbu (3.29):

$$ds^{id} = -Rd \ln p. \quad (4.54)$$

S obzirom da se razmatra idealna plinska smjesa bez međudjelovanja čestica, proces miješanja se, s gledišta svake pojedine komponente, zapravo može opisati kao proces ekspanzije s tlaka  $p$  na parcijalni tlak  $p_i$ . Odgovarajuća entropijska promjena je:

$$\bar{s}_i^{id} - s_i^{id} = -Rd \ln \frac{p_i}{p}. \quad (4.55)$$

Nakon uvođenja definicije parcijalnog tlaka (4.52), slijedi:

$$\bar{s}_i^{id} - s_i^{id} = -Rd \ln y_i. \quad (4.56)$$

Entropija miješanja za idealnu plinsku smjesu tada je:

$$s^{M,id} = \sum_{k=1}^{nk} y_k \bar{s}_k^{id} - \sum_{k=1}^{nk} y_k s_k^{id} = -R \sum y_i \ln y_i, \quad (4.57)$$

što je analogno izrazu koji je već prikazan, bez izvoda, za idealnu kapljevitu smjesu, jednadžba (4.15).

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 smjese, 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:

$$\bar{g}_i^{id} - g_i^{id} = RTd \ln y_i. \quad (4.58)$$

Gibbsova energija miješanja za idealnu plinsku smjesu je:

$$g^{M,id} = \sum_{k=1}^{nk} y_k \bar{g}_k^{id} - \sum_{k=1}^{nk} y_k g_k^{id} = RT \sum y_i \ln y_i. \quad (4.59)$$

Prethodna će jednadžba poslužiti za definiranje parcijalne fugacitivnosti i parcijalnog koeficijenta fugacitivnosti. Treba se podsjetiti definicijskog izraza za fugacitivnost plina je, prema (3.126):

$$RTd \ln f = dg = vdp. \quad (4.60)$$

Jednadžbu je, kako je u prethodnom poglavlju pokazano izrazom (3.134), moguće prikazati u odgovarajućem integralnom obliku:

$$\ln \frac{f}{p} = \frac{(g - g^\circ)}{RT} = \frac{1}{RT} \int_0^p \left( v - \frac{RT}{p} \right) dp. \quad (4.61)$$

Kao referentno stanje za realni plin odabire se stanje idealnog plina pri odabranoj temperaturi i referentnom tlaku, Gibbsove energije  $g^\circ$ . Po analogiji, kao referentno stanje za realnu plinsku smjesu može se odabrati stanje idealne plinske smjese pri odabranoj temperaturi i referentnom tlaku. Pomoću toga referentnoga stanja definira se parcijalna fugacitivnost:

$$\ln \frac{\hat{f}_i}{p_i} = \frac{(\bar{g}_i - \bar{g}_i^{\text{id}})}{RT} = \frac{1}{RT} \int_0^p (\bar{v}_i - \bar{v}_i^{\text{id}}) dp. \quad (4.62)$$

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:

$$\ln \frac{\hat{f}_i}{y_i p} = \frac{(\bar{g}_i - \bar{g}_i^{\text{id}})}{RT} = \frac{1}{RT} \int_0^p \left( \bar{v}_i - \frac{RT}{p} \right) dp. \quad (4.63)$$

Omjer pod logaritmom na lijevoj strani jednadžbe jest parcijalni koeficijent fugacitivnosti:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{y_i p}, \quad (4.64)$$

pa se može pisati:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_0^p \left( \bar{v}_i - \frac{RT}{p} \right) dp. \quad (4.65)$$

Veza između fugacitivnosti kapljevine otopine ili plinske smjese i parcijalnih fugacitivnosti komponenata prikazuje se bez izvoda u obliku sume, odnosno produkta:

$$\ln f = \sum x_i \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i}, \quad (4.66)$$

$$f = \prod \left( \frac{\hat{f}_i}{x_i} \right)^{x_i}. \quad (4.67)$$

Odgovarajući izrazi za koeficijent fugacitivnosti su:

$$\ln \varphi = \sum x_i \ln \hat{\phi}_i, \quad (4.68)$$

$$\varphi = \prod \hat{\phi}_i^{x_i}. \quad (4.69)$$

Iz prethodnih je izraza vidljivo da parcijalna fugacitivnost i parcijalni koeficijent fugacitivnosti nisu parcijalne molarne veličine u klasičnom 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 koristi simbol  $\wedge$  iznad oznake parcijalne veličine.

---

#### 4.4. Gibbs-Duhemova jednađžba

Još je jedno važno svojstvo parcijalnih molarnih veličina – promjene parcijalnih molarnih veličina komponentata u višekomponentnom sustavu su međusobno ovisne. Na primjeru jednađžbe (4.29) za ukupni volumen dvokomponentnog sustava može se postaviti totalni diferencijal:

$$dV = n_1 d\bar{v}_1 + n_2 d\bar{v}_2 + \bar{v}_1 dn_1 + \bar{v}_2 dn_2. \quad (4.70)$$

No, jednađžba (4.25) daje za  $dV$ :

$$dV = \bar{v}_1 dn_1 + \bar{v}_2 dn_2$$

Oduzimanjem dviju jednađžbi dobiva se:

$$n_1 d\bar{v}_1 + n_2 d\bar{v}_2 = 0. \quad (4.71)$$

Na sličan se način može izvesti i izraz:

$$x_1 d\bar{v}_1 + x_2 d\bar{v}_2 = 0, \quad (4.72)$$

koji se može preurediti u:

$$d\bar{v}_1 = -\frac{x_2}{x_1} d\bar{v}_2. \quad (4.73)$$

Jednađžba pokazuje da su diferencijali parcijalnih molarnih volumena u dvokomponentnom sustavu međusobno ovisni i suprotnoga su predznaka. Integriranjem izraza u granicama od čiste komponente 1 do nekog sastava otopine dobiva se:

$$\bar{v}_1 = v_1^\bullet - \int_{\bar{v}_2(x_2=0)}^{\bar{v}_2} \frac{x_2}{x_1} d\bar{v}_2. \quad (4.74)$$

Rezultat pokazuje da se parcijalni molarni volumen komponente 1 može izračunati iz poznate ovisnosti parcijalnog molarnog volumena komponente 2 o sastavu. Znači, u dvokomponentnom je sustavu dovoljno poznavati jednu od parcijalnih molarnih veličina. Pri integriranju lijeve strane jednađžbe (4.73) uzeta je u obzir relacija:

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} \bar{v}_1 = v_1^\bullet. \quad (4.75)$$

koja govori o tome da se u rubnom području sastava iznos parcijalne molarne veličine približava iznosu molarne veličine čiste komponente.

Jednađžbe (4.71) i (4.72) posebni su slučajevi tzv. Gibbs-Duhemove jednađžbe koja opisuje međuovisnost parcijalnih molarnih veličina u višekomponentnim sustavima i iskazuje se općim izrazima:

$$\sum n_i d\bar{y}_i = 0, \quad (4.76)$$

$$\sum x_i d\bar{y}_i = 0. \quad (4.77)$$



## 4.5. Veličine miješanja u realnim otopinama

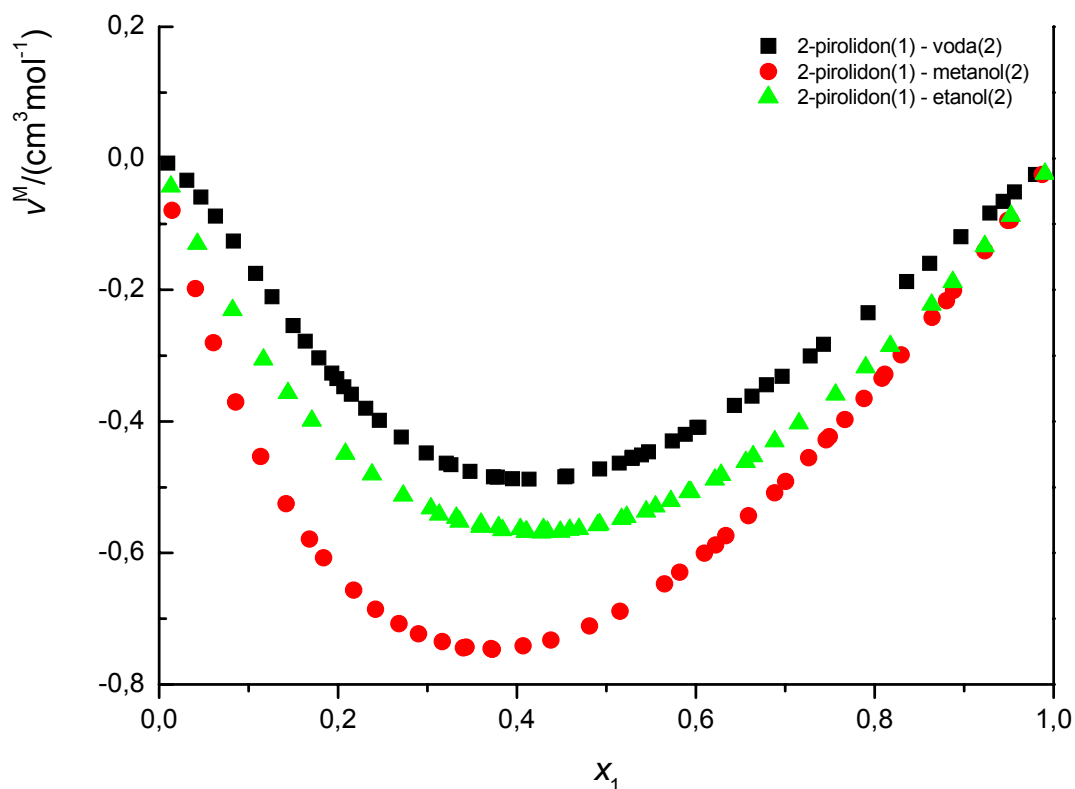
Definicija veličina miješanja u realnim otopinama ne razlikuje se od one u idealnim. Tako se npr. promjena volumena pri miješanju (ili kraće, volumen miješanja,  $V^M$ ) definira već prikazanim izrazom (4.3) za ekstenzivne veličine. Prijelazom na molarne veličine dobiva se:

$$v^M = v - (x_1 v_1^\circ + x_2 v_2^\circ). \quad (4.78)$$

Nakon uvrštavanja izraza (4.28) za molarni volumen realne dvokomponentne otopine slijedi:

$$v^M = x_1 \bar{v}_1 + x_2 \bar{v}_2 - (x_1 v_1^\circ + x_2 v_2^\circ). \quad (4.79)$$

Realni (molarni) volumen miješanja načelno je različit od nule, može poprimiti i pozitivne i negativne vrijednosti ili čak mijenjati predznak u istom sustavu zavisno od sastava. Primjeri volumena miješanja u dvokomponentnim sustavima nalaze se na slikama 4.7–4.9.



**Slika 4.7** 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.).

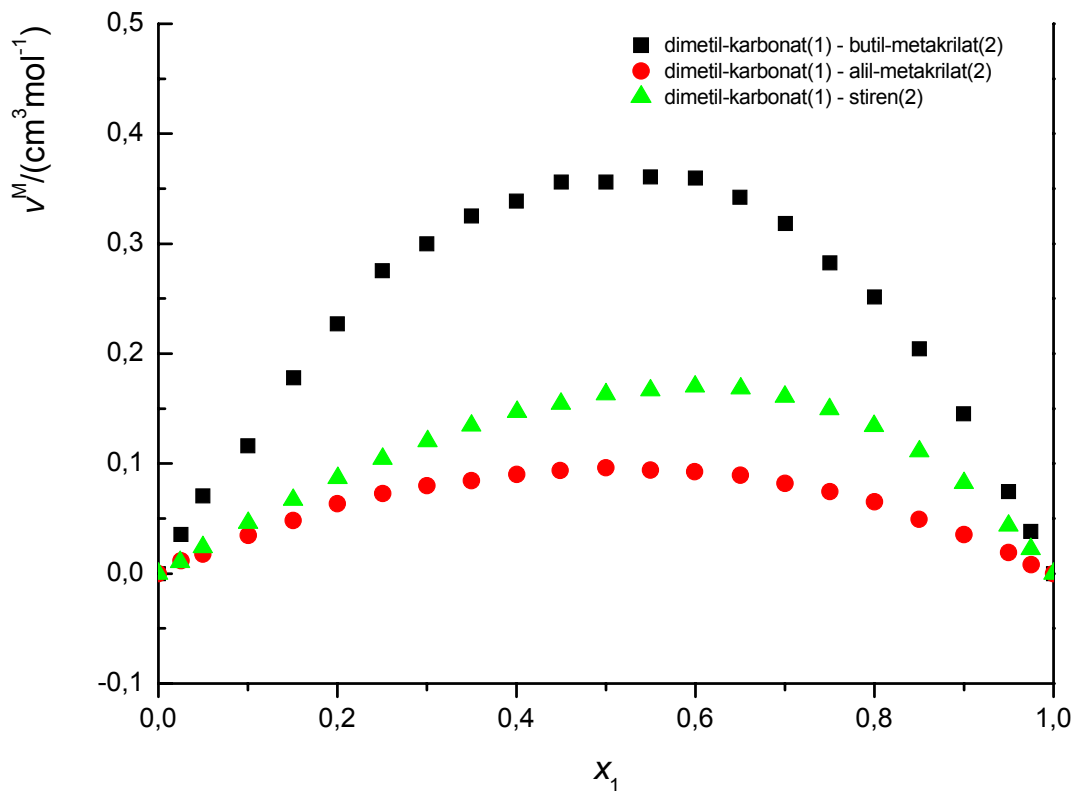
Slično vrijedi i za druge termodinamičke veličine. Opća definicija veličina miješanja u realnim višekomponentnim otopinama može se iskazati izrazima:

$$Y^M = \sum n_i (\bar{y}_i - y_i^\circ), \quad (4.80)$$

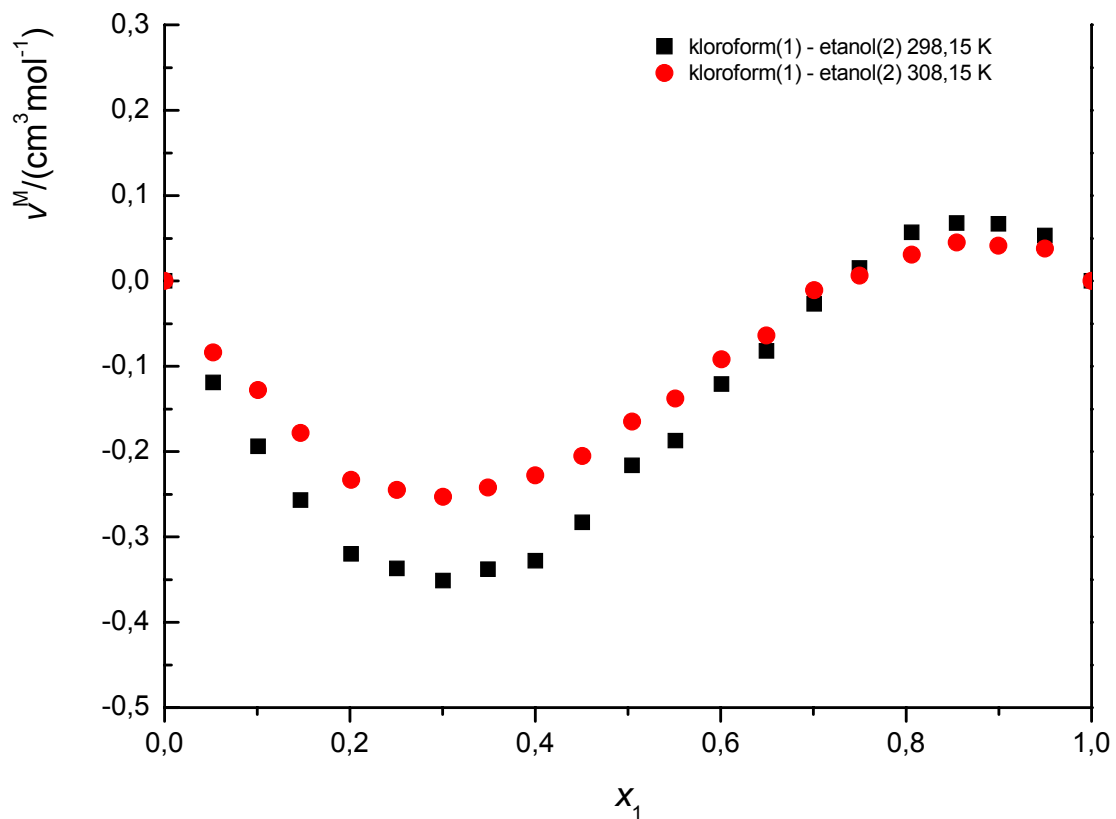
$$y^M = \sum x_i (\bar{y}_i - y_i^\circ). \quad (4.81)$$

Također, mogu se definirati i parcijalne molarne veličine miješanja, u skladu s općim izrazom:

$$y^M = \sum x_i \bar{y}_i^M. \quad (4.82)$$



**Slika 4.8** 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.).

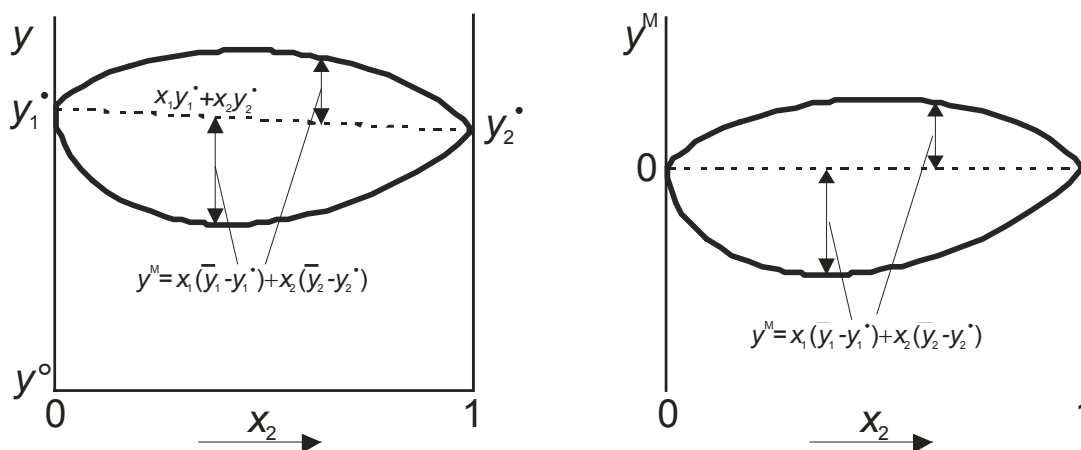


**Slika 4.9** Volumen miješanja promjenjiva predznaka u sustavu kloroform(1) – etanol(2) pri temperaturama od 298,15 K i 308,15 K, prema (KADAM 2006.).

Iz usporedbe s jednadžbom (4.81) slijedi:

$$\bar{y}_i^M = \bar{y}_i - y_i^{\circ} \quad (4.83)$$

Na slici 4.10 shematski je prikazana ovisnost veličina miješanja o sastavu za dvokomponentne realne otopine.



**Slika 4.10** Veličina 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, odnosno negativna promjena veličine pri miješanju. Na desnoj je slici isti dijagram prikazan kao ovisnost veličine miješanja  $y^M$  o sastavu.

## 4.6. Eksces veličine

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. eksces veličine kao razlike iznosa termodinamičke veličine u realnoj otopini i iznosa termodinamičke veličine u idealnoj otopini istoga sastava. Tako npr. za eksces volumen vrijedi:

$$V^{\text{ex}} = V - V^{\text{id}}, \quad (4.84)$$

$$v^{\text{ex}} = v - v^{\text{id}}. \quad (4.85)$$

Općenito, za eksces veličinu u višekomponentnoj otopini vrijedi:

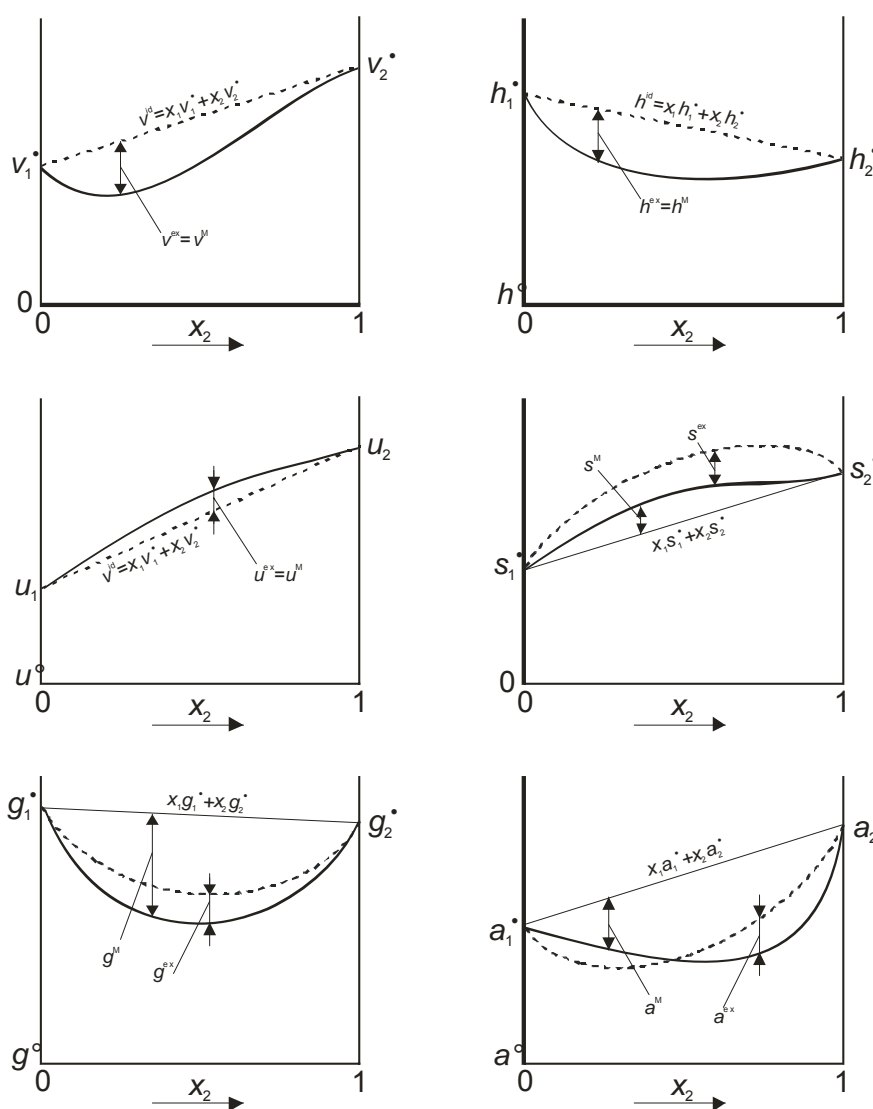
$$Y^{\text{ex}} = Y - Y^{\text{id}} = \sum n_i \bar{y}_i - Y^{\text{id}}, \quad (4.86)$$

$$y^{\text{ex}} = y - y^{\text{id}} = \sum x_i \bar{y}_i - y^{\text{id}}. \quad (4.87)$$

Iznosi eksces veličina, za razliku od veličina miješanja, ovise o izboru konvencije idealnog miješanja. Ukoliko se za konvenciju idealnog miješanja odaberu uvjeti prikazani u tablici 4.1, eksces veličine mogu se prikazati izrazima u tablici 4.3. Na slici 4.10 shematski je prikazana ovisnost termodinamičkih veličina o sastavu za dvokomponentne realne otopine.

**Tablica 4.3** Jednadžbe za izračunavanje eksces 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
Eksces volumen, $v^{\text{ex}}$	$\sum x_i (\bar{v}_i - v_i^{\circ}) = v^{\text{M}}$
Eksces unutrašnja energija, $u^{\text{ex}}$	$\sum x_i (\bar{u}_i - u_i^{\circ}) = u^{\text{M}}$
Eksces entalpija, $h^{\text{ex}}$	$\sum x_i (\bar{h}_i - h_i^{\circ}) = h^{\text{M}}$
Eksces entropija, $s^{\text{ex}}$	$\sum x_i (\bar{s}_i - s_i^{\circ} + R \ln x_i) \neq s^{\text{M}}$
Eksces Gibbsova energija, $g^{\text{ex}}$	$\sum x_i (\mu_i - g_i^{\circ} - RT \ln x_i) \neq g^{\text{M}}$
Eksces Helmholtzova energija, $a^{\text{ex}}$	$\sum x_i (\bar{a}_i - a_i^{\circ} - RT \ln x_i) \neq a^{\text{M}}$



**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 eksces veličinama.

I eksces veličinama mogu se pridružiti odgovarajući parcijalni molarni iznosi, kojima se ocjenjuje koliko svaka pojedina komponenta pridonosi neidealnosti sustava. Iz općeg izraza:

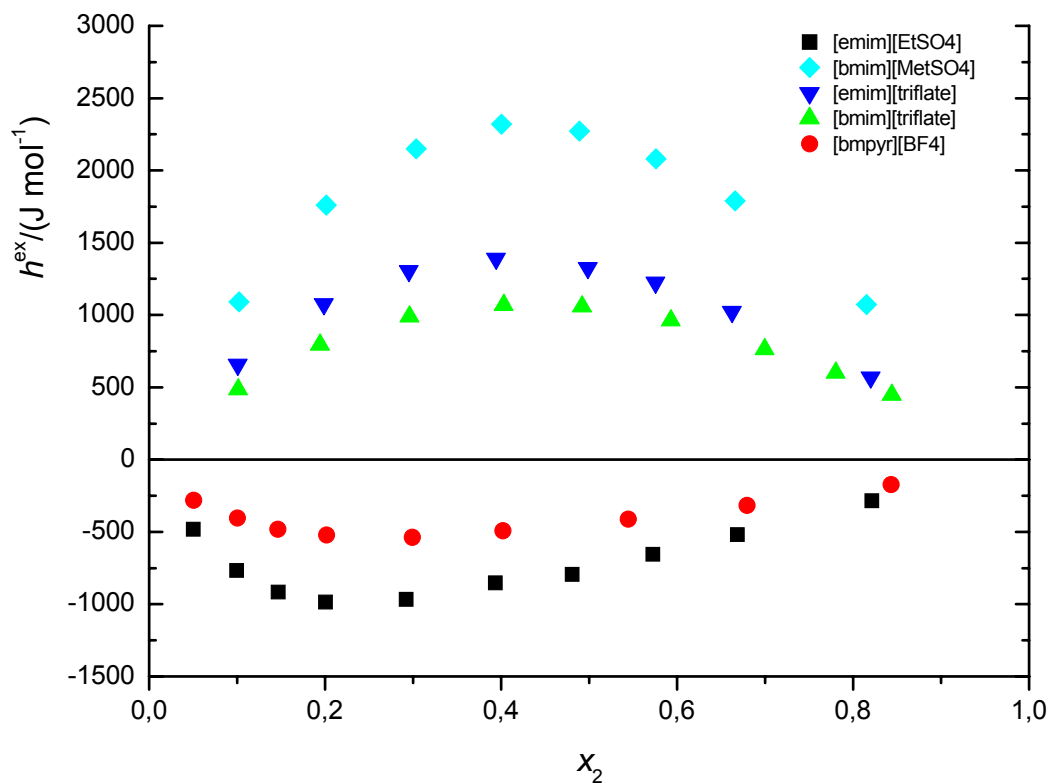
$$y^{\text{ex}} = \sum x_i \bar{y}_i^{\text{ex}}, \quad (4.88)$$

usporedbom s izrazima u tablici 4.11 slijedi npr.

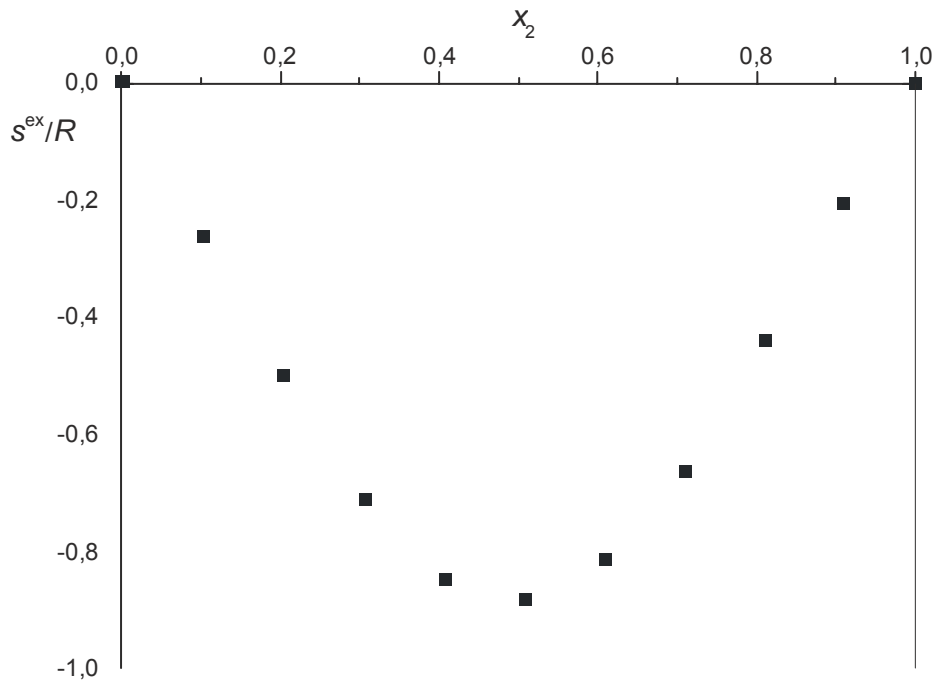
$$\bar{v}_i^{\text{ex}} = \bar{v}_i - v_i^{\bullet} = \bar{v}_i^{\text{M}}, \quad (4.89)$$

$$\bar{a}_i^{\text{ex}} = \bar{a}_i - a_i^{\bullet} - RT \ln x_i \neq \bar{a}_i^{\text{M}}. \quad (4.90)$$

Na slikama 4.12 i 4.13 prikazane su eksces entalpije, odnosno entropije odabranih sustava.



**Slika 4.12** Eksces entalpija u sustavima voda(1) – ionska kapljevina(2) pri temperaturi od 303,15 K, prema (GARCÍA-MIAJA 2009.).



**Slika 4.13** Eksces entropija (reducirana) u sustavu silicij(1) – željezo(2) pri temperaturi od 1873 K, prema (KUMAR 2011.).

## 4.7. Aktivnost čistog plina

U poglavlju o termodinamičkim svojstvima realnih fluida, preko Gibbsove energije uveden je pojam fugacitivnosti:

$$(dg)_T = RTd \ln f . \quad (4.91)$$

Kao što je poznato iz opće termodinamike, Gibbsova energija ne može se iskazati u apsolutnom iznosu, već razlikom u odnosu na dogovorom prihvaćeno, standardno stanje:

$$g = g^\circ + RT \ln \frac{f}{f^\circ} . \quad (4.92)$$

Kao **standardno stanje plina** pri nekoj temperaturi najčešće se odabire stanje idealnog plina pri referentnom tlaku  $p^\circ$  (obično 1 bar ili 1 atm); definicija standardnog stanja upotpunjuje se odgovarajućim iznosom entalpije standardnog stanja. Pri takvom izboru standardnog stanja vrijedi  $f^\circ = p^\circ$  (1 bar ili 1 atm), s obzirom da je fugacitivnost idealnog plina po iznosu jednaka tlaku.

Aktivnost čistog plina definira se kao omjer fugacitivnosti i fugacitivnosti u standardnom stanju:

$$a = \frac{f}{f^\circ} . \quad (4.93)$$

Budući da je  $f^\circ$  uobičajeno 1 bar (ili 1 atm), aktivnost plina je po iznosu jednaka fugacitivnosti, ali je bezdimenzijska veličina.

Ovisnost aktivnosti o temperaturi izravno slijedi iz jednadžbe (3.163) 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 (3.167). Vrijedi:

$$\left( \frac{d \ln a}{dp} \right)_T = \frac{v}{RT}. \quad (4.95)$$

#### 4.8. Standardno stanje čiste kapljevine ili krutine

Kada se govori o kapljevina ili krutinama, kao standardno stanje odabire se najčešće stanje čiste kapljevine ili krutine pri temperaturi i tlaku sustava,  $T$ , odnosno  $p$ . To znači je čistoj kapljevini ili krutini pridružen neki, zasada nepoznat, standardni iznos fugacitivnosti  $f^\circ$ . Postoji li u sustavu pri  $p$  i  $T$  čista kapljevita ili kruta faza, imat će aktivnost jednaku 1, zbog  $a=f^\circ/f^\circ$ .

Nepoznati iznos standardne fugacitivnosti čiste kapljevine pri  $T$  i  $p$  ( $f^\circ$ ) ne može se izabrati nasumce, jer vrijednosti fugacitivnosti kapljevine moraju biti konzistentne s onima u plinskoj fazi. Stoga je kao polaznu točku proračuna fugacitivnosti kapljevine prikladno odabrati stanje ravnoteže para–kapljevina pri temperaturi sustava  $T$ . Stanje ravnoteže određeno je uvjetom poznatim iz opće termodinamike, jednakošću Gibbsovih energija kapljevite i parne faze:

$$g^L = g^V. \quad (4.96)$$

Iz definicijskog izraza (4.91) za fugacitivnost slijedi da se uvjet ravnoteže može iskazati i kao:

$$f^L = f^V = f^\bullet. \quad (4.97)$$

S  $f^\bullet$  označava se ravnotežna fugacitivnost čiste tvari. Fazna se ravnoteža para–kapljevina pri temperaturi  $T$  ostvaruje jedino pri ravnotežnom tlaku čiste tvari,  $p^\bullet$ , odnosno na krivulji isparavanja u  $p$ - $T$ -dijagramu. Izračunavanje promjene fugacitivnosti od ravnotežne,  $f^\bullet$ , do standardne,  $f^\circ$ , provodi se na osnovi već izvedene jednadžbe za ovisnost fugacitivnosti (kapljevine ili krutine) o tlaku. Tlak se mijenja od ravnotežnog,  $p^\bullet$ , do tlaka sustava,  $p$ .

$$\int_{f^\bullet}^{f^\circ} d \ln f = \frac{1}{RT} \int_{p^\bullet}^p v^L dp. \quad (4.98)$$

Nakon integracije lijeve strane dobiva se:

$$f^\circ = f^\bullet \exp \left( \frac{1}{RT} \int_{p^\bullet}^p v^L dp \right). \quad (4.99)$$

Ravnotežna fugacitivnost  $f^\bullet$  pri temperaturi sustava  $T$  može se izračunati analitički, iz jednadžbe stanja realnog fluida, ili pak iz grafičkih ili tabličnih korelacija za koeficijent fugacitivnosti, uzimajući u obzir:

$$f^\bullet = \varphi^\bullet p^\bullet. \quad (4.100)$$

Ravnotežni tlak  $p^\bullet$  također se može izračunati iz jednadžbe stanja realnog fluida, iako se češće primjenjuju empirijske korelacije eksperimentalnih podataka, poput Antoineove ili Wagnerove. Eksponencijalni član na desnoj strani jednadžbe 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 podintegralnom izrazu jednadžbe (4.99) pojavljuje se  $v^L$ . To je molarni volumen čiste kapljevine – eksperimentalni podatak koji je potrebno poznavati da bi se izračunala

standardna fugacitivnost kapljevine. Budući da su kapljevine praktički nestlačive, osim u blizini kritične točke, s velikom se točnošću može pisati:

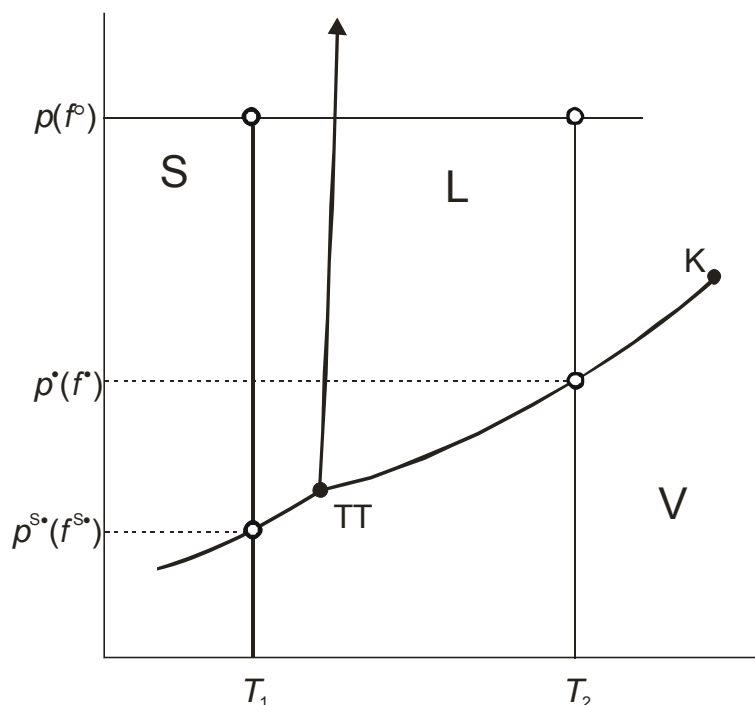
$$PF = \exp\left[\frac{v^L(p - p^\bullet)}{RT}\right]. \quad (4.101)$$

Standardna fugacitivnost krutine izračunava se analognim izrazima, npr. prema:

$$f^\circ = f^{S^\bullet} \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{p^{S^\bullet}}^p v^S dp\right) = \varphi^{S^\bullet} p^{S^\bullet} \exp\left[\frac{v^S(p - p^{S^\bullet})}{RT}\right]. \quad (4.102)$$

Oznaka S uz crnu točku znači da se veličine odnose na stanje ravnoteže plin–krutina, tj. na krivulju sublimacije;  $v^S$  je molarni volumen krutine.

Izračunavanje standardne fugacitivnosti čiste kapljevine i krutine shematski je prikazano na slici 4.14, na  $p$ - $T$ -dijagramu čiste tvari.



**Slika 4.14** Shematski prikaz izračunavanja standardne fugacitivnosti čiste kapljevine, odnosno 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 standardnom stanju  $f^\circ$  jednaka je produktu ravnotežne fugacitivnosti  $f^{S^\bullet}$  i Poyntingova faktora za krutinu, kojim se izračunava razlika fugacitivnosti pri promjeni tlaka od ravnotežnog  $p^{S^\bullet}$  (ravnoteža plin-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 standardnom stanju  $f^\circ$  jednaka je produktu ravnotežne fugacitivnosti  $f^*$  i Poyntingova faktora za kapljevinu.

## 4.9. Standardno stanje komponente u smjesi kapljevine

Za standardno stanje komponente  $i$  u smjesi kapljevine opet se odabire stanje čiste kapljevine pri temperaturi i tlaku sustava. Fugacitivnost u standardnom stanju tada se označava s  $f_i^\circ$ , a parcijalna molarna Gibbsova energija komponente  $i$  iznosi:



$$\bar{g}_i = g_i^\circ + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ}. \quad (4.103)$$

Omjer fugacitivnosti koji se pojavljuje na desnoj strani prethodnog izraza naziva se, analogno izrazu (4.93), aktivnošću komponente  $i$ :

$$a_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ}. \quad (4.104)$$

Treba napomenuti da je ovaj definicijski izraz za aktivnost komponente sasvim općenit. To znači da vrijedi i za plinske smjese, iako se primjenjuje uglavnom za kapljevine ili krute otopine.

Aktivnost komponente  $i$  je mjera „realnoga molarnog udjela“ komponente  $i$  u smjesi, odnosno ukazuje na to koliko komponenta  $i$  pridonosi iznosu eksperimentalnoga termodinamičkog svojstva smjese. Aktivnost komponente  $i$  može se povezati sa sastavom otopine. U plinovitim smjesama, nakon uvrštavanja jednadžbe (4.64) za parcijalni koeficijent fugacitivnosti, te (3.128) primijenjene za standardni tlak dobiva se:

$$a_i = y_i \frac{\hat{\phi}_i}{\phi} \frac{p}{p^\circ}. \quad (4.105)$$

U kapljevitim je sustavima standardni tlak konvencijom jednak tlaku sustava, molarni se udio dogovorom označava s  $x_i$ , a neidealnost se kapljevine, umjesto koeficijentima fugacitivnosti, opisuje (racionalnim) koeficijentom aktivnosti komponente  $i$ , označenim s  $\gamma_i$ . Piše se, dakle:

$$a_i = x_i \gamma_i. \quad (4.106)$$

(Racionalni) koeficijent aktivnosti stoga je:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}. \quad (4.107)$$

Iz (4.104) i (4.107) slijedi:

$$\hat{f}_i = \gamma_i x_i f_i^\circ. \quad (4.108)$$

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 idealnog ponašanja tada je:

$$\hat{f}_i = x_i f_i^\circ. \quad (4.109)$$

i naziva se Lewis-Randallovo pravilo. Alternativno, Lewis-Randallovo pravilo može se iskazati i jednadžbom:

$$\hat{\phi}_i = \phi_i^\circ. \quad (4.110)$$

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 (4.109) implicitno povezuje volumen smjese s volumenom čistih komponenata. Eksplicitni iskaz slijedi iz definicijskih jednadžbi za fugacitivnost čiste tvari:

$$RTd \ln f_i^\circ = v_i^\circ dp, \quad (4.111)$$

odnosno parcijalnu fugacitivnost:

---


$$RTd \ln \hat{f}_i = \bar{v}_i dp, \quad (4.112)$$

Oduzimanjem dviju jednadžbi dobiva se:

$$RTd \ln \frac{f_i^\circ}{\hat{f}_i} = (v_i^\circ - \bar{v}_i) dp. \quad (4.113)$$

Integriranjem lijeve strane u granicama tlakova od 0 do tlaka sustava  $p$  dobiva se:

$$RT \ln \frac{f_i^\circ}{\hat{f}_i} - RT \ln \frac{f_{i,p \rightarrow 0}^\circ}{\hat{f}_{i,p \rightarrow 0}} = \int_0^p (v_i^\circ - \bar{v}_i) dp. \quad (4.114)$$

Kada tlak teži nuli, fugacitivnost teži tlaku,  $p$ , a parcijalna fugacitivnost parcijalnom tlaku,  $p_i = x_i p$ ; stoga slijedi:

$$RT \ln \frac{x_i f_i^\circ}{\hat{f}_i} = \int_0^p (v_i^\circ - \bar{v}_i) dp. \quad (4.115)$$

U razlomku pod logaritmom na lijevoj strani jednadžbe prepoznaje se Lewis-Randallovo pravilo, koje vrijedi samo ako je na desnoj strani:

$$\int_0^p (v_i^\circ - \bar{v}_i) dp = 0. \quad (4.116)$$

To znači da parcijalni molarni volumen komponente  $i$  mora biti jednak molarnomu 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, odnosno:

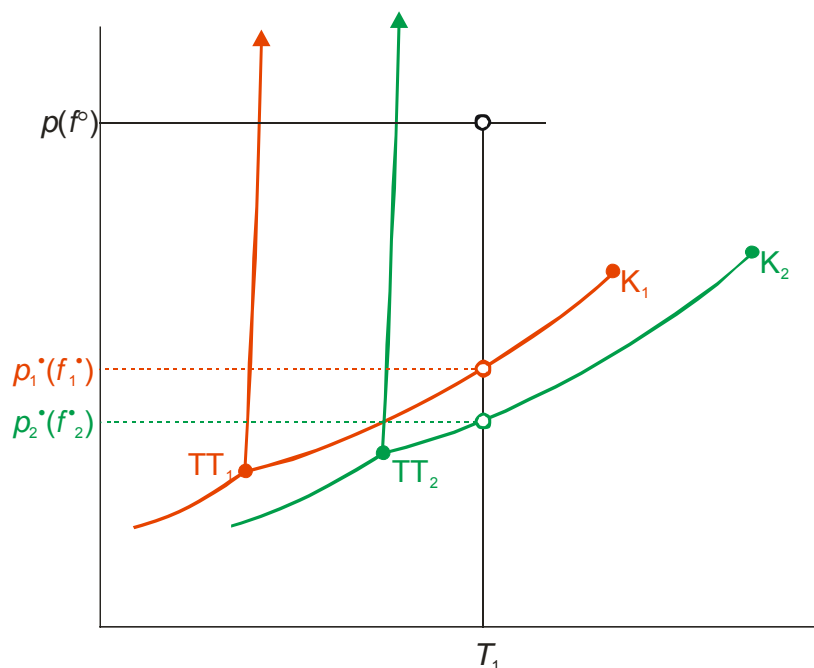
$$v^M = v^{\text{ex}} = 0. \quad (4.117)$$

Na prikazani se način neidealnost sustava, plinske 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:

$$f_i^\circ = f_i^* \exp \left( \frac{1}{RT} \int_{p_i}^p v_i^L dp \right). \quad (4.118)$$

Izračunavanje je (za dvokomponentni sustav) shematski prikazano na slici 4.15, na  $p$ - $T$ -dijagramu.



**Slika 4.15** Shematski prikaz izračunavanja standardnih fugacitivnosti komponenata u kapljevitij dvokomponentnoj smjesi kapljevine 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,  $f_i^\circ$ , 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 (4.108) i (4.118) slijedi:

$$\hat{f}_i = \gamma_i x_i f_i^\circ \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{p_i^*}^p v_i^L dp\right). \quad (4.119)$$

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:

$$\hat{f}_i = \gamma_i x_i f_i^\circ. \quad (4.120)$$

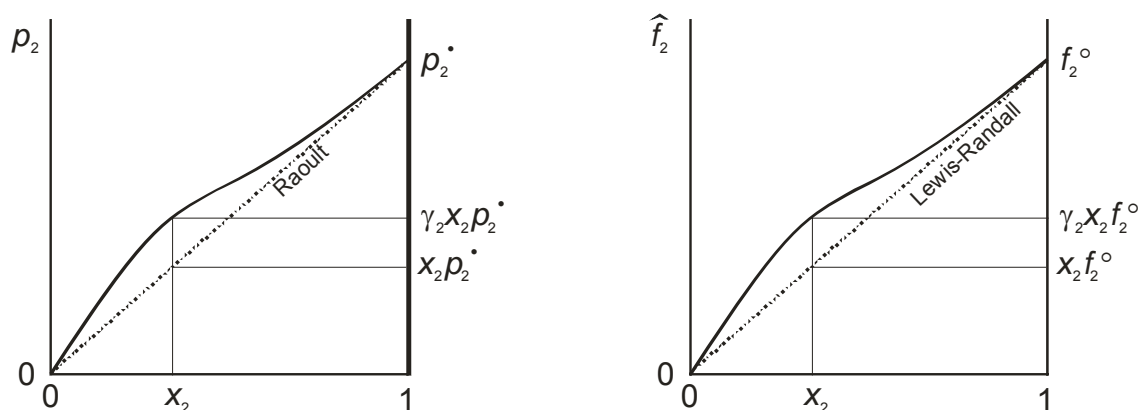
i

$$\hat{f}_i = x_i f_i^\circ. \quad (4.121)$$

za realne, odnosno idealne otopine. U graničnom slučaju niskih tlakova posljednja jednadžba prelazi u

$$p_i = x_i p_i^\circ, \quad (4.122)$$

što je matematički iskaz Raoultova zakona (RAOULT, 1882.). Raoultov zakon vrijedi za niske tlakove i daje ovisnost tlaka para komponente o njenom molnom udjelu u idealnoj otopini. Oblikom je analogan Lewis-Randallovu pravilu. Može se stoga reći da je Lewis-Randallovo pravilo na određeni način ekstrapolacija Raoultovog zakona u područje viših tlakova, gdje se svaka od komponenata plinske smjese ili smjese kapljevine vlada neidealno, ali se međusobno idealno miješaju. Na slici 4.16 ilustrirana je primjena Raoultovog zakona, odnosno Lewis-Randallovog pravila za određivanje koeficijenta aktivnosti.



**Slika 4.16.** Usporedba Raoultova zakona i Lewis-Randallova pravila pri određivanju koeficijenta aktivnosti. Punom linijom su shematski prikazane realne, a crtkanom idealne koncentracijske ovisnosti.

## 4.10. Otopine plinova ili krutina u kapljevina

U kemijsko-inženjerskoj praksi, osim smjesa dviju ili više kapljevina, vrlo često se susreću i otopine plinova ili krutina u kapljevina. 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 kapljevina za ispiranje, otopine krutina u kapljevina susreću se u svim kristalizacijskim procesima, procesima ekstrakcije iz krutina, itd.

U ovom će se odjeljku prvo razmatrati opći slučaj otopine plina u kapljevinu. Sustav je dvokomponentan, komponenta 1 je kapljevit otapalo, a komponenta 2 otopljeni plin. Izračunavanje fugacitvnosti 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, ako je temperatura sustava veća od kritične temperature otopljenog plina,  $T > T_{K2}$ , čisti plin ne može postojati u kapljevito stanju, tj. ne može se ukapljiti nikakvom promjenom tlaka. Stoga se takvo standardno stanje naziva hipotetskim. Jednadžba za izračunavanje fugacitvnosti otopljenog plina:

$$f_2^\circ = f_2^\bullet \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{p_2^\bullet}^p v_2^L dp\right), \quad (4.123)$$

nije primjenjiva zato što nisu definirani ni ravnotežni tlak,  $p_2^\bullet$ , ni odgovarajuća ravnotežna fugacitvnost  $f_2^\bullet$ , niti molarni volumen ukapljenog plina  $v_2^L$ .

Problem se ponekad može riješiti ekstrapolacijskim postupkom, ako je temperatura sustava tek nešto iznad kritične temperature otopljenog plina. Krivulja isparavanja može se ekstrapolirati u područje temperatura viših od kritične, i izračunati hipotetski ravnotežni tlak,  $p_2^{\text{SHL}}$  i zatim hipotetska ravnotežna fugacitvnost,  $f_2^{\text{SHL}}$ , pomoću, npr. neke od jednadžbi stanja realnih plinova. Postupak je ilustriran slikom 4.17. Neriješen, međutim, zasada ostaje problem procjene hipotetskog molarnog volumena otopljenog plina u kapljevito stanju,  $v_2^{\text{SHL}}$ , koji će biti raspravljen znatno kasnije. Jednadžba 4.123 tada se može pisati kao:

$$f_2^\circ = f_2^{\text{SHL}} \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{p_2^{\text{SHL}}}^p v_2^{\text{SHL}} dp\right), \quad (4.124)$$

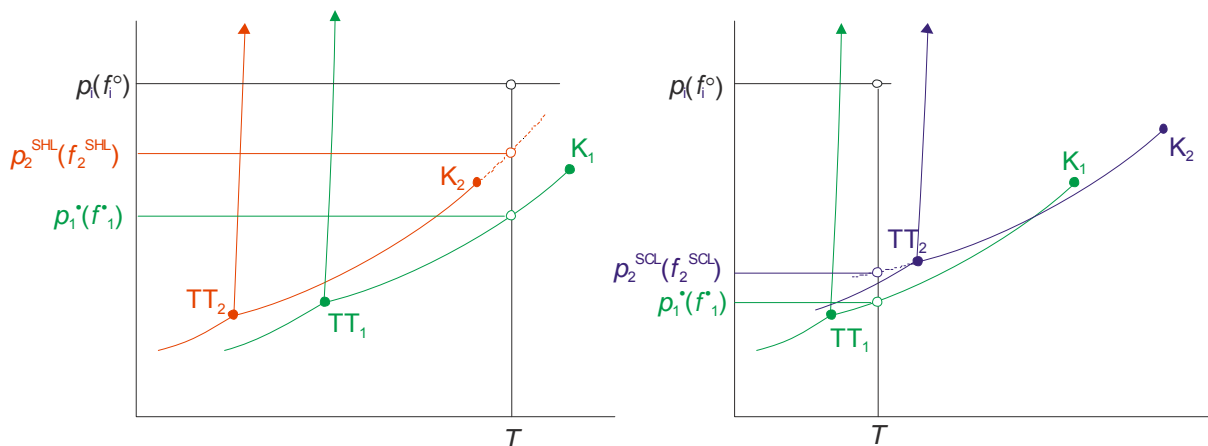
i može poslužiti za izračunavanje standardne fugacitivnosti otopljenog plina. SHL ovdje označava pregrijanu kapljevinu (engl. *superheated liquid*)

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 kapljevinu ako je temperatura sustava  $T$  već i neznatno niža od temperature trojne točke,  $T_{\text{TT}}$ . U jednadžbi (4.123); ponovno nisu definirani ni ravnotežni tlak,  $p_2^\circ$ , ni odgovarajuća ravnotežna fugacitivnost,  $f_2^\circ$ , niti molarni volumen rastaljene krutine,  $v_2^\circ$ .

Moguće rješenje problema slično je kao kod otopina plinova u kapljevinama, i ilustrirano je također slikom 4.17. Ekstrapolacija krivulje isparavanja ovaj se put provodi u područje temperatura nižih od  $T_{\text{TT}}$ , izračunava se hipotetski ravnotežni tlak,  $p_2^{\text{SCL}}$ , i zatim hipotetska ravnotežna fugacitivnost,  $f_2^{\text{SCL}}$ . SCL ovdje označava pothlađenu kapljevinu (engl. *subcooled liquid*). Tada jednadžba (4.125):

$$f_2^\circ = f_2^{\text{SCL}} \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{p_2^{\text{SCL}}}^p v_2^{\text{SCL}} dp\right), \quad (4.125)$$

može poslužiti za izračunavanje standardne fugacitivnosti otopljene krutine, pod uvjetom da se može procijeniti hipotetski molarni volumen otopljene tvari,  $v_2^{\text{SCL}}$ .



**Slika 4.17.** 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 kapljevinu; provodi se ekstrapolacija krivulje isparavanja u područje temperatura iznad  $T_{K2}$ . Desna slika odgovara otopini krutine u kapljevinu; krivulja isparavanja ekstrapolira se u područje temperatura ispod  $T_{TT2}$ .

Opisani se ekstrapolacijski procesi ne mogu primjenjivati u slučajevima kada su otopljene komponente znatno udaljene od područja svoga kapljevito 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 idealnog 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 (molarnog udjela, molarne koncentracije, molalitet, ...) približavaju linearnom 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 linearnog 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 standardnog stanja u ovom je slučaju različita za otapalo i otopljenu tvar, pa se ponekad naziva i asimetričnom. Pri beskonačnom 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.

Postupak konstrukcije koncepta idealne otopine na osnovi vladanja otopine pri beskonačnom razrjeđenju ilustrirat će se na primjeru mjerljivog svojstva – parcijalnog tlaka plinovite komponente kao funkcije molarnog udjela plina u otopini. Prema jednadžbi (4.109), parcijalna se fugacitivnost otopljene tvari u idealnim otopinama izračunava izrazom:

$$\hat{f}_2 = x_2 f_2^\circ. \quad (4.126)$$

U realnim otopinama vrijedi, prema (4.108):

$$\hat{f}_2 = \gamma_2 x_2 f_2^\circ, \quad (4.127)$$

gdje je  $\gamma_2$  koeficijent aktivnosti. U uvjetima beskonačnog razrjeđenja on poprima graničnu vrijednost,  $\gamma_2^\infty$ , pa se može pisati:

$$\hat{f}_2 = \gamma_2^\infty x_2 f_2^\circ. \quad (4.128)$$

Ovaj je izraz formalno analogan Henryjevu zakonu:

$$p_2 = x_2 k_H, \quad (4.129)$$

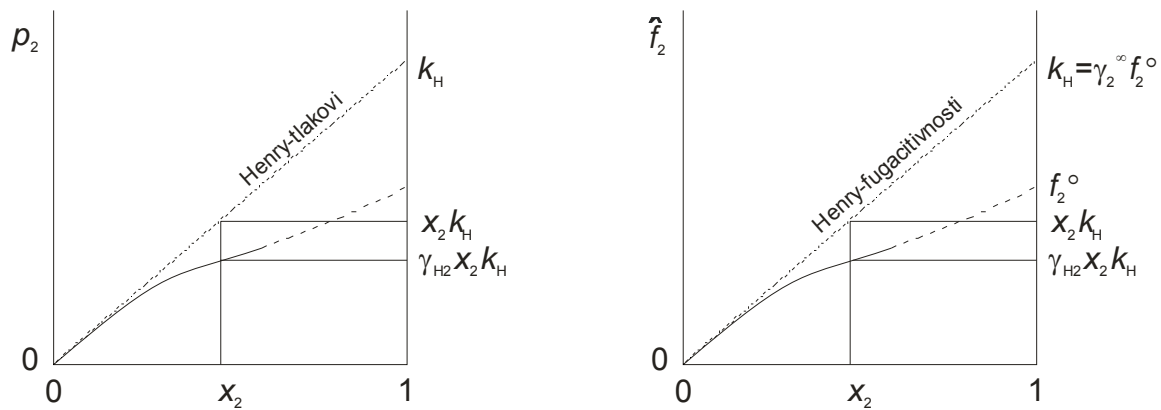
koji povezuje koncentraciju otopljenog plina  $x_2$  s parcijalnim tlakom plina iznad otopine,  $p_2$  (HENRY, 1803.). Prema analogiji, Henryjev zakon za realne otopine glasi:

$$\hat{f}_2 = x_2 k_H, \quad (4.130)$$

gdje je  $k_H = \gamma_2^\infty f_2^\circ$ . Odstupanja od Henryjeva zakona iskazuju se novom veličinom, koja se također naziva koeficijentom aktivnosti i označava s  $\gamma_H$ . Parcijalna fugacitivnost otopljene tvari je:

$$\hat{f}_2 = \gamma_{H2} x_2 k_H. \quad (4.131)$$

Primjena Henryjeva zakona pri određivanju koeficijenta aktivnosti shematski je prikazana na slici 4.18.



**Slika 4.17.** Primjena Henryjeva zakona na određivanje koeficijenta aktivnosti  $\gamma_H$ . 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 pripremiti otopinu odgovarajućeg sastava. Iznos Henryjeve konstante određuje se iz graničnog 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), odnosno izabranu definiciju idealnog ponašanja. Mora stoga vrijediti:

$$\gamma_2 x_2 f_2^\circ = \gamma_{H2} x_2 k_H. \quad (4.132)$$

Iz prethodne jednadžbe izravno slijede izrazi za preračunavanje aktivnosti, odnosno koeficijenta aktivnosti s jedne definicije standardnoga stanja na drugu:

$$a_2 f_2^\circ = a_{H2} k_H, \quad (4.133)$$

$$\gamma_2 f_2^\circ = \gamma_{H2} k_H. \quad (4.134)$$

Budući da je  $k_H = \gamma_2^\infty f_2^\circ$ , slijedi i:

$$\gamma_{H2} = \frac{\gamma_2}{\gamma_2^\infty}. \quad (4.135)$$

## 4.11. Metoda odsječka

U ovom i sljedećih nekoliko odjeljaka opisat će se različite metode određivanja parcijalnih molarnih veličina iz raspoloživih eksperimentalnih podataka. Kako je već spomenuto, u višekomponentnoj se realnoj otopini iznos termodinamičke veličine opisuje zbrojem odgovarajućih parcijalnih molarnih veličina u ovisnosti o sastavu otopine. Tako se npr. za molarnu entalpiju dvokomponentnog sustava može pisati:

$$h = x_1 \bar{h}_1 + x_2 \bar{h}_2. \quad (4.136)$$

Budući da vrijedi:

$$x_1 = 1 - x_2, \quad (4.137)$$

jednadžba (4.125) prelazi u:

$$h = \bar{h}_1 + x_2 (\bar{h}_2 - \bar{h}_1), \quad (4.138)$$

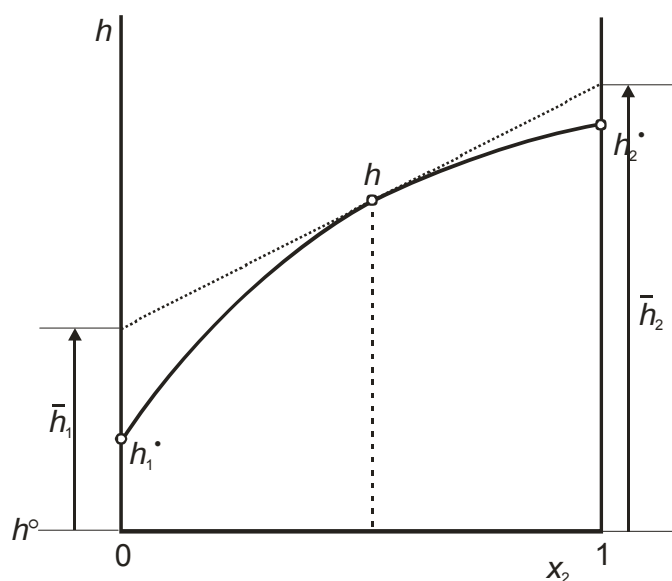
što je očito jednadžba pravca u  $h$ - $x_2$ -dijagramu. Ovaj izraz podsjeća na jednadžbu (4.38), koja nakon zamjene volumena entalpijama i uređivanja glasi:

$$h = \bar{h}_1 + x_2 \left( \frac{\partial h}{\partial x_2} \right)_{p,T} . \quad (4.139)$$

Iz usporedbe prethodnih dvaju izraza slijedi:

$$\bar{h}_2 - \bar{h}_1 = \left( \frac{\partial h}{\partial x_2} \right)_{p,T} . \quad (4.140)$$

Prikazane jednadžbe osnova su postupka određivanja parcijalnih molarnih veličina metodom odsječka (intercepta) – tangenta na krivulju ovisnosti molarne veličine o sastavu na osima čistih komponenata odsijeca odgovarajuće iznose parcijalnih molarnih veličina. Metoda je ilustrirana slikom 4.18:



**Slika 4.18.** 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  $h^\circ$ .

Metoda odsječka opisana je za dvokomponentne otopine, ali je sasvim općenita. Sastav u  $nk$ -komponentnom sustavu potpuno je određen s  $nk-1$  molarnih udjela komponenata ( $x_1 \dots x_{nk-1}$ ). Stoga se u višekomponentnim otopinama krivulja ovisnosti npr. entalpije o sastavu zamjenjuje odgovarajućom plohom:

$$h = h(x_1, \dots, x_{nk-1}), \quad (4.141)$$

a tangenti pravac tangენტnom ravninom. Jednadžba tangენტne ravnine u točki sastava ( $x_{i,0} \dots x_{nk-1,0}$ ) jest:

$$z = h(x_{1,0}, \dots, x_{nk-1,0}) + \sum_{i=1}^{nk-1} (x_i - x_{i,0}) \frac{\partial h}{\partial x_i} . \quad (4.142)$$

Odsječci tangენტne 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:



$$\bar{h}_{nk}(x_{10}, \dots, x_{nk-1,0}) = h(x_{10}, \dots, x_{nk-1,0}) - \sum_{i=1}^{nk-1} \frac{\partial h}{\partial x_i} x_{i,0} \quad (4.143)$$

ili sasvim općenito:

$$\bar{h}_k = h - \sum_{i \neq k} \frac{\partial h}{\partial x_i} x_{i,0} \quad (4.144)$$

Posljednji izraz zapravo je već prikazan u tablici 4.2. Pri diferenciranju po sastavu stalni su tlak, temperatura, te sastavi ostalih komponenata ( $j \neq i, k$ ).

Određivanje parcijalnih molarnih veličina metodom odsječka može se provoditi grafički i numerički. Pri numeričkoj provedbi eksperimentalnu ovisnost termodinamičke veličine o sastavu treba opisati prikladnom, najčešće empirijskom funkcijom – modelom.

## 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 eksces veličina. Tako se npr. za molarni volumen miješanja (identičan po iznosu eksces volumenu uz simetričnu definiciju idealne otopine) u dvokomponentnoj realnoj otopini može pisati:

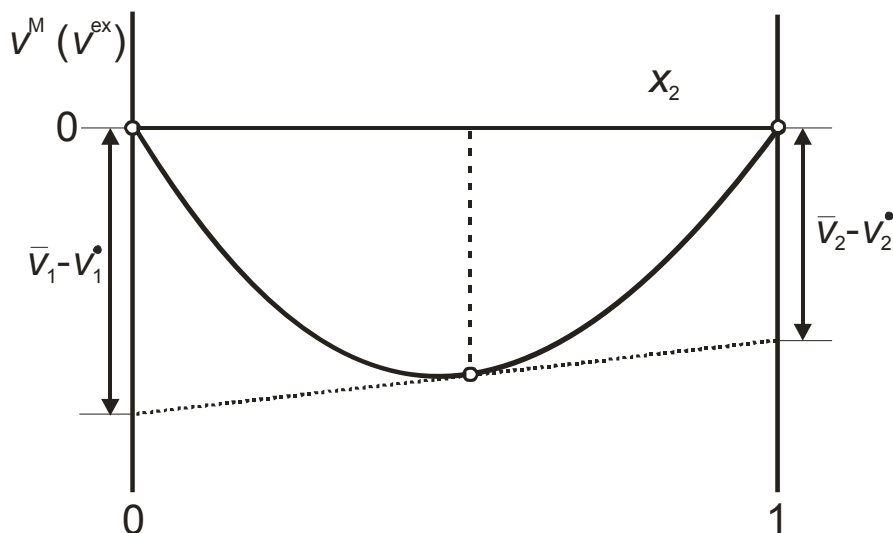
$$v^M = x_1(\bar{v}_1 - v_1^\bullet) + x_2(\bar{v}_2 - v_2^\bullet) \quad (4.145)$$

Po analogiji s izrazima (4.138) i (4.139) slijedi:

$$v^M = (\bar{v}_1 - v_1^\bullet) + x_2 \left[ (\bar{v}_2 - v_2^\bullet) - (\bar{v}_1 - v_1^\bullet) \right], \quad (4.146)$$

$$v^M = (\bar{v}_1 - v_1^\bullet) + x_2 \left( \frac{\partial v^M}{\partial x_2} \right)_{p,T} \quad (4.147)$$

Primjena metode odsječka ilustrirana je slikom 4.19.



**Slika 4.19.** 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,  $v_1^\bullet$  i  $v_2^\bullet$ .

---

### 4.13. Metoda odsječka i Gibbsova energija

Posebice se zanimljivi i u kemijsko-inženjerskoj termodinamici važni izrazi dobiju pri određivanju parcijalnih molarnih Gibbsovih energija. Gibbsova energija realne dvokomponentne otopine prikazuje se izrazom:

$$g = x_1\mu_1 + x_2\mu_2. \quad (4.148)$$

Kemijski potencijal  $\mu$  je, treba se prisjetiti, parcijalna molarna Gibbsova energija. Iz jednažbi (4.103) i (4.104) slijedi:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i. \quad (4.149)$$

Odabere li se stanje čiste komponente pri temperaturi i tlaku sustava kao standardno stanje, slijedi:

$$\mu_i = g_i^\circ + RT \ln a_i. \quad (4.150)$$

Gibbsova energija miješanja u dvokomponentnom sustavu tada je:

$$\begin{aligned} g^M &= g - x_1g_1^\circ - x_2g_2^\circ = \\ &= x_1(g_1^\circ + RT \ln a_1) + x_2(g_2^\circ + RT \ln a_2) - x_1g_1^\circ - x_2g_2^\circ = \\ &= RT(x_1 \ln a_1 + x_2 \ln a_2) \end{aligned} \quad (4.151)$$

Prethodna jednažba za višekomponentne sustave glasi:

$$g^M = RT \sum x_i \ln a_i. \quad (4.152)$$

ili:

$$g^M = RT \sum x_i \ln(x_i \gamma_i). \quad (4.153)$$

Iz posljednje se jednažbe može izvesti promjena Gibbsove energije pri idealnom miješanju, budući da za idealne otopine vrijedi  $\gamma_i = 1$  za cijelo područje sastava:

$$g^{M,\text{id}} = RT \sum x_i \ln x_i. \quad (4.154)$$

Također, prema diferencijalnom izrazu iz opće termodinamike (1.43) slijedi:

$$s^{M,\text{id}} = - \left( \frac{\partial g^{M,\text{id}}}{\partial T} \right)_p. \quad (4.155)$$

$$s^{M,\text{id}} = -R \sum x_i \ln x_i. \quad (4.156)$$

Izrazi (4.146) i (4.156) već su bili prikazani bez izvoda, kao (4.16), odnosno (4.15), u odjeljku 4.1.

Jednažba (4.152) može se prikazati u obliku:

$$\frac{g^M}{RT} = \sum x_i \ln a_i, \quad (4.157)$$

iz kojeg 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 4.20.

Eksces Gibbsova energija razlika je Gibbsove energije realne i idealne otopine. S obzirom da je standardno stanje čiste komponente jednako za obje vrste otopina, eksces Gibbsova energija može se izračunati i kao razlika Gibbsovih energija miješanja za realnu i idealnu otopinu:

$$g^{\text{ex}} = g^{\text{M}} - g^{\text{id}}, \quad (4.158)$$

Nakon uvrštavanja odgovarajućih izraza dobije se:

$$g^{\text{ex}} = RT \sum x_i \ln(x_i \gamma_i) - RT \sum x_i \ln x_i, \quad (4.159)$$

$$g^{\text{ex}} = RT \sum x_i \ln \gamma_i. \quad (4.160)$$

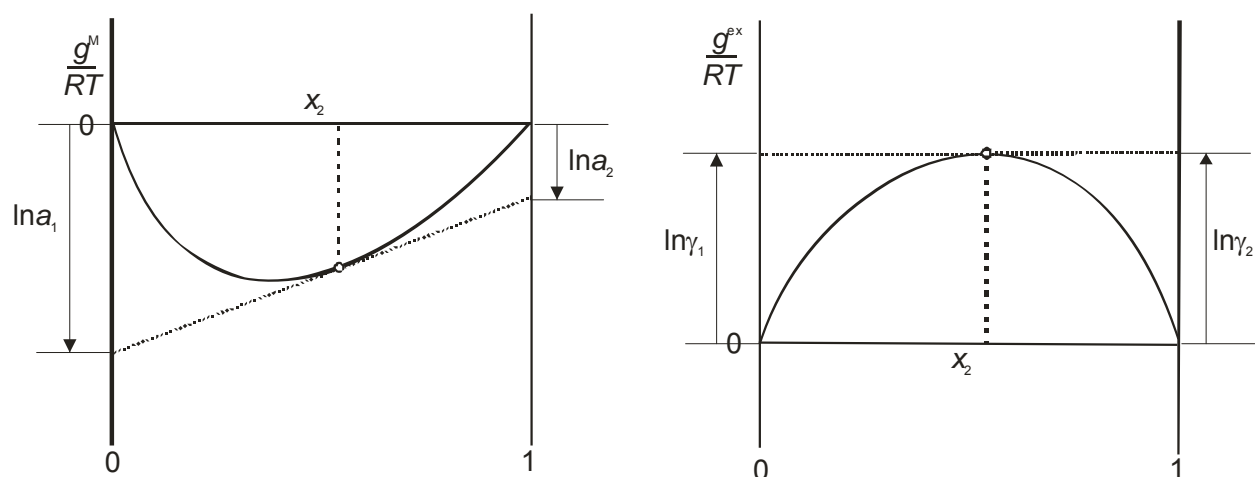
Prethodna jednažba daje vrlo važnu vezu koeficijenta aktivnosti komponenata i eksces Gibbsove energije višekomponentnog realnog sustava. Iz:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i, \quad (4.161)$$

vidljivo je da je logaritam koeficijenta aktivnosti parcijalna molarna veličina reducirane eksces Gibbsove energije. Stoga se načelno može odrediti metodom odsječka, prema slici (4.20). Osim toga, opiše li se kakvim modelom eksperimentalna zavisnost eksces Gibbsove energije višekomponentnog sustava od sastava, primjenom jednažbe:

$$\ln \gamma_i = \frac{g^{\text{ex}}}{RT} - \sum_{k \neq i} x_k \left[ \frac{\partial (g^{\text{ex}}/RT)}{\partial x_k} \right]_{p,T, x_{j \neq i,k}}, \quad (4.162)$$

mogu se izračunati izrazi za koeficijent aktivnosti; jednažba je poseban slučaj općeg izraza prikazanog u tablici 4.2.



**Slika 4.20.** Primjena metode odsječka na određivanje aktivnosti, odnosno koeficijenta aktivnosti za dvokomponentnu otopinu.

#### 4.14. Metoda tangente

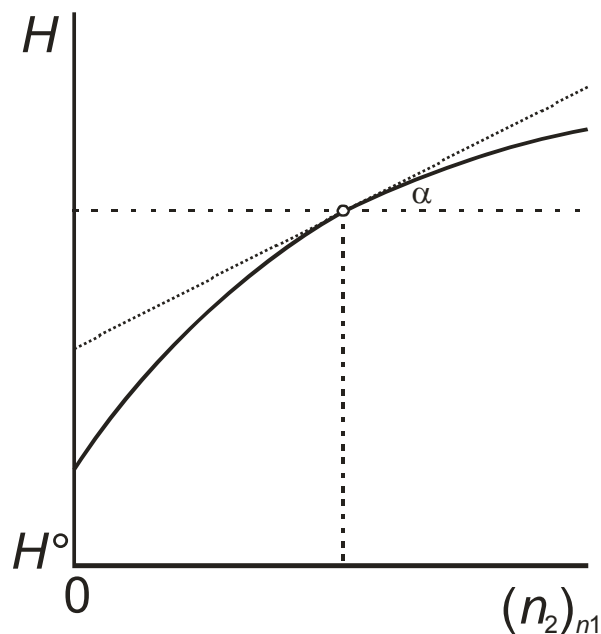
Metoda tangente za određivanje parcijalnih molarnih veličina izravno primjenjuje odgovarajuću definicijsku jednadžbu. Tako je npr. definicijski izraz za parcijalnu molarnu entalpiju:

$$\bar{h}_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}}, \quad (4.163)$$

odnosno, za tvar 2 u dvokomponentnoj otopini:

$$\bar{h}_2 = \left( \frac{\partial H}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1}. \quad (4.164)$$

Parcijalna molarna entalpija komponente 2 određuje se kao nagib na eksperimentalnoj krivulji ovisnosti entalpije realne otopine,  $H$  o količini komponente 2,  $n_2$ , slika 4.21. Rezultati eksperimenta moraju, naravno odgovarati uvjetima stalnog tlaka i temperature i moraju biti svдени na stalnu količinu komponente 1.



**Slika 4.21.** Primjena metode tangente. Na slici je prikazana ovisnost ukupne entalpije otopine  $H$  o količini komponente 2,  $n_2$ , pri stalnom tlaku, temperaturi i količini 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  $H^\circ$ .

#### 4.15. Metoda prividnih molarnih veličina

U mnogim slučajevima, kako je već spomenuto u odjeljku o standardnim stanjima, otopinu tvori kapljevito otapalo i kruta ili plinovita otopljeni 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 dvokomponentnog sustava, sastavljenog od otapala 1 i otopljene tvari 2 može prikazati izrazom:

$$H = n_1 h_1^* + n_2 \hat{h}_2, \quad (4.165)$$

ili u intenzivnom obliku jednadžbom:

$$h = x_1 h_1^* + x_2 \hat{h}_2. \quad (4.166)$$

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. Primijeni li se definicijski izraz za parcijalnu molarnu entalpiju na jednadžbu (4.165), dobiva se:

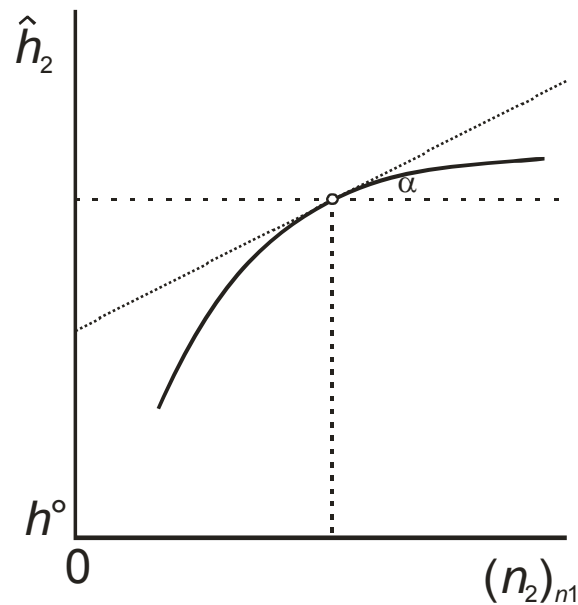
$$\bar{h}_2 = \left( \frac{\partial H}{\partial n_2} \right)_{n_1} = \hat{h}_2 + n_2 \left( \frac{\partial \hat{h}_2}{\partial n_2} \right)_{n_1}, \quad (4.167)$$

pri čemu zbog konstantnosti nestaje član koji se odnosi na čisto otapalo (komponentu 1).

Jednadžba (4.166) pokazuje da je za određivanje parcijalne molarne entalpije otopljene tvari potrebno poznavati njenu prividnu molarnu entalpiju i odgovarajuću koncentracijsku ovisnost. Prividna molarna entalpija se iz eksperimentalnih podataka može se izračunati prema:

$$\hat{h}_2 = \frac{H - n_1 h_1^*}{n_2}, \quad (4.168)$$

Diferencijal prividne molarne entalpije po količini otopljene tvari,  $n_2$ , može se odrediti grafički, iz odgovarajućeg dijagrama shematski prikazanog na slici 4.22.



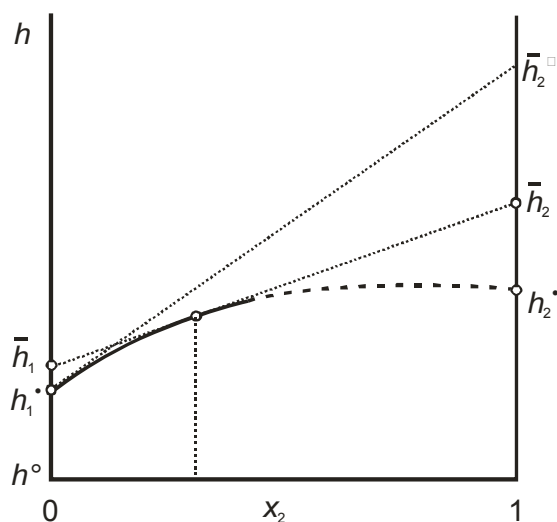
**Slika 4.22.** Primjena metode prividnih molarnih veličina. Na slici je prikazana ovisnost prividne molarne entalpije komponente 2,  $\hat{h}_2$ , o količini otopljene tvari,  $n_2$ , pri stalnom tlaku, temperaturi i količini komponente 1,  $n_1$ . Parcijalna molarna entalpija  $\bar{h}_2$  izračunava se iz iznosa  $\hat{h}_2$  te nagiba tangente,  $\tan \alpha$ , prema slici i jednadžbi (4.167). Entalpije su izražene relativno, u odnosu na referentnu entalpiju  $h^\circ$ .

Nakon određivanja parcijalne molarne entalpije otopljene tvari, parcijalna molarna entalpija otapala lako se izračunava prema:

$$\bar{h}_1 = \frac{H - n_2 \bar{h}_2}{n_1}. \quad (4.169)$$

## 4.16. Metoda odsječka i asimetrična definicija standardnog stanja

U odjeljku 4.12 opisano je kako odrediti parcijalne molarne veličine iz poznate ovisnosti eksces veličine ili veličine miješanja o sastavu. Primjena takve inačice metode odsječka zahtijeva poznavanje iznosa molarnih veličina čistih komponenti. Standardno stanje je, dakle, čista kapljevina. Ukoliko otopljena tvar ne može postojati kao čista kapljevina pri uvjetima eksperimenta (otopine plinova ili krutina), potrebno je odabrati drugačiju referencu, kako je već spomenuto u odjeljku 4.10. Dakle, definicija standardnog stanja razlikuje se za otapalo i otopljenu tvar, pa se govori o asimetričnoj definiciji. Problem je ilustriran slikom 4.23.



**Slika 4.23.** Primjena metode odsječka kod asimetrične definicije standardnog stanja. Na slici je prikazana ovisnost molarne entalpije sustava o molarnom 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  $h^\circ$ , ili bolje, u odnosu na molarnu entalpiju čiste tvari,  $h_1^\bullet$ . Parcijalna molarna entalpija otopljene tvari,  $\bar{h}_2$ , ne može se iskazivati u odnosu na  $h_2^\bullet$ , 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  $\bar{h}_2^\square$ . Entalpije  $\bar{h}_2$  iskazuju se relativno prema  $\bar{h}_2^\square$ .

Uobičajena definicija entalpije miješanja u dvokomponentnom sustavu je:

$$h^M = h - (x_1 h_1^\bullet + x_2 h_2^\bullet). \quad (4.170)$$

Primijeni li se asimetrična definicija standardnog stanja, može se pisati:

$$l = h - (x_1 h_1^\bullet + x_2 \bar{h}_2^\square). \quad (4.171)$$

$l$  je ovdje **relativna molarna entalpija**. Uzevši da vrijedi:

$$h = x_1 \bar{h}_1 + x_2 \bar{h}_2, \quad (4.172)$$

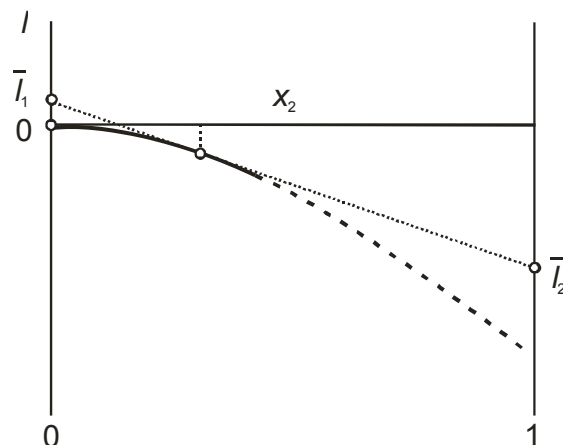
slijedi:

$$l = x_1 (\bar{h}_1 - h_1^\bullet) + x_2 (\bar{h}_2 - \bar{h}_2^\square). \quad (4.173)$$

Veličine u zagradama nazivaju se još i **relativne parcijalne molarne entalpije**, i označavaju se s  $\bar{l}$ :

$$l = x_1 \bar{l}_1 + x_2 \bar{l}_2. \quad (4.174)$$

Relativne parcijalne molarne entalpije mogu se odrediti metodom odsječka, prema slici 4.24:



**Slika 4.24.** Primjena metode odsječka kod asimetrične definicije standardnog stanja. Na slici je prikazana ovisnost relativne molarne entalpije sustava o molarnom 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, jednoj realnoj, a drugoj hipotetskoj, tvori tangenta na eksperimentalnu krivulju.

#### 4.17. Parcijalne molarne veličine iz Gibbs-Duhemove jednadžbe

U dvokomponentnom 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 (4.74).

Posebice su važni izrazi za aktivnost i koeficijent aktivnosti. Gibbs-Duhemova jednadžba za aktivnost izvodi se iz jednadžbe za kemijski potencijal:

$$\sum x_i d\mu_i = 0. \quad (4.175)$$

Uvrštavanjem jednadžbe (4.149) dolazi se do:

$$\sum x_i d(\mu_i^\circ + RT \ln a_i) = 0, \quad (4.176)$$

$$\sum x_i d \ln a_i = 0, \quad (4.177)$$

što je Gibbs-Duhemova jednadžba za aktivnost. U dvokomponentnom sustavu vrijedi:

$$x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0, \quad (4.178)$$

Prema analogiji s jednadžbom (4.73) slijedi

$$d \ln a_1 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln a_2, \quad (4.179)$$

i u integralnom obliku:

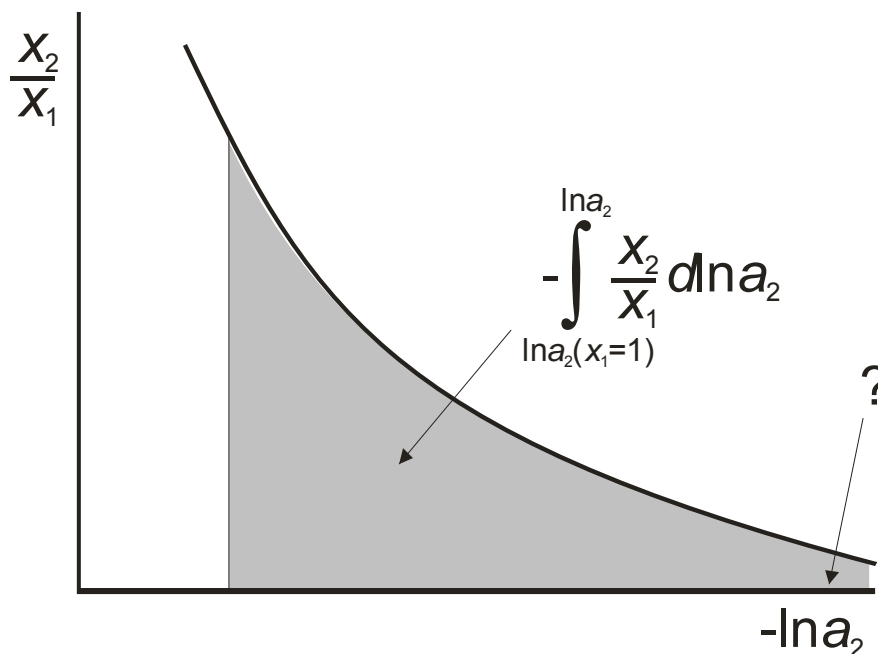
$$\int_{\ln a_1(x_1=1)}^{\ln a_1} d \ln a_1 = - \int_{\ln a_2(x_1=1)}^{\ln a_2} \frac{x_2}{x_1} d \ln a_2. \quad (4.180)$$

Nakon integriranja lijeve strane dobije se:

$$\ln a_1 = - \int_{\ln a_2(x_1=1)}^{\ln a_2} \frac{x_2}{x_1} d \ln a_2. \quad (4.181)$$

Logaritam aktivnosti u donjoj granici integracije jednak je nuli, jer se radi o standardnom stanju – čistoj komponenti 1; za  $x_1 = 1$  vrijedi  $a_1 = 1$  i  $\ln a_1 = 0$ .

Prethodna jednačba služi za grafičko ili numeričko određivanje aktivnosti jedne od komponenata na osnovi poznate koncentracijske ovisnosti aktivnosti druge komponente, slika (4.25).



**Slika 4.25.** Primjena Gibbs-Duhemove jednačbe pri grafičkom ili numeričkom određivanju aktivnosti. Aktivnost komponente 1 je zasjenjena površina. Problem predstavlja ekstrapolacija eksperimentalnih podataka do sjecišta s apscisom, prije samog grafičkog ili numeričkog integriranja.

Gibbs-Duhemova jednačba za koeficijent aktivnosti izvodi se iz izraza

$$\sum x_i d \ln(x_i \gamma_i) = 0. \quad (4.182)$$

Slijedi:

$$\sum x_i d \ln x_i + \sum x_i d \ln \gamma_i = 0. \quad (4.183)$$

Prva se suma na lijevoj strani pojednostavljuje. Budući je  $d \ln x_i = dx_i/x_i$ , vrijedi:

$$\sum x_i d \ln x_i = \sum dx_i = d(\sum x_i) = d(1) = 0. \quad (4.184)$$

Konačni izraz Gibbs-Duhemove jednačbe za koeficijent aktivnosti stoga je:

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = 0. \quad (4.185)$$

Za dvokomponentnu otopinu vrijedi:

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0, \quad (4.186)$$

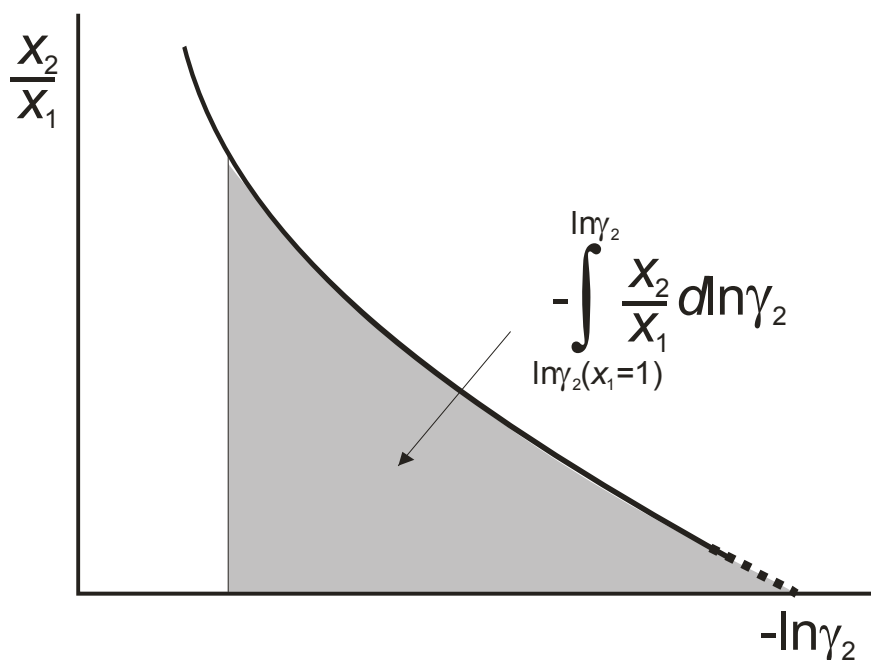
$$d \ln \gamma_1 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln \gamma_2, \quad (4.187)$$



$$\int_{\ln \gamma_1(x_1=1)}^{\ln \gamma_1} d \ln \gamma_1 = - \int_{\ln \gamma_2(x_1=1)}^{\ln \gamma_2} \frac{x_2}{x_1} d \ln \gamma_2, \quad (4.188)$$

$$\ln \gamma_1 = - \int_{\ln \gamma_2(x_1=1)}^{\ln \gamma_2} \frac{x_2}{x_1} d \ln \gamma_2. \quad (4.189)$$

I ova se jednađzba mođe primijeniti za grafičko ili numeričko određivanje koeficijenta aktivnosti i, naknadno, aktivnosti, jedne od komponenta na osnovi poznate koncentracijske ovisnosti koeficijenta aktivnosti druge komponente, slika 4.26.



**Slika 4.26.** Primjena Gibbs-Duhemove jednađzbe pri grafičkom ili numeričkom određivanju koeficijenta aktivnosti. Koeficijent aktivnosti komponente 1 je zasjenjena površina. Ekstrapolacija eksperimentalnih podataka do sjecišta s apscisom mnogo je jednostavnija nego na slici 4.25.



John Henry Poynting (1852.–1914.)



William Henry (1774.–1836.)

#### 4.18. 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, Tlálóc 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 prethodnom su poglavlju uvedene termodinamičke veličine prikladne za opis neidealnosti kapljevityh višekomponentnih sustava – otopina, raspravljeno je njihovo značenje i izvedene su osnovne termodinamičke relacije koje ih povezuju. U ovom će se poglavlju uvesti modeli koeficijenta aktivnosti. Oni igraju sličnu ulogu kao jednađbe 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 određenom fizičkom modelu kapljevine, baš kao što se i jednađbe stanja mogu izvesti na osnovi zamišljene fizičke slike o vladanju realnog plina, ali mogu biti i potpuno empirijske prirode. No, dok se kod jednađbi 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 prvom redu koeficijente aktivnosti, te s njima izravno povezanu eksces Gibbsovu energiju, jednađba (4.160):

$$g^{\text{ex}} = RT \sum x_i \ln \gamma_i .$$

Treba se podsjetiti da eksces 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 idealnog vladanja. Prema najčešćpj definiciji, idealna otopina imat će volumen:

$$v^{\text{id}} = \sum x_i v_i^{\bullet} , \quad (5.2)$$

entalpiju:

$$h^{\text{id}} = \sum x_i h_i^{\bullet} , \quad (5.3)$$

i entropiju:

$$s^{\text{id}} = \sum x_i s_i^{\bullet} - R \sum x_i \ln x_i . \quad (5.4)$$

Idealna Gibbsova energija otopine tada je:

$$g^{\text{id}} = \sum x_i g_i^{\bullet} + RT \sum x_i \ln x_i . \quad (5.5)$$

Iznos Gibbsove energije realne otopine računa se prema:

$$g = g^{\text{id}} + g^{\text{ex}} . \quad (5.6)$$

odnosno prema:

$$g = \sum x_i g_i^{\bullet} + RT \sum x_i \ln x_i + RT \sum x_i \ln \gamma_i . \quad (5.7)$$

U skladu s prethodnim izrazom, za potpuno definiranje Gibbsove energije otopine nije dovoljno poznavati samo koeficijente aktivnosti (odnosno 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 4.13 i slika 4.20 prikazuju način određivanja koeficijenta aktivnosti iz eksperimentalnih podataka o eksces Gibbsovoj energiji, metodom odsječka. Odjeljak 4.17 sa slikom 4.26 prikazuje određivanje koeficijenta aktivnosti jedne komponente, na osnovi poznate koncentracijske ovisnosti koeficijenta aktivnosti druge komponente u dvokomponentnom sustavu. Niti jedna od prikazanih metoda, međutim, ne govori ništa o samim eksperimentalnim postupcima. Koeficijenti aktivnosti i eksces 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.

### *Povišenje vrelišta*

Jedno od koligativnih svojstava je povišenje vrelišta otapala. Kao sustav odabire se dvokomponentna otopina pri referentnom tlaku od 1 atm (1 bar). Otapalo, komponenta 1, je prisutno u većoj količini i razmjerno je hlapivo. Otopljena tvar, komponenta 2, ima zanemariv ravnotežni tlak para pri normalnom vrelištu otapala, odnosno praktički je nehlapiva. Stanje termodinamičke ravnoteže pri vrenju određeno je jednakošću kemijskih potencijala komponenata u parnoj (V) i kapljevitoj (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), odnosno radi se u plinu pri standardnom 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, odnosno Gibbsova energija isparavanja čistog otapala,  $\Delta g^{LV}$ . Uvođenjem  $\Delta g^{LV} = \Delta h^{LV} - T \Delta s^{LV}$ , i zanemarivanjem temperature 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:

$$\ln[(1 - 0) \cdot 1] = \frac{\Delta h^{LV}}{RT^*} - \frac{\Delta s^{LV}}{R}. \quad (5.13)$$

gdje je  $T^*$  vrelište čistog otapala pri 1 atm (1 bar). Nakon oduzimanja prethodnih dviju jednadžbi i preuređenja dobiva se:

$$\ln \gamma_1^L = \frac{\Delta h^{LV}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) - \ln(1 - x_2^L), \quad (5.14)$$

jednadžba koja može poslužiti za određivanje koeficijenta aktivnosti iz poznatog molarnog udjela otopljene tvari, entalpije isparavanja i izmjenjenog vrelišta otopine. U idealnim, vrlo razrijeđenim otopinama, gdje se uobičajeno primjenjuje asimetrična definicija standardnog 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:

$$\Delta T = \frac{RT^2}{\Delta h^{LV}} x_2^L, \quad (5.16)$$

odnosno:

$$\Delta T = K^{LV} x_2, \quad (5.17)$$

gdje je  $K^{LV}$  empirijska ebullioskopska konstanta otapala, a  $\Delta T$  povišenje vrelišta otopine u odnosu na čisto otapalo ( $T-T^*$ ).

### **Sniženje ledišta**

Drugo od koligativnih svojstava je sniženje ledišta otapala. Sustav se ponovo sastoji od otapala, komponente 1 i otopljene tvari, komponente 2. Čisto otapalo u čvrstom agregatnom 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) čistog otapala pri tlaku od 1 atm (1 bar). Treba primijetiti da  $\Delta h^{LS}$  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  $\Delta h^{LS}$  uvršteno  $\Delta h^{SL} = -\Delta h^{LS}$ .  $\Delta T$  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.

---

### Osmotski tlak

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), doći će do prolaska otapala kroz membranu do izjednačavanja kemijskih potencijala otapala 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,  $\Pi$ . Uvjet fazne ravnoteže za otapalo glasi:

$$\mu_1^{L^\circ}(p) = \mu_1(x_1, p + \Pi); \quad (5.22)$$

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 kemijskog 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  $\rho_1$  i razlike razina s dviju strana membrane,  $\Delta z$ :

$$\Pi = \rho_1 g \Delta z, \quad (5.29)$$

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 poznatog molarnog udjela otopljene tvari, molarne mase otapala i razlike razina s dviju strana polupropusne membrane.

U uvjetima vrlo razrijeđenih otopina, koje se mogu smatrati idealnim 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,  $a_1$ , odnosno  $\gamma_1$ . Međutim, neidealnost otapala češće se opisuje racionalnim osmotskim koeficijentom,  $\varphi_x$ , 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  $m$ , količinu otopljene tvari po jediničnoj masi (kilogramu) otapala i odgovarajući osmotski koeficijent,  $\varphi_m$ :

$$\mu_1 = \mu_1^\circ - \varphi_m RT M_1 m. \quad (5.35)$$

Veza aktivnosti otapala i osmotskog koeficijenta  $\varphi_m$  dana je izrazom:

$$\ln a_1 = -\varphi_m M_1 m. \quad (5.36)$$

Da bi izračunali aktivnost, odnosno 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 količina 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 molalnog 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 – model koeficijenta aktivnosti.

**PRIMJER 5.1:** Sardroodi i suradnici (SARDROODI, 2006.) daju ovisnost osmotskog 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 molaliteta,  $m$ , 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 definicijskog 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 graničnog slučaja. Kada  $x_2 \rightarrow 0$ , tada vrijedi  $m \rightarrow 0$ ,  $\gamma_{m2} \rightarrow 1$  i  $\gamma \rightarrow 1$ . 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:

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_{m2} + \ln M_1 + \ln \frac{m(1+mM_1)}{mM_1}. \quad (5.50)$$

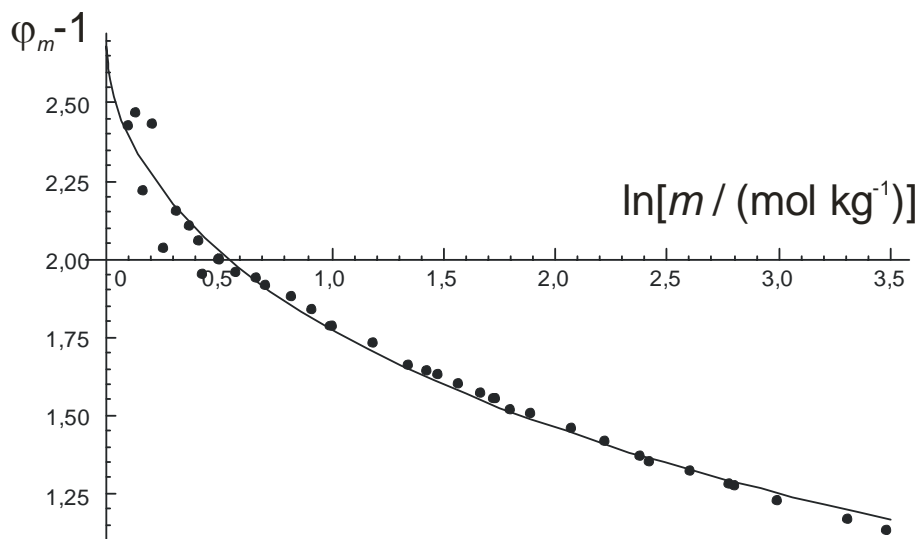
Nakon pojednostavlivanja dobiva se željena relacija:

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_{m2} + \ln(1+mM_1). \quad (5.51)$$

Tablica 5.1 sadrži i rezultate. Na slici 5.1 je grafički prikaz ovisnosti  $\varphi_m-1$  o logaritmu molalитета,  $\ln [m/(\text{kg mol}^{-1})]$  kao podloga numeričkom 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  $\varphi_m$  kao funkcija molalитета,  $m$ . Prikazani su još i izračunata aktivnost otapala,  $a_1$ , te logaritam racionalnog koeficijenta otopljene tvari,  $\ln \gamma_2$ .

$m / \text{mol kg}^{-1}$	$\varphi_m$	$a_1$	$\ln \gamma_2$	$m / \text{mol kg}^{-1}$	$\varphi_m$	$a_1$	$\ln \gamma_2$
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 molalnog osmotskog koeficijenta umanjenog 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 spomenuto u prethodnom odjeljku, koeficijenti aktivnosti određeni iz koligativnih svojstava odnose se na asimetričnu definiciju standardnog stanja. U smjesama dviju ili više kapljevina, međutim, uobičajenija je simetrična definicija standardnog stanja. Koeficijenti aktivnosti i eksces 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 molnog 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 odgovarajućem ravnotežnom 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 i 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 odgovarajućeg ravnotežnog tlaka. Podaci su prikazani u tablici 5.2. Treba izračunati koeficijente aktivnosti komponenata i odgovarajuće eksces 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 eksces Gibbsove energije.

$x_1$	$y_1$	$p/\text{Pa}$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^{\text{ex}}/RT$
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, odnosno 72,11 g mol<sup>-1</sup>. Gustoća  $n$ -heksana pri 60 °C i atmosferskom tlaku iznosi 621,1 kg m<sup>-3</sup> (DARIDON, 1998.), a gustoća 2-butanona pri istim uvjetima iznosi 762,8 kg m<sup>-3</sup> (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:

$$\log(p_i^*/\text{bar}) = A_i - \frac{B_i}{T/\text{K} + C_i - 273,15}, \quad (5.55)$$

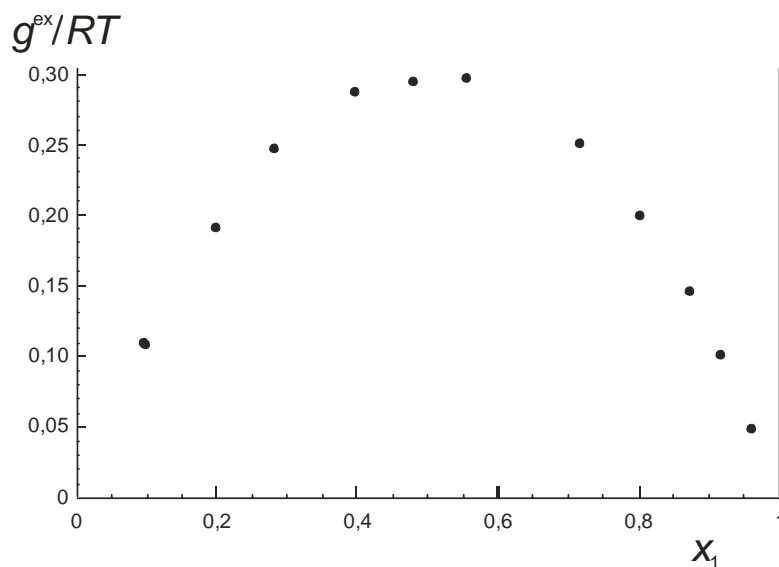
uz parametre:

	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 eksces 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 eksces Gibbsove energije o sastavu za sustav *n*-heksan(1) – 2-butanon(2) pri temperaturi od 60 °C.



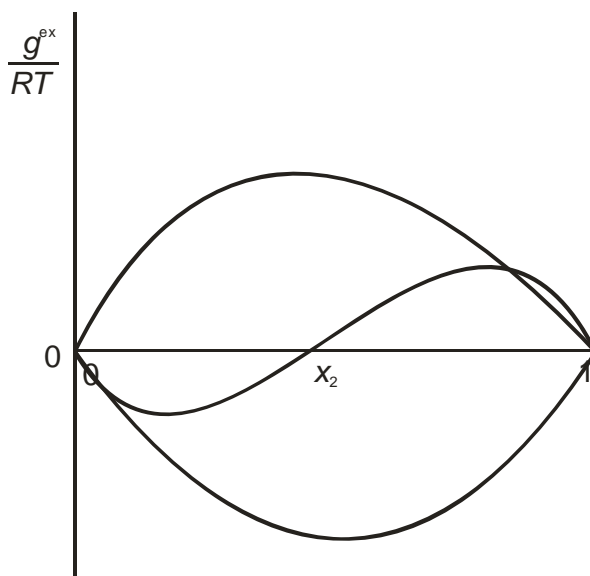
**Slika 5.2** Eksces Gibbsova energija u ovisnosti o sastavu otopine, određena iz ravnoteže para–kapljevine u sustavu *n*-heksan(1) – 2-butanon(2) pri temperaturi od 60 °C, prema (HANSON, 1967.).

### 5.3. Empirijski polinomni modeli koeficijenta aktivnosti

U dvokomponentnom kapljevitom sustavu, uz simetričnu definiciju standardnog stanja, ovisnost eksces Gibbsove energije o sastavu shematski se može prikazati slikom 5.3.

Prema slici, eksces Gibbsova energija može biti pozitivna, negativna, ili čak mijenjati predznak. Njen 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 takvog polinoma dali su Redlich i Kister (REDLICH, 1948.) za različite eksces funkcije. Njihov izraz, posebno za eksces Gibbsovu energiju, glasi:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = x_1 x_2 \left[ A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + \dots \right]. \quad (5.57)$$



**Slika 5.3** Shematski prikaz eksces Gibbsove energije u dvokomponentnim kapljevitim sustavima uz simetričnu definiciju standardnog stanja.

Produkt  $x_1 x_2$  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 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:

$$\ln \gamma_1 = \frac{g^{\text{ex}}}{RT} + x_2 \frac{\partial (g^{\text{ex}}/RT)_{p,T}}{\partial x_1}, \quad (5.58)$$

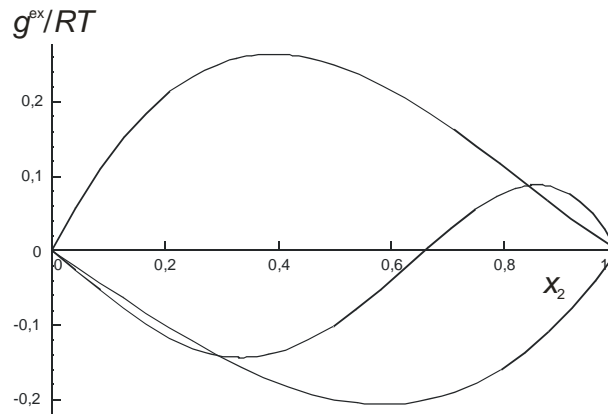
$$\ln \gamma_2 = \frac{g^{\text{ex}}}{RT} + x_1 \frac{\partial (g^{\text{ex}}/RT)_{p,T}}{\partial x_2}. \quad (5.59)$$

Za troparametarski Redlich-Kisterov model, nakon deriviranja dobiva se:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ A + B(3x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)(5x_1 - x_2) \right], \quad (5.60)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ A + B(x_1 - 3x_2) + C(x_1 - x_2)(x_1 - 5x_2) \right]. \quad (5.61)$$

Na slici 5.4. prikazani su različiti oblici ovisnosti eksces Gibbsove energije o sastavu, izračunati Redlich-Kisterovim polinomom.



**Slika 5.4** Redlich-Kisterov polinomni empirijski model može opisati različite oblike ovisnosti eksces 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-Kisterovog polinomnog modela, zadržavanjem samo prvog 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 tomu modelu, eksces Gibbsova energija dvokomponentnog sustava poprima ekstremnu (maksimalnu ili minimalnu) vrijednost pri ekvimolarnom 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 eksces Gibbsovu energiju dobivaju se sljedeći izrazi za koeficijent aktivnosti:

$$\ln \gamma_1 = \alpha_1 x_2^2 + \beta_1 x_2^3. \quad (5.65)$$

$$\ln \gamma_2 = \alpha_1 x_2^2 + \beta_1 x_2^3, \quad (5.66)$$

gdje su parametri  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_1$  i  $\beta_2$  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 eksces Gibbsovu energiju. Izrazi za koeficijente aktivnosti mogu se pisati kao:

$$\ln \gamma_1 = (\alpha_1 + \beta_1 - \beta_1 x_1) x_2^2, \quad (5.71)$$

$$\ln \gamma_2 = (\alpha_2 + \beta_2 - \beta_2 x_2) x_2^2. \quad (5.72)$$

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 eksces 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 jednačba potječe još iz 1895, dakle iz vremena prije nego li je Lewis osmislio koncepte fugacitvnosti i aktivnosti (MARGULES, 1895.).

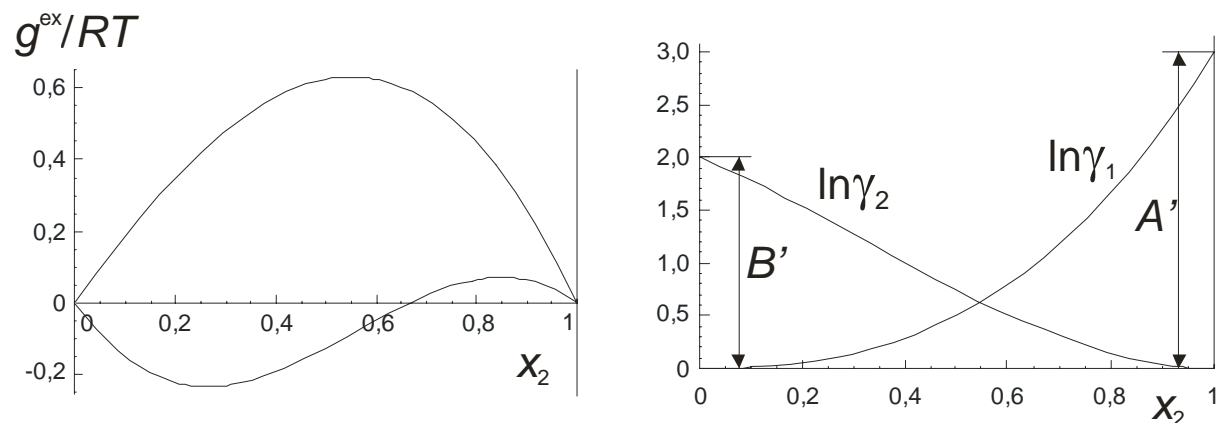
Parametri  $A'$  i  $B'$  su logaritmi koeficijenta aktivnosti pri beskonačnom razrjeđenju. Tako se npr. za čistu komponentu 2,  $x_2=1$ ,  $x_1=0$  dobiva:

$$A' = \ln \gamma_1^\infty = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \ln \gamma_1. \quad (5.80)$$

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 eksces Gibbsove energije i koeficijenata aktivnosti o sastavu, izračunati dvoparametarskim Margulesovim modelom.



**Slika 5.5** Margulesov dvoparametarski empirijski model može opisati različite oblike ovisnosti eksces 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 objiju komponenata o sastavu uz parametre  $A'=3$ ;  $B'=2$ ; parametri su prikazani kao odgovarajuće granične vrijednosti iznosa funkcija.

Margulesov i srodni empirijski, polinomni modeli razmjerno su fleksibilni i mogu opisati ovisnost eksces Gibbsove energije o sastavu u brojnim dvokomponentnim sustavima. Međutim, nemaju nikakvu teorijsku utemeljenost; parametri određeni pri jednim uvjetima ne mogu se prenositi u druge uvjete, 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.

#### 5.4. Empirijski modeli koeficijenta aktivnosti utemeljeni na virijalnoj ekspanziji

Wohl je predložio (WOHL, 1946.) općenit model koeficijenta aktivnosti izveden prema načelu virijalne ekspanzije, odnosno virijalne jednadžbe stanja fluida. Wohlova jednadžba za eksces Gibbsovu energiju dvokomponentne kapljevine smjese glasi:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT(x_1r_1 + x_2r_2)} = 2a_{12}\varphi_1\varphi_2 + 3a_{112}\varphi_1^2\varphi_2 + 3a_{122}\varphi_1\varphi_2^2 + 4a_{1112}\varphi_1^3\varphi_2 + 4a_{1222}\varphi_1\varphi_2^3 + 6a_{1122}\varphi_1^2\varphi_2^2 + \dots, \quad (5.82)$$

Parametar  $r_i$  mjera je volumena čestica komponente  $i$ , npr. molarni volumen kapljevine,  $v^L$ , ili pak van der Waalsov volumen,  $b$ ;  $\varphi_i$  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 svakom članu na desnoj strani pojavljuje produkt volumnih udjela obiju komponenata.

Parametri modela  $a_{ij}$ ,  $a_{iij}$ , ... u osnovi odgovaraju virijalnim koeficijentima dvokomponentne smjese,  $a_{ij}$  opisuju međudjelovanja dviju raznorodnih čestica,  $a_{iij}$  triju čestica, itd. Parametri međudjelovanja istorodnih čestica (homogena međudjelovanja) ne pojavljuju se u izrazu za eksces 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:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT(x_1r_1 + x_2r_2)} = 2a_{12}\varphi_1\varphi_2. \quad (5.84)$$

Uvrštavanjem izraza za  $\varphi_i$  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 Laarvog 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 eksces 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:

$$\ln \gamma_1 = A' \left[ \frac{B'x_2}{A'x_1 + B'x_2} \right]^2, \quad (5.93)$$

$$\ln \gamma_2 = B' \left[ \frac{A'x_1}{A'x_1 + B'x_2} \right]^2. \quad (5.94)$$

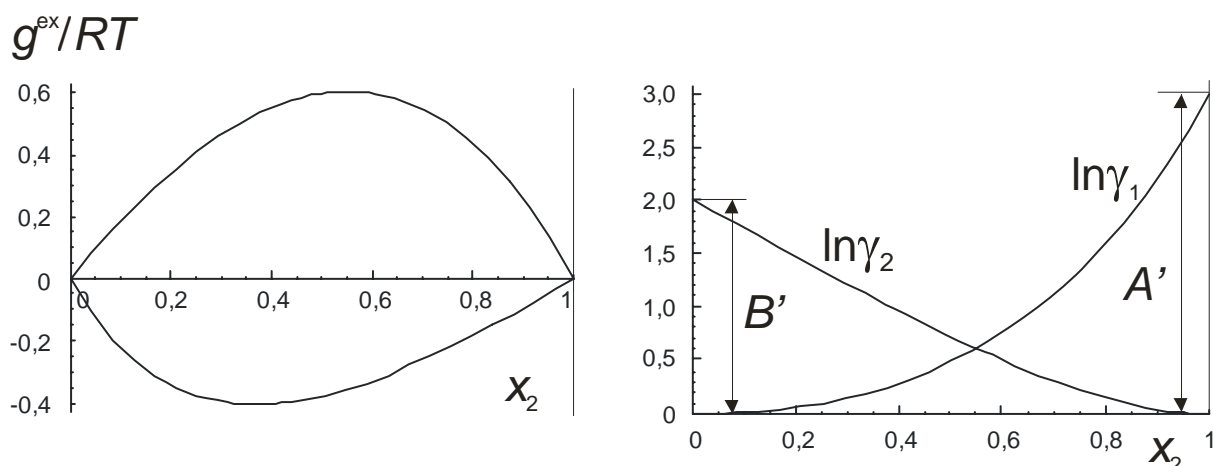
U graničnom slučaju čistih komponenti izrazi prelaze u:

$$A' = \ln \gamma_1^\infty, \quad (5.95)$$

$$B' = \ln \gamma_2^\infty. \quad (5.96)$$

Dakle, van Laarovi parametri zapravo su koeficijenti aktivnosti komponenata pri beskonačnom razrjeđenju otopine.

Na slici 5.6 prikazani su različiti oblici ovisnosti eksces Gibbsove energije i koeficijenata aktivnosti o sastavu, izračunati dvoparametarskim van Laarovim modelom. Van Laarovim modelom ne može se opisati neidealnost sustava u kojim eksces Gibbsova energija mijenja predznak.



**Slika 5.6** Van Laarov dvoparametarski empirijski model opisuje ovisnost eksces 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 obiju 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, odnosno koeficijente aktivnosti obiju komponenata pri odabranom sastavu otopine. Tako npr. jednađbe (5.77) i (5.78) daju koeficijente aktivnosti komponenata kao funkciju parametara  $A'$  i  $B'$  Margulesovog modela. Poznaju li se eksperimentalne vrijednosti  $\ln \gamma_1$  i  $\ln \gamma_2$ , jednađbe tvore sustavi dviju jednađbi s dvjema nepoznanicama, 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 (koeficijenta aktivnosti komponenata pri više različitih sastava), jednadžbe modela mogu se linearizirati. Tako se npr. jednadžba za eksces Gibbsovu energiju (5.79) prema Margulesovom 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:

$$\frac{A'}{B'} = \frac{\ln \gamma_1}{\ln \gamma_2} \left[ \left( 1 + \frac{x_2 \ln \gamma_2}{x_1 \ln \gamma_1} \right) / \left( 1 + \frac{x_1 \ln \gamma_1}{x_2 \ln \gamma_2} \right) \right]^2, \quad (5.103)$$

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:

$$\sqrt{\ln \gamma_1} = \sqrt{A'} - \sqrt{\frac{A'}{B'}} \sqrt{\ln \gamma_2}. \quad (5.106)$$

Crtanjem 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 dvoparametarskog Margulesova, odnosno 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.

$x_1$	$y_1$	$p/\text{Pa}$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
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 kapljevitoz cikloheksana pri 25°C i atmosferskom tlaku iznosi 108,75 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>, a kapljevitoz etanola pri istim uvjetima 58,68 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>.

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:

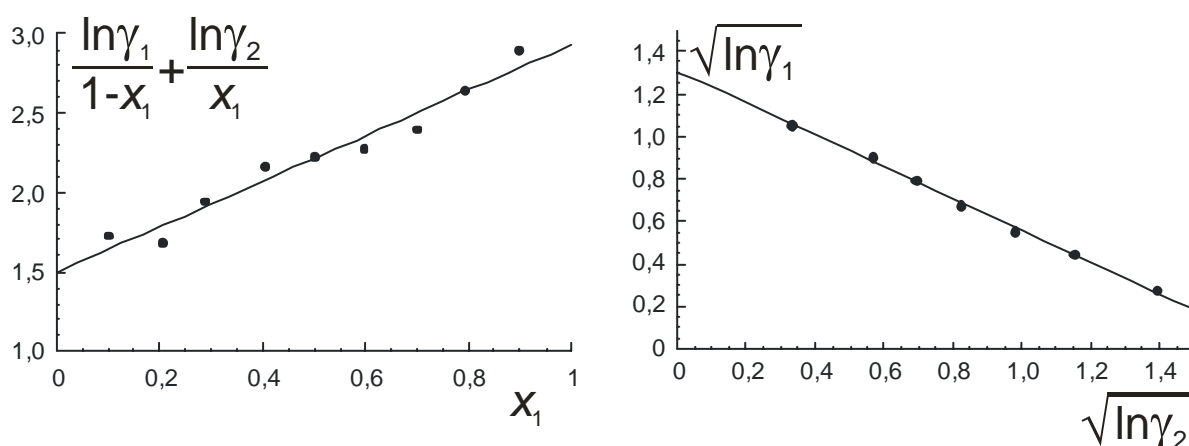
$$\gamma_i^L = \frac{y_i p}{x_i p_i^*} \cdot \frac{1}{PF_i},$$

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 molarnog 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 kvadratnog korijena negativnog broja,  $(\ln \gamma_2)^{0,5}$ , vidi tablicu 5.3. Problem je sasvim općenit – parametri van Laarovog 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 Margulesovog (lijevo) i van Laarovog (desno) modela metodom linearne regresije. Podaci su dobiveni mjerenjem ravnoteže para–kapljevina u sustavu cikloheksan(1) – etanol(2) pri temperaturi 25 °C, prema Washburnu i Handorfu (WASHBURN, 1935.).

**Tablica 5.4** Parametri Margulesovog i van Laarovog modela određeni metodom linearne regresije. Eksperimentalni podaci su dobiveni mjerenjem ravnoteže para–kapljevina 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 izvornom 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–kapljevina nije jednostavan problem, i o njemu će biti više riječi u odgovarajućem poglavlju. Ovdje je dovoljno spomenuti da se kao osnovna regresijska funkcija često primjenjuje odstupanje eksperimentalne i modelne eksces Gibbsove energije. U dvokomponentnom sustavu, jedan skup eksperimentalnih podataka obuhvaća 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 eksces 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 eksces 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 eksces 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*,  $OF$ ):

$$OF = \sum_{i=1}^{nd} r_i^2 = \sum_{i=1}^{nd} \left[ \left( \frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{mod}} - \left( \frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{exp}} \right]_i^2. \quad (5.111)$$

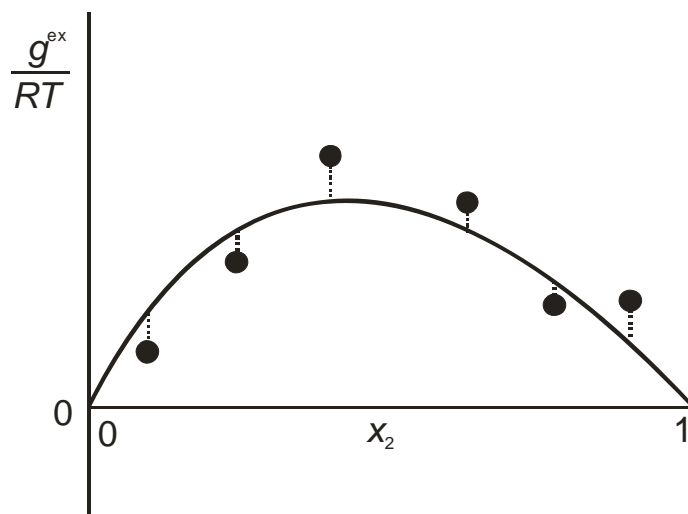
U prethodnoj jednadžbi  $nd$  je ukupan broj eksperimentalnih točaka;  $i$  označava svaku pojedinu eksperimentalnu točku.

Kod dvoparametarskih modela poput van Laarvog i Margulesovog,  $OF$  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 eksces Gibbsove energije. Isprekidane crtice prikazuju odstupanje eksperimentalnog od modelnog podataka za odgovarajući sastav kapljevine,  $x_2$ .

**PRIMJER 5.4:** Metodom nelinearne regresije treba odrediti parametre dvoparametarskog Margulesova, odnosno van Laarova modela koeficijenta aktivnosti u sustavu benzen(1) – etanol(2) pri temperaturi 25 °C. Eksperimentalni podaci o ravnoteži para–kapljevina prema Smithu i Robinsonu (SMITH, 1970.). prikazani su u tablici 5.5.

**RJEŠENJE:** Molarni volumen kapljevitoz benzena pri 25 °C i atmosferskom tlaku iznosi 89,41 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>, a kapljevitoz etanola pri istim uvjetima 58,68 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>.

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 eksces Gibbsova energija prema (5.107):

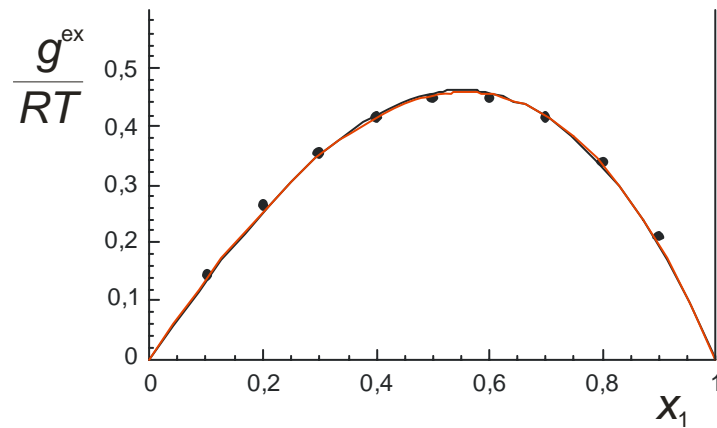
$$\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT}\right)_{\text{exp}} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2;$$

Izračunati koeficijenti aktivnosti i eksces Gibbsove energije uključeni su u tablicu 5.5.

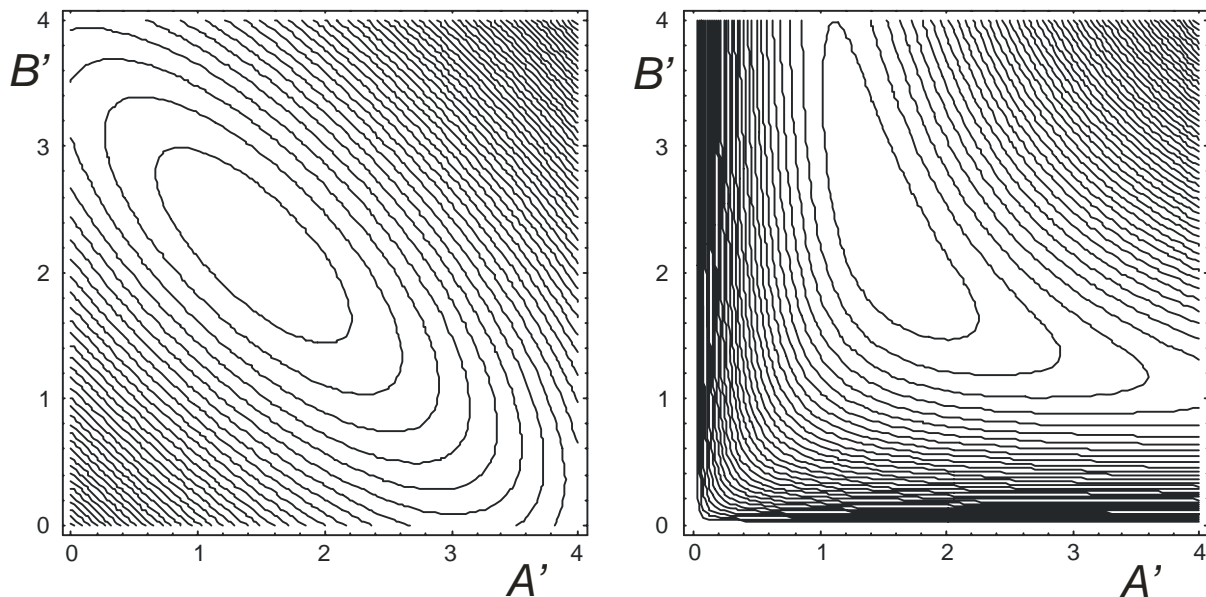
Na slici 5.9 prikazana je usporedba eksperimentom određenih eksces Gibbsovih energija i onih izračunatih Margulesovim, odnosno van Laarovim modelom. Na slici 5.10 prikazani su tzv. konturni dijagrami, ovisnost iznosa funkcije cilja o vrijednostima parametara modela. Optimalni parametri modela određeni 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 kapljevina prikazani su još i izračunati koeficijenti aktivnosti komponenata, te eksperimentom određene eksces Gibbsove energije.

<i>x</i> <sub>1</sub>	<i>y</i> <sub>1</sub>	<i>p</i> /Pa	<i>γ</i> <sub>1</sub>	<i>γ</i> <sub>2</sub>	( <i>g</i> <sup>ex</sup> / <i>RT</i> ) <sub>exp</sub>
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 eksces 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 ovom 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 Margulesovog i van Laarovog modela određeni metodom nelinearne regresije. Eksperimentalni podaci su dobiveni mjerenjem ravnoteže para–kapljevinu 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 kapljevitih sustava najčešće se opisuje eksces Gibbsovom energijom. Ova 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 eksces 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 daljnjem tekstu vrlo često primjenjivati.

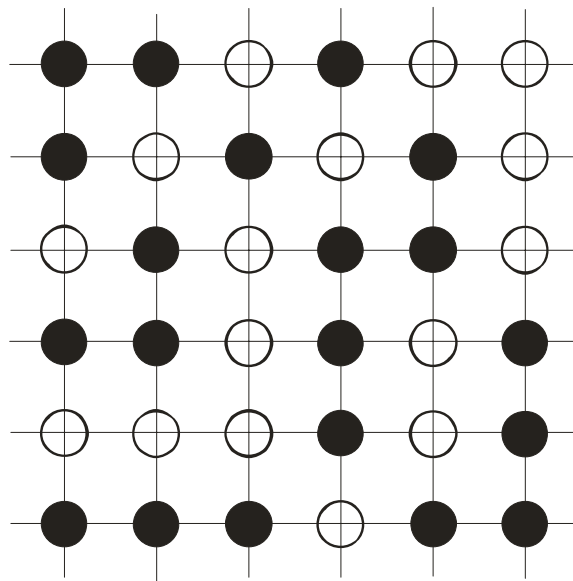
**Regularne otopine** su kapljeviti višekomponentni sustavi u kojima je entropijski doprinos neidealnosti zanemariv u usporedbi s entalpijskim:

$$|Ts^{\text{ex}}| \ll |h^{\text{ex}}|, \quad (5.117)$$

$$g^{\text{ex}} \approx h^{\text{ex}}. \quad (5.118)$$

Kako je opisano u prethodnom poglavlju, entropijski doprinos neidealnosti moći će se zanemariti kad 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, u kojima 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 komponenata zauzimaju čvorišta rešetke.

Trodimenzijska rešetka je nepromjenjiva volumena, tj. prilikom miješanja komponenata 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 efektivnog broja čestica u sustavu pri miješanju). Isključe li se oba čimbenika, slijedi:

$$s^{\text{ex}} = 0. \quad (5.120)$$

Raspored čestica komponenata 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 entalpijskog i entropijskog 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  $Ts^{\text{m}}$ .

Eksces entalpija, po iznosu jednaka entalpiji miješanja, određuje se također statističkim razmatranjima. Proces miješanja opisuje se zamjenom određenog broja istorodnih (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:

$$H^{\text{ex}} = B \frac{n_1 v_1^{\bullet} \cdot n_2 v_2^{\bullet}}{n_1 v_1^{\bullet} + n_2 v_2^{\bullet}}. \quad (5.123)$$

$B$  je empirijska konstanta – parametar međudjelovanja.  $n_i$  je množina tvari ( $i$ -te komponente), a  $v_i^{\bullet}$  molarni volumen  $i$ -te komponente. Dijeljenjem s ukupnom količinom tvari,  $n$ , dobiva se iznos molarne eksces entalpije:

$$h^{\text{ex}} = B \frac{n_1 v_1^{\bullet} \cdot n_2 v_2^{\bullet}}{n(n_1 v_1^{\bullet} + n_2 v_2^{\bullet})}. \quad (5.124)$$

U razlomku na desnoj strani omjeri množina tvari mogu se zamijeniti molarnim udjelima:

$$h^{\text{ex}} = B \frac{x_1 v_1^{\bullet} \cdot x_2 v_2^{\bullet}}{x_1 v_1^{\bullet} + x_2 v_2^{\bullet}}. \quad (5.125)$$

Budući da je  $s^{\text{ex}} = 0$ , odnosno  $g^{\text{ex}} = h^{\text{ex}}$ , 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:

$$\ln \gamma_1 = \frac{Bv_1^\bullet}{RT} \phi_2^2, \quad (5.128)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{Bv_2^\bullet}{RT} \phi_1^2. \quad (5.129)$$

Rekonstrukcijom izraza za eksces 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:

$$v^{\text{ref}} = x_1 v_1^\bullet + x_2 v_2^\bullet, \quad (5.131)$$

dobiva se:

$$\frac{h^{\text{ex}}}{RT} = Bv^{\text{ref}} \phi_1 \phi_2. \quad (5.132)$$

Treba podrobnije raspraviti značenje interakcijskog parametra  $B$ . U prvom redu, treba primijetiti da je u slučaju regularnih otopina, zbog  $v^{\text{ex}} = 0$ , eksces entalpija jednaka eksces unutrašnjoj energiji:

$$h^{\text{ex}} = u^{\text{ex}} + pv^{\text{ex}} = u^{\text{ex}}. \quad (5.133)$$

Stoga se entalpijske promjene pri miješanju mogu zapravo iskazivati kao odgovarajuće promjene unutrašnje energije. Unutrašnja energija komponente sastoji se, u osnovi, od dva dijela, kinetičke energije pojedinačnih čestica i potencijalne energije međudjelovanja, tj. kohezijske energije koja drži čestice na okupu, u stanju kapljevine,  $u_i^{\text{V}\bullet}$ . Dijeljenjem  $u_i^{\text{V}\bullet}$  s molarnim volumenom definira se tzv. gustoća kohezijske energije  $i$ -te komponente:

$$c_{ii} = \frac{u_i^{\text{V}\bullet}}{v_i^\bullet}, \quad (5.134)$$

odnosno ukupni sadržaj kohezijske energije po jediničnom volumenu kapljevine.

Interakcijski parametar  $B$  opisuje promjenu gustoće kohezijske energije sustava pri jediničnom procesu miješanja, kada se dva homogena kontakta zamijene dvama heterogenima:

$$B = c_{11} + c_{22} - 2c_{12}. \quad (5.135)$$

Energija heterogenog 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 jediničnog volumena kapljevine u vakuum, tj. na beskonačnu udaljenost čestica. Kvadratni korijen gustoće kohezijske energije je tzv. parametar topljivosti:

$$\delta = \sqrt{\frac{u^{v\bullet}}{v^{\bullet}}} . \quad (5.138)$$

Jednadžbe za koeficijent aktivnosti Scatchard-Hildebrandovog 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, odnosno koeficijenti aktivnosti ne mogu biti manji od 1. Nadalje, to znači da su eksces Gibbsova energija, eksces 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 spontanog miješanja komponenata. Slične parametre topljivosti imaju komponente slične kemijske strukture i posljedično sličnih svojstava (prvenstveno polarosti); teorija regularnih otopina stoga je kvantitativni iskaz poznatog pravila: «slično se otapa u sličnom».

U načelu, parametar topljivosti ovisi o temperaturi i tlaku. U tablici 5.7 prikazani su parametri topljivosti odabranih kapljevine. Vrijednosti su dobivene eksperimentiranjem s čistim tvarima, a na osnovi tih parametara model regularnih otopina omogućuje predviđanje svojstava kapljevitih smjesa. Stoga se Scatchard-Hildebrandov model može ubrojiti u skupinu tzv. prediktivnih modela, za razliku od Margulesovog ili van Laarvog, te kasnije opisanih Wilsonovog, NRTL i UNIQUAC modela, koji omogućuju jedino koreliranje eksperimentalnih podataka dobivenih u dvo- i višekomponentnim smjesama kapljevine.

**Tablica 5.7** Parametri topljivosti odabranih čistih kapljevine,  $\delta/(\text{MPa})^{0,5}$  (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	metil klorid	19,8	mravlja kiselina	24,8	ugljkov disulfid	20,5
etan	12,3	metilen klorid	19,8	octena kiselina	20,7	nitrobenzen	20,5
propan	13,1	kloroform	19,0	<b>Alkoholi i fenoli</b>		N,N-dimetilformamid	24,8
n-butan	13,9	tetraklorugljik	17,6	metanol	29,7	dimetilsulfoksid	29,7
n-pentan	14,3	etil klorid	18,8	etanol	26,0	amonijak	33,4
n-heksan	14,9	<b>Eteri</b>		n-butanol	23,3	formamid	39,3
n-heksan	14,9	dimetileter	18,0	2-butanol	22,1	voda	47,9
n-dekan	13,5	dietileter	15,1	n-pentanol	22,3		
cikloheksan	16,8	tetrahidrofuran	18,6	cikloheksanol	23,3		
<b>Aromatski ugljikovodici</b>		1,4-dioksan	20,5	etilen glikol	29,9		
benzen	18,8	<b>Ketoni</b>		glicerol	33,8		
toluen	18,2	aceton	20,3	benzilni alkohol	24,8		
p-ksilen	18,0	metil etil keton	19,0	m-krezol	20,9		
stiren	19,0	metil izobutil keton	17,2	<b>Amini</b>			
naftalen	20,3	cikloheksanon	20,3	n-butilamin	17,8		
<b>Heteroaromati</b>		<b>Esteri</b>		pirolidin	30,1		
piridin	21,9	etil acetat	18,6	anilin	21,1		
tiofen	20,1	n-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 eksces 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 kapljevitog kloroforma pri 25 °C i atmosferskom tlaku iznosi 80,68 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>, a kapljevitog tetraklorugljika pri istim uvjetima 97,07 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>.

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 eksces 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 eksces Gibbsove energije uključeni su u tablicu 5.8.

**Tablica 5.8** Eksperimentalni podaci o ravnoteži para–kapljevinu u sustavu kloroform(1) – tetraklorugljik(2) pri temperaturi od 25 °C prema McGlashanu i suradnicima (McGLASHAN, 1954.). Osim ravnotežnih sastava pare i kapljevine prikazani su još i izračunati koeficijenti aktivnosti i odgovarajuće eksces Gibbsove energije.

x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>	p/Pa	γ <sub>1</sub>	γ <sub>2</sub>	(g <sup>ex</sup> /RT)·10 <sup>2</sup>
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

Eksces Gibbsova energija izračunava se modelom Scatcharda i Hildebranda prema jednadžbi:

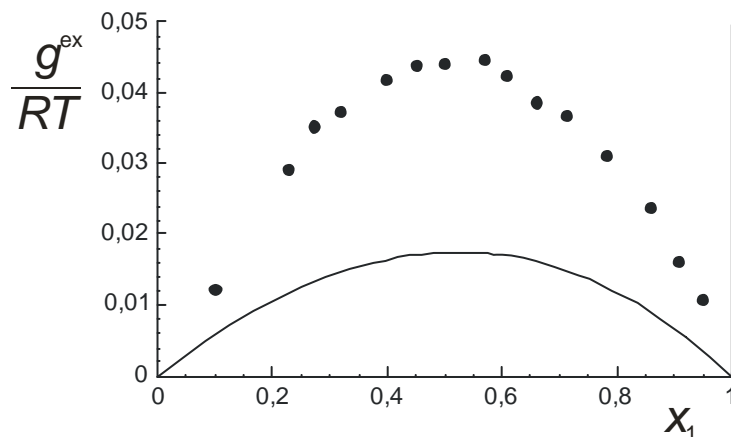
$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = \frac{h^{\text{ex}}}{RT} = \frac{B}{RT} \frac{x_1 v_1^* \cdot x_2 v_2^*}{x_1 v_1^* + x_2 v_2^*}$$

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, odnosno tetraklorugljik.

Na slici 5.12 prikazana je usporedba eksperimentom određenih eksces Gibbsovih energija i onih izračunatih Scatchard-Hildebrandovim modelom.



**Slika 5.12** Ovisnost eksces Gibbsove energije o sastavu za sustav kloroform(1) – tetraklorugljik(2) pri temperaturi od  $25^\circ\text{C}$ . 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 eksces Gibbsovih energija (i koeficijena aktivnosti) od eksperimentalnih.

**PRIMJER 5.6:** Modelom Scatcharda i Hildebranda treba predvidjeti međusobnu topljivost komponenata u sustavu voda(1) – metiletilketon(2) pri temperaturi od  $25^\circ\text{C}$ . 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  $18,015$ , odnosno  $72,11 \text{ g mol}^{-1}$ , 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 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.

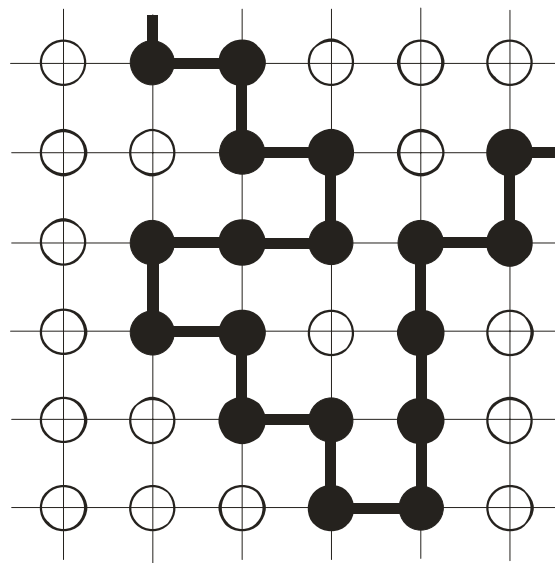
## 5.7. Koncept atermalnih otopina i Flory-Hugginsova teorija

Tzv. atermalne otopine komplement su regularnim otopinama. Kod atermalnih otopina, eksces entalpija jednaka je nuli (nema toplinskih efekata pri miješanju). Sva neidealnost otopine pripisuje se entropijskim efektima, koji su posljedica razlike u veličini čestica komponenata:

$$|T_s^{\text{ex}}| \gg |h^{\text{ex}}|, \quad (5.142)$$

$$g^{\text{ex}} \approx -T_s^{\text{ex}}. \quad (5.143)$$

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 i (FLORY, 1941., 1942.) 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 niz susjednih čvorišta rešetke.



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 količinom 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 – kad 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 idealnog miješanja čestica jednake veličine jest (vidi npr. sliku 4.6):

$$s^{M,id} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (5.148)$$

Eksces 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 kombinatornog entropijskog i entalpijskog 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 eksces entalpiju iz Scatchard-Hildebrandovog modela moguće je modificirati uvođenjem zamjene:

$$v_2^\bullet = rv_1^\bullet. \quad (5.153)$$

Nakon pojednostavlivanja slijedi:

$$H^{ex} = Bv_1^\bullet \frac{n_1 \cdot rn_2}{n_1 + rn_2}. \quad (5.154)$$

Dijeljenjem s ukupnom množinom segmenata,  $n_1 + zn_2$ , 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  $\chi$ .

$$\chi = \frac{Bv_1^*}{RT}. \quad (5.157)$$

Izraze za aktivnosti i koeficijente aktivnosti moguće je dobiti na različite načine. Ovdje je prikladno posebno izvesti entropijski i entalpijski doprinos. U prvom 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 eksces 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 kombinatornog entropijskog doprinosa dobiva se, nakon skraćivanja razlomka:

$$H^{\text{ex}} = RT \chi \frac{rn_1 n_2}{n_1 + rn_2}. \quad (5.161)$$

Parcijalna molarna eksces 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 konstantnu vrijednost interakcijskog parametra  $\chi$ , neovisnu o sastavu.

Zbrajanjem entalpijskog i entropijskog 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 eksces 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 eksces 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,  $\chi$  je empirijski parametar međudjelovanja; može se povezati s 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 svakom pojedinom sustavu. Može poprimiti i negativne vrijednosti te stoga omogućuje opis jakih specifičnih međudjelovanja u sustavima s negativnom eksces entalpijom. U tom smislu Flory-Hugginsova modifikacija daje znatno fleksibilniji model u odnosu na izvorni Scatchard-Hildebrandov. Također, parametru  $\chi_0$  može se pridružiti i prikladna koncentracijska ovisnost, što još povećava fleksibilnost modela. Međutim, u tom slučaju izrazi za koeficijente aktivnosti i eksces Gibbsovu energiju postaju nešto složeniji. Primjena Flory-Hugginsovog 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 eksces 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 kapljevitog benzena pri 25 °C i atmosferskom tlaku iznosi 89,41 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>, a kapljevitog izopropanola pri istim uvjetima 76,92 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>.

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:

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
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 eksces 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.

$x_1$	$y_1$	$p/\text{Pa}$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
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

Eksces 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  $\chi$  sastoji se od dva dijela:

$$\chi = \chi_0 + \chi_1.$$

Scatchard-Hildebrandov doprinos,  $\chi_1$ , 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,  $\chi_0$ , 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:

$$OF = \sum_{i=1}^{nd} \left[ \left( \frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{FH}} - \left( \frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{exp}} \right]_i^2,$$

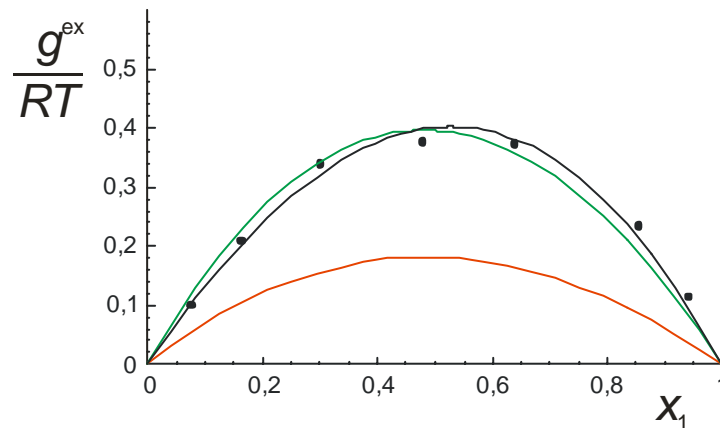
postiže uz  $\chi_0 = 0,928$ .

Dopusti li se još i linearna ovisnost interakcijskog parametra  $\chi_0$  o sastavu iskazanom 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  $\chi_{01} = 0,635$ .

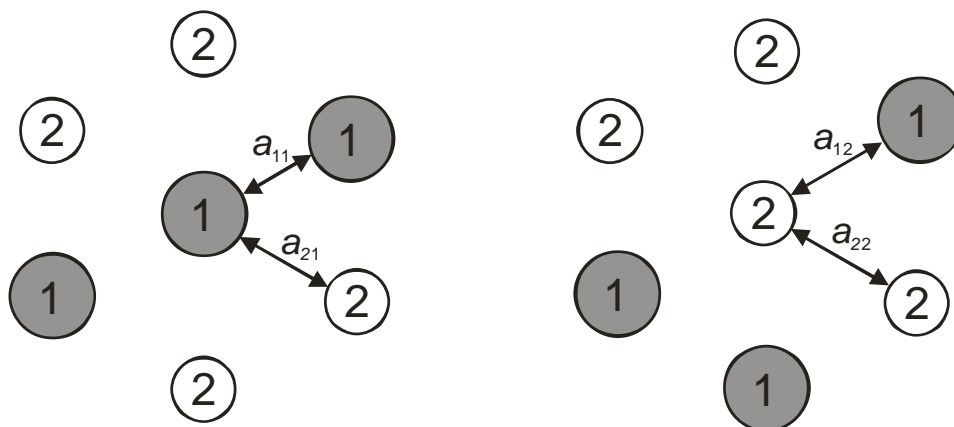
Na slici 5.14 prikazana je usporedba eksperimentom određenih eksces Gibbsovih energija, onih izračunatih Scatchard-Hildebrandovim modelom, te Flory-Hugginsovom modifikacijom.



**Slika 5.13** Ovisnost eksces 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 disperzijskog doprinosa i stalnog doprinosa specifičnih međudjelovanja; crnom linijom označen je model koji dopušta linearnu ovisnost doprinosa specifičnih međudjelovanja o molarnom 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 Wilsonovom 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 prvom redu o ukupnom 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:

$$\xi_1 = \frac{x_1}{x_1 + \Lambda_{12} x_2}, \quad (5.177)$$

$$\xi_2 = \frac{x_2}{\Lambda_{21} x_1 + x_2}. \quad (5.178)$$

$\Lambda_{12}$  i  $\Lambda_{21}$  parametri su Wilsonovog modela i uključuju geometrijska (molarne volumene komponenata) i interakcijska (potencijalne energije međudjelovanja) svojstva dvokomponentnog 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 Wilsonovog modela, dakle, uključuju na prikladan način i entropijske i entalpijske efekte miješanja. Razlike interakcijskih energija,  $a_{ij} - a_{jj}$ , uobičajeno je prikazivati 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, jednadžba (5.147). U tom izrazu, međutim, lokalni volumni udjeli

zauzimaju mjesto ukupnih. K tome, 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 eksces Gibbsova energija:

$$\frac{g^{ex}}{RT} = \frac{g^M}{RT} - \frac{g^{M,id}}{RT} = RT \left( x_1 \ln \frac{\xi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\xi_2}{x_2} \right), \quad (5.188)$$

odnosno, nakon uvrštavanja  $\xi_1$  i  $\xi_2$ :

$$\frac{g^{ex}}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2). \quad (5.189)$$

Tada se iz jednakosti (5.59) i (5.60):

$$\ln \gamma_1 = \frac{g^{ex}}{RT} + x_2 \frac{\partial (g^{ex}/RT)_{p,T}}{\partial x_1},$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{g^{ex}}{RT} + x_1 \frac{\partial (g^{ex}/RT)_{p,T}}{\partial x_2},$$

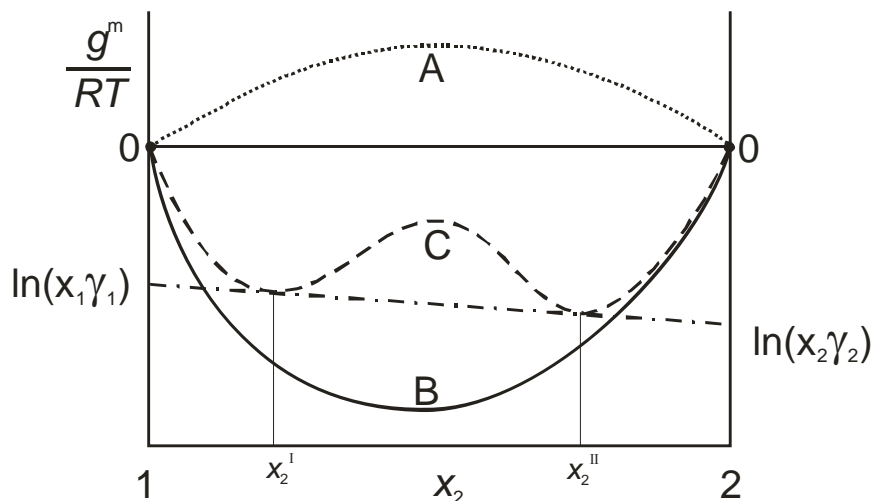
dobivaju izrazi za koeficijente aktivnosti u dvokomponentnoj kapljevitoj otopini:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right). \quad (5.190)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) + x_1 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right). \quad (5.191)$$

Wilsonov model primjenljiv 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 4.11). 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:

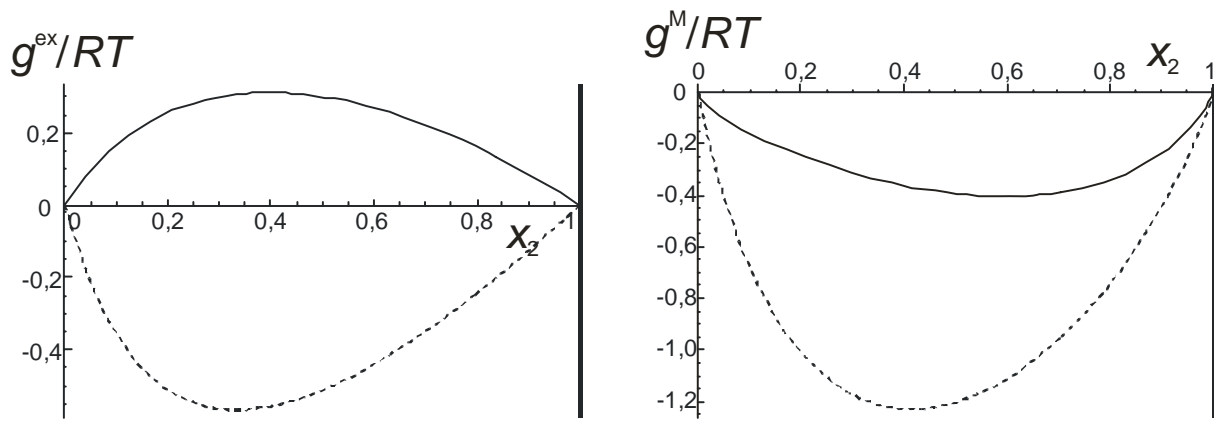
$$a_1^I = a_1^{II}, \quad (5.193)$$

$$a_2^I = a_2^{II}. \quad (5.194)$$

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 eksces Gibbsove energije i Gibbsove energije miješanja o sastavu, izračunati dvoparametarskim Wilsonovim modelom. Parametri Wilsonovog modela poprimaju samo pozitivne vrijednosti.



**Slika 5.15** Wilsonov dvoparametarski empirijski model opisuje ovisnost eksces 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  $\Lambda_{12}$  i  $\Lambda_{21}$  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 eksces 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 Wilsonovog 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 idealnog 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:

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
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 eksces 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.

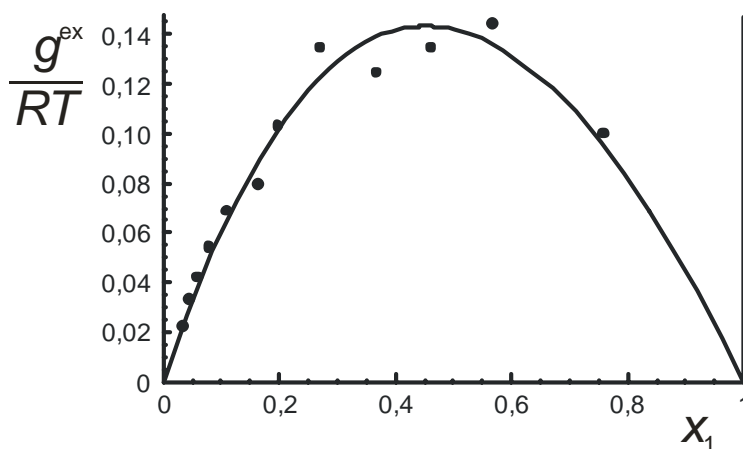
**Tablica 5.10** Eksperimentalni podaci o ravnoteži para–kapljevina u sustavu metanol(1) – voda(2) pri temperaturi od 60 °C prema Broulu i suradnicima (BROUL, 1969.). Osim ravnotežnih sastava pare i kapljevine prikazani su još i eksperimentalni koeficijenti aktivnosti komponenata.

$x_1$	$y_1$	$p/\text{Pa}$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
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 Wilsonovom modelu definiraju se jednažbama (5.190) i (5.191). Parametri Wilsonovog modela,  $\Lambda_{12}$  i  $\Lambda_{21}$  izračunavaju se traženjem minimuma srednjeg kvadratnog odstupanja eksperimentalnih i modelnih eksces 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 eksces 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 eksces 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 Wilsonovog modela, određenih iz podataka u dvokomponentnim sustavima, procijeniti ravnotežne tlakove u ternarnom 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:

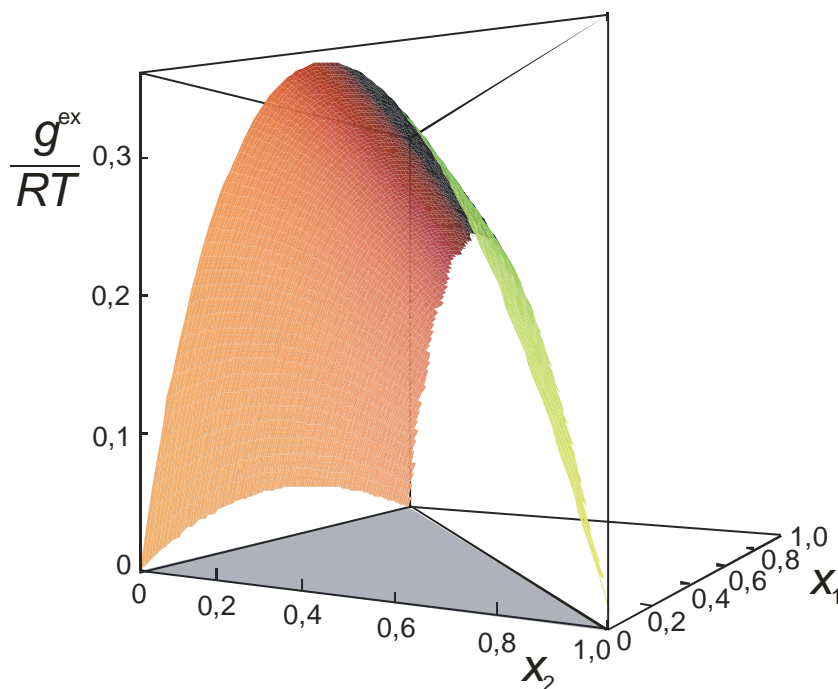
**Tablica 5.11** Ravnotežni tlakovi i molarni volumeni kapljevitih komponenata pri 40 °C, te binarni Wilsonovi parametri, u sustavu diizopropil eter(1) – 1-butanol(2) – benzen, prema Villamañán i suradnicima (VILLAMAÑÁN, 2006.).

svojstvo	iznos	parametar	iznos
$p_1^*/\text{Pa}$	37108	$\Lambda_{12}$	0,7994
$p_2^*/\text{Pa}$	2499	$\Lambda_{21}$	0,3574
$p_3^*/\text{Pa}$	24386	$\Lambda_{13}$	0,5515
$v_1^L/(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$	145	$\Lambda_{31}$	1,3762
$v_2^L/(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$	93	$\Lambda_{23}$	0,1508
$v_2^L/(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$	91	$\Lambda_{32}$	0,7373

Eksces 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 eksces 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 za parove komponenata kao rubovi plohe.

Izraz za ravnotežni se tlak sustava, u uvjetima kad se kapljevita 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 prethodnog izraza dolazi se do:

$$p y_i = \gamma_i^L x_i p_i^\bullet PF_i.$$

Sumiranjem po svim komponentama dobiva se:

$$p \sum_{i=1}^{nk} y_i = \sum_{i=1}^{nk} \gamma_i^L x_i p_i^\bullet PF_i.$$

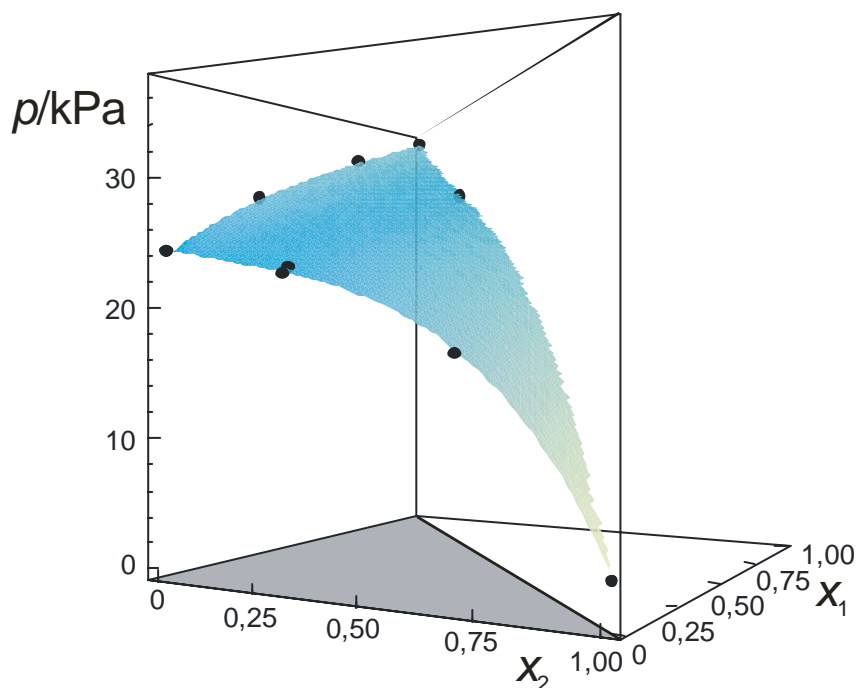
Budući da je suma molarnih udjela u parnoj fazi jednaka 1, slijedi:

$$p = \sum_{i=1}^{nk} \gamma_i^L x_i p_i^\bullet PF_i.$$

Uvrštavanjem izraza za Poyntingov faktor uz pretpostavku stalnog molarnog volumena kapljevine dobiva se:

$$p = \sum_{i=1}^{nk} \gamma_i^L x_i p_i^* \exp \left[ \frac{v_i^L (p - p_i^*)}{RT} \right].$$

Ravnotežni se tlak  $p$  za pojedini sastav kapljevine izračunava iterativno;  $\gamma_i^L$  je koeficijent aktivnosti  $i$  izračunava se prema Wilsonovom modelu, ovdje isključivo uz primjenu binarnih parametara. Rezultati su prikazani na slici 5.18, u usporedbi s eksperimentalnim podacima.



**Slika 5.18** Ovisnost ravnotežnog 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 vidljive eksperimentalne točke. Ostale točke (ukupno 77 točaka) leže 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 Wilsonovog modela, poput onih Hiranume (HIRANUMA, 1974.) i Tsuboke i Katayame (TSUBOKA, 1975.), zadržavaju osnovni matematički oblik modela, ali «pojačavaju» entropijsku komponentu modela, uvođenjem dopunskog parametra, povezanog s razlikama u veličini čestica komponenata, odnosno s razlikama njihovih molarnih volumena.

Nešto drugačiji pristup ponudili su američki termodinamičar John M. Prausnitz i njegov doktorand Henry Renon (RENON, 1968.) Osnovni fizički model kapljevine također je stanični, *two-liquid* model, kao i kod Wilsonovog 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:

$$g^{(1)} = x_{11}g_{11} + x_{21}g_{21}, \quad (5.198)$$

$$g^{(2)} = x_{12}g_{12} + x_{22}g_{22}. \quad (5.199)$$

Eksces Gibbsova energija razlika je Gibbsove energije realnog i idealnog miješanja. S obzirom da je član  $-RT\sum x_i \ln x_i$  jednak za realno i idealno miješanje, slijedi:

$$g^{\text{ex}} = x_1 g^{(1)} + x_2 g^{(2)} - x_1 g_{11}^{\bullet} - x_2 g_{22}^{\bullet}. \quad (5.200)$$

Nakon uvrštavanja izraza za  $g^{(1)}$  i  $g^{(2)}$  dobiva se:

$$g^{\text{ex}} = x_1 x_{11} g_{11} + x_1 x_{21} g_{21} + x_2 x_{12} g_{12} + x_2 x_{22} g_{22} - x_1 g_{11}^{\bullet} - x_2 g_{22}^{\bullet}, \quad (5.201)$$

što se, uz prikladne zamjene:

$$x_{11} = 1 - x_{21}, \quad (5.202)$$

$$x_{22} = 1 - x_{12}, \quad (5.203)$$

$$g_{11} = g_{11}^{\bullet}, \quad (5.204)$$

$$g_{22} = g_{22}^{\bullet}, \quad (5.205)$$

pojednostavljuje do:

$$g^{\text{ex}} = x_1 x_{21} (g_{21} - g_{11}) + x_2 x_{12} (g_{12} - g_{22}). \quad (5.206)$$

Izrazi za omjere lokalnih molarnih udjela slični su onima kod Wilsonovog modela i glase:

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2 \exp(-\alpha_{12} g_{21}/RT)}{x_1 \exp(-\alpha_{12} g_{11}/RT)}, \quad (5.207)$$

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1 \exp(-\alpha_{12} g_{12}/RT)}{x_2 \exp(-\alpha_{12} g_{22}/RT)}. \quad (5.208)$$

Razlika se odražava u empirijskom, entropijskom parametru  $\alpha_{12}$ , koji se naziva parametar neslučajnosti kapljevitih smjese. Uz jednakosti (5.202) i (5.203), slijedi:

$$x_{21} = \frac{x_2 \exp[-\alpha_{12} (g_{21} - g_{11})/RT]}{x_1 + x_2 \exp[-\alpha_{12} (g_{21} - g_{11})/RT]}, \quad (5.209)$$

$$x_{12} = \frac{x_1 \exp[-\alpha_{12} (g_{12} - g_{22})/RT]}{x_2 + x_1 \exp[-\alpha_{12} (g_{12} - g_{22})/RT]}. \quad (5.210)$$

Nakon uvrštavanja u izraz za eksces Gibbsovu energiju (5.206) dobiva se:

$$g^{\text{ex}} = x_1 x_2 \left[ \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right], \quad (5.211)$$

gdje je:

$$\tau_{12} = (g_{12} - g_{22})/RT, \quad (5.212)$$

$$\tau_{21} = (g_{21} - g_{11})/RT, \quad (5.213)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12}), \quad (5.214)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{21}). \quad (5.215)$$

Model NRTL po paru komponenata ima tri neovisna parametra, za razliku od dvoparametarskog Wilsonovog modela. Parametri  $\tau_{12}$  i  $\tau_{21}$  interakcijske su prirode. Budući da se interakcije opisuju Gibbsovim energijama, parametri se u načelu sastoje od entalpijske i entropijske komponente. Parametri se ponekad daju i u  $A_{ij}$ -obliku:

$$A_{12} = (g_{12} - g_{22})/R, \quad (5.216)$$

$$A_{21} = (g_{21} - g_{11})/R, \quad (5.217)$$

u termodinamičkoj bazi podataka DECHEMA (DECHEMA, 2012.), što omogućuje izračunavanje vrijednosti parametara pri različitim temperaturama.

Parametar  $\alpha_{12}$  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  $\alpha_{12}$  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  $\alpha_{12}$  razabire se kao inverzna vrijednost koordinacijskoga broja rešetke (broja najbližih susjeda čestice u rešetkastom opisu kapljevine),  $\alpha_{12} = 1/z$ . Od parametra  $\alpha_{12}$  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 ograničenom području temperatura i tlakova. Na osnovi podataka u velikom broju sustava uočene se određene pravilnosti u iznosu parametra  $\alpha_{12}$ . 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 eksces Gibbsovu energiju (5.211) diferenciranjem se transformira u izraze za koeficijente aktivnosti:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_1 G_{12} + x_2)^2} \right], \quad (5.218)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]. \quad (5.219)$$

Model NRTL prikladan je za primjenu u širokom rasponu sustava, uključujući potpuno i djelomično mješljive kapljevite smjese, sustave s polarnim i nepolarnim komponentama, te je jedan od najčešćih modela kojima se u industrijskoj primjeni opisuju ravnoteže para–kapljevina i kapljevina–kapljevina. Kao i kod Wilsonovog 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 višekomponentnom sustavu glasi:

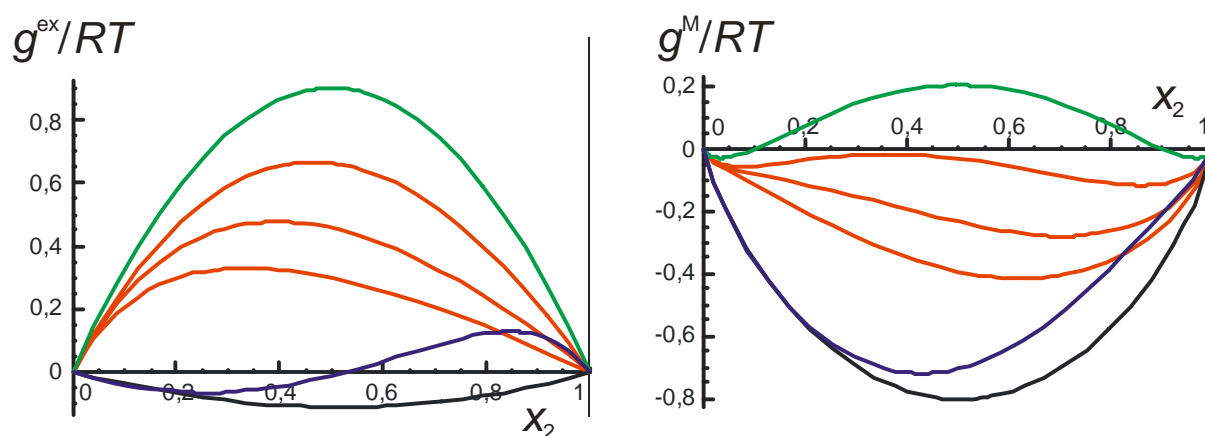


$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{nk} x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{li}} + \sum_{j=1}^{nk} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^{nk} x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \right), \quad (5.220)$$

a eksces Gibbsova energija je:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = \sum_{i=1}^{nk} x_i \left( \frac{\sum_{j=1}^{nk} \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^{nk} G_{ki} x_k} \right). \quad (5.221)$$

Na slici 5.19 prikazani su različiti oblici ovisnosti eksces Gibbsove energije i Gibbsove energije miješanja o sastavu dvokomponentnog sustava, izračunati troparametarskim modelom NRTL.



**Slika 5.19** Troparametarski empirijski model NRTL vrlo je fleksibilan pri opisu ovisnosti eksces 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 eksces Gibbsove energije koje mijenjaju predznak (plava linija,  $\tau_{12} = -2,3$ ;  $\tau_{21} = 5,8$ ;  $\alpha_{12} = 0,2$ ). Crvenim linijama prikazane su eksces Gibbsove energije za  $\tau_{12} = 3$ ;  $\tau_{21} = 0,1$ . Parametar  $\alpha_{12}$  poprima vrijednosti 0,5; 0,3 i 0,1. Smanjivanje  $\alpha_{12}$  u ovom slučaju daje veće iznose eksces Gibbsovih energija i pojavu djelomične mješljivosti u sustavu (vidi sliku desno, ovisnost Gibbsove energije miješanja o sastavu).

**PRIMJER 5.10:** NRTL modelom treba opisati eksces 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 kapljevito metanola pri 50 °C i atmosferskom tlaku iznosi 764,53 kg m<sup>-3</sup>, a kapljevito metil acetata pri istim uvjetima 892,92 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> (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 eksces 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–kapljevine 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.

$x_1$	$y_1$	$p/\text{Pa}$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
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		

Eksces 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:

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}),$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}).$$

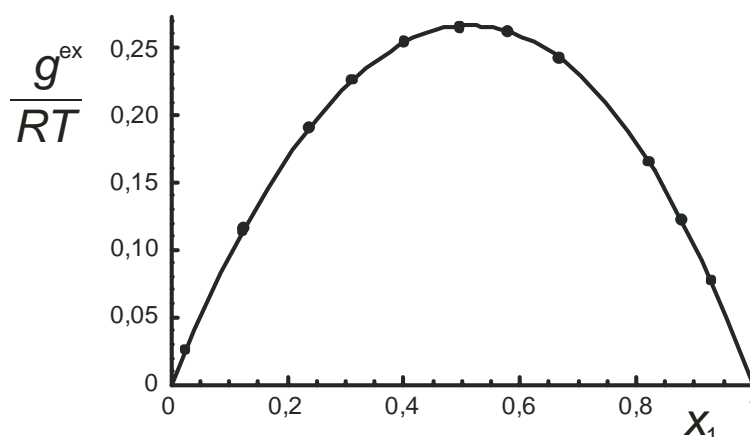
Ugodivi parametri su  $\tau_{12}$ ,  $\tau_{21}$  i  $\alpha_{12}$ . Vrijednost parametra  $\alpha_{12}$  može se po potrebi i fiksirati. Traži se minimalna vrijednost funkcije cilja:

$$OF = \sum_{i=1}^{nd} \left[ \left( \frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{NRTL}} - \left( \frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{exp}} \right]_i^2.$$

Iznosi funkcije cilja, zajedno s dobivenim parametrima modela, prikazani su u tablici 5.13. Rezultati pokazuju da NRTL funkcija cilja općenito ima više od jednog lokalnog minimuma, pa će iznosi «optimalnih» parametara ovisiti o izboru početnih pretpostavki iterativnog proračuna. Također, parametar  $\alpha_{12}$  može se držati konstantnim u širokom području vrijednosti (–1 do 0,5 u prikazanom primjeru), a da se bitno ne pokvari kvaliteta opisa eksperimentalnih podataka. Međutim, izbor pogrešnog  $\alpha_{12}$  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 eksces Gibbsovih energija i onih izračunatih NRTL modelom, uz optimalne vrijednosti parametara u prvom retku tablice 5.13.

**Tablica 5.13** Parametri NRTL modela 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 numeričkog optimiranja.

	$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha_{12}$	OF
Varijabilni $\alpha_{12}$ (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 $\alpha_{12}$ (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 eksces 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 NRTL model.

## 5.10. Model koeficijenta aktivnosti UNIQUAC

Usporedo s NRTL modelom, sa sličnim uspjehom pri koreliranju eksperimentalnih podataka o ravnotežama para–kapljevina i kapljevina–kapljevina, u suvremenom se kemijskom inženjerstvu primjenjuje i UNIQUAC model koeficijenta aktivnosti. UNIQUAC model 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. Eksces Gibbsova energija i njene izvedenice, logaritmi koeficijenta aktivnosti, suma su dvaju doprinosa, kombinatornog i rezidualnog:

$$g^{\text{ex}} = g^{\text{C}} + g^{\text{R}}, \quad (5.222)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{C}} + \ln \gamma_i^{\text{R}}, \quad (5.223)$$

$$\gamma_i = \gamma_i^C \gamma_i^R . \quad (5.224)$$

Kombinatorni doprinos je entropijske prirode:

$$g^{\text{ex,C}} = s^{\text{ex,C}} , \quad (5.225)$$

i izračunava se prema:

$$\frac{g^{\text{ex,C}}}{RT} = \sum_{i=1}^{nk} x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_{i=1}^{nk} q_i x_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} . \quad (5.226)$$

Prethodni se izraz sastoji od dva dijela. Prva suma na desnoj strani je klasičan Flory-Hugginsov doprinos koji opisuje miješanje čestica različite veličine (različitog volumena);  $x_i$ , i  $\Phi_i$  su molarni, odnosno volumni udio komponente  $i$ . Druga suma uzima u obzir, po prvi puta, utjecaj razlika u obliku čestica na kombinatornu eksces entropiju.  $z$  je koordinacijski broj – broj najbližih susjeda u rešetki (podrazumijeva se rešetkasti model kapljevine, kao kod teorije regularnih otopina,  $z \approx 10$ ).  $\Theta_i$  je površinski udio komponente  $i$ ; omjer površinskog i volumnog udjela u gornjoj jednadžbi unosi u model informaciju o obliku čestice. Površinski i volumni udio izračunavaju se iz površinskih i volumnih parametara komponenata,  $q$ , odnosno  $r$ , izrazima:

$$\Theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^{nk} x_j q_j} , \quad (5.227)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^{nk} x_j r_j} . \quad (5.228)$$

Njihov omjer jest:

$$\frac{\Theta_i}{\Phi_i} = \frac{q_i \sum_{j=1}^{nk} x_j r_j}{r_i \sum_{j=1}^{nk} x_j q_j} . \quad (5.229)$$

U izrazu se, dakle, eksplicitno pojavljuje omjer površinskog i volumnog 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,  $r$ , odnosno  $q$ . 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 eksces Gibbsovu energiju (eksces kombinatornu entropiju), i glasi:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^{nk} x_j l_j . \quad (5.230)$$

$l$  je ovdje pomoćna varijabla, koja se izračunava prema:

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1). \quad (5.231)$$

Naziv za rezidualni doprinos potječe od lat. *residuum*, u značenju ostatak. Rezidualni doprinos opisuje ostatnu neidealnost otopine koja ne potječe od razlika u veličini i obliku čestica komponenata. Radi se, dakle, o neidealnosti otopine koja je posljedica međudjelovanja čestica. Ovaj se član izvodi iz staničnog, *two-liquid* modela kapljevine, i uključuje lokalne koncentracije čestica, slično kao i Wilsonov, odnosno model NRTL. Karakteristična veličina je Gibbsova interakcijska energija, koja uključuje sve entalpijske efekte miješanja, i nekombinatornu (interakcijsku) entropiju miješanja.

Izraz za rezidualnu eksces Gibbsovu energiju dvokomponentne otopine glasi:

$$\frac{g^{\text{ex,R}}}{RT} = -q_1 x_1 \ln(\Theta_1 + \Theta_2 \tau_{21}) - q_2 x_2 \ln(\Theta_2 + \Theta_1 \tau_{12}), \quad (5.232)$$

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 volumnog udjela. Za višekomponentne sustave izraz glasi:

$$\frac{g^{\text{ex,R}}}{RT} = -\sum_{i=1}^{nk} q_i x_i \ln\left(\sum_{j=1}^{nk} \Theta_j \tau_{ji}\right). \quad (5.233)$$

Izraz za rezidualni doprinos koeficijentu aktivnosti prikazat će se odmah u općem obliku za višekomponentne sustave:

$$\ln \gamma_i^{\text{R}} = q_i \left( 1 - \ln \sum_{j=1}^{nk} \Theta_j \tau_{ji} - \sum_{j=1}^{nk} \frac{\Theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^{nk} \Theta_k \tau_{kj}} \right). \quad (5.234)$$

Parametri međudjelovanja  $\tau_{ij}$  određuju se koreliranjem eksperimentalnih podataka, slično kao kod većine dosad opisanih modela. Njihov fizički smisao je razlika interakcijskih energija heterogenog i homogenog međudjelovanja:

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT}\right). \quad (5.235)$$

Načelno je moguće korelirati eksperimentalne podatke u nekom 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:

$$A_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ij} - u_{jj}}{R}\right). \quad (5.236)$$

UNIQUAC je, kao i NRTL, primjenjiv kako za mješljive, tako i za djelomično mješljive kapljevine, pa može opisivati ravnoteže para–kapljevine i kapljevine–kapljevine. 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 prvom 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, načelno lakše provedivo nego kod modela NRTL, jer se zbog manjeg broja ugodivih parametara (dva, u odnosu na tri kod NRTL-a) rijetko pojavljuju lokalni minimumi, odnosno višestruki skupovi parametara koji na sličan način opisuju eksces Gibbsovu energiju sustava.

## 5.11. Model koeficijenta aktivnosti UNIFAC

Fredenslund, Jones i Prausnitz objavili su 1975. (FREDENSLUND, 1975.) prediktivnu inačicu UNIQUAC modela, nazvanu prema engl. kratici: *UNIquac Functional group Activity Coefficient*. I kod ovog je modela u osnovi načelo rastavljanja doprinosa, iskazano jednadžbama (5.222–224).

Kombinatorni entropijski doprinos eksces Gibbsovoj energiji, odnosno koeficijentu aktivnosti izračunava se na isti način kao kod UNIQUAC modela, jednadžbe (5.225–231). Ovdje treba naglasiti da je ovaj doprinos potpuno prediktivan – iznos kombinatornog entropijskog doprinosa već kod UNIQUAC modela nije ovisio o konkretnim eksperimentalnim podacima o npr. ravnoteži para–kapljevina, već o prethodno izračunatim i tabeliranim parametrima određenim iz sasvim neovisnih podataka – van der Waalsovih atomnih radijusa i duljina kovalentnih veza. Ovdje se mogu i eksplicitno prikazati izrazi za izračunavanje površinskih, odnosno volumnih parametara komponente, na osnovi tabeliranih podataka za strukturne grupe koje tvore promatranu molekulu:

$$q_i = \sum_{k=1}^{ng} v_{ki} Q_k, \quad (5.237)$$

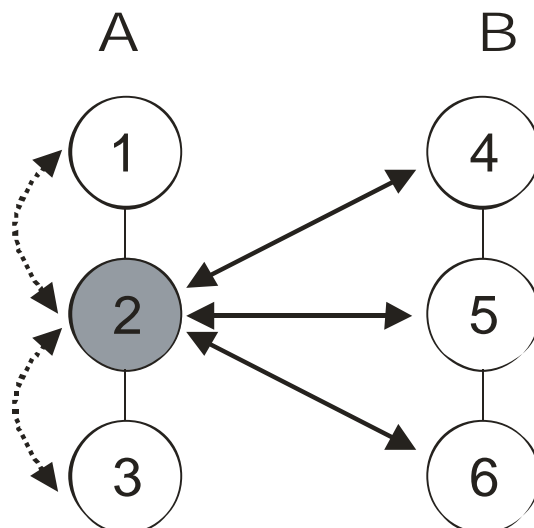
$$r_i = \sum_{k=1}^{ng} v_{ki} R_k. \quad (5.238)$$

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  $v_{ki}$  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 eksces Gibbsovoj energiji, odnosno koeficijentu aktivnosti, po iznosu je, uobičajeno, potpuno jednak za UNIFAC i UNIQUAC model.

Bitna novost kod UNIFAC modela je način promatranja međudjelovanja komponenata, odnosno 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:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^{ng} v_{ki} \left( \ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right). \quad (5.239)$$

$ng$  je ukupna brojnost grupa u otopine,  $v_{ki}$  je brojnost strukturne grupe  $k$  u komponenti  $i$ ,  $\Gamma_k$  je koeficijent aktivnosti strukturne grupe  $k$  u otopini, a  $\Gamma_k^{(i)}$  je koeficijent aktivnosti strukturne grupe  $k$  u standardnom stanju za komponentu  $i$ , a to je, najčešće, stanje čiste komponente pri temperaturi i tlaku sustava. Naime, od svih mogućih međudjelovanja strukturne grupe  $k$  potrebno je oduzeti ona koja već postoje u standardnom stanju (čiste tvari), jer takva ne mogu doprinositi neidealnosti 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:

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} (\ln \Gamma_k) = \ln \Gamma_k^{(i)}, \quad (5.240)$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} (\ln \gamma_i^R) = 1, \quad (5.241)$$

tj. dobiva se da je koefficient aktivnosti u standardnom stanju (čiste tvari) jednak 1.

Koefficienti aktivnosti grupe  $k$  u otopini, odnosno standardnom stanju izračunavaju se prema:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left( 1 - \ln \sum_{m=1}^{ng} \Theta_m \psi_{mk} - \sum_{l=1}^{ng} \frac{\Theta_l \psi_{kl}}{\sum_{m=1}^{ng} \Theta_m \psi_{ml}} \right), \quad (5.242)$$

$$\ln \Gamma_k^{(i)} = Q_k \left( 1 - \ln \sum_{m=1}^{ng} \Theta_m^{(i)} \psi_{mk} - \sum_{l=1}^{ng} \frac{\Theta_l^{(i)} \psi_{kl}}{\sum_{m=1}^{ng} \Theta_m^{(i)} \psi_{ml}} \right). \quad (5.243)$$

Izrazi su analogni jednadžbi modela UNIQUAC za izračunavanje rezidualnog 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:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_{l=1}^{ng} Q_l X_l}, \quad (5.244)$$

gdje su  $Q_k$  tabelirani površinski parametri strukturnih grupa (identični onima u kombinatornom doprinosu), a  $X_k$  množinski (molarni, brojčani) udjeli strukturnih grupa:

$$X_m = \frac{\sum_{i=1}^{nk} x_i v_{mi}}{\sum_{i=1}^{nk} \left( x_i \sum_{j=1}^{ng} v_{ji} \right)}. \quad (5.245)$$

$v_{ki}$  je brojnost grupe  $k$  u čestici komponente  $i$ .

Slični izrazi vrijede i za standardno stanje čiste tvari:

$$\Theta_l^{(i)} = \frac{Q_l X_l^{(i)}}{\sum_{m=1}^{ng} Q_m X_m^{(i)}}, \quad (5.246)$$

$$X_l^{(i)} = \frac{v_{li}}{\sum_{m=1}^{ng} v_{mi}}. \quad (5.247)$$

Ovdje je još potrebno osvrnuti se na parametre međudjelovanja strukturnih grupa. Oni se obično iskazuju kao funkcija temperature:

$$\psi_{mk} = \exp\left(-\frac{a_{mk}}{T}\right), \quad (5.248)$$

$$a_{mk} \neq a_{km}, \quad (5.249)$$

$$a_{kk} = 1, \quad (5.250)$$

i nalaze se u odgovarajućim tablicama. Od tablica, osim originalne (FREDENSLUND, 1979.) treba spomenuti tablicu za ravnotežu kapljevina–kapljevina (MAGNUSSEN, 1981.) te tzv. Dortmund-tablicu s temperaturno ovisnim parametrima (GMEHLING, 1993., 1998., 2001.a, 2001.b, 2001.c). Vrijednosti tabeliranih parametara  $a_{mk}$  razlikuju se za ravnotežu para–kapljevina i ravnotežu kapljevina–kapljevina, jer se potonja uobičajeno eksperimentalno određuje u nižem temperaturnom području. Novije inačice tablica imaju, u određenoj mjeri, 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 popunjavaju se obradom velikog broja eksperimentalnih podataka o ravnoteži para–kapljevina i/ili kapljevina–kapljevina. Nakon što su tablice popunjene, model postaje potpuno prediktivan i moguće je izračunati koeficijente aktivnosti komponenata u sustavima za koje ne postoje nikakvi dostupni eksperimentalni podaci. Prije samog početka proračuna, komponente sustava potrebno je podijeliti u strukturne grupe prema objavljenim pravilima modela UNIFAC. Dobivene procjene koeficijenta aktivnosti  $i$ , kasnije, faznog ponašanja zamišljenih sustava treba uzimati s razumljivim oprezom. Želi li se npr. ekstrahirati neka organska kiselina iz vodenih otopina uz pomoć organskog otapala, tada je pomoću UNIFAC modela moguće, bez provođenja eksperimenta, odabrati organska otapala potpuno mješljiva s organskom kiselinom, a djelomice mješljiva s vodom, a ostala odbaciti iz razmatranja. Za precizan izbor otapala i provođenje pravih kemijskoinženjerskih proračuna, ipak je potrebno provesti eksperimente u konkretnom sustavu i modelirati ih uz pomoć nekih fleksibilnih, korelativnih modela poput NRTL-a ili UNIFAC-a.

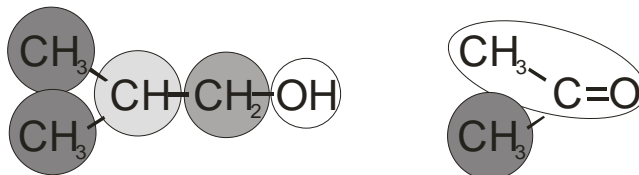


**PRIMJER 5.11:** Izračunati koeficijente aktivnosti komponenata u sustavu izobutanol(1) – acetone(2) modelom UNIFAC, pri molarnim udjelima komponenata  $x_1 = 0,2$ ;  $x_2 = 0,8$  i temperaturi od 345 K.

### RJEŠENJE:

#### Kombinatorni dio

Prema modelu UNIFAC (FREDENSLUND, 1979.), komponente iz zadatka dijele se na strukturne grupe prema ilustraciji:



U sustavu, dakle, postoji 5 različitih strukturnih grupa. Brojnost strukturnih grupa po komponentama, zajedno s odgovarajućim volumnim i površinskim parametrima prikazana je tablično:

Redni broj	Grupa	$v_{k1}$ (izobutanol)	$v_{k1}$ (acetone)	$R$	$Q$
1	CH <sub>3</sub>	2	1	0,9011	0,848
2	CH <sub>2</sub> (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 <sub>3</sub> C=O	0	1	1,6724	1,488

Volumni i površinski parametri komponenti izračunavaju se prema:

$$r_i = \sum_{k=1}^{ng} v_{ki} R_k \quad q_i = \sum_{k=1}^{ng} v_{ki} Q_k$$

$$\begin{aligned} r_1 &= 2 \cdot 0,9011 + 1 \cdot 0,6744 + 1 \cdot 0,4469 + 1 \cdot 1 + 0 \cdot 1,6724 = 3,9235 \\ r_2 &= 1 \cdot 0,9011 + 0 \cdot 0,6744 + 0 \cdot 0,4469 + 0 \cdot 1 + 1 \cdot 1,6724 = 2,5735 \\ q_1 &= 2 \cdot 0,848 + 1 \cdot 0,54 + 1 \cdot 0,228 + 1 \cdot 1,2 + 0 \cdot 1,488 = 3,664 \\ q_2 &= 1 \cdot 0,848 + 0 \cdot 0,54 + 0 \cdot 0,228 + 0 \cdot 1,2 + 1 \cdot 1,488 = 2,336 \end{aligned}$$

Volumni i površinski udjeli komponenti izračunavaju se prema:

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^{nk} x_j r_j} \quad \Theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^{nk} x_j q_j}$$

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= \frac{0,2 \cdot 3,9235}{0,2 \cdot 3,9235 + 0,8 \cdot 2,5735} = 0,275963 & \Phi_2 &= \frac{0,8 \cdot 2,5735}{0,2 \cdot 3,9235 + 0,8 \cdot 2,5735} = 0,724037 \\ \Theta_1 &= \frac{0,2 \cdot 3,664}{0,2 \cdot 3,664 + 0,8 \cdot 2,336} = 0,281673 & \Theta_2 &= \frac{0,8 \cdot 2,336}{0,2 \cdot 3,664 + 0,8 \cdot 2,336} = 0,718327 \end{aligned}$$

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:

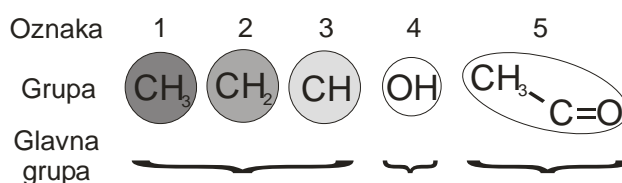
$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^{nk} x_j l_j$$

$$\ln \gamma_1^C = \ln \frac{0,275963}{0,2} + \frac{10}{2} 3,664 \ln \frac{0,281673}{0,275963} - 1,626 - \frac{0,275963}{0,2} (-0,2 \cdot 1,626 - 0,8 \cdot 0,386) = -0,0540492$$

$$\ln \gamma_2^C = \ln \frac{0,724037}{0,8} + \frac{10}{2} 2,336 \ln \frac{0,718327}{0,724037} - 0,386 - \frac{0,724037}{0,8} (-0,2 \cdot 1,626 - 0,8 \cdot 0,386) = -0,00444836$$

### Rezidualni dio

Podjela strukturnih grupa u rezidualnom dijelu nešto je drugačija. Naime, slične strukturne grupe (npr. alifatske skupine CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH i kvarterni C-atom pripadaju u istu glavnu skupinu. Međudjelovanja unutar iste glavne skupine smatraju se idealnima, a prema drugim (glavnim) skupinama su međusobno jednaka. 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:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_{l=1}^{ng} Q_l X_l}$$

$$\Theta_1(\text{CH}_3) = \frac{0,461538 \cdot 0,848}{0,461538 \cdot 0,848 + 0,0769231 \cdot 0,540 + 0,0769231 \cdot 0,540 + 0,0769231 \cdot 1,200 + 0,307692 \cdot 1,488} = 0,391144$$

$$\Theta_2(\text{CH}_2) = \frac{0,0769231 \cdot 0,540}{0,461538 \cdot 0,848 + 0,0769231 \cdot 0,540 + 0,0769231 \cdot 0,540 + 0,0769231 \cdot 1,200 + 0,307692 \cdot 1,488} = 0,0415129$$

$$\Theta_3(\text{CH}) = \frac{0,0769231 \cdot 0,228}{0,461538 \cdot 0,848 + 0,0769231 \cdot 0,540 + 0,0769231 \cdot 0,540 + 0,0769231 \cdot 1,200 + 0,307692 \cdot 1,488} = 0,0175277$$

$$\Theta_4(\text{OH}) = \frac{0,0769231 \cdot 1,200}{0,461538 \cdot 0,848 + 0,0769231 \cdot 0,540 + 0,0769231 \cdot 0,540 + 0,0769231 \cdot 1,200 + 0,307692 \cdot 1,488} = 0,0922509$$

$$\Theta_5(\text{CH}_3\text{CO}) = \frac{0,307692 \cdot 1,488}{0,461538 \cdot 0,848 + 0,0769231 \cdot 0,540 + 0,0769231 \cdot 0,540 + 0,0769231 \cdot 1,200 + 0,307692 \cdot 1,488} = 0,457565$$

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	aceton
CH <sub>3</sub>	$X_1^{(1)} = \frac{2}{2+1+1+1+0} = 0,4$	$X_1^{(2)} = \frac{1}{1+0+0+0+1} = 0,5$
CH <sub>2</sub>	$X_2^{(1)} = \frac{1}{2+1+1+1+0} = 0,2$	$X_2^{(2)} = \frac{0}{1+0+0+0+1} = 0$
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 <sub>3</sub> 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 <sub>3</sub>	$\Theta_1^{(1)} = \frac{0,4 \cdot 0,848}{0,4 \cdot 0,848 + 0,2 \cdot 0,540 + 0,2 \cdot 0,540 + 0,2 \cdot 1,200 + 0 \cdot 1,488} = 0,462882$
CH <sub>2</sub>	$\Theta_2^{(1)} = \frac{0,0769231 \cdot 0,540}{0,4 \cdot 0,848 + 0,2 \cdot 0,540 + 0,2 \cdot 0,540 + 0,2 \cdot 1,200 + 0 \cdot 1,488} = 0,14738$
CH	$\Theta_3^{(1)} = \frac{0,0769231 \cdot 0,228}{0,4 \cdot 0,848 + 0,2 \cdot 0,540 + 0,2 \cdot 0,540 + 0,2 \cdot 1,200 + 0 \cdot 1,488} = 0,0622271$
OH	$\Theta_4^{(1)} = \frac{0,0769231 \cdot 1,200}{0,4 \cdot 0,848 + 0,2 \cdot 0,540 + 0,2 \cdot 0,540 + 0,2 \cdot 1,200 + 0 \cdot 1,488} = 0,327511$
CH <sub>3</sub> C=O	$\Theta_5^{(1)} = \frac{0,307692 \cdot 1,488}{0,4 \cdot 0,848 + 0,2 \cdot 0,540 + 0,2 \cdot 0,540 + 0,2 \cdot 1,200 + 0 \cdot 1,488} = 0$
	aceton
CH <sub>3</sub>	$\Theta_1^{(2)} = \frac{0,5 \cdot 0,848}{0,5 \cdot 0,848 + 0 \cdot 0,540 + 0 \cdot 0,540 + 0 \cdot 1,200 + 0,5 \cdot 1,488} = 0,363014$
CH <sub>2</sub>	$\Theta_2^{(2)} = \frac{0 \cdot 0,540}{0,5 \cdot 0,848 + 0 \cdot 0,540 + 0 \cdot 0,540 + 0 \cdot 1,200 + 0,5 \cdot 1,488} = 0$
CH	$\Theta_3^{(2)} = \frac{0 \cdot 0,228}{0,5 \cdot 0,848 + 0 \cdot 0,540 + 0 \cdot 0,540 + 0 \cdot 1,200 + 0,5 \cdot 1,488} = 0$
OH	$\Theta_4^{(2)} = \frac{0 \cdot 1,200}{0,5 \cdot 0,848 + 0 \cdot 0,540 + 0 \cdot 0,540 + 0 \cdot 1,200 + 0,5 \cdot 1,488} = 0$
CH <sub>3</sub> C=O	$\Theta_5^{(2)} = \frac{0,5 \cdot 1,488}{0,4 \cdot 0,848 + 0 \cdot 0,540 + 0 \cdot 0,540 + 0 \cdot 1,200 + 0 \cdot 1,488} = 0,636986$

Parametri međudjelovanja grupa,  $a_{ij}$ , nalaze se u odgovarajućim tablicama:

	1. CH <sub>3</sub>	2. CH <sub>2</sub> (alif.)	3. CH (alif.)	4. OH	5. CH <sub>3</sub> C=O
1. CH <sub>3</sub>	0	0	0	986,5	476,4
2. CH <sub>2</sub> (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 <sub>3</sub> 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 <sub>3</sub>	2. CH <sub>2</sub> (alif.)	3. CH (alif.)	4. OH	5. CH <sub>3</sub> C=O
1. CH <sub>3</sub>	1	1	1	0,057302	0,25136
2. CH <sub>2</sub> (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 <sub>3</sub> C=O	0,925367	0,925367	0,925367	0,620759	1

Koeficijent aktivnosti grupe  $k$  u otopini je:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left( 1 - \ln \sum_{m=1}^{ng} \Theta_m \psi_{mk} - \sum_{l=1}^{ng} \frac{\Theta_l \psi_{kl}}{\sum_{m=1}^{ng} \Theta_m \psi_{ml}} \right)$$

$$\ln \Gamma_1 = Q_1 \left( \frac{1 - \ln(\Theta_1 \psi_{11} + \Theta_2 \psi_{21} + \Theta_3 \psi_{31} + \Theta_4 \psi_{41} + \Theta_5 \psi_{51})}{\Theta_1 \psi_{11}} - \frac{\Theta_2 \psi_{12}}{\Theta_1 \psi_{12} + \Theta_2 \psi_{22} + \Theta_3 \psi_{32} + \Theta_4 \psi_{42} + \Theta_5 \psi_{52}} - \frac{\Theta_3 \psi_{13}}{\Theta_1 \psi_{13} + \Theta_2 \psi_{23} + \Theta_3 \psi_{33} + \Theta_4 \psi_{43} + \Theta_5 \psi_{53}} - \frac{\Theta_4 \psi_{14}}{\Theta_1 \psi_{14} + \Theta_2 \psi_{24} + \Theta_3 \psi_{34} + \Theta_4 \psi_{44} + \Theta_5 \psi_{54}} - \frac{\Theta_5 \psi_{15}}{\Theta_1 \psi_{15} + \Theta_2 \psi_{25} + \Theta_3 \psi_{35} + \Theta_4 \psi_{45} + \Theta_5 \psi_{55}} \right)$$

grupa    1. CH<sub>3</sub>    2. CH<sub>2</sub>    3. CH    4. OH    5. CH<sub>3</sub>C=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-grupnog pristupa koeficijentima aktivnosti u kapljevitim otopinama postavili su Wilson i Deal (WILSON, 1962.), odnosno Derr i Deal (DERR, 1969.). Koncept je razvijen u SAD za potrebe tamošnje naftne i petrokemijske industrije u već opisanom 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, eksces 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):

$$g^{\text{ex}} = g^S + g^G, \quad (5.251)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^S + \ln \gamma_i^G, \quad (5.252)$$

$$\gamma_i = \gamma_i^S \gamma_i^G. \quad (5.253)$$

U kombinatorno-entropijskom dijelu, veličina čestica komponenata karakterizira se na mnogo jednostavniji način nego kod UNIFAC-a, izbjegavajući strukturno grupni pristup. Parametar veličine je  $\nu_i$ , 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:

$$\Phi_i = \frac{x_i V_i}{\sum_{j=1}^{nk} x_j V_j} . \quad (5.254)$$

Ključna veličina kombinatorno-entropijskog doprinosa u osnovi je omjer veličinskog i molarnog udjela:

$$r_i = \frac{\Phi_i}{x_i} = \frac{V_i}{\sum_{j=1}^{nk} x_j V_j} . \quad (5.255)$$

Izraz za koeficijent aktivnosti u otopinama molekula nejednakih dimenzija preuzet je iz Flory-Hugginsovog modela i glasi:

$$\ln \gamma_i = 1 + \ln r_i - r_i . \quad (5.256)$$

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:

$$\ln \gamma_i^G = \sum_{k=1}^{ng} v_{ki} \left( \ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right); \quad (5.257)$$

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, odnosno čistim tvarima, izračunavaju se prema:

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln \sum_{l=1}^{ng} X_l A_{kl} - \sum_{l=1}^{ng} \frac{X_l A_{lk}}{\sum_{m=1}^{ng} X_m A_{lm}} , \quad (5.258)$$

$$\ln \Gamma_k^{(i)} = 1 - \ln \sum_{l=1}^{ng} X_l^{(i)} A_{kl} - \sum_{l=1}^{ng} \frac{X_l^{(i)} A_{lk}}{\sum_{m=1}^{ng} X_m^{(i)} A_{lm}} . \quad (5.259)$$

Opet se radi o tipičnom interakcijskom doprinosu Wilsonovog oblika. Mjera sastava je veličinski (volumni) udio strukturne grupe u otopini, odnosno čistim tvarima kao standardnom stanju:

$$X_l = \frac{\sum_{j=1}^{nk} x_j V_{lj}}{\sum_{j=1}^{nk} \left( x_j \sum_{l=1}^{ng} V_{lj} \right)} , \quad (5.260)$$

$$X_l^{(i)} = \frac{V_{li}}{\sum_{m=1}^{ng} V_{mi}} . \quad (5.261)$$

$\nu_{li}$  je brojnost atoma (osim vodika) strukturne grupe  $l$  u molekuli komponente  $i$ . Tako se npr. ketonska C=O skupina smatra dvostruko većom od CH<sub>3</sub> 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  $\nu_{li} = 0,8$ , odnosno  $\nu_{li} = 0,5$ , gdje se očituje njihova relativna nedostupnost interakcijama uslijed steričkih smetnji. Molekula vode kao zasebna skupina u ASOG-u ima posebnu vrijednost  $\nu_{li} = 1,6$ .

Što se tiče samih parametara međudjelovanja strukturnih grupa,  $A_{ij}$ , oni su također izračunati na osnovi velikog broja eksperimentalnih podataka, kao kod UNIFAC-a. Tabeliraju se kao funkcije temperature, oblika:

$$A_{kl} = \exp\left(m_{kl} + \frac{n_{kl}}{T}\right), \quad (5.262)$$

$$A_{kl} \neq A_{lk}, \quad (5.263)$$

$$A_{kk} = 1. \quad (5.264)$$

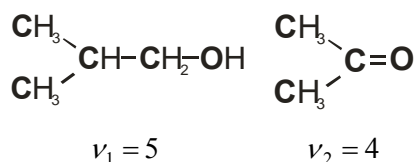
U usporedbi s UNIFAC-om, koji po paru strukturnih grupa ima 2 ugodiva parametra, ASOG ih ima 4, i tako može bolje opisati temperaturnu ovisnost interakcija.

**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 veličinskog i molarnog 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 rezidualnom 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	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}$	$\text{OH}$	$\text{C=O}$
Rel.doprinos	1	1	0,8	1	2

Brojnost brojivih atoma u grupama po komponentama,  $v_{li}$ , u sustavu je:

redni broj	glavna grupa	$v_{k1}$ , izobutanol	$v_{k1}$ , aceton
1.	$\text{CH}_3/\text{CH}_2$	3,8	2
2.	$\text{OH}$	1	0
3.	$\text{C=O}$	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. $\text{CH}_3/\text{CH}_2$	$X_1^1 = \frac{3,8}{3,8+1+0} = 0,791667$	$X_1^2 = \frac{2}{2+0+2} = 0,5$
2. $\text{OH}$	$X_2^1 = \frac{1}{3,8+1+0} = 0,208333$	$X_2^2 = \frac{0}{2+0+2} = 0$
3. $\text{C=O}$	$X_3^1 = \frac{0}{3,8+1+0} = 0$	$X_3^2 = \frac{2}{2+0+2} = 0,5$

Parametri međudjelovanja grupa,  $m_{ij}$  i  $n_{ij}$ , nalaze se u odgovarajućim tablicama. U prikazu razlomačka crta razdjeljuje  $m$  i  $n$ -vrijednosti:

	1. CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub>	2. OH	3. C=O
1. CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub>	0 / 0	-41,2053 / 7686,4	2,6172 / -865,10
2. OH	4,7125 / -3060,0	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 <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub>	2. OH	3. C=O
1. CH <sub>3</sub> /CH <sub>2</sub>	1	6,03386·10 <sup>-9</sup>	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:

$$\ln \Gamma_k^{(i)} = 1 - \ln \sum_{l=1}^{ng} X_l^{(i)} A_{kl} - \sum_{l=1}^{ng} \frac{X_l^{(i)} A_{lk}}{\sum_{m=1}^{ng} X_m^{(i)} A_{lm}}$$

$$\ln \Gamma_1^{(1)} = 1 - \ln(X_1^{(1)} \cdot A_{11} + X_2^{(1)} A_{12} + X_3^{(1)} A_{13})$$

$$- \frac{X_1^{(1)} A_{11}}{X_1^{(1)} A_{11} + X_2^{(1)} A_{12} + X_3^{(1)} A_{13}}$$

$$- \frac{X_2^{(1)} A_{21}}{X_1^{(1)} A_{21} + X_2^{(1)} A_{22} + X_3^{(1)} A_{23}}$$

$$- \frac{X_3 A_{31}}{X_1^{(1)} A_{31} + X_2^{(1)} A_{32} + X_3^{(1)} A_{33}} = 0,21884$$

$$\ln \Gamma_2^{(1)} = 1,56698 \quad \ln \Gamma_1^{(2)} = 0,251318$$

$$\ln \Gamma_3^{(1)} = 0,408377 \quad \ln \Gamma_2^{(2)} = 1,81533$$

$$\ln \Gamma_3^{(2)} = 0,137372$$

Rezidualni doprinos koeficijentu aktivnosti komponenata je:

$$\ln \gamma_i^G = \sum_{k=1}^{ng} \nu_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)})$$

$$\ln \gamma_1^G = \nu_{11} (\ln \Gamma_1 - \ln \Gamma_1^{(1)}) + \nu_{21} (\ln \Gamma_2 - \ln \Gamma_2^{(1)}) + \nu_{31} (\ln \Gamma_3 - \ln \Gamma_3^{(1)}) =$$

$$= 3,8(0,2441 - 0,21884) + 1(1,73156 - 1,56698) + 0(0,150927 - 0,408377) =$$

$$= 0,260568$$

$$\ln \gamma_2^G = \nu_{12} (\ln \Gamma_1 - \ln \Gamma_1^{(2)}) + \nu_{22} (\ln \Gamma_2 - \ln \Gamma_2^{(2)}) + \nu_{32} (\ln \Gamma_3 - \ln \Gamma_3^{(2)}) =$$

$$= 2(0,2441 - 0,251318) + 0(1,73156 - 1,81533) + 2(0,150927 - 0,137372) =$$

$$= 0,0126739$$

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. 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 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.

(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 CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O-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.
- (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 kapljevina-kapljevina 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, Dominique Richon, *Volumetric Properties of the Monoethanolamine-Methanol Mixtures at Atmospheric Pressure from 283.15 to 353.15 K*, Thermochemica 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.

---

## 6. Termodinamička ravnoteža u kemijskom inženjerstvu

Iako je definicija termodinamičke ravnoteže studentima poznata iz npr. kolegija fizike i fizikalne kemije, te iz uvodnog 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 ovog kolegija zasebno će se razmatrati fazne i kemijske ravnoteže, od faznih posebice ravnoteže para–kapljevina, kapljevina–kapljevina, kapljevina–krutina, plin–krutina.

Koncept termodinamičke ravnoteže može se pojavljivati izravno ili neizravno. Primjeri izravnog pojavljivanja nalaze se u procesima koji traju dovoljno dugo da se ravnotežno stanje može uspostaviti. Tako se npr. pri skladištenju jedno- ili višekomponentnog kapljevito produkta u spremnik iznad kapljevite faze pojavljuje parna faza. Koncentracija para produkata u spremnicima odgovarat će ravnotežnoj pri uvjetima skladištenja, tlaku i temperaturi. Ovo 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, ovdje fazne ravnoteže kapljevina–kapljevina. S gledišta kvalitete proizvoda ovo svojstvo 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 u sustavima i/ili procesima gdje se zapravo nikad ne uspostavlja. Tako je npr. u kemijskom inženjerstvu uobičajeno procese prijenosa tvari pri separacijama opisivati izrazima općeg 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 količina 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 ravnotežnog 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, u prvome redu I. i II. zakon termodinamike. I. zakon termodinamike govori o bilanci energije, o pretvorbama energije iz jednog u drugi oblik, pri čemu ukupna energija sustava ostaje stalna. Ovdje se, u neklasičnom razmatranju, može ubrojiti i uvjet očuvanja mase, odnosno bilanca tvari, koji proizlazi iz ekvivalencije mase i energije u Einsteinovom smislu. Uvjeti bilance

tvari i energije pojavljivat će se eksplicitno pri rješavanju pojedinačnih kemijsko-inženjerskih pitanja u sljedećim poglavljima.

II. zakon termodinamike govori o spontanom smjeru odvijanja termodinamičkog procesa. Pri proučavanju faznih ravnoteža on će se svesti na uvjet jednakosti kemijskih potencijala svih komponenata 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, odnosno kemijskoj ravnoteži, implementiranje II. zakona termodinamike dovest će do osnovnog uvjeta kemijske ravnoteže iskazanog 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:

$$\Delta_{\text{er}} G = -zFE, \quad (6.7)$$

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 izoliranom sustavu izvest će se razmatranjem bilanci energije, odnosno entropije sustava prilikom približavanja ravnotežnome stanju.

Bilanca energije kaže da se promjena unutrašnje energije sustava,  $U$ , može se ostvariti izmjenom topline s okolinom,  $Q$ , ili pak mehaničkim radom,  $pdV$ :

$$dU = \delta Q - pdV. \quad (6.8)$$

U neravnotežnim uvjetima, tijekom približavanja sustava ravnotežnom stanju u vremenu  $t$ , vrijedi:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{\delta Q}{dt} - p \frac{dV}{dt}. \quad (6.9)$$

Definicija izoliranog sustava, međutim, 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 unutrašnja energija izoliranog sustava stalna, odnosno:

$$\frac{dU}{dt} = 0. \quad (6.12)$$

Bilanca entropije sustava kaže da se promjena entropije može ostvariti, između ostalog, reverzibilnim procesima izmjene topline na granici sustava,  $Q^{\text{rev}}$ , ali i ireverzibilnim (nepovrativim) procesima uslijed postojanja različitih gradijenata (mehaničkih, toplinskih, koncentracijskih, ...) unutar samog 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, odnosno nepovrativi 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:

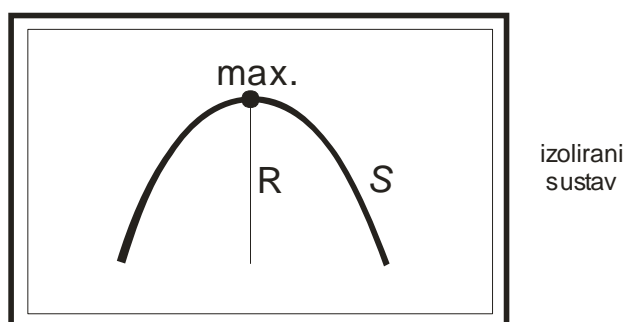
$$\frac{\delta Q^{\text{rev}}}{dt} = 0, \quad (6.16)$$

pa slijedi:

$$\frac{dS}{dt} = \left( \frac{dS}{dt} \right)^{\text{irev}}, \quad (6.17)$$

$$S^{\text{eq}} = \max. \quad (6.18)$$

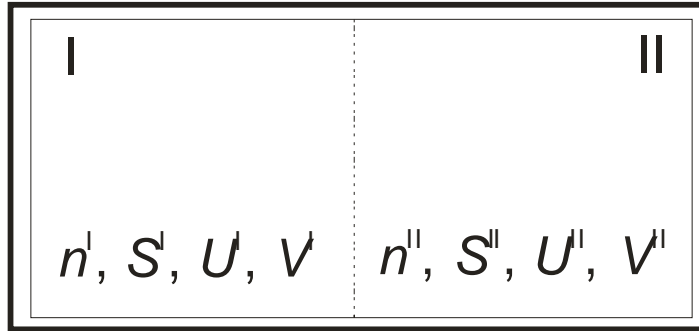
Entropija izoliranog sustava u stanju termodinamičke ravnoteže,  $S^{\text{eq}}$ , poprima maksimalnu vrijednost, slika 6.1.



**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 se može razložiti na dva podsustava, I i II, od kojih svaki karakterizira odgovarajuća količina tvari,  $n$ , entropija,  $S$ , unutrašnja energija,  $U$ , i volumen,  $V$ . Podsustavi mogu izmjenjivati tvar, energiju i entropiju i mogu mijenjati svoj volumen.

Količina tvari, entropija, unutrašnja 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:

$$dn = dn^I + dn^{II} = 0, \quad (6.23)$$

$$dU = dU^I + dU^{II} = 0, \quad (6.24)$$

$$dV = dV^I + dV^{II} = 0, \quad (6.25)$$

odnosno:

$$dn^{II} = -dn^I, \quad (6.26)$$

$$dU^{II} = -dU^I, \quad (6.27)$$

$$dV^{II} = -dV^I. \quad (6.28)$$

Riječima, podsustav izoliranog sustava može povećati svoju količinu tvari, unutrašnju 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 unutrašnjoj energiji, volumenu i količini 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:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{n^I, V^I} = \frac{1}{T}. \quad (6.31)$$

Na osnovi pravila trostukog umnoška (1.28) primijenjenog za varijable  $S$ ,  $V$  i  $U$ , te iz (1.44) i (1.37) slijedi:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{n^I, U^I} = \frac{p}{T}. \quad (6.32)$$

Jednadžba (1.56) daje:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{U^I, V^I} = -\frac{g}{T}. \quad (6.33)$$

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) dobiva se nakon sređivanja:

$$dS = \left(\frac{1}{T^I} - \frac{1}{T^{II}}\right) dU^I + \left(\frac{p^I}{T^I} - \frac{p^{II}}{T^{II}}\right) dV^I - \left(\frac{g^I}{T^I} - \frac{g^{II}}{T^{II}}\right) dn^I. \quad (6.37)$$

U stanju ravnoteže entropija izoliranog sustava je maksimalna, a  $dS = 0$ , pa vrijedi:

$$\left(\frac{\partial S^I}{\partial U}\right)_{n^I, V^I} = 0, \quad (6.38)$$

$$\left(\frac{\partial S^I}{\partial V}\right)_{n^I, U^I} = 0, \quad (6.39)$$

$$\left(\frac{\partial S^I}{\partial n}\right)_{U^I, V^I} = 0. \quad (6.40)$$

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 izoliranog sustava implicira jednakost temperatura u svakom djeliću sustava. U stanju termodinamičke ravnoteže sustav je u prvom 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 izoliranog sustava implicira i jednakost tlakova u svakom 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:

$$\left(\frac{g^I}{T^I} - \frac{g^{II}}{T^{II}}\right) = 0, \quad (6.45)$$

Odnosno, zbog (6.42):

$$g^I = g^{II}. \quad (6.46)$$

Stanje termodinamičke ravnoteže izoliranog jednokomponentnog 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 jediničnom 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 jednokomponentnom sustavu.

Za višefazne, višekomponentne izolirane sustave, jednostavnim proširenjem prethodnog 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  $\mu_i$  kemijski potencijal, odnosno 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 svaku izmjenu energije s okolinom prati odgovarajuća entropijska promjena, vidi primjerice jednadžbu (1.6), posve je jasno da se praćenjem entropije zatvorenog 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 različitom skupu 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:

$$S = \text{konst.}, \quad (6.50)$$

$$V = \text{konst.}, \quad (6.51)$$

odnosno:

$$dS = 0, \quad (6.52)$$

$$dV = 0. \quad (6.53)$$

Ukupna promjena entropije u zatvorenom 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  $e$ , odnosno  $i$  ovdje označavaju eksternu (vanjsku), odnosno internu (unutarnju) promjenu entropije (KONDEPUDI, 1998.). Zbog ograničenja stalne entropije sustava vrijedi  $dS = 0$ , odnosno:

$$dS^e = -dS^i. \quad (6.55)$$

Uvjet stalne entropije sustava ostvaruje se tako da se prirast entropije uslijed nepovrativog procesa unutar sustava preda okolini u obliku toplinske energije. Nepovrativi proces u sustavu u ovom slučaju povećava entropiju okoline; zanimljivo je da će se prirast entropije okoline iskazati ne praćenjem stanja okoline, što je praktički nemoguće, već praćenjem stanja sustava.

Razmotrit će se promjena unutrašnje energije zatvorenog 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 stalnog volumena izraz prelazi u:

$$dU = \delta Q. \quad (6.57)$$

$\delta Q$  je izmijenjena toplina s okolinom, koja se pripadajućom entropijskom promjenom povezuje izrazom:

$$\delta Q = TdS^e. \quad (6.58)$$

Vrijedi, dakle:

$$dU = TdS^e, \quad (6.59)$$

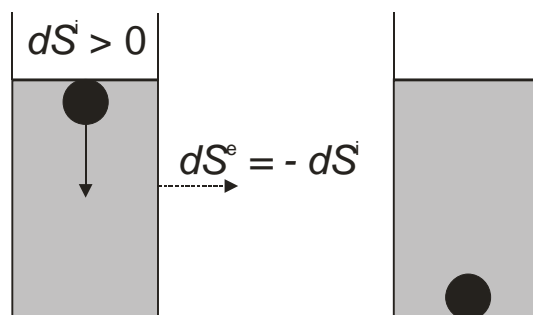
Odnosno, zbog (6.55):

$$dU = -TdS^i \leq 0, \quad (6.60)$$

što je konačni rezultat prikazanog izvoda. Riječima, nepovrativi procesi u zatvorenim sustavima stalne entropije i volumena dovode do snižavanja unutrašnje energije sustava. U stanju termodinamičke ravnoteže unutrašnja energija takvog sustava je minimalna. Konstruira

li se termodinamički aparat za konceptualno ili stvarno (eksperimentalno) praćenje unutrašnje energije sustava stalne entropije i volumena, tada se postizanjem minimuma unutrašnje energije može detektirati ravnotežno stanje takvog sustava.

Primjer sustava daju opet Kondepudi i Prigogine (KONDEPUDI, 1998.) i prikazan je na slici 6.3.



**Slika 6.3** Primjer zatvorenog sustava stalne entropije i volumena. Nepovrativi proces je pad čvrste kuglice u viskoznom mediju. Ukupni volumen sustava se očito ne mijenja. Toplina koja se u sustavu oslobodi uslijed nepovrativog procesa (toplina viskoznog 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:

$$T = \text{konst.}, \quad (6.61)$$

$$V = \text{konst.}, \quad (6.62)$$

odnosno:

$$dT = 0, \quad (6.63)$$

$$dV = 0. \quad (6.64)$$

Razmotrit će se promjena Helmholtzove energije zatvorenog sustava u kojem se odvijaju nepovrativi procesi u uvjetima stalne temperature i stalnog 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:

$$dA = \delta Q - pdV - TdS^e - TdS^i. \quad (6.66)$$

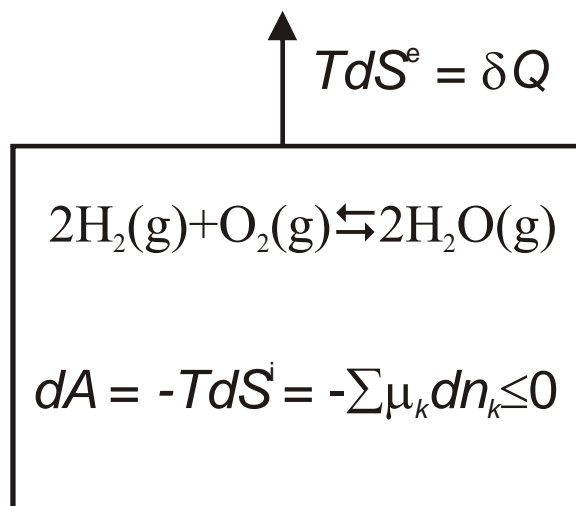
Zbog primijenjenog ograničenja stalnog volumena član  $pdV$  jednak je nuli. Također, izmijenjena toplina  $\delta Q$  jednaka je  $TdS^e$  (entropija predana okolini putem izmjene energije) pa vrijedi:

$$dA = -TdS^i \leq 0. \quad (6.67)$$

Nepovrativi procesi u zatvorenim sustavima stalne temperature i volumena dovode do snižavanja Helmholtzove energije sustava. U stanju termodinamičke ravnoteže Helmholtzova energija takvog 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. Zanimljivo je, dakle, da se ukupan prirast entropije sustava i okoline (univerzuma) karakterizira praćenjem isključivo

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 zatvorenog 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 predaje 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 ovako prikazane reakcije iznosi  $-89,8 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , preračunato na standardne uvjete od 1 atm i 25 °C. Prema (KONDEPUDI, 1998.)

### ***Sustavi stalne entropije i tlaka***

U zatvorenim sustavima stalne entropije i tlaka vrijedi:

$$S = \text{konst.}, \quad (6.68)$$

$$p = \text{konst.}, \quad (6.69)$$

odnosno:

$$dS = 0, \quad (6.70)$$

$$dp = 0. \quad (6.71)$$

Razmotrit će se promjena entalpije zatvorenog sustava u kojem se odvijaju nepovrativi procesi u uvjetima stalne entropije i stalnog tlaka. Entalpija je, prema jednadžbi iz opće termodinamike, (1.5), suma unutrašnje energije i produkta tlaka i volumena:

$$H = U + pV.$$

U općem diferencijalnom 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  $dU$ , jednadžba (6.56) i sređivanja dobiva se:

$$dH = \delta Q. \quad (6.74)$$

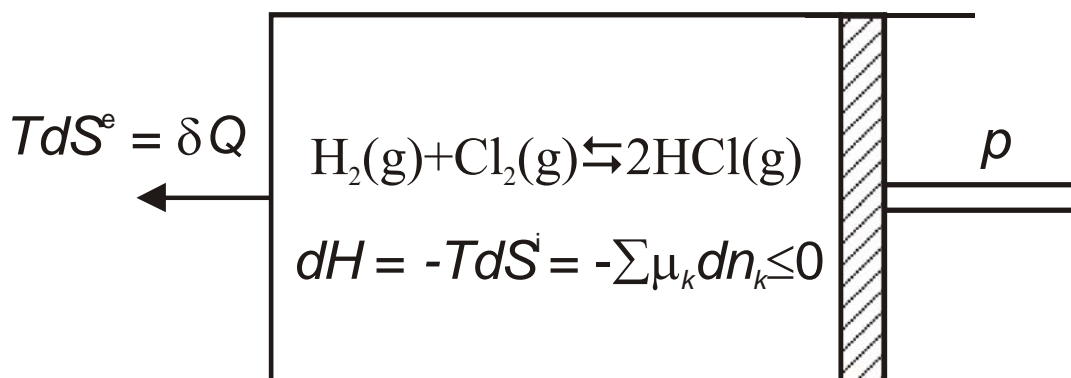
Izmijenjena toplina s okolinom  $\delta Q$  jednaka je  $TdS^e$ , pa vrijedi:

$$dH = TdS^e. \quad (6.75)$$

Budući da je entropija stalna, eksterna promjena entropije po iznosu je jednaka internoj, ali suprotnog je predznaka, jednadžba (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 takvog 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 takva sustava (KONDEPUDI, 1998.) prikazan je na slici 6.5.



**Slika 6.5** Primjer zatvorenog sustava stalne entropije i tlaka. Nepovrativi proces je kemijska reakcija vodika i klora; ravnoteža reakcije pomaknuta je znatno udesno. Volumen reaktora je načelno 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 stanju idealnog plina ne mijenja tlak, odnosno 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  $25^\circ\text{C}$ ). Za održavanje stalne entropije tada je dovoljno odvesti reakcijsku plinu. Prema (KONDEPUDI, 1998.)

### ***Sustavi stalne temperature i tlaka***

U zatvorenim sustavima stalne temperature i tlaka vrijedi:

$$T = \text{konst.}, \quad (6.77)$$

$$p = \text{konst.}, \quad (6.78)$$

odnosno:

$$dT = 0, \quad (6.79)$$

$$dp = 0. \quad (6.80)$$

Razmotrit će se promjena Gibbsove energije zatvorenog sustava u kojem se odvijaju nepovrativi procesi u uvjetima stalne temperature i stalnog tlaka. Gibbsova energija je, prema definicijskim izrazima (1.13) i (1.5):

$$G = H - TS = U + pV - TS . \quad (6.81)$$

U općem diferencijalnom 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  $dU$ , jednadžba (6.56) i sređivanja dobiva se:

$$dG = \delta Q - TdS . \quad (6.84)$$

Izmijenjena toplina  $\delta Q$  jednaka je  $TdS^e$ , pa vrijedi:

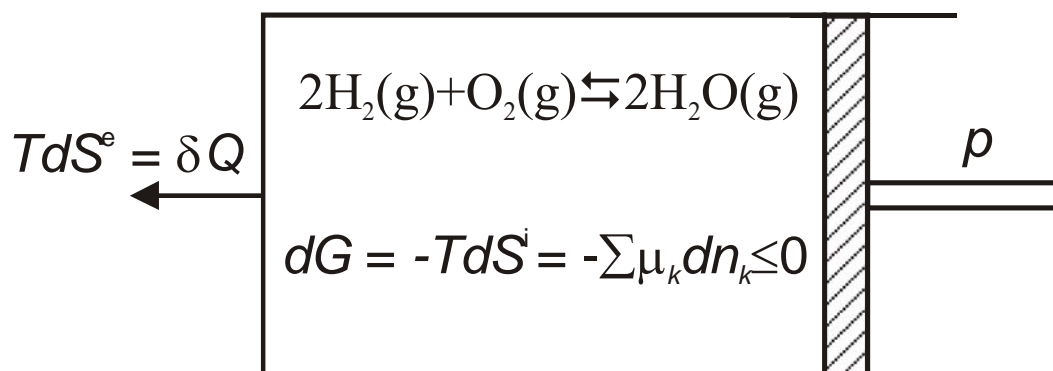
$$dG = TdS^e - TdS . \quad (6.85)$$

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 takvog 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 zatvorenog sustava stalne temperature i tlaka (KONDEPUDI, 1998.) prikazan je na slici 6.6.



**Slika 6.6** Primjer zatvorenog 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.

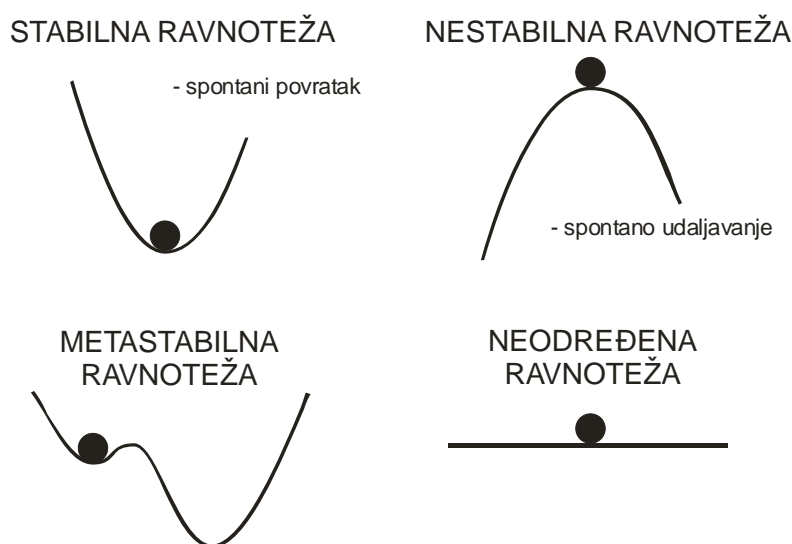


**Tablica 5.1** Uvjeti termodinamičke ravnoteže

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 veličina 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, unutrašnje energije, entalpije, (skupno – 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 kojeg se sustav, čak i nakon prestanka djelovanja poremećaja, nastavlja spontano udaljavati od početnog stanja. Stanje metastabilne ravnoteže karakterizira spontani povratak u prvobitno stanje nakon prestanka djelovanja malih poremećaja; nakon velikih poremećaja, sustav se spontano udaljava od početnog ravnotežnog stanja u novo, stabilnije stanje. Stanje neodređene ravnoteže karakterizira veliki broj međusobno ekvivalentnih ravnotežnih stanja.

Stanje stabilne termodinamičke ravnoteže u izoliranom sustavu očituje se maksimumom entropije sustava.  $dS = 0$ , 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 zatvorenog termodinamičkog sustava pri stalnom 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 ravnoteže

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 reakcijskog sustava

Primjena uvjeta stabilnosti ilustrirat će se na reakcijskim sustavima.

Uvjet termodinamičke ravnoteže zatvorenog sustava pri stalnom tlaku i temperaturi minimum je Gibbsove energije. Raspisat će se totalni diferencijal Gibbsove energije kao funkcije tlaka, temperature i promjenjivih količina 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 količina tvari mogu se izraziti preko diferencijala stupnja napredovanja kemijske reakcije (dosega kemijske reakcije):

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}. \quad (6.95)$$

$\nu_i$  je stehiometrijski koeficijent, pozitivan za produkte, negativan za reaktante,  $\xi$  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 stalnog tlaka i temperature, vrijedi  $dp = 0$ ,  $dT = 0$ , i prethodna jednadžba prelazi u:

$$dG = \left(\sum_{i=1}^{nk} \mu_i \nu_i\right) d\xi, \quad (6.97)$$

odnosno:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = \sum_{i=1}^{nk} \mu_i \nu_i. \quad (6.98)$$

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 dosegu (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 ravnotežnom 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, pri stalnoj temperaturi ( $dT = 0$ ), promjena tlaka 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 ravnotežnog stupnja napredovanja o tlaku zavisit će, dakle, od predznaka i iznosa diferencijalnog kvocijenta  $(\partial V/\partial \xi)_{p,T}$ .

Ovisnost dosega o temperaturi pri stalnom tlaku ( $dp = 0$ ) jest:

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_p = \frac{(\partial S/\partial \xi)_{p,T}}{(\partial^2 G/\partial \xi^2)_{p,T}}. \quad (6.105)$$

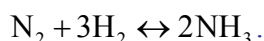
odnosno, zbog  $dS = dH/T$ :

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \frac{(\partial H/\partial \xi)_{p,T}}{(\partial^2 G/\partial \xi^2)_{p,T}}. \quad (6.106)$$

U nazivniku se opet prepoznaje uvjet stabilne ravnoteže, dakle pozitivan broj. Budući da je i termodinamička temperatura pozitivan broj, ovisnost ravnotežnog stupnja napredovanja o temperaturi zavisit će od predznaka i iznosa diferencijalnog 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 nastaje dva mola produkata, što znači da se napredovanjem reakcije udesno, pri stalnom 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 količine 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 kapljeviti 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 SAD (US ENERGY, 2005.), više od 40.000 destilacijskih kolona instalirano je u SAD u kemijskoj industriji i preradi nafte. 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. Stoga je razumljivo da se upravo istraživanjima destilacijskih procesa i faznih ravnoteža para–kapljevina na kojima se oni zasnivaju posvećuje posebna pozornost, 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 dugotrajnog i zahtjevnog eksperimentiranja. Fazna ravnoteža para–kapljevina osnova je i brojnih drugih operacija, poput vlaženja i sušenja, isparavanja i ukapljivanja, apsorpcije plinova u kapljevinama, itd.

U ovom će se poglavlju razmatrati termodinamičke osnove fazne ravnoteže para–kapljevina s kemijsko-inženjerskog 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 kapljeviti 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*), a slovom V parna faza (engl. i lat. *vapor*).

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 količina 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 neravnotežnom stanju, ili se pak sustav tvori miješanjem više takvih smjesa. Nakon uspostavljanja ravnoteže, izdvaja se jedna parna te jedna ili više kapljeviti 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 kapljevini, s  $y_i$  molarni udjeli komponenata u pari, a sa  $z_i$  molarni udjeli komponenata u sustavu kao cjelini.

Proračun fazne ravnoteže obično se provodi iterativnim postupcima, pri čemu se izračunavaju molarni udjeli komponenata u parnoj ili kapljevitofazi (sastav pare ili kapljevine). Konvergencija proračuna očituje se u izjednačavanju zbroja molarnih udjela komponenata s jedinicom:

$$\sum_{i=1}^{nk} y_i = 1 , \quad (7.4)$$

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i = 1 . \quad (7.5)$$

Ovako formulirane jednadžbe zapravo su iskazi bilance tvari za paru, odnosno kapljevitofazu.

Energijske bilance mogu se oblikovati na različite načine, ovisno o ograničenjima proračuna, odnosno uvjetima u kojima se provodi uspostavljanje fazne ravnoteže. Provodi li se uspostavljanje ravnoteže pri stalnom, zadanom 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.

Drugi zakon termodinamike govori da će u izoliranom 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 ovom 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:

$$\mu_i^L = \mu_i^V . \quad (7.13)$$

---

## 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:

$$\left(\mu_i^V - \mu_i^L\right)_T = RT \ln \frac{\hat{f}_i^V}{\hat{f}_i^L} = 0, \quad (7.15)$$

odnosno:

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L. \quad (7.16)$$

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 ravnotežnog tlaka,  $p$ , i molarnih udjela:

$$p_i^V = y_i p, \quad (7.20)$$

$$p_i^L = y_i p.$$

Slijedi:

$$\hat{\phi}_i^V y_i p = \hat{\phi}_i^L x_i p, \quad (7.21)$$

odnosno:

$$\hat{\phi}_i^V y_i = \hat{\phi}_i^L x_i. \quad (7.22)$$

Ovdje je prikladno uvesti koeficijent raspodjele, ili tzv.  $K$ -vrijednost, kojom se u kemijskom inženjerstvu označava omjer molarnog 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 jednačba također je jednačba fazne ravnoteže para–kapljevina, jer je izvedena iz uvjeta jednakosti kemijskog potencijala. Prikladna je za izračunavanje fazne ravnoteže para–kapljevina u sustavima kada se neidealnost objiju faza može izraziti jednačbama stanja, npr. za smjese ugljikovodika.

U odjeljku 4.9 prikazana je relacija (4.115) kojom se parcijalni koeficijenti fugacitivnosti mogu izračunati iz volumetrijskih podataka za smjese. U drukčijem zapisu jednačba glasi:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_0^p \left( \bar{v}_i - \frac{RT}{p} \right) dp. \quad (7.25)$$

Primjena većine jednačbi stanja uobičajenih u kemijskom inženjerstvu zahtijeva prelazak na jednačbe stanja eksplicitne po tlaku. Za taj prelazak primjenjuju se postupci poznati iz odjeljaka 3.3 i 3.4. Prijelaz idealnog dijela podintegralnog člana rješava se primjenom pravila o diferenciranju produkta iz kojeg slijedi, jednačba (3.9):

$$vdp = d(pv) - pdv,$$

te nakon dijeljenja s  $pv$ :

$$\frac{dp}{p} = \frac{d(pv)}{pv} - \frac{dv}{v}. \quad (7.26)$$

Realni dio podintegralnog člana je parcijalni molarni volumen, po definiciji jednak:

$$\bar{v}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}}. \quad (7.27)$$

Pravilo iz opće termodinamike o trostrukom produktu diferencijala u ovom slučaju glasi:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,n_{j \neq i}} \left( \frac{\partial n_i}{\partial p} \right)_{V,T,n_{j \neq i}} = -1, \quad (7.28)$$

iz čega slijedi:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} dp = - \left( \frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_{j \neq i}} dV, \quad (7.29)$$

i dalje:

$$\bar{v}_i dp = -n \left( \frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_{j \neq i}} dv. \quad (7.30)$$

Uvrštavanjem izraza (7.26) i (7.30) u podintegralni član jednačbe (7.25) dobiva se:

$$\left( \bar{v}_i - \frac{RT}{p} \right) dp = RT d \ln v - RT d \ln(pv) - n \left( \frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_{j \neq i}} dv. \quad (7.31)$$

Nakon integriranja i sređivanja dobiva se:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^v \left[ \frac{RT}{v} - n \left( \frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_{j \neq i}} \right] dv - \ln z. \quad (7.32)$$

Posljednja je jednadžba osnova za izračunavanje parcijalnog koeficijenta fugacitivnosti iz jednadžbi stanja eksplicitnih po tlaku, uz uvođenje odgovarajućih pravila miješanja.

**PRIMJER 7.1:** Izvedi izraze za izračunavanje parcijalnog koeficijenta fugacitivnosti i parcijalne fugacitivnosti za RK, SRK i PR jednadžbe stanja trećeg stupnja.

**RJEŠENJE:**

*Redlich-Kwongova* (RK) jednadžba stanja za smjesu glasi:

$$p = \frac{RT}{v - b_M} - \frac{a_M}{\sqrt{T}v(v + b_M)}. \quad (7.33)$$

Jednadžbu treba prirediti za diferenciranje uz stalan ukupni volumen, pa se  $v$  treba zamijeniti s  $V/n$ . Nakon sređivanja dobije se:

$$p = \frac{nRT}{V - nb_M} - \frac{n^2 a_M}{\sqrt{TV}(V + nb_M)}. \quad (7.34)$$

Pravila miješanja su:

$$b_M = \sum y_i b_i = \frac{n_1 b_1 + n_2 b_2 + \dots}{n_1 + n_2 + \dots}, \quad (7.35)$$

$$a_M = \sum \sum y_i y_j a_{ij} = \frac{n_1^2 a_1 + 2n_1 n_2 a_{12} + \dots}{(n_1 + n_2 + \dots)^2}. \quad (7.36)$$

Nakon uvrštavanja u osnovni izraz za tlak, deriviranja po  $n_1$  i sređivanja dobiva se:

$$n \left( \frac{\partial p}{\partial n_1} \right) = \frac{RT}{v - b_M} + \frac{b_1 RT}{(v - b_M)^2} - \frac{2 \sum_j y_j a_{1j}}{\sqrt{T}v(v + b_M)} + \frac{b_1 a_M}{\sqrt{T}v(v + b_M)^2}, \quad (7.37)$$

ili općenito:

$$n \left( \frac{\partial p}{\partial n_i} \right) = \frac{RT}{v - b_M} + \frac{b_i RT}{(v - b_M)^2} - \frac{2 \sum_j y_j a_{ij}}{\sqrt{T}v(v + b_M)} + \frac{b_i a_M}{\sqrt{T}v(v + b_M)^2}. \quad (7.38)$$

Rezultat se uvrštava u jednadžbu (7.32). Nakon analitičkog rješavanja integrala i sređivanja dolazi se do rezultata:

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_i = & -\ln \left[ z \left( 1 - \frac{b_M}{v} \right) \right] + \frac{1}{b_M RT \sqrt{T}} \left( \frac{a_M b_i}{b_M} - 2 \sum_j y_j a_{ij} \right) \ln \left( 1 + \frac{b_M}{v} \right) + \\ & + \frac{b_i}{b_M} \left[ \frac{b_M}{(v - b_M)} - \frac{a_M}{RT \sqrt{T}} \frac{1}{(v + b_M)} \right] \end{aligned} \quad (7.39)$$

Nakon usporedbe s Redlich-Kwongovom jednađbom stanja, pokazuje se da je izraz u uglatim zagradama u posljednjem pribrojniku na desnoj strani jednađbe jednak  $z-1$ . Stoga konačni rezultat, nakon daljnjeg sređivanja, glasi:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b_M}(z-1) - \ln \left[ z \left( 1 - \frac{b_M}{v} \right) \right] + \frac{1}{b_M RT^{3/2}} \left( \frac{a_M b_i}{b_M} - 2 \sum_j y_j a_{ij} \right) \ln \left( 1 + \frac{b_M}{v} \right). \quad (7.40)$$

Izvod za **Soave-Redlich-Kwongovu** (SRK) jednađbu sličan je onom za RK, primijene li se ista pravila miješanja. Konačni izraz je:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b_M}(z-1) - \ln \left[ z \left( 1 - \frac{b_M}{v} \right) \right] + \frac{1}{b_M RT} \left( \frac{(a\alpha)_M b_i}{b_M} - 2 \sum_j y_j (a\alpha)_{ij} \right) \ln \left( 1 + \frac{b_M}{v} \right). \quad (7.41)$$

**Peng-Robinsonova** (PR) jednađba stanja za smjesu glasi:

$$p = \frac{RT}{v - b_M} - \frac{(a\alpha)_M}{v^2 + 2b_M v - b_M^2}. \quad (7.42)$$

$v$  treba zamijeniti s  $V/n$ . Nakon sređivanja dobije se:

$$p = \frac{nRT}{V - nb_M} - \frac{n^2 (a\alpha)_M}{V^2 + 2nb_M V - n^2 b_M^2}. \quad (7.43)$$

Pravila miješanja su formalno jednaka kao kod RK jednađbe. Nakon uvrštavanja u osnovni izraz za tlak, deriviranja po  $n_1$  i sređivanja dobiva se:

$$n \left( \frac{\partial p}{\partial n_1} \right) = \frac{RT}{v - b_M} + \frac{b_1 RT}{(v - b_M)^2} - \frac{2 \sum_j x_j (a\alpha)_{1j}}{v^2 + 2b_M v - b_M^2} + \frac{2b_1 (a\alpha)_M v}{(v^2 + 2b_M v - b_M^2)^2} - \frac{2b_1 (a\alpha)_M b_M}{(v^2 + 2b_M v - b_M^2)^2} \quad (7.44)$$

ili općenito:

$$n \left( \frac{\partial p}{\partial n_i} \right) = \frac{RT}{v - b_M} + \frac{b_i RT}{(v - b_M)^2} - \frac{2 \sum_j x_j (a\alpha)_{ij}}{v^2 + 2b_M v - b_M^2} + \frac{2b_i (a\alpha)_M v}{(v^2 + 2b_M v - b_M^2)^2} - \frac{2b_i (a\alpha)_M b_M}{(v^2 + 2b_M v - b_M^2)^2} \quad (7.45)$$

Rezultat se i ovdje uvrštava u jednađbu (7.32). Nakon analitičkog rješavanja integrala i sređivanja dolazi se do rezultata:

$$\ln \hat{\phi}_i = - \ln \left[ z \left( \frac{v - b_M}{v} \right) \right] + \frac{b_i}{b_M} \left[ \frac{b_M}{v - b_M} - \frac{(a\alpha)_M v}{RT (v^2 + 2b_M v - b_M^2)} \right] - \frac{1}{RT \sqrt{2} b_M} \left( \sum_j x_j (a\alpha)_{ij} - \frac{b_i (a\alpha)_M}{2b_M} \right) \ln \frac{v + b_M (1 + \sqrt{2})}{v + b_M (1 - \sqrt{2})}. \quad (7.46)$$

Nakon usporedbe s Peng-Robinsonovom jednađbom stanja, pokazuje se da je izraz u uglatim zagradama u drugom pribrojniku na desnoj strani jednađbe jednak  $z-1$ . Nakon uvrštavanja i daljnjeg sređivanja dolazi se do konačne jednađbe:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b_M} (z-1) - \ln \left[ z \left( 1 - \frac{b_M}{v} \right) \right] + \frac{(a\alpha)_M}{RT2\sqrt{2}b_M} \left( \frac{b_i}{b_M} - \frac{2}{(a\alpha)_M} \sum_j y_j (a\alpha)_{ij} \right) \ln \frac{v+b_M(1+\sqrt{2})}{v+b_M(1-\sqrt{2})}. \quad (7.47)$$

### 7.3. Mješoviti oblik jednadžbe ravnoteže para–kapljevina

Česti su sustavi u kojima se neidealnost kapljevite faze ne može opisati jednadžbom stanja. Takve su, u pravilu smjese koje sadrže polarne ili čak asocirajuće komponente. Parna se faza opisuje jednadžbom stanja, a kapljevita modelom koeficijenta aktivnosti.

Polazi se jednakosti parcijalnih fugacitivnosti komponenata (7.16) u stanju ravnoteže:

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L.$$

Za parnu fazu uzima se:

$$\hat{f}_i^V = \hat{\phi}_i^V y_i p. \quad (7.48)$$

Aktivnost komponente u kapljevini je:

$$a_i = \frac{\hat{f}_i^L}{f_i^{L^\circ}}. \quad (7.49)$$

Uvodi se koeficijent aktivnosti, jednadžba (4.106):

$$a_i = x_i \gamma_i,$$

i dobiva se:

$$\hat{f}_i^L = x_i \gamma_i^L f_i^{L^\circ}. \quad (7.50)$$

Jednadžba fazne ravnoteže tada glasi:

$$y_i p \hat{\phi}_i^V = x_i \gamma_i^L f_i^{L^\circ}. \quad (7.51)$$

Kao standardno stanje za kapljevitu komponentu obično se uzima čista kapljevina pri temperaturi i tlaku sustava,  $T$ , odnosno  $p$ . Standardnu fugacitivnost kapljevine treba odrediti iz raspoloživih podataka. Najčešće se izračunava iz fugacitivnosti referentnog stanja fazne ravnoteže para–kapljevina za čistu komponentu pri temperaturi sustava, prema slici 4.15 i jednadžbi dobivenoj preuređenjem izraza (4.119):

$$\ln \frac{f_i^{L^\circ}}{f_i^\bullet} = \frac{1}{RT} \int_{p_i^\bullet}^p v_i^L dp, \quad (7.52)$$

Odnosno:

$$f_i^{L^\circ} = f_i^\bullet \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_{p_i^\bullet}^p v_i^L dp \right]. \quad (7.53)$$

Eksponencijalni član je već spomenuti Poyntingov faktor, jednadžba (4.101) i opisuje promjenu fugacitivnosti čiste kapljevine  $i$  pri kompresiji od ravnotežnog tlaka čiste

komponente  $p_i^\bullet$ , do tlaka sustava  $p$ ;  $v_i^L$  je molarni volumen čiste kapljive.  $f_i^\bullet$  je ravnotežna fugacitivnost kapljive pri temperaturi sustava  $T$  i ravnotežnom tlaku  $p_i^\bullet$ . Budući da je referentno stanje također stanje ravnoteže para–kapljive, ovaj put za čistu komponentu, ravnotežne fugacitivnosti pare i kapljive jednake su, i mogu se izračunati iz jednadžbe stanja, primjenom odgovarajućih izraza za koeficijent fugacitivnosti:

$$f_i^\bullet = \phi_i^\bullet p_i^\bullet. \quad (7.54)$$

Nakon uvrštavanja u jednadžbu fazne ravnoteže dobiva se:

$$y_i p \hat{\phi}_i^V = x_i \gamma_i^L \phi_i^\bullet p_i^\bullet \exp \left[ \int_{p_i^\bullet}^p \frac{v_i^L}{RT} dp \right], \quad (7.55)$$

odnosno, u obliku koeficijenta raspodjele:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L \phi_i^\bullet p_i^\bullet}{p \hat{\phi}_i^V} \exp \left[ \int_{p_i^\bullet}^p \frac{v_i^L}{RT} dp \right]. \quad (7.56)$$

Za rješavanje prethodnih dviju jednadžbi potrebno je poznavati ovisnost molarnog volumena čiste kapljive o tlaku. U većini inženjerskih primjena kapljive se mogu smatrati nestlačivima, pa se može pisati:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L \phi_i^\bullet p_i^\bullet}{p \hat{\phi}_i^V} \exp \left[ \frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right]. \quad (7.57)$$

Za primjenu mješovitog oblika jednadžbe fazne ravnoteže para–kapljive potrebno je:

1. imati podatak o molarnom volumenu,  $v_i^L$ , ili gustoći,  $\rho_i^L = M/v_i^L$ , komponenta pri temperaturi sustava  $T$ ,
2. odabrati jednadžbu stanja za izračunavanje ravnotežnog koeficijenta fugacitivnosti,  $\phi_i^\bullet$ , čistih komponenta odnosno parcijalnih koeficijanata fugacitivnosti u smjesi,  $\hat{\phi}_i^V$ ; potrebni termodinamički podaci za SRK ili PR jednadžbu stanja su kritična temperatura,  $T_K$ , kritični tlak,  $p_K$ , i Pitzerov koeficijent acentričnosti,  $\omega$ , komponenta,
3. odabrati model za izračunavanje koeficijenata aktivnosti (NRTL, UNIQUAC, Wilson, UNIFAC, ...) i pribaviti parametre modela,
4. imati podatak o ravnotežnim tlakovima komponenta pri temperaturi sustava,  $p_i^\bullet(T)$ .

Teorijsku ovisnost ravnotežnog tlaka o temperaturi daje Clausius-Clapeyronova jednadžba, vidi izraz (2.11):

$$d \ln p^\bullet = - \frac{\Delta h^{LV}}{R} d \left( \frac{1}{T} \right). \quad (7.58)$$

$\Delta h^{LV}$  je molarna entalpija isparavanja. Integriranjem Clausius-Clapeyronove jednadžbe (CLAUSIUS, 1850.) dobije se:

$$\ln p^\bullet = \left( \ln p_0^\bullet + \frac{\Delta h^{LV}}{RT_0} \right) - \frac{\Delta h^{LV}}{RT}. \quad (7.59)$$

odnosno:

$$\ln p^\bullet = A - \frac{B}{T}, \quad (7.60)$$

gdje su  $A$  i  $B$  konstante svakog pojedinog fluida. U kemijsko-inženjerskoj praksi primjenjuje se slična Antoineova jednadžba (ANTOINE, 1888.):

$$\ln p^\bullet = A - \frac{B}{C+T}, \quad (7.61)$$

ili pak Wagnerova jednadžba (WAGNER, 1973.) u jednom od dva predložena oblika:

$$\ln \frac{p^\bullet}{p_K} = \left( \frac{T_K}{T} \right) \left[ a \left( 1 - \frac{T}{T_K} \right) + b \left( 1 - \frac{T}{T_K} \right)^{1,5} + c \left( 1 - \frac{T}{T_K} \right)^3 + d \left( 1 - \frac{T}{T_K} \right)^6 \right], \quad (7.62)$$

$$\ln \frac{p^\bullet}{p_K} = \left( \frac{T_K}{T} \right) \left[ a \left( 1 - \frac{T}{T_K} \right) + b \left( 1 - \frac{T}{T_K} \right)^{1,5} + c \left( 1 - \frac{T}{T_K} \right)^{2,5} + d \left( 1 - \frac{T}{T_K} \right)^5 \right]. \quad (7.63)$$

Parametri Antoineove, odnosno Wagnerove jednadžbe određeni su usporedbom s eksperimentalnim krivuljama isparavanja. Wagnerova je primjenjiva u znatno širem temperaturnom rasponu.

Mješoviti oblik jednadžbe ravnoteže para–kapljevina može se pojednostaviti. Kada se ravnotežni se tlak sustava  $p$  malo razlikuje od ravnotežnih tlakova komponenata,  $p_i^\bullet$  (kapljevite komponente imaju bliska vrelišta), tada smjesa vrije u razmjerno uskom rasponu temperatura, i tada je:

$$v_i^L (p - p_i^\bullet) \ll RT; \quad (7.64)$$

Poyntingov faktor približan je jedinici:

$$PF_i = \exp \left[ \frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right] \rightarrow 1. \quad (7.65)$$

Jednadžba fazne ravnoteže para–kapljevina tada poprima oblik:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L \varphi_i^\bullet p_i^\bullet}{p \hat{\varphi}_i^V}. \quad (7.66)$$

Ukoliko se komponente u parnoj fazi, premda neidealne, međusobno idealno miješaju, tj. ako vrijedi Lewis-Randallovo pravilo, jednadžbe (4.109) i (4.110):

$$\hat{f}_i = x_i f_i^\circ,$$

$$\hat{\varphi}_i = \varphi_i^\circ,$$

jednadžba fazne ravnoteže para–kapljevina prelazi u:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L \varphi_i^\bullet p_i^\bullet}{p \varphi_i^\circ}. \quad (7.67)$$

Standardno stanje za komponentu  $i$  ovdje je čista tvar pri temperaturi i tlaku sustava. Ova jednadžba može poslužiti za izračunavanje koeficijenata aktivnosti komponenata u kapljevini na osnovi eksperimentalnih podataka o ravnoteži para–kapljevina pri visokim tlakovima:

$$\gamma_i^L = \frac{y_i p \varphi_i^\circ}{x_i \varphi_i^\bullet p_i^\bullet}. \quad (7.68)$$

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 (4.149) i (4.106):

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i,$$

$$a_i = x_i \gamma_i,$$

slijedi:

$$\mu_i^{V^\circ} + RT \ln(\gamma_i^V y_i) = \mu_i^{L^\circ} + RT \ln(\gamma_i^L x_i). \quad (7.69)$$

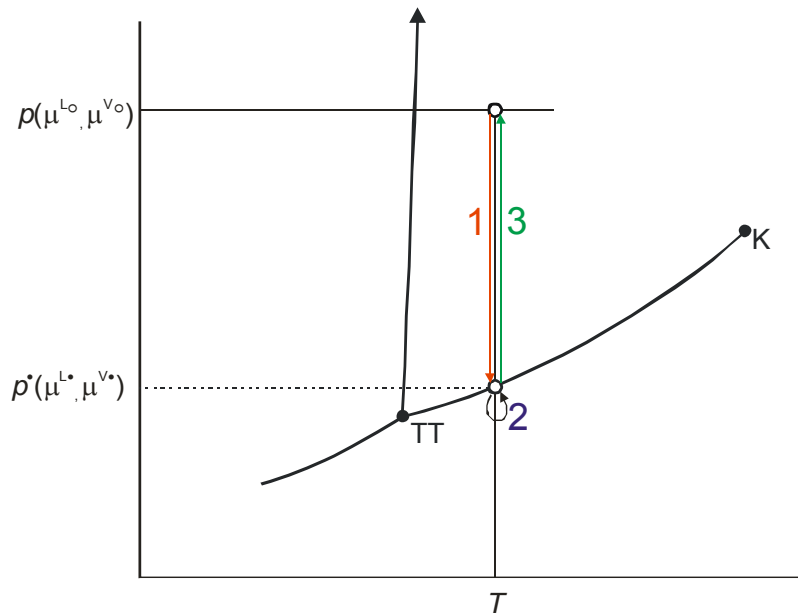
ili u obliku koeficijenta raspodjele ( $K$ -vrijednosti):

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^V} \exp\left(\frac{\mu_i^{L^\circ} - \mu_i^{V^\circ}}{RT}\right). \quad (7.70)$$

U eksponencijalnom se izrazu na desnoj strani pojavljuje razlika standardnih kemijskih potencijala kapljevine i pare. Standardna stanja su čista kapljevina, odnosno 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 standardnog kemijskog 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. reverzibilnog 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 ravnotežnog tlaka; 2. kapljevina reverzibilno isparava u paru, 3. para se komprimira od ravnotežnog 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 i stoga je strogo hipotetski.

U prvom stupnju, izraz za promjenu kemijskog potencijala pri prevođenju čiste kapljevine od tlaka sustava do ravnotežnog tlaka pri temperaturi sustava glasi:

$$(\Delta\mu_i)_I = \int_p^{p_i^*} v_i^L dp \approx -v_i^L (p - p_i^*), \quad (7.71)$$

uz pretpostavku nestlačivosti kapljevine (molarni volumen kapljevine,  $v_i^L$ , ne ovisi o tlaku).

U drugom se stupnju odvija reverzibilno isparavanje kapljevine u paru pri ravnotežnom tlaku. Promjena kemijskog potencijala jednaka je nuli:

$$(\Delta\mu_i)_{II} = 0. \quad (7.72)$$

Treći je stupanj hipotetska kompresija pare od ravnotežnog tlaka do tlaka sustava, pri čemu para prolazi kroz niz termodinamičkih stanja. Promjena kemijskog potencijala je:

$$(\Delta\mu_i)_{III} = \int_{p_i^*}^p v_i^V dp. \quad (7.73)$$

Iz:

$$v_i^V = \frac{z_i^V RT}{p}.$$

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 podintegralnom 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 kemijskog potencijala idealnog plina, a drugi opisuje promjenu kemijskog potencijala uslijed neidealnosti realnog plina.

Ukupna promjena kemijskog potencijala je suma triju doprinosa:

$$\mu_i^{\text{L}\circ} - \mu_i^{\text{V}\circ} = (\Delta\mu_i)_I + (\Delta\mu_i)_{\text{II}} + (\Delta\mu_i)_{\text{III}}, \quad (7.78)$$

$$\mu_i^{\text{L}\circ} - \mu_i^{\text{V}\circ} = v_i^{\text{L}} (p_i^* - p) + RT \ln \frac{p}{p_i^*} - \int_{p_i^*}^p \left( \frac{RT}{p} - v_i^V \right) dp. \quad (7.79)$$

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:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^{\text{L}} p_i^*}{p} \exp\left[\frac{v_i^{\text{L}} (p - p_i^*)}{RT}\right], \quad (7.84)$$

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^{\text{L}} p_i^*}{p} (PF)_i. \quad (7.85)$$

Ova jednadžba može poslužiti za određivanje koeficijenata 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 ravnotežnom tlaku komponenata vrijede jednačbe (7.64) i (7.65):

$$v_i^L (p - p_i^\bullet) \ll RT,$$

$$PF_i = \exp \left[ \frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right] \rightarrow 1.$$

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 koeficijenata aktivnosti iz podataka o ravnoteži para–kapljevine pri visokim tlakovima, jednačba (7.68).

Kod idealnih kapljevitih otopina, koeficijent aktivnosti kapljevine jednak je jedinici. Zanimljivo je da se pritom još i Poyntingov faktor, dobiva se:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{p_i^\bullet}{p} \quad (7.88)$$

odnosno:

$$y_i p = x_i p_i^\bullet, \quad (7.89)$$

ili:

$$p_i = x_i p_i^\bullet, \quad (7.90)$$

što je matematički iskaz Raoultova zakona (RAOULT, 1882). Parcijalni tlak pare komponente iznad kapljevine otopine razmjern je molarnom udjelu komponente u kapljevine.

Pregled nekih jednačbi ravnoteže para–kapljevine 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, idealne parna i kapljevita faza
$K_i = \frac{\gamma_i^L p_i^\bullet}{p}$	Idealna parna faza, polarne i/ili asocirajuće komponente, niski tlakovi, ravnotežni tlak smjese blizak ravnotežnim tlakovima komponenata
$K_i = \frac{\gamma_i^L p_i^\bullet}{p} (PF)_i$	Idealna parna faza, polarne i/ili asocirajuće komponente, niski tlakovi, ravnotežni tlak smjese znatnije odstupa od ravnotežnih tlakova komponenata
$K_i = \frac{\gamma_i^L \phi_i^\bullet p_i^\bullet}{p \phi_i^\circ}$	Neidealne parna i kapljevita faza, polarne i/ili asocirajuće komponente, viši tlakovi, ravnotežni tlak smjese blizak ravnotežnim tlakovima komponenata, u parnoj fazi vrijedi Lewis-Randallovo pravilo (idealno miješanje u parnoj fazi)
$K_i = \frac{\gamma_i^L \phi_i^\bullet p_i^\bullet}{p \hat{\phi}_i^V}$	Neidealne parna i kapljevita faza, polarne i/ili asocirajuće komponente, viši tlakovi, ravnotežni tlak smjese blizak ravnotežnim tlakovima komponenata
$K_i = \frac{\gamma_i^L \phi_i^\bullet p_i^\bullet}{p \hat{\phi}_i^V} \exp \left[ \frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right]$	Neidealne parna i kapljevita faza, polarne i/ili asocirajuće komponente, viši tlakovi, ravnotežni tlak smjese znatnije odstupa od ravnotežnih tlakova komponenata
$K_i = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V}$	Neidealne parna i kapljevita faza, nepolarne ili slabo polarne komponente, viši tlakovi, u objema fazama vrijedi Lewis-Randallovo pravilo (idealno miješanje)
$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^V}$	Neidealne parna i kapljevita faza, nepolarne ili slabo polarne komponente, viši tlakovi



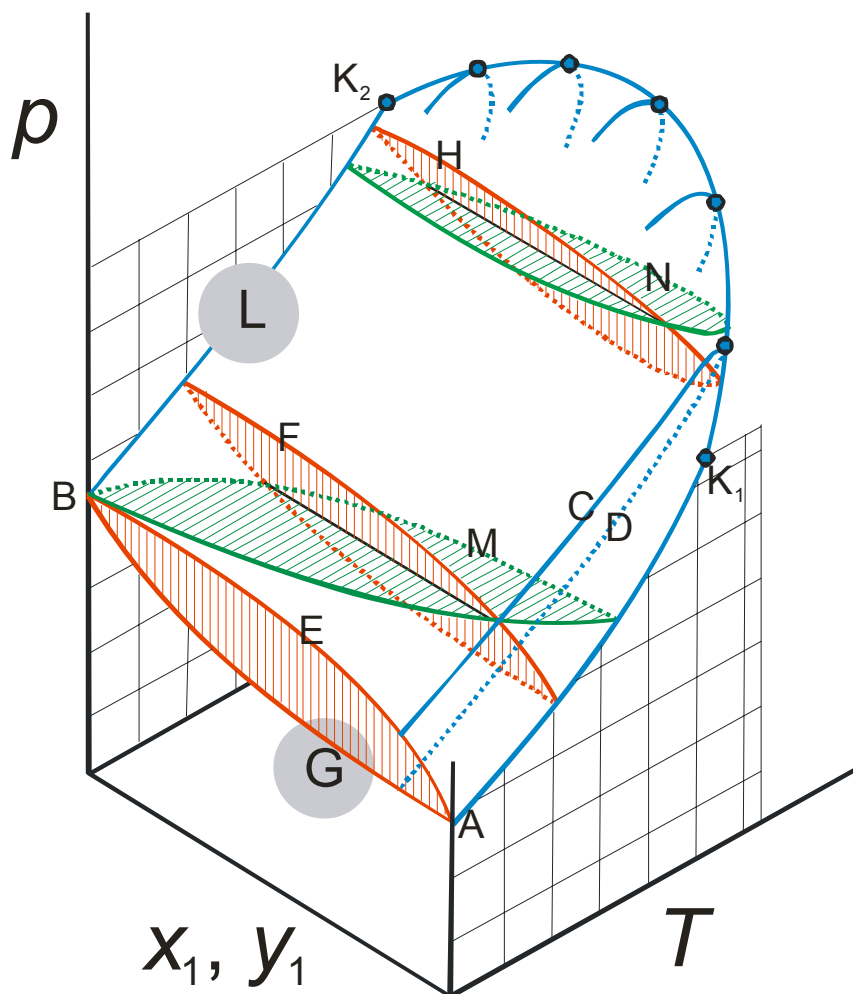
François-Marie Raoult (1830.–1901.)

## 7.5. Fazni dijagrami

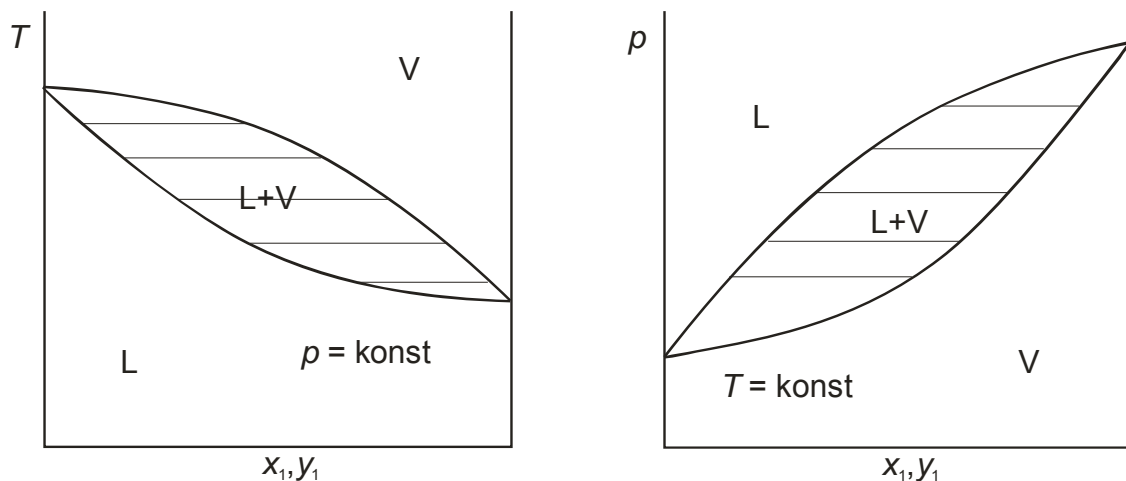
### *Zeotropne smjese*

Ravnoteža para–kapljevina prikazuje se u kemijskom inženjerstvu pomoću nekoliko vrsta faznih dijagrama. Većina njih se, međutim, izvodi iz osnovnog, trodimenzijskog faznog dijagrama gdje se prikazuju područja stabilne parne, odnosno kapljevite faze, te područja fazne separacije u ovisnosti o tlaku, temperaturi i sastavu (dvokomponentne) smjese.

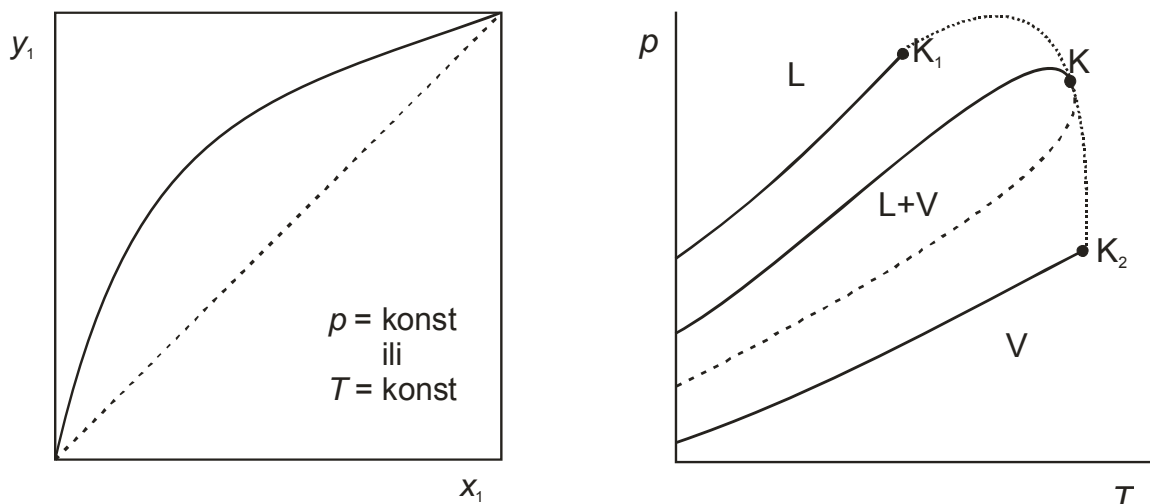
Na slici 7.2 prikazan je jedan takav trodimenzijski fazni dijagram za neidealnu smjesu tzv. pravilna ponašanja ili zeotropnu smjesu. Pod zeotropnom se smjesom podrazumijeva kapljevita smjesa kojoj vrelišta leže između vrelišta čistih komponenata. Takva se smjesa destilacijom može razdvojiti na čiste komponente. Različite projekcije ili presjeci trodimenzijskog faznog dijagrama prikazani su na slikama 7.3–7.5.



**Slika 7.2** Trodimenzijski fazni dijagram ravnoteže para–kapljevina u dvokomponentnom, zeotropnom sustavu. Nestabilno je područje omeđeno dvjema plohami. Gornja ploha na slici je tzv. *liquidus* ploha ravnotežnih sastava kapljevine; iznad plohe je područje stabilne kapljevine, L. Donja ploha je tzv. *vaporus* ploha ravnotežnih sastava pare; ispod plohe je područje stabilnog 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–K<sub>1</sub> i B–K<sub>2</sub>). Presjeci dviju ploha za pojedini sastav smjese ( $x_1=y_1=\text{konst.}$ ) daju *liquidus* i *vaporus* krivulje (C, odnosno D) na odgovarajućem *p–T* dijagramu, koje se spajaju u kritičnoj točki. Povezivanjem svih kritičnih točaka dobiva se kritična krivulja (linija K<sub>1</sub>–K<sub>2</sub>). „Desno“ od kritične krivulje, pri višim temperaturama, područje je nadkritičnog fluida, neukapljivog plina, SG. Fazni dijagram se može presjeći bilo pri stalnoj temperaturi (rezultat su crveni *p–x–y*–dijagrami, E, F i H), bilo pri stalnom tlaku (rezultat je zeleni *T–x–y*–dijagram, M ili N). Prema (SMITH, 1996.).



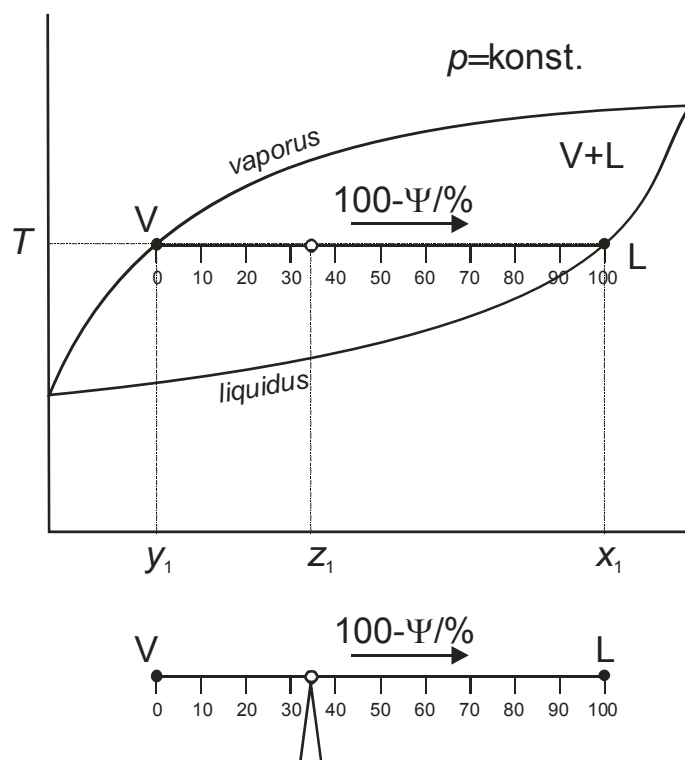
**Slika 7.3** Presjeci trodimenzijskog faznog dijagrama za ravnotežu para kapljevine. Lijevo je  $T$ - $x$ - $y$ -dijagram uz stalan tlak, a desno  $p$ - $x$ - $y$ -dijagram uz stalnu temperaturu. Na obama dijagramima označeno je područje stabilne pare, V, odnosno kapljevine, L. Nestabilno područje (L+V) omeđuju *vaporus* i *liquidus* krivulje, koje povezuju ravnotežne sastave pare, odnosno kapljevine pri stalnom tlaku ili stalnoj temperaturi. Unutar nestabilnog područja ucrtane su vezne linije, crte koje spajaju sastave pare i kapljevine u međusobnoj ravnoteži.



**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 stalni tlak ili stalnu temperaturu. Mnogo se češće priređuju dijagrami pri stalnom tlaku, jer mogu poslužiti kao osnova za grafičku analizu destilacijskog procesa u dvokomponentnim sustavima, McCabe-Thieleovim postupkom.

**Slika 7.5** Različiti presjeci trodimenzijskog faznog dijagrama za ravnotežu para–kapljevine pri stalnim sastavima  $x_1 = y_1$  u  $p$ - $T$ -dijagramu. Prikazane su krivulje isparavanja obiju čistih komponenata, koje završavaju u kritičnim točkama  $K_1$ , odnosno  $K_2$ . Za dvokomponentnu smjesu, *liquidus* i *vaporus* krivulja 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  $p$ - $x$ - $y$ -faznim dijagramima ravnoteže 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 ukupnog molarnog udjela pare,  $\Psi$ , odnosno 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,  $x_i$ , odnosno  $y_i$  za zadani ukupni sastav smjese,  $z_i$ , pri odabranoj temperaturi  $T$ ; k tome, pravilom poluge može se očitati ukupni udio pare  $\Psi$ , odnosno kapljevine,  $1-\Psi$ , u zadanoj dvokomponentnoj smjesi.

### Azeotropne smjese

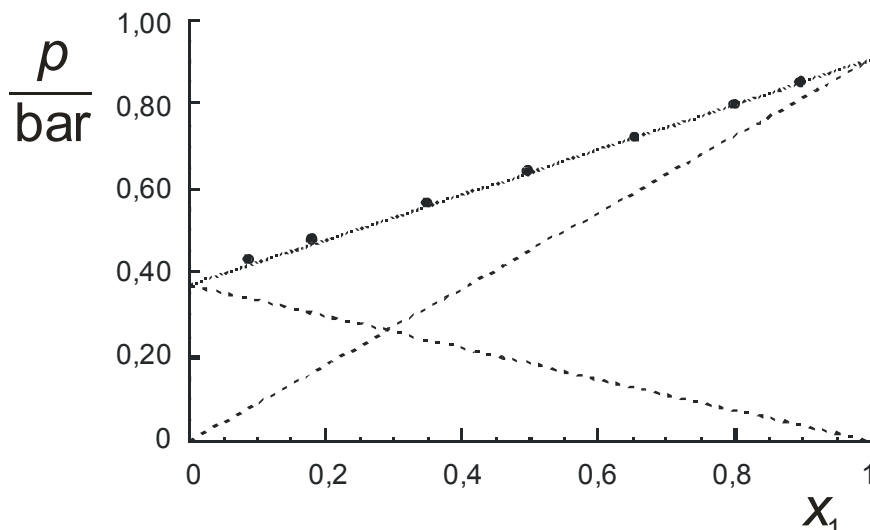
Pojava azeotropije u dvokomponentnom sustavu posljedica je međudjelovanja čestica, odnosno neidealnosti kapljevine smjese. U slučaju idealne kapljevine smjese, pri niskim tlakovima, ravnotežni tlak pare može se izračunati uz pomoć Raoultovog zakona. Parcijalni tlak komponenata iznad otopine izračunava se prema (7.90):

$$p_i = x_i p_i^\bullet,$$

a ukupni ravnotežni tlak zbroj je parcijalnih tlakova dviju komponenata:

$$p = x_1 p_1^\bullet + x_2 p_2^\bullet. \quad (7.91)$$

Na slici 7.7 prikazan je ravnotežni tlak i parcijalni tlakovi komponenata 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 tercijarnog dušikovog 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 niskog ukupnog tlaka i uz zanemarivanje Poyntingovog faktora, parcijalni tlak komponenata iznad otopine može se izračunati jednadžbom:

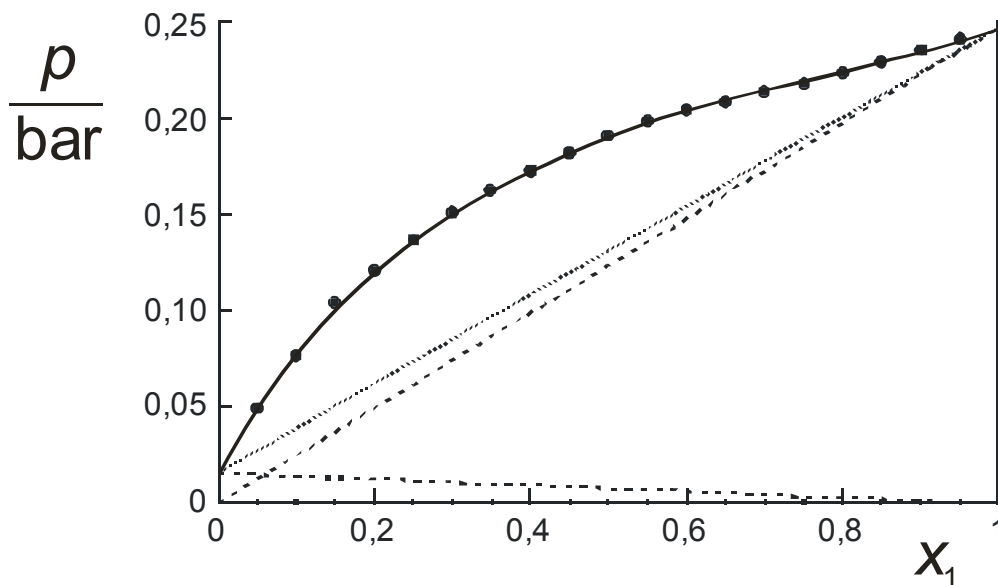
$$p_i = x_i p_i^{\bullet} \gamma_i, \quad (7.92)$$

a ravnotežni tlak izrazom:

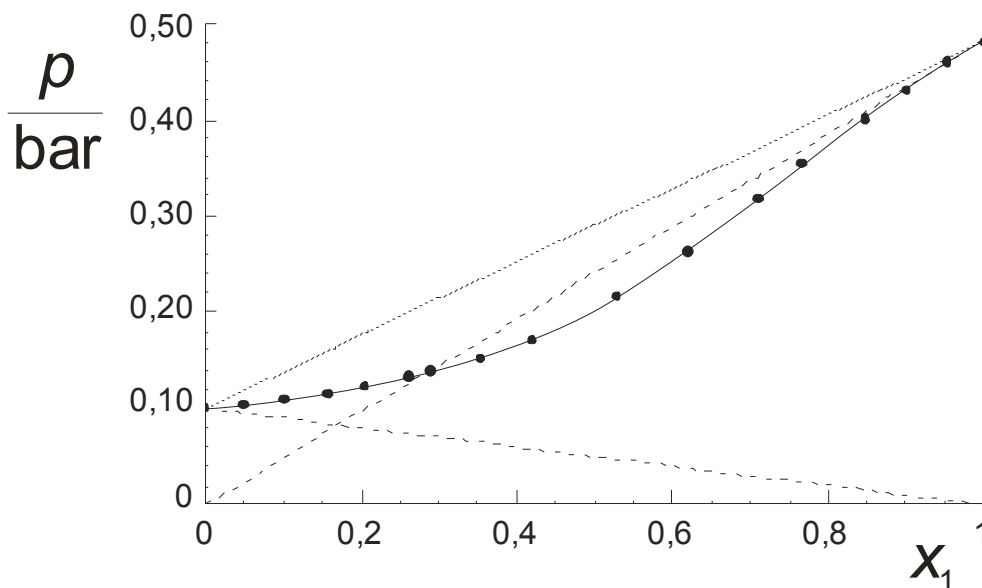
$$p = x_1 p_1^{\bullet} \gamma_1 + x_2 p_2^{\bullet} \gamma_2. \quad (7.93)$$

Neidealnost kapljevitofaze opisuje se koeficijentom aktivnosti. Ravnotežni tlakovi viši od idealnog (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 na taj način povećava entropija sustava (u stanju termodinamičke ravnoteže entropija izoliranog sustava je maksimalna). Međutim, entalpija miješanja (ili eksces entalpija) također je pozitivna i stoga odmaže miješanje. Taj će se efekt odraziti u određenoj težnji čestice kapljevine da „pobjegnu“ iz entalpijski nepovoljnog okruženja kapljevine u parnu fazu, tj. odrazit će se u povećanju parcijalnog tlaka komponenata u odnosu na idealni iznos. Drugim riječima, opazit će se pozitivna odstupanja ravnotežnog tlaka otopine od Raoultova zakona. (Inače, upravo je „bijeg“ čestica, od lat *fuga* – bijeg, u korijenu riječi fugacitivnost.) Kao primjer takvog 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 idealnog (koeficijenti aktivnosti manji od 1) pojavljivat će se u malom broju sustava, tamo gdje postoje specifična međudjelovanja komponenta, odnosno negativna eksces entalpija. Čestice kapljevine teže smještanju u entalpijski povoljno okruženje višekomponentne smjese, što se odražava u negativnim odstupanjima ravnotežnog tlaka od Raoultova zakona. Kao primjer takvog vladanja može poslužiti sustav kloroform(1) – dietilketon(2) pri 40 °C, prema podacima Teodorescu i suradnika (TEODORESCU, 1998.), slika 7.9. Kloroform ima kiseli vodikov atom (proton-donorska svojstva), a dietilketon slobodne elektronske parove na kisikovom atomu. Miješanjem nastaju vodikove veze u sustavu, uz oslobađanje topline (negativne vrijednosti eksces entalpije).



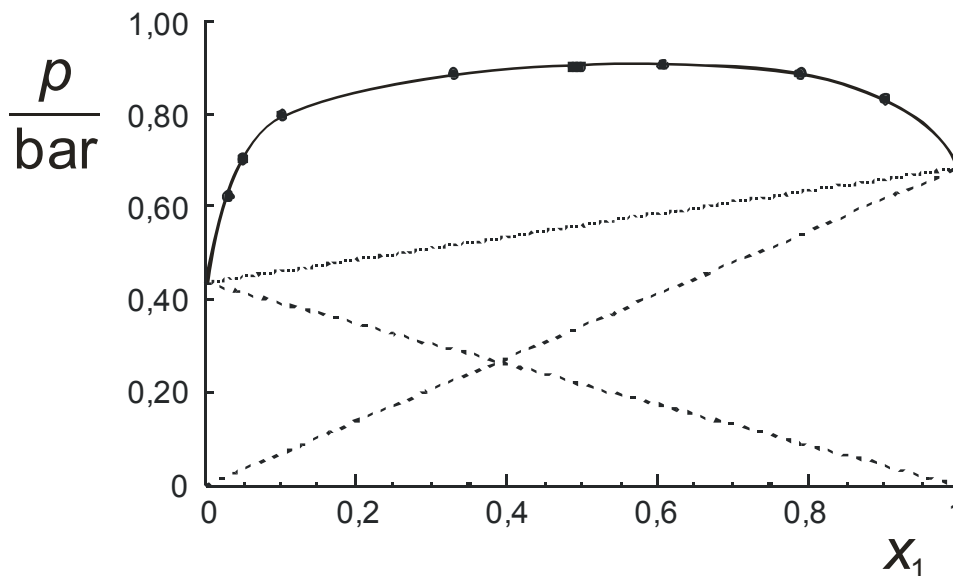
**Slika 7.8** Eksperimentalni podaci o ravnotežnom tlaku (crni kružići) povezani linijom trenda, za sustav dietileter(1) – etanol(2) pri 0 °C, prema podacima Nagaija i Isijija (NAGAI, 1935). Sustav pokazuje pozitivna odstupanja ravnotežnog tlaka od idealnosti prema Raoultovu zakonu (točkasta linija). Crtkane linije su izračunati parcijalni tlakovi komponenata prema Antoineovoj jednadžbi.



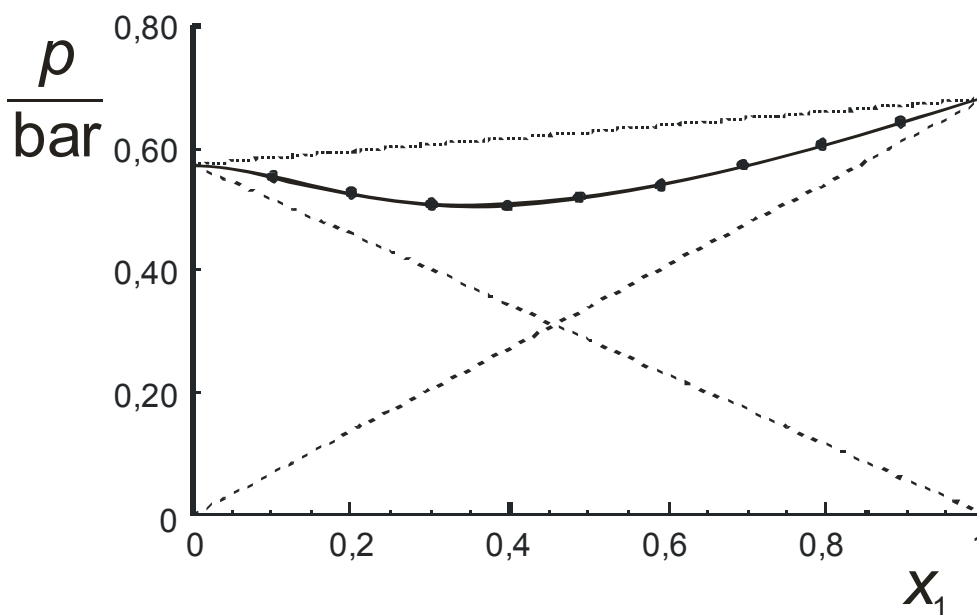
**Slika 7.9** Eksperimentalni podaci o ravnotežnom tlaku (crni kružići) povezani linijom trenda, za sustav kloroform(1) – dietilketon(2) pri 40 °C, prema podacima Teodorescu i suradnika (TEDORESCU, 1998). Sustav pokazuje negativna odstupanja ravnotežnog tlaka od idealnosti prema Raoultovu zakonu (točkasta linija). Crtkane linije su izračunati parcijalni tlakovi komponenata prema Antoineovoj jednadžbi.

Velika odstupanja kapljevitih smjesa od idealnog ponašanja iskazanog Raoultovim zakonom mogu imati poseban učinak kada komponente koje tvore sustav imaju bliska vrelišta. Tada se u krivuljama ovisnosti ravnotežnog tlaka o sastavu pojavljuju maksimumi (pozitivne eksces entalpije) ili minimumi (negativne eksces entalpije). Primjeri takvog vladanja prikazani su na slikama 7.10 i 7.11.





**Slika 7.10** Eksperimentalni podaci o ravnotežnom 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 ravnotežnog tlaka od idealnosti prema Raoultovu zakonu (točkasta linija); ravnotežni tlak pokazuje maksimum pri molarnom udjelu metanola od  $x_1 \approx 0,6$ . Crtkane linije su izračunati parcijalni tlakovi komponenata prema Antoineovoj jednadžbi.



**Slika 7.11** Eksperimentalni podaci o ravnotežnom 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 ravnotežnog tlaka od idealnosti prema Raoultovu zakonu (točkasta linija); ravnotežni tlak pokazuje minimum pri molarnom 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 *vaporus* krivulje (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 *liquidus* i *vaporus* krivulje dodiruju. Ovo svojstvo moguće je i egzaktno dokazati.

Mjesto ekstrema na *liquidus* krivulji određuje se izjednačavanjem njene prve derivacije po sastavu s nulom. *Liquidus* krivulja 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 eksces Gibbsovu energiju (bit će izvedena 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 ravnotežnog 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, odnosno komponente 2 iz tablice 7.1 (uz odgovarajuće uvjete idealne parne faze, neidealne kapljevite faze, niskog tlaka te ravnotežnog tlaka smjese bliskog ravnotežnim tlakovima komponenata). Stoga se može pisati:

$$\frac{y_1}{x_1} = \frac{y_2}{x_2}. \quad (7.102)$$

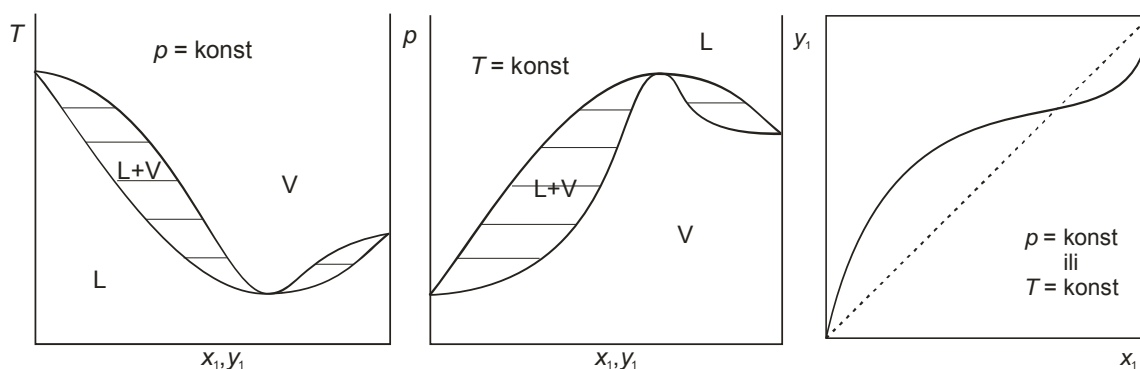
Zbroj molarnih udjela u pojedinim fazama jednak je 1 (uvjet bilance tvari), pa slijedi:

$$\frac{y_1}{x_1} = \frac{1 - y_1}{1 - x_1}, \quad (7.103)$$

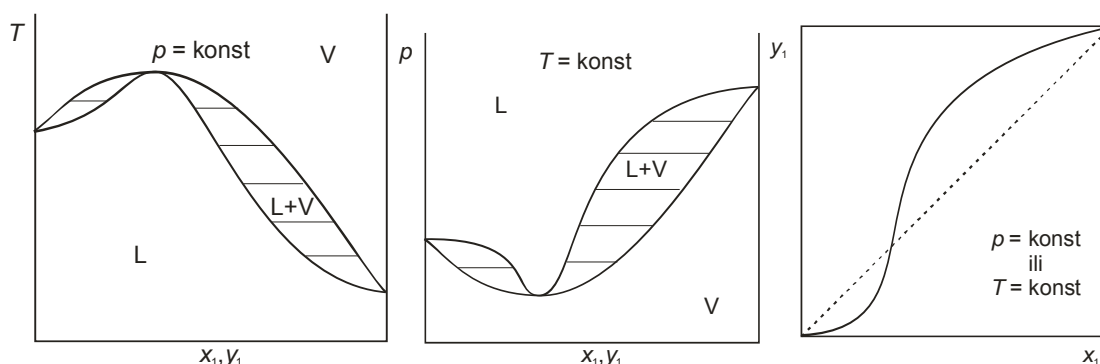
što se pojednostavljuje do:

$$y_1 = x_1 \quad (7.104)$$

Ovaj je izraz sasvim općenit i može se izvesti i za neidealnu parnu fazu. Točka u kojoj se dodiruju *liquidus* i *vaporus* krivulja 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; mnogo su češći sustavi s minimumom vrelišta. Azeotropne smjese se 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 kapljevitih 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 označeno je područje stabilne pare, V, odnosno kapljevine, L. Nestabilno područje (L+V) omeđuju *vaporus* i *liquidus* krivulje, koje povezuju ravnotežne sastave pare, odnosno kapljevine pri stalnom tlaku ili stalnoj temperaturi. Unutar nestabilnog područja ucrtane su vezne linije, crte koje spajaju sastave pare i kapljevine u međusobnoj ravnoteži. Na  $x$ - $y$ -dijagramu ravnotežna krivulja siječe dijagonalu u azeotropnoj točki.



**Slika 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 označeno je područje stabilne pare, V, odnosno kapljevine, L. Nestabilno područje (L+V) omeđuju *vaporus* i *liquidus* krivulje, koje povezuju ravnotežne sastave pare, odnosno kapljevine pri stalnom tlaku ili stalnoj temperaturi. Unutar nestabilnog područja ucrtane su vezne linije, crte koje spajaju sastave pare i kapljevine u međusobnoj ravnoteži. Na  $x$ - $y$ -dijagramu ravnotežna krivulja siječe dijagonalu u azeotropnoj točki.

## 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 jednačba za određivanje parametara ondje je poslužilo srednje kvadratno odstupanje eksperimentalnih i modelnih eksces Gibbsovih energija, izraz (5.112). 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 jednačbi  $nd$  je ukupan broj eksperimentalnih točaka;  $i$  označava svaku pojedinu eksperimentalnu točku.

Eksperimentalne eksces Gibbove 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, odnosno kapljevite faze, u skladu s jednačbom faze 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, odnosno

$$\gamma_i^L = \frac{y_i p}{x_i p_i^*} \cdot \frac{1}{\exp \left[ \frac{v_i^L (p - p_i^*)}{RT} \right]}, \quad (7.107)$$

za niske tlakove.

U praksi, eksperiment određivanje faze 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 jednačbe:

$$OF = A_1 \sum_{j=1}^{nd} \frac{\delta \tilde{g}_j^2}{B_{1j}} + A_2 \sum_{j=1}^{nd} \frac{\delta \gamma_j^2}{B_{2j}} + A_3 \sum_{j=1}^{nd} \frac{\delta T_j^2}{B_{3j}} + A_4 \sum_{j=1}^{nd} \frac{\delta p_j^2}{B_{4j}} + A_5 \sum_{j=1}^{nd} \sum_{i=1}^{nk} \frac{\delta x_{ij}^2}{B_{5ij}} + A_6 \sum_{j=1}^{nd} \sum_{i=1}^{nk} \frac{\delta y_{ij}^2}{B_{6ij}}, \quad (7.108)$$

$nd$  je ukupan broj eksperimentalnih točaka, a  $nk$  je broj komponenata. Oznake  $\delta T$ ,  $\delta p$ ,  $\delta x$  i  $\delta y$  odnose se na odstupanja eksperimentalnih vrijednosti temperature, tlaka, sastava kapljevite, odnosno parne faze, od vrijednosti izračunatih modelom. Značenja oznaka  $\delta \tilde{g}$  i  $\delta \gamma$  prikazana su jednačbama:

$$\delta \tilde{g} = \left( \frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{exp}} - \left( \frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{mod}}, \quad (7.109)$$

$$\delta\gamma = \left( \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{\text{exp}} - \left( \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{\text{mod}} . \quad (7.110)$$

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  $B_4$  ovaj 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.

### **Barkerov postupak** (BARKER, 1953.)

Kod izoternog postupka određivanja fazne ravnoteže para–kapljevina, temperatura se održava stalnom, priređuju se kapljevite smjese različita, poznata sastava, a mjeri se ravnotežni tlak i/ili sastav parne faze. Prema Gibbsovom pravilu faza, ravnoteža je u dvofaznom, dvokomponentnom 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 eksperimentalnog i računski određenog ukupnog 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. Prethodna jednadžba nije linearna po tlaku i mora se riješiti numerički u svakom koraku procesa optimiranja. Očito je da je  $OF$  funkcija jedino parametara modela, koji su uključeni kroz analitičke izraze za  $\gamma_i$  u ovisnosti o sastavu kapljevine. Dobiveni parametri modela, kao rezultat procesa optimiranja, vrijede za temperaturu eksperimenta i cijelo područje tlakova, jer se ovisnost  $\gamma_i$  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 kapljevitoz metanola pri 50 °C i atmosferskom tlaku iznosi 764,53 kg m<sup>-3</sup>, a kapljevitoz metil acetata pri istim uvjetima 892,92 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> (VALTZ, 2005.,

OSWAL, 1998.). Ravnotežni tlakovi čistih komponenata su 55610 Pa (metanol), odnosno 79210 Pa (metil acetat).

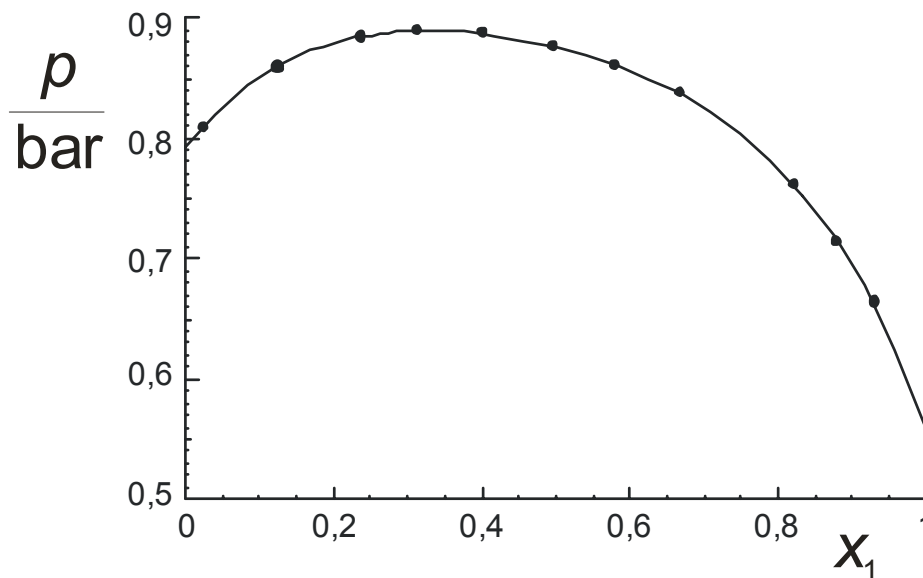
Prilikom rješavanja ovog problema treba primijetiti da se tlak sustava unutar funkcije cilja ne može izraziti eksplicitno, jer je sadržan unutar Poyntingovog faktora. Stoga je traženje optimalnih vrijednosti parametara modela iterativno i po tlaku. Kao prva pretpostavka može se uvrstiti Raoultov zakon:

$$p_{\text{mod}} = x_1 p_1^{\circ} + x_2 p_2^{\circ}.$$

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  $\Lambda_{12}$  i  $\Lambda_{21}$ , izračunatima u prethodnom koraku. Kriterij kraja proračuna je konvergiranje vrijednosti parametara modela. Na slici 7.14 uspoređene su eksperimentalne vrijednosti ravnotežnih tlakova s vrijednostima izračunatim Wilsonovim modelom, uz konačne parametre  $\Lambda_{12} = 0,554$  i  $\Lambda_{21} = 0,523$ .



**Slika 7.14** Ovisnost ravnotežnog 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 izobarnog postupka određivanja ravnoteže para–kapljevina, tlak se drži stalnim, mijenja se sastav kapljevite faze i određuju se ravnotežni sastav pare i/ili 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 koriste od izotermnih kao osnova za termodinamički egzaktno određivanje parametara modela.

### **Odstupanje eksces 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 eksces Gibbsovih energija, jednačba (5.112). U slučaju izotermnih podataka, eksces Gibbsova energija funkcija je sastava, dok se njena ovisnost o tlaku može zanemariti. Izraz sadrži logaritme koeficijenta aktivnosti,  $\ln \gamma_i$ , koji se izvede iz modelnih jednačbi za eksces 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, eksces Gibbsova energija funkcija je sastava, ali i temperature i njena 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 eksces entalpije sustava o sastavu i temperaturi.

Umjesto egzaktnih jednačbi, 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 dvokomponentnom sustavu ne može mijenjati uz stalne  $p$  i  $T$ , zbog Gibbsova faznog pravila. Izrazi stoga uključuju tek formalnu, matematičku parcijalnu derivaciju modelne jednadžbe za  $\tilde{g}$ . Primijeni li se  $g^{\text{ex}}$ -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 egzaktno termodinamičke relacije:

$$\left( \frac{\partial \tilde{g}}{\partial T} \right)_{p,x_1} = -\frac{h^{\text{ex}}}{RT^2}, \quad (7.122)$$

za izračunavanje eksces entalpija. Međutim, temperaturno područje u kojem vrijede dobiveni parametri u pravilu je preusko da bi se (uz uobičajene iznose eksperimentalnih pogrešaka) izračunatoj  $h^{\text{ex}}$  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 istraživanog sustava.

U literaturi se navode različiti oblici testa konzistentnosti. Međutim, svi se izvode iz tzv. poopćene Gibbs-Duhemove jednadžbe. Promjena Gibbsove energije višekomponentnog sustava kao funkcija tlaka, temperature i količine tvari jest (6.93):

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \sum_{i=1}^{nk} \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} dn_i,$$

odnosno (6.94):

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^{nk} \mu_i dn_i.$$

Istodobno, Gibbsova energija višekomponentnog sustava u ovisnosti o sastavu jest:

$$G = \sum_{i=1}^{nk} n_i \mu_i. \quad (7.123)$$

Totalni diferencijal prethodnog 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 kemijskog potencijala, tlaka i temperature u višekomponentnom sustavu. Dijeljenjem s ukupnom količinom 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 eksces 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 drugog člana dobiva se:

$$\left( \frac{\partial g^{\text{ex}}}{\partial p} \right)_{T, n_j} dp - T \left( \frac{\partial (g^{\text{ex}}/T)}{\partial T} \right)_{p, n_j} dT - \sum_{i=1}^{nk} x_i d\bar{g}_i^{\text{ex}} = 0 , \quad (7.128)$$

odnosno, 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 pribrojniku 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 eksces Gibbsovu energiju i povezuju varijacije koeficijenta aktivnosti, tlaka i temperature u višekomponentnom, odnosno dvokomponentnom sustavu.

Eksces Gibbsova energija dvokomponentnog 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 stalnom tlaku (izobarno). U prvom 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  $v^{\text{ex}}$  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 drugom je slučaju  $dp = 0$ , i vrijedi:

$$d\left(\frac{g^{\text{ex}}}{RT}\right) = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 - \frac{h^{\text{ex}}}{RT^2} dT. \quad (7.137)$$

Eksces 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 eksces Gibbsovu energiju (7.97). Za slučaj izotermnog eksperimenta ona glasi:

$$-\frac{v^{\text{ex}}}{RT} dp + x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0, \quad (7.138)$$

odnosno, jer se član uz  $dp$  može zanemariti, dobiva se jednadžba (4.186):

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0.$$

Prethodni izraz se 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 pojedinog 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

čjelini. Osnovna zamjerka prikazanom 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  $h^{\text{ex}}$  ne može se zanemariti, kako je već spomenuto, pa je postupak diferencijalnog testa konzistentnosti analogan onome kod izoternog eksperimenta neprovediv.

### ***Integralni test konzistentnosti***

Integralni test konzistentnosti u slučaju izoternog eksperimenta izvodi se iz jednadžbe (7.136). Jednadžba se integrira u granicama od  $x_1 = 0$  do  $x_1 = 1$ :

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} d \left( \frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right) = \int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1. \quad (7.141)$$

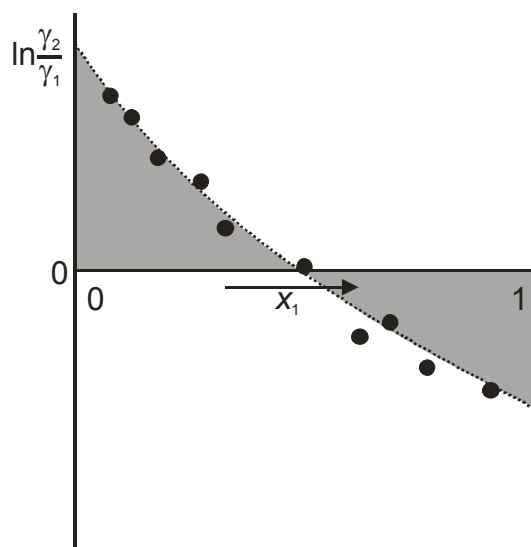
Integral lijeve strane jednak je nuli, jer je i eksces Gibbsova energija za čiste komponente kao granice integracije po definiciji jednaka nuli:

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} d \left( \frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right) = \frac{g^{\text{ex}}}{RT} \Big|_{x_1=1} - \frac{g^{\text{ex}}}{RT} \Big|_{x_1=0} = 0. \quad (7.142)$$

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 integralnog testa konzistentnosti, koji je ilustriran slikom 7.15.



**Slika 7.15** Integralni test konzistentnosti. Ovaj se test 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 njenom negativnom 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:

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{y_1 x_2 p_2^\bullet}{y_2 x_1 p_1^\bullet} \quad (7.144)$$

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 određenog omjera  $p_2^\bullet/p_1^\bullet$  za opis promatranog skupa eksperimentalnih podataka, a ne njegovu termodinamičku konzistentnost. Drugim riječima, prolazna ocjena na integralnom 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  $p_2^\bullet/p_1^\bullet$ . Međutim, ovdje problem ponovo predstavlja eksces entalpija koja se ne smije zanemariti, jer izraz za integralni test konzistentnosti u izobarnom 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 eksces 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 kapljevito 1-oktena pri 25 °C i atmosferskom tlaku iznosi 157,85 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>, a kapljevito *p*-dioksana pri istim uvjetima 85,30 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>.

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:

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
1-okten	6,93263	1353,486	212,764
<i>p</i> -dioksan	7,91892	1895,997	275,180

Izračunati ravnotežni tlakovi iznose  $p_1^\bullet = 27190$  Pa,  $p_2^\bullet = 50780$  Pa. Za prikazani eksperiment, maksimalni umnožak  $(p-p_1^\bullet)v_1^L$  iznosi  $1,4 \cdot 10^{-3}$  J mol<sup>-1</sup>, a minimalni umnožak  $(p-p_2^\bullet)v_2^L$  iznosi  $-4,6 \cdot 10^{-4}$  J mol<sup>-1</sup>, računato s vrijednošću molarnih volumena pri 25 °C (za egzaktan proračun trebalo bi raspolagati s podacima za 80 °C). Odgovarajući Poyntingovi

faktori su:  $PF_1 = 1,0014$ , odnosno  $PF_2 = 0,9995$ , pa će se Poyntingovi faktori zanemariti pri izračunavanju eksperimentalnih koeficijenata aktivnosti; vrijedit će jednadžba:

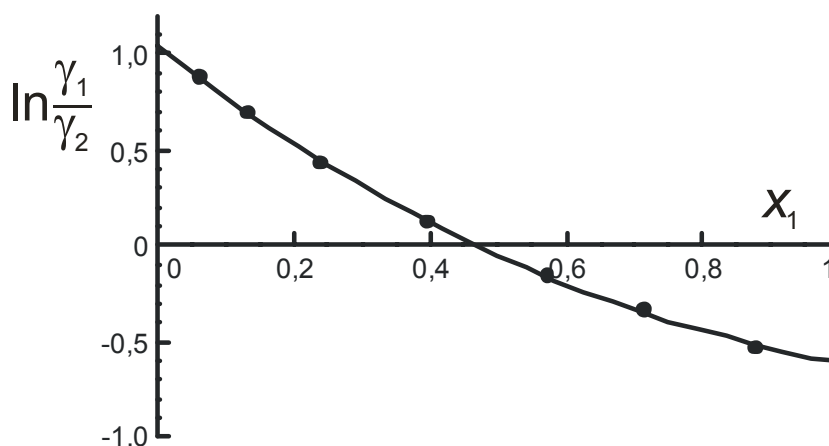
$$\gamma_i^L = \frac{y_i P}{x_i p_i^\bullet}$$

Izračunati koeficijenti aktivnosti uključeni su u tablicu 7.2.

**Tablica 7.2** Eksperimentalni podaci o ravnoteži para–kapljevine 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.

$x_1$	$y_1$	$p/\text{Pa}$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
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 integralnog testa konzistentnosti. Eksperimentalne točke aproksimirane su polinomom drugog 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–kapljevine 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 drugog 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–kapljevine u sustavu aceton(1) – benzen(2) prema Kojimi i suradnicima (KOJIMA, 1991.), tablica 7.3.

**RJEŠENJE:** Molarni volumen kapljevitog acetona pri 25 °C i atmosferskom tlaku iznosi  $73,94 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , a kapljevitog benzena pri istim uvjetima  $89,41 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Ravnotežni tlakovi komponenata izračunavaju se prema Antoineovoj jednadžbi:

$$\log(p_i^\bullet/\text{bar}) = A_i - \frac{B_i}{T/\text{K} + C_i - 273,15}$$

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 vrijednosti 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.

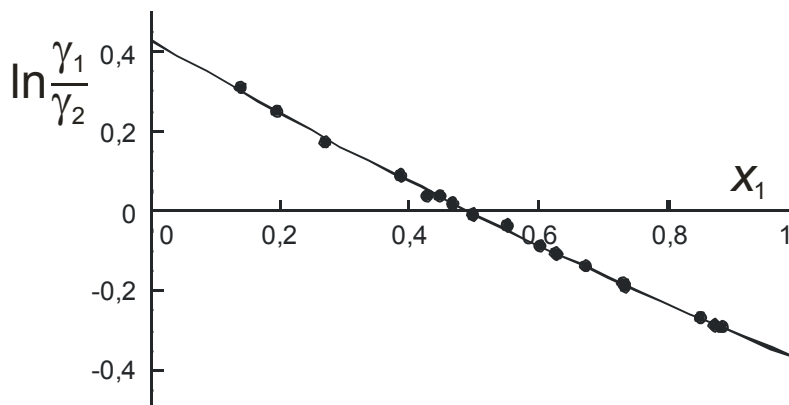
**Tablica 7.3** Eksperimentalni podaci o ravnoteži para–kapljevine u sustavu acetone(1) – benzen(2) pri tlaku od 101325 Pa prema Kojimi i suradnicima (KOJIMA, 1991.). Osim ravnotežnih sastava pare i kapljevine prikazani su još i izračunati koeficijenti aktivnosti.

$x_1$	$y_1$	$T/^\circ\text{C}$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$x_1$	$y_1$	$T/^\circ\text{C}$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
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					

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 integralnog testa konzistentnosti. Eksperimentalne točke aproksimirane su polinomom drugog stupnja; površina koju polinom zatvara s apscisom iznosi  $A_1 = 0,00559$ .



**Slika 7.17** Prvi dio integralnog testa konzistentnosti eksperimentalnih podataka o ravnoteži para–kapljevine 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 drugog stupnja

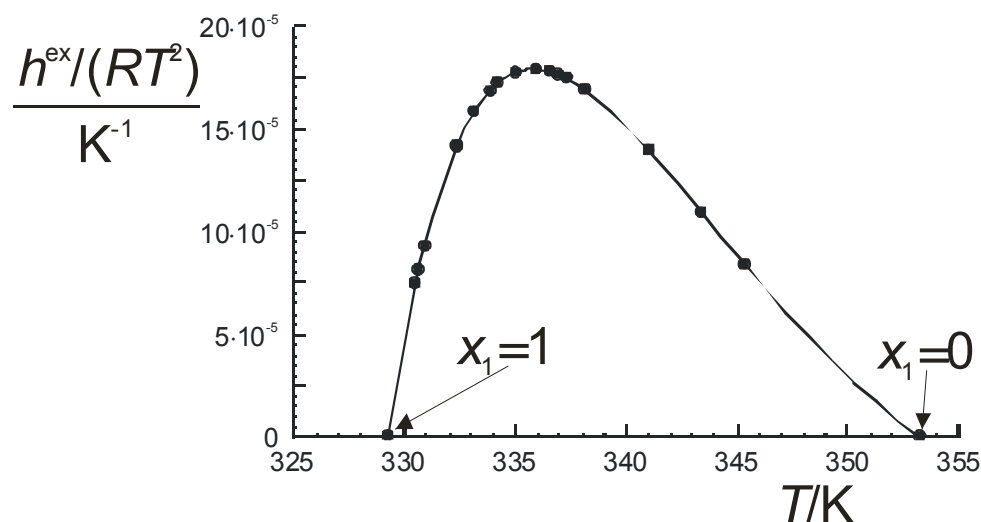
Za izračunavanje drugoga integrala, potrebno je poznavati eksces entalpiju sustava u ovisnosti o sastavu i temperaturi. Delitala i suradnici (DELITALA, 1998.) daju kompilaciju eksperimentalnih podataka u istraživanom sustavu, pri tlakovima bliskim atmosferskom (eksces entalpije ne ovise znatno o tlaku). Istraživano područje temperatura je 20–45 °C, u kojem eksces entalpija ekvimolarne otopine raste od 144 J mol<sup>-1</sup> do 158 J mol<sup>-1</sup>. Pri višim temperaturama koje se pojavljuju u ovom primjeru nema podataka. Pretpostavit će se linearni porast eksces entalpije ekvimolarne otopine s temperaturom, iskazan jednačbom:

$$\frac{h_{x_1=0,5}^{\text{ex}}}{(\text{J mol}^{-1})} = 144 + \frac{14}{25} \left( \frac{T}{\text{K}} - 293,15 \right).$$

Uvidom u eksperimentalne podatke, može se primijetiti da je eksces entalpija u ovom sustavu simetrična funkcija sastava, tj. ima maksimum pri ekvimolarnom 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 jednačbe omoguću procjenu iznosa eksces entalpije za eksperimentalne podatke Kojime i suradnika, i konstrukciju dijagrama prikazanog na slici 7.18. U skup podataka treba uključiti i vrelišta čistih acetona i benzena pri 101325 Pa, koja iznose 329,22 K, odnosno 353,24 K, s odgovarajućim iznosima eksces entalpija,  $h^{\text{ex}} = 0$ . Eksperimentalne točke aproksimirane su polinomom šestog stupnja; površina koju polinom zatvara s apscisom iznosi  $A_2 = -0,00248$ .



**Slika 7.18** Drugi dio integralnog testa konzistentnosti eksperimentalnih podataka o ravnoteži para–kapljevine u sustavu aceton(1) – benzen(2) pri 101325 Pa prema Kojimi i suradnicima (KOJIMA, 1991.). Simboli su točke izračunate na osnovi procijenjenih iznosa eksces entalpija pri eksperimentalnim temperaturama, odnosno sastavima kapljevine; crta je aproksimacija eksperimentalnih točaka polinomom šestog 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 beskonačnog razrjeđenja

Test beskonačnog 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  $x_2 = 0$ ) – ekstrapolacija na beskonačno razrjeđenje. Iz dobivenih vrijednosti mogu se izračunati koeficijenti aktivnosti pri beskonačnom razrjeđenju ( $\ln \gamma_1^\infty$  i  $\ln \gamma_2^\infty$ ). Sličan se postupak provodi (KOJIMA, 1990.) i za funkciju:

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = f(x_1). \quad (7.147)$$

odnosno (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 utječe na konačne zaključke o konzistentnosti. Test je podjednako primjenljiv 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 eksces Gibbsovih energija sustava (odstupanje je prikladno označiti s  $\delta r$ ):

$$\begin{aligned} OF &= \sum_{j=1}^{nd} \delta r_j^2 = \sum_{j=1}^{nd} \left[ \left( \frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{exp}} - \left( \frac{g^{\text{ex}}}{RT} \right)_{\text{mod}} \right]_j^2 = \\ &= \sum_{j=1}^{nd} \left[ \left( \frac{x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2}{RT} \right)_{\text{exp}} - \left( \frac{x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2}{RT} \right)_{\text{mod}} \right]_j^2, \end{aligned} \quad (7.150)$$

$nd$  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 prvom 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 srednjeg kvadratnog 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 predloženog modela u opisu pojedinih eksperimentalnih varijabli, poput sastava parne faze, sastava kapljevine 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 Giner i suradnicima (GINER, 2007.), tablica 7.5.

**RJEŠENJE:** Molarni volumen kapljevog tetrahidrofurana pri 25 °C i atmosferskom tlaku iznosi 81,759 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>, a kapljevog 1-kloropentana pri istim uvjetima 121,545 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>. Ravnotežni tlakovi komponenata pri 25 °C iznose  $p_1^\bullet = 21610$  Pa, odnosno  $p_2^\bullet = 4055$  Pa.

Koeficijenti aktivnosti komponenata izračunat će se uz pretpostavku idealnog vladanja parne faze, prema jednadžbi:

$$\gamma_i^L = \frac{y_i p}{x_i p_i^\bullet} \cdot \frac{1}{PF_i},$$

a eksces Gibbsove energije prema:

$$\frac{g^{\text{ex}}}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2.$$

Izračunati koeficijenti aktivnosti i eksces Gibbsove energije uključeni su u tablicu 7.5.

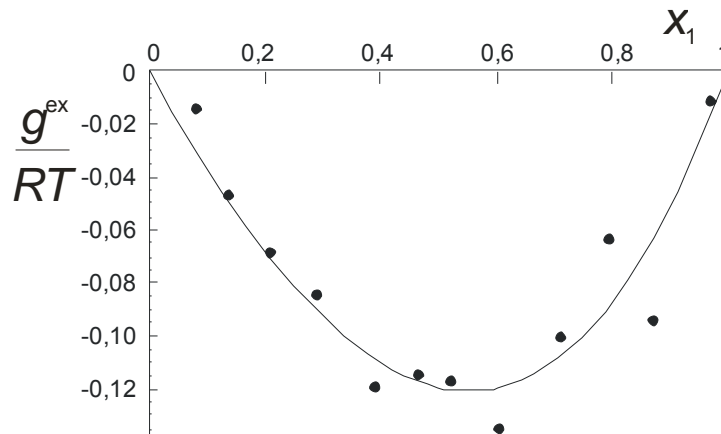
**Tablica 7.5** Eksperimentalni podaci o ravnoteži para–kapljevina u sustavu tetrahidrofuran (1) – 1-kloropentan (2) pri temperaturi od 25 °C prema Giner i suradnicima (GINER, 2007.). Osim ravnotežnih sastava pare i kapljevine prikazani su još i izračunati koeficijenti aktivnosti i eksces Gibbsove energije.

$x_1$	$y_1$	$p/\text{Pa}$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^{\text{ex}}/RT$
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:

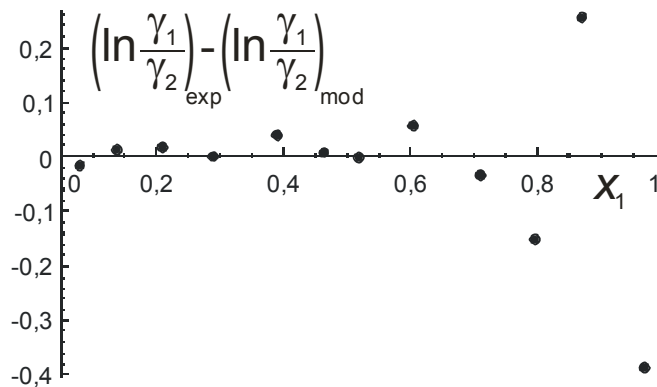
$$OF = \sum_{j=1}^{nd} \left[ \left( \frac{x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2}{RT} \right)_{\text{exp}} - \left( \frac{x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2}{RT} \right)_{\text{mod}} \right]^2,$$

odredit će se optimalni parametri NRTL-modela. Parametar  $\alpha_{12}$  imat će stalnu vrijednost od 0,3. Na slici 7.19 uspoređene su eksperimentalne i modelom izračunate eksces Gibbsove energije u istraživanom sustavu. Optimalni parametri modela su  $\tau_{12} = 0,935$ ,  $\tau_{21} = -1,102$ .



**Slika 7.19** Usporedba eksperimentalnih (simboli) i modelnih (linija) eksces 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  $\delta\gamma$ , izračunate jednadžbom (7.151) prikazane su na slici 7.20 kao funkcija sastava otopine.



**Slika 7.20** Razlika logaritama eksperimentalnog i modelnog 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 šestom 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:

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
aceton	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 kapljevitog 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 eksces Gibbsove energije uključeni su u tablicu 7.6.

**Tablica 7.6** Eksperimentalni podaci o ravnoteži para–kapljevina u sustavu aceton (1) – benzen (2) pri tlaku od 101325 Pa prema Othmeru (OTHMER, 1943.). Osim ravnotežnih sastava pare i kapljevine prikazani su još i izračunati koeficijenti aktivnosti.

$x_1$	$y_1$	$T/^\circ\text{C}$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$g^{\text{ex}}/RT$
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

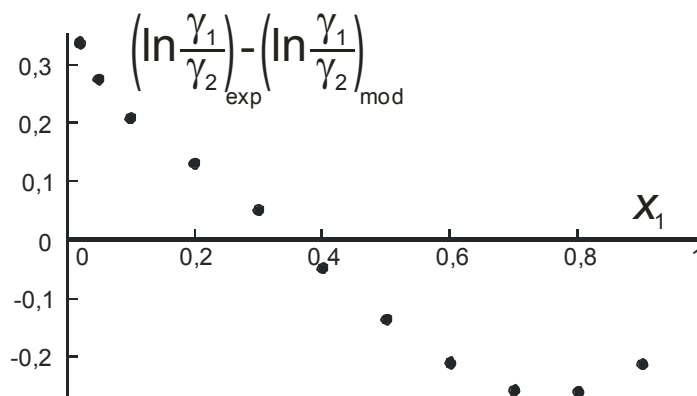
Za koreliranje eksperimentalnih podataka primjenjuje se Wilsonov model; parametri se prikazuju kao funkcije temperature, prema:

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12}}{RT}\right)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{21}}{RT}\right)$$

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 eksperimentalnog i modelnog 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 devetom razredu termodinamičke konzistentnosti. Slika pokazuje neslučajni trend rasipanja; 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 kemijskog inženjerstva poput destilacije, apsorpcije plinova u kapljevinama, 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 njene djelomične kondenzacije. Pri skladištenju sirovina i produkata, dimenzioniranje i izvedbeno projektiranje spremnika mora uzimati u obzir mogućnost isparavanja kapljevog, ili kondenzacije plinovitog produkta u promjenljivim 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 industrijskog procesa i projektiranje mjera zaštite od eventualnih tehnoloških incidenata. Sve su to primjeri tehnoloških problema, rješavanje kojih uključuje proračune fazne ravnoteže para–kapljevina.

Proračuni fazne ravnoteže mogu se razvrstati u nekoliko osnovnih skupina:

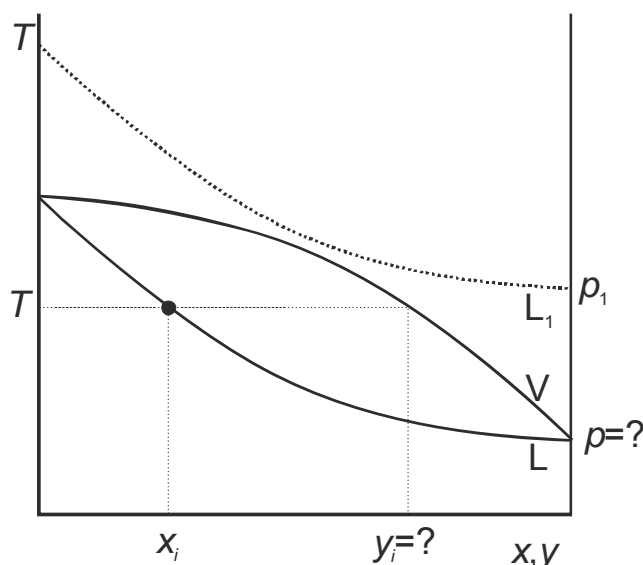
1. proračuni vrelišta
2. proračuni kapljišta
3. proračuni jednokratnog isparavanja.

U osnovi svih proračuna nalazi se rješavanje sustava nelinearnih bilančnih i ravnotežnih jednadžbi izvedenih u ovisnosti o različitim ograničenjima dobivenih pomnom termodinamičkom analizom sustava.

## 7.9. Proračun vrelišta uz stalnu temperaturu

Proračun vrelišta uz stalnu temperaturu pojavljuje se npr. pri transportu kapljevite smjese kroz izolirani cjevovod. Padom tlaka u cjevovodu može doći do djelomičnog 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 dvokomponentnog sustava. Crna točka označava poznati sastav kapljevine,  $x_i$ , i temperaturu sustava,  $T$ . Crtkanom linijom označena je *liquidus* krivulja  $L_1$  pri tlaku  $p_1$ . Sustav je očito u kapljevitom stanju. Snižavanjem tlaka *liquidus* krivulja pomiče se naniže i, u trenutku kada dosegne crnu točku pri tlaku  $p$ , počinje vrenje. *Liquidus* krivulja označena je slovom L, a odgovarajuća *vaporus* krivulja slovom V. Sastav prvog mjehurića pare određen je sjecištem izoterme i *vaporus* krivulje. 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 sviju komponenata postaju jednaki naziva se u kemijskom inženjerstvu tlakom konvergenције. Primjer dijagrama toka proračuna vrelišta uz stalnu temperaturu ilustriran je dijagramom toka u prilogu 1.

**PRIMJER 7.7:** Izračunati vrelište (ravnotežni tlak) kapljevite smjese *n*-pentan(1) – *n*-heksan(2), molarnog udjela *n*-pentana od  $x_1 = 0,4$ , pri temperaturi od  $0^\circ\text{C}$ .

**RJEŠENJE:** Kritične temperature komponenata su:  $T_{K1} = 469,7\text{ K}$ ;  $T_{K2} = 507,6\text{ K}$ , a kritični tlakovi su:  $p_{K1} = 33,70\text{ bar}$ ;  $p_{K2} = 30,25\text{ bar}$ . Temperatura sustava je znatno manja 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 ovom slučaju ne ovisi o sastavu otopine. Uvrštavanjem izraza u jednadžbu (7.154) dobiva se:

$$f(p) = -1 + \sum_{i=1}^{nk} x_i \frac{p_i^\bullet}{p} = 0, \quad (7.158)$$

odnosno:

$$p = \sum_{i=1}^{nk} x_i p_i^\bullet, \quad (7.159)$$

poznati izraz za izračunavanje ravnotežnog 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:

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<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:  $p_1^\bullet = 23350\text{ Pa}$ ;  $p_2^\bullet = 6050\text{ Pa}$ , koeficijenti raspodjele su  $K_1 = 1,824$ ;  $K_2 = 0,451$ , ravnotežni (ukupni) tlak je  $13410\text{ Pa}$ , 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), molarnog 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:

$$\log(p_i^*/\text{mmHg}) = A_i - \frac{B_i}{T/\text{K} + C_i - 273,15},$$

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:  $\rho_1 = 0,73 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\rho_2 = 0,867 \text{ g cm}^{-3}$ . Molarne mase su:  $M_1 = 100,13 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_2 = 92,06 \text{ g mol}^{-1}$ . Koeficijenti raspodjele računat će se prema izrazu (7.84):

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i^L p_i^*}{p} \exp \left[ \frac{v_i^L (p - p_i^*)}{RT} \right],$$

Jednadžba za ravnotežni tlak sustava izvest će se na sljedeći način: Prethodna će se jednadžba napisati kao:

$$py_i = x_i \gamma_i^L p_i^* \exp \left[ \frac{v_i^L (p - p_i^*)}{RT} \right]. \quad (7.160)$$

Izraz na lijevoj strani je parcijalni tlak komponente u parnoj fazi. Zbrajanjem po svim komponentama dobiva se:



$$\sum_{i=1}^{nk} p y_i = \sum_{i=1}^{nk} x_i \gamma_i^L p_i^\bullet \exp \left[ \frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right], \quad (7.161)$$

odnosno:

$$p \sum_{i=1}^{nk} y_i = \sum_{i=1}^{nk} x_i \gamma_i^L p_i^\bullet \exp \left[ \frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right]. \quad (7.162)$$

U točki vrelišta zbroj molarnih udjela u kapljevitom fazi mora biti jednak 1 (uvjet bilance tvari za kapljevitom 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 ravnotežnog tlaka metodom direktne iteracije, a drugi Newtonovom metodom tangente. Početna pretpostavka tlaka izračunava se na osnovi Raoultovog zakona za idealne otopine, izraz (7.159):

$$p = \sum_{i=1}^{nk} x_i p_i^\bullet.$$

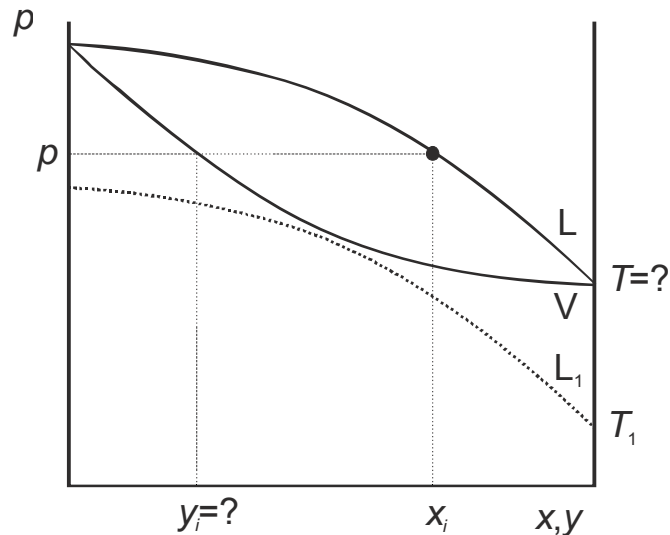
Nakon što se iz jednadžbe (7.164) izračuna ravnotežni tlak, koeficijenti raspodjele računaju se prema izrazu (7.84), a sastav parne faze prema:

$$y_i = K_i x_i. \quad (7.165)$$

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 kapljevitom smjesa skladišti se u spremnicima pri atmosferskom tlaku. Tijekom sunčanih ljetnih dana vanjska temperatura spremnika može narasti i iznad 60 °C. Treba proračunati postoji li opasnost od vrenja uskladištene smjese. Ovo je primjer proračuna vrelišta uz stalan tlak. Radi se također o tzv. *bubble-point* problemu. 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 dvokomponentnog sustava. Crna točka označava poznati sastav kapljevine,  $x_i$ , i tlak sustava,  $p$ . Crtkanom linijom označena je *liquidus* krivulja  $L_1$  pri temperaturi  $T_1$ . Sustav je u kapljevitom stanju. S povišenjem temperature *liquidus* krivulja pomiče se naviše i, kada dosegne crnu točku pri tlaku  $p$ , počinje vrenje. Odgovarajuća *liquidus* krivulja (puna linija) označena je slovom  $L$ , a *vaporus* krivulja slovom  $V$ . Sastav prvog mjehurića pare određen je sjecištem izobare i *vaporus* krivulje. Traži se, dakle, minimalna temperatura pri kojoj kapljevinu 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 smjesa 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–kapljevinu se, u uvjetima idealne parne, odnosno kapljevitne faze, te nakon zanemarivanja Poyntingovog 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 dan je u prilogu 3.

**PRIMJER 7.9:** Izračunati vrelište (ravnotežnu temperaturu) kapljevine smjese *n*-pentan(1) – *n*-heksan(2), molarnog udjela *n*-pentana od  $x_1 = 0,7$ , pri tlaku od 1 bar.

**RJEŠENJE:** Kritične temperature komponenta 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 idealnog plina, a kapljevine prema simetričnoj definiji 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 komponenta u skladu s Raoultovim zakonom, jednadžba (7.159):

$$p = \sum_{i=1}^{nk} x_i p_i^*.$$

Uvrštavanjem Antoineovog 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 komponenta su:  $p_1^* = 87720$  Pa;  $p_2^* = 12280$  Pa, koeficijenti raspodjele su  $K_1 = 1,253$ ;  $K_2 = 0,409$ , ravnotežna temperatura (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) kapljevine smjese kloroform(1) – octena kiselina(2), molarnog udjela kloroforma od  $x_1 = 0,6$ , pri tlaku od 1 bar. Pretpostaviti da se parna faza vlada idealno.

**RJEŠENJE:** Pretpostavka o idealnom 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 edukativno. Neidealnost kapljevine 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 komponenta 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:

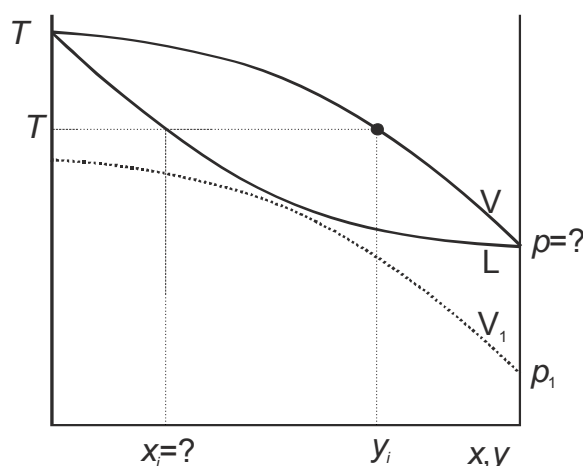
$$p' = \sum_{i=1}^{nk} x_i \gamma_i^L p_i^* \exp \left[ \frac{v_i^L (p - p_i^*)}{RT} \right]. \quad (7.172)$$

Izračunata vrijednost ravnotežnog 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 promjene temperature odabire se ovisno o odstupanju izračunatog 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 stalnoj temperaturi. Stlačivanje plinovite smjese dovodi do porasta temperature – stalna temperatura u sustavu ostvaruje se 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 hrvatskom 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 dvokomponentnog sustava. Crna točka označava poznati sastav pare,  $y_i$ , i temperaturu sustava,  $T$ . Crtkanom linijom označena je *vaporus* krivulja  $V_1$  pri tlaku  $p_1$ . Sustav je u plinovitom stanju. S povišenjem tlaka *vaporus* krivulja pomiče se naniže i, u trenutku kada dosegne crnu točku pri tlaku  $p$ , počinje ukapljivanje. *Vaporus* krivulja označena je slovom  $V$ , a odgovarajuća *liquidus* krivulja slovom  $L$ . Sastav prve kapljice određen je sjecištem izoterme i *liquidus* krivulje. 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 kapljevine 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. Wilsonovog, UNIQUAC, UNIFAC ili NRTL modela.

**PRIMJER 7.11:** Izračunati kapljište (ravnotežni tlak) kapljevite smjese *n*-pentan(1) – *i*-pentan(2) – neopentan(3) ekvimolarnog sastava pri temperaturi od 25 °C.

**RJEŠENJE:** Kritične temperature komponenata su:  $T_{K1} = 469,7 \text{ K}$ ;  $T_{K2} = 460,39 \text{ K}$ ,  $T_{K3} = 433,75 \text{ K}$ , a kritični tlakovi su:  $p_{K1} = 33,70 \text{ bar}$ ;  $p_{K2} = 33,81 \text{ bar}$ ,  $p_{K3} = 31,99 \text{ bar}$ . Temperatura i tlak ove 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:

$$K_i(p) = \frac{p_i^\bullet}{p}$$

Koeficijent raspodjele ne ovisi o sastavu otopine. Uvrštavanjem izraza u jednadžbu (7.173) dobiva se:

$$f(p) = -1 + \sum_{i=1}^{nk} \frac{y_i p}{p_i^\bullet} = 0, \quad (7.174)$$

odnosno:

$$p = \frac{1}{\sum_{i=1}^{nk} \frac{y_i}{p_i^\bullet}} \quad (7.175)$$

Parametri Antoineove jednadžbe:

$$\log(p_i^\bullet/\text{bar}) = A_i - \frac{B_i}{T/\text{K} + C_i - 273,15}$$

su:

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<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:  $p_1^\bullet = 68350 \text{ Pa}$ ;  $p_2^\bullet = 91760 \text{ Pa}$ ;  $p_3^\bullet = 171400 \text{ Pa}$ ; 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), molarnog 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:

$$\log(p_i^\bullet/\text{mmHg}) = A_i - \frac{B_i}{T/\text{K} + C_i - 273,15}$$

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 iterativnog 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 prvom koraku proračuna pretpostavit će se ravnotežni sastav kapljevite faze, a zatim će se izračunati koeficijenti aktivnosti iz odgovarajućih jednadžbi modela. Uz pretpostavku konstantnih koeficijenata aktivnosti izračunat će se (metodom direktne iteracije) ravnotežni tlak koji zadovoljava prethodnu jednadžbu,  $p'$ . Dobra početna pretpostavka ravnotežnog 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 pretpostavljenog sastava kapljevine. Nove pretpostavke sastava kapljevine izračunavaju se prema:

$$x_i = \frac{y_i}{K_i'}, \quad (7.179)$$

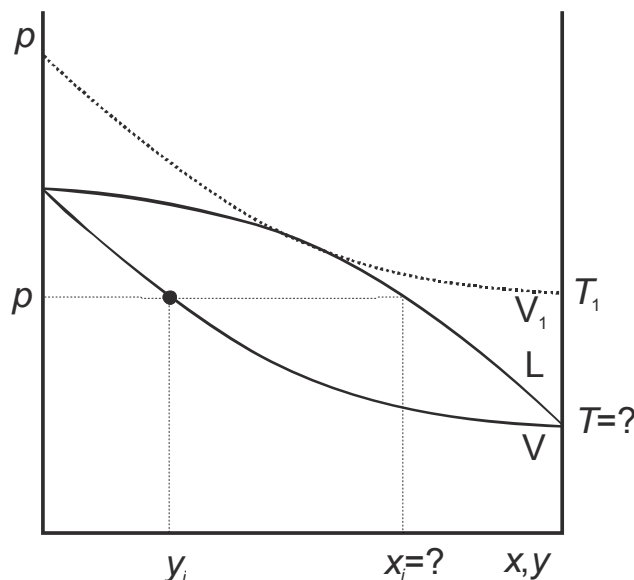
odnosno izravno prema:

$$x_i = \frac{y_i}{\frac{\gamma_i^L p_i^\bullet}{p'} \exp\left[\frac{v_i^L (p' - p_i^\bullet)}{RT}\right]}. \quad (7.180)$$

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 izračunatog ravnotežnog sastava parne faze,  $y_i'$ , sa zadanim,  $y_i$ . U točki završetka proračuna istodobno su zadovoljene ravnotežne jednadžbe sviju komponenata i bilančna jednadžba sastava parne faze. Dijagram toka proračuna je u prilogu 6, a rješenja su:  $p = 318330 \text{ Pa}$ ,  $x_1 = 0,359$ ;  $x_2 = 0,641$ .

## 7.12. Proračun kaplišta uz stalan tlak

Problem proračuna kaplišta 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 inačica tzv. *dew-point* problema. Problem je shematski ilustriran odgovarajućim  $p$ - $x$ - $y$ -dijagramom.



**Slika 7.25** Shematski prikaz problema proračuna kaplišta (rosišta) uz stalan tlak na  $p$ - $x$ - $y$ -dijagramu dvokomponentnog sustava. Crna točka označava poznati sastav pare,  $y_i$ , i tlak sustava,  $p$ . Crtkanom linijom označena je *vaporus* krivulja  $V_1$  pri temperaturi  $T_1$ . Sustav je u plinovitom stanju. Snižanjem temperature *vaporus* krivulja pomiče se naniže i, u trenutku kada dosegne crnu točku pri temperaturi  $T$ , počinje kondenzacija (ukapljivanje). *Vaporus* krivulja označena je slovom  $V$ , a odgovarajuća *liquidus* krivulja slovom  $L$ . Sastav prve kapljice određen je sjecištem izobare i *liquidus* krivulje. 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 stalnom 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) ekvimolarnog 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 koeficijenta 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 Antoineovom 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 Antoineovog 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:

$$\sum_{i=1}^{nk} \frac{y_i}{10^{\left(A_i - \frac{B_i}{T/K + C_i - 273,15}\right)}} = \frac{1}{p}. \quad (7.185)$$

Ova nelinearna jednadžba rješava se iterativno, uz prikladnu početnu pretpostavku temperature.

Izračunati ravnotežni tlakovi komponenata su:  $p_1^\bullet = 547770$  Pa;  $p_2^\bullet = 124320$  Pa, koeficijenti raspodjele su  $K_1 = 2,703$ ;  $K_2 = 0,613$ , ravnotežna temperatura (vrelšte) 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 aceton(1) – voda(2), molarnog 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 Wilsonovog modela, parametri Antoineove jednadžbe, gustoće i molarne mase kapljevutih 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 obiju komponenata. Koeficijent raspodjele funkcija je sastava i temperature. Uz pretpostavku idealnog vladanja parne faze vrijedi:

$$K_i = \frac{\gamma_i^L(x_i, T) p_i^\bullet(T)}{p} \exp\left\{ \frac{v_i^L(T) [p - p_i^\bullet(T)]}{RT} \right\}. \quad (7.186)$$

Jednadžba za  $K_i$  izrazito je nelinearna. Problem će se riješiti metodom pokušaja i pogreške.

U prvom će se koraku pretpostaviti ravnotežna temperatura,  $T$ . Zatim će se pretpostaviti još i vrijednosti sastava kapljevite faze,  $x_i$ . Iz pretpostavljenih će se vrijednosti izračunati ravnotežni tlakovi čistih komponenata i koeficijenti aktivnosti u kapljevitoj fazi. Slijedi izračunavanje približnog ravnotežnog tlaka,  $p'$ , rješavanjem jednadžbe:

$$p' = \sum_{i=1}^{nk} x_i \gamma_i^L p_i^\bullet \exp\left[ \frac{v_i^L(p' - p_i^\bullet)}{RT} \right]. \quad (7.187)$$

Kao početna pretpostavka tlaka za izračunavanje metodom izravne iteracije može poslužiti vrijednost dobivena na osnovi Raoultova zakona, izraz (7.159):

$$p = \sum_{i=1}^{nk} x_i p_i^{\bullet}$$

Slijedi izračunavanje približnog 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 zadanom. 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 ravnotežnog 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 povišiti, a za  $p' > p$  sniziti za određeni korak. Tada treba ponoviti cijeli proračun. Radi se, dakle, o pretraživanju temperaturnog 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:  $t = 121,84$  °C;  $x_1 = 0,022$ ;  $x_2 = 0,978$ . Dijagram toka proračuna je u prilogu 8.

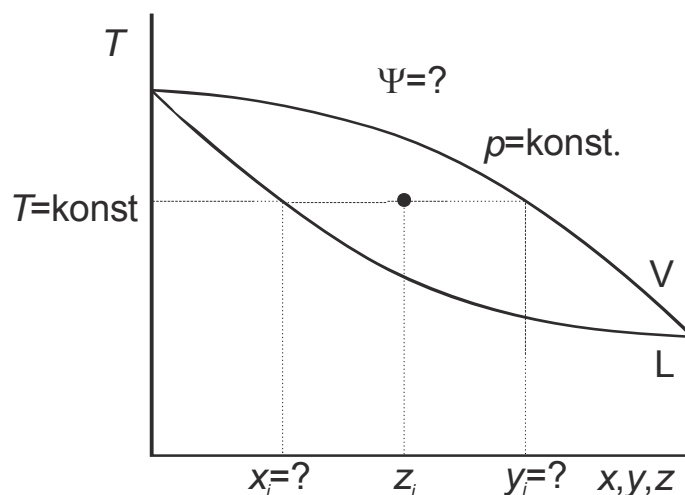
### 7.13. Proračun jednokratnog isparavanja uz stalan tlak i temperaturu

Ova se vrsta kemijsko-inženjerskog problema na engleskom naziva *isothermal flash problem*, od čega dolazi hrvatski kolokvijalno „izotermni flash“. Problem se u kemijskom inženjerstvu susreće npr. kada se struja kapljevine poznatog sastava,  $z_i$ , preko redukcijuskog 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,  $T$ , najčešće 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 može uzeti iz okoliša (izotermni uvjeti – „izotermni flash“), ili iz same kapljevine (izolirani isparivač, brzina uspostavljanja ravnoteže znatno veća od brzine izmjene topline, adijabatski uvjeti – „adijabatski flash“). Primjer ovakve separacije je odvajanje lakohlapljivih plinova, vodika i metana, iz smjese viših ugljikovodika.

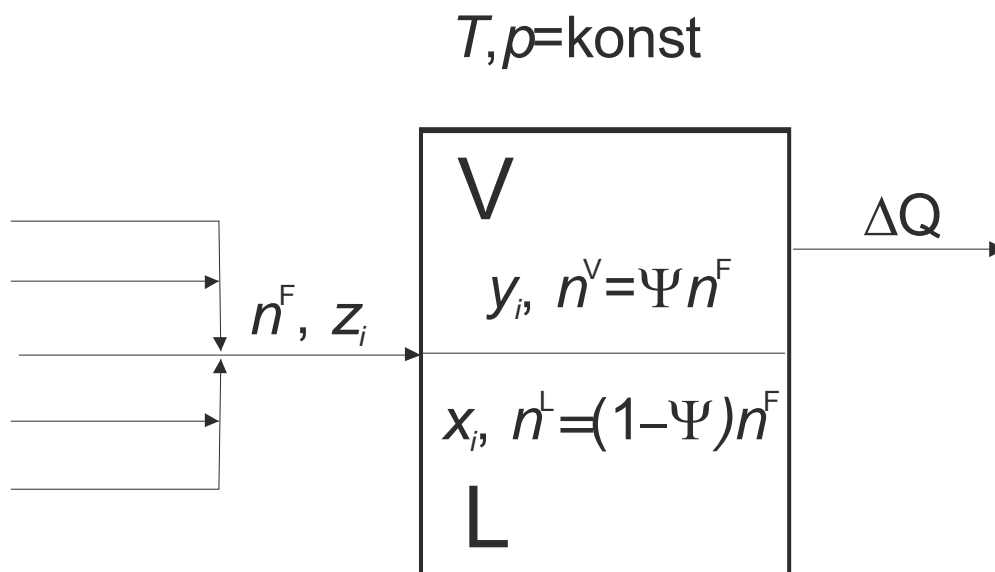
Za provedbu proračuna u izotermno-izobarnim uvjetima nije bitno agregatno stanje ulazne smjese, već samo njezin ukupni sastav. Slična formulacija problema može se pojaviti i kod djelomičnog ukapljivanja, ili pri miješanju više ulaznih struja, npr. na ravnotežnom stupnju destilacijske kolone, gdje se u pravilu miješa jedna ulazna plinovita i jedna ulazna kapljevita

struja, uspostavlja se fazna ravnoteža pri čemu nastaju dvije izlazne struje, para i kapljevina u međusobnoj ravnoteži.

Problem se shematski može ilustrirati na  $T$ - $x$ - $y$ -dijagramu, slika 7.26, ili na shematskom prikazu separacijskog problema, slika 7.27.



**Slika 7.26** Shematski prikaz problema proračuna jednokratnog isparavanja uz stalan tlak i temperaturu na  $T$ - $x$ - $y$ -dijagramu dvokomponentnog sustava. Crna točka označava poznati ukupni sastav jedne ili više ulaznih struja,  $z_i$ , pri poznatom tlaku sustava,  $p$ , i temperaturi,  $T$ . Točka se nalazi u dvofaznom području i razdvaja se po veznoj liniji na paru i kapljevina u međusobnoj ravnoteži, odgovarajućih sastava  $y_i$ , odnosno  $x_i$ . Ukupni molarni udio pare u sustavu nakon separacije je  $\Psi$ , a ukupni molarni udio kapljevine  $1-\Psi$ . Može se odrediti grafički, primjenom pravila poluge, ili numerički.



**Slika 7.27** Shematski prikaz separacijskog problema. Jedna ili više ulaznih struja (kapljeviti ili plinoviti), ukupne količine tvari  $n^F$  i ukupnog sastava  $z_i$ , uvodi se u separator. Smjesa se razdvaja na paru, V, količine tvari  $n^V$  i sastava  $y_i$ , odnosno kapljevina L, količine tvari  $n^L$  i sastava  $x_i$ . Udio parne faze u sustavu označava se s  $\Psi$ . Ako u sustavu dolazi do neto isparavanja, troši se određena količina topline,  $\Delta Q$ , a ako dolazi do neto ukapljivanja, oslobađa se određene količine topline,  $\Delta Q$ . Uvjet izotermnosti ostvaruje se izmjenom  $\Delta Q$  s okolinom kroz stjenku neizolirane procesne posude.

Problem jednokratnog isparavanja formulira se kao:

$$p, T, z_i \rightarrow x_i, y_i, \Psi.$$

Ukupan broj nepoznanica je  $2nk+1$ , od čega  $nk$  molarnih udjela u parnoj fazi,  $y_i$ ,  $nk$  molarnih udjela u kapljevitost fazi,  $x_i$ , te udio parne faze u sustavu  $\Psi$ . Za rješavanje problema treba postaviti  $nk$  ravnotežnih jednažbi (7.155):

$$K_i(p, T, x_i, y_i) = \frac{y_i}{x_i},$$

zatim još i  $nk$  bilančnih jednažbi za sve komponente:

$$n_i^F = n_i^L + n_i^V, \quad (7.188)$$

odnosno, prema obliku (7.3):

$$z_i n^F = x_i n^L + y_i n^V.$$

Dijeljenjem s ukupnom količinom tvari dobiva se:

$$z_i = (1 - \Psi)x_i + \Psi y_i. \quad (7.189)$$

Preostala jednažba može biti bilo bilančni uvjet za parnu fazu (7.5):

$$\sum_{i=1}^{nk} y_i = 1,$$

bilo bilančni uvjet za kapljevitost fazu (7.6):

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i = 1,$$

bilo kombinirani bilančni uvjet Rachforda i Ricea (RACHFORD, 1952.):

$$\sum_{i=1}^{nk} y_i - \sum_{i=1}^{nk} x_i = 0. \quad (7.190)$$

Bilančne jednažbe za komponente mogu se kombinirati s ravnotežnim. 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 kapljevitost 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 bilančni uvjet Rachforda i Ricea (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,  $\Psi$ . 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 količine i sastav parne i kapljevite faze.

**RJEŠENJE:** Smatrat će se da se opisana ugljikovodična smjesa vlada idealno, kako u parnoj (jedandažba stanja idealnog plina), tako i u kapljevitoj fazi (Raoultov zakon). Molarni udio parne faze,  $\Psi$ , izračunat će se rješavanjem kombiniranog bilančnog uvjeta Rachforda i Ricea (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 Antoineovom 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, odnosno kapljevite faze, izračunati prema jednadžbama (7.192), odnosno (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,  $x$ , odnosno 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 jednokratnog 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, ekvimolarnog 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):

$$K_i = \frac{\gamma_i^L p_i^\bullet}{p} \exp \left[ \frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right].$$

Ravnotežni se tlakovi izračunavaju prema Antoineovom izrazu:

$$\log(p_i^\bullet / \text{mmHg}) = A_i - \frac{B_i}{T/\text{K} + C_i - 273,15},$$

---

uz parametre:

	A	B	C
acetone	7,23967	1279,87	237,50
acetonitril	7,24299	1397,93	238,89

U točki rješenja treba zadovoljiti bilančni uvjet za kapljevitost prema (7.194):

$$\sum_{i=1}^{nk} \frac{z_i}{1 + \Psi(K_i - 1)} = 1. \quad (7.197)$$

Proračun se provodi iterativno. U prvom se koraku pretpostavlja sastav kapljevitostne faze. Zatim se izračunavaju koeficijenti aktivnosti, pa koeficijenti raspodjele komponenta ( $K$ -vrijednosti). Uz izračunate  $K$ -vrijednosti, traži se  $\Psi$  koji zadovoljava prethodnu jednadžbu (jednadžba je nelinearna i rješava se iterativno – potrebno je prikladno odabrati početnu pretpostavku  $\Psi$ ). 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 kapljevitostne faze, različite od prvobitno pretpostavljenih. Proračun se vraća na korak izračunavanja koeficijenata aktivnosti. Prekid iteracije ostvaruje se kada sastavi kapljevitostne faze, izračunati u dvama uzastopnim koracima postanu praktički jednaki.

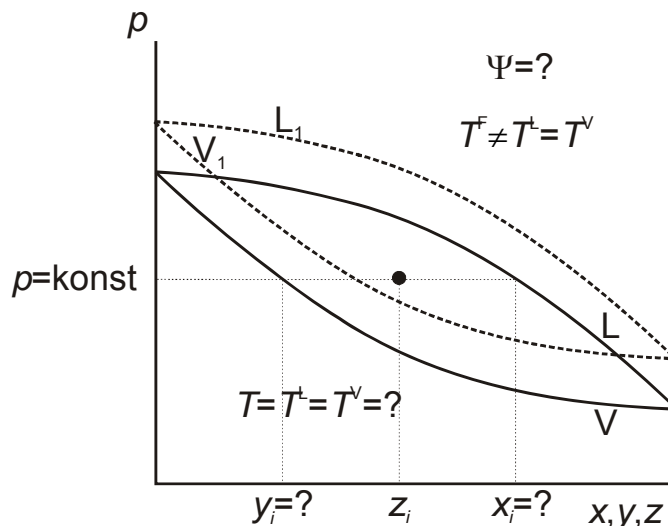
Dijagram toka proračuna nalazi se u prilogu 10, a konačni rezultati su:  $x_1 = 0,4084$ ;  $y_1 = 0,6300$ ;  $\Psi = 0,4131$ .

## 7.14. Proračun jednokratnog 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 jednokratnog isparavanja u izotermnim uvjetima jest u uvjetima izmjene topline s okolinom. Kod adijabatskog 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, poznatog ukupnog 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.

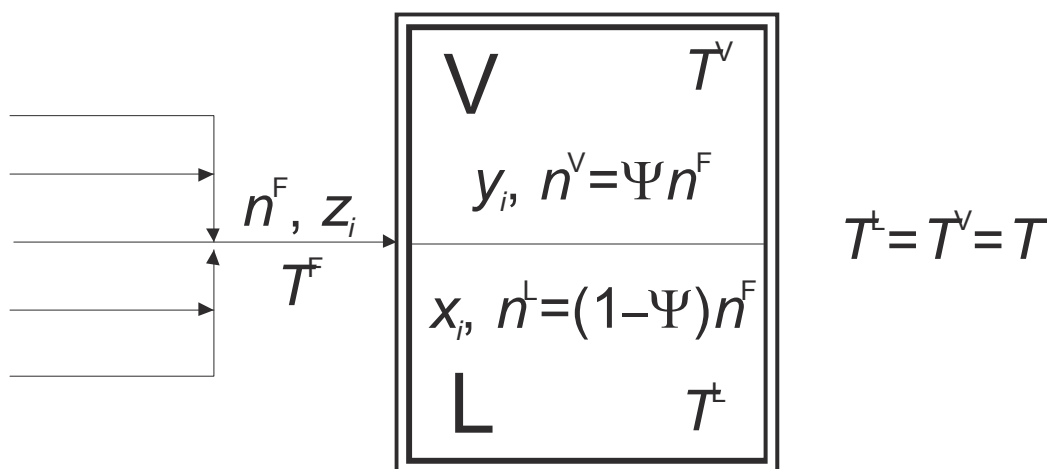
Problem se shematski može ilustrirati na  $p$ - $x$ - $y$ -dijagramu, slika 7.28, ili na shematskom prikazu separacijskog problema, 7.29.





**Slika 7.28** Shematski prikaz problema proračuna jednokratnog isparavanja uz stalan tlak i entalpiju na  $p$ - $x$ - $y$ -dijagramu dvokomponentnog sustava. Crna točka označava poznati ukupni sastav jedne ili više ulaznih struja,  $z_i$ , pri poznatom tlaku sustava,  $p$ . Crtkano su označene *vaporus* i *liquidus* krivulje ( $V_1$ , odnosno  $L_1$ ) za ulaznu temperaturu  $T^F$ . Sustav je u nestabilnom području i dolazi do faze separacije, u prikazanom 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 *vaporus* i *liquidus* krivulje iscrtane punom linijom (V, odnosno L). U stanju ravnoteže sastavi pare i kapljevine  $y_i$ , odnosno  $x_i$ , očitavaju se iz uctane vezne linije pri stalnom tlaku. Ukupni molarni udio pare u sustavu nakon separacije je  $\Psi$ , a ukupni molarni udio kapljevine  $1-\Psi$ .

$H, p = \text{konst}$



**Slika 7.29** Shematski prikaz separacijskog problema. Jedna ili više ulaznih struja (kapljeviti ili plinoviti), ukupne količine tvari  $n^F$ , ukupnog sastava  $z_i$ , i srednje ulazne temperature  $T^F$  uvodi se u separator. Smjesa se razdvaja na paru, V, količine tvari  $n^V$  i sastava  $y_i$ , odnosno kapljevinu L, količine tvari  $n^L$  i sastava  $x_i$ . Udio parne faze u sustavu označava se s  $\Psi$ . Ako u sustavu dolazi do neto isparavanja, troši se određena količina topline,  $\Delta Q$ , a ako dolazi do neto ukapljivanja, oslobađa se određena količina topline,  $\Delta Q$ . Sustav je izoliran, i utrošena, odnosno oslobođena količina topline mijenjat će izlaznu temperaturu do njene ravnotežne vrijednosti,  $T$ .

Problem adijabatskog jednokratnog isparavanja formulira se kao:

$$p, T^F, z_i \rightarrow x_i, y_i, \Psi, T.$$

Ukupan broj nepoznanica je  $2nk+2$ , od čega  $nk$  molarnih udjela u parnoj fazi,  $y_i$ ,  $nk$  molarnih udjela u kapljevitosti fazi,  $x_i$ , udio parne faze u sustavu  $\Psi$  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):

$$n_i^F = n_i^L + n_i^V,$$

odnosno (7.3):

$$z_i n^F = x_i n^L + y_i n^V.$$

Dijeljenjem s ukupnom količinom tvari dobiva se ponovo (7.189):

$$z_i = (1 - \Psi)x_i + \Psi y_i.$$

Za 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 bilančni uvjet Rachforda i Ricea (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-izobarnog problema, bilančne jednažbe za komponente mogu se kombinirati s ravnotežnim. Zamjenom  $x_i$  s  $y_i/K_i$  dobiva se (7.191):

$$z_i = (1 - \Psi) \frac{y_i}{K_i} + \Psi y_i,$$

odnosno (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 bilančni uvjet Rachforda i Ricea (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 jednadžba za entalpiju može se iskazati preko količina 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 eksces 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 količinom 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 smjesa ugljikovodika, eksces entalpije mogu se 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, umjesto molarnih entalpija komponenata, raspolaze podacima za specifične entalpije ( $h_{\text{sp}}$  [J kg<sup>-1</sup>], umjesto  $h$  [J mol<sup>-1</sup>]). Tada se može pisati:

$$\sum_{i=1}^{nk} M z_i h_{\text{sp},i}^{\bullet F} - (1 - \Psi) \sum_{i=1}^{nk} M x_i h_{\text{sp},i}^{\bullet L} - \Psi \sum_{i=1}^{nk} M y_i h_{\text{sp},i}^{\bullet V} = 0. \quad (7.205)$$

Pri uvjetima stalnog, razmjerno niskog tlaka, entalpije komponenata, bilo u parnoj, bilo u kapljevitoj fazi, funkcije su temperature. Stoga se može pisati:

$$g(\Psi, T) = \sum_{i=1}^{nk} M z_i h_{\text{sp},i}^{\bullet F} - (1 - \Psi) \sum_{i=1}^{nk} M x_i h_{\text{sp},i}^{\bullet L} - \Psi \sum_{i=1}^{nk} M y_i h_{\text{sp},i}^{\bullet V} = 0. \quad (7.206)$$

Jednadžbe (7.200) i (7.206) tvore sustav dviju nelinearnih jednadžbi s dvjema nepoznicama, koji se može rješavati, primjerice, razmjerno jednostavnim iterativnim Newton-Raphsonovim postupkom. U općem, pak, slučaju, potrebno je uzeti u obzir još i ovisnost eksces entalpija, odnosno koeficijenata raspodjele o sastavu parne, odnosno kapljevite faze, pa je postupak rješavanja ovih jednadžbi 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 nazivnom tlaku (120 psi u anglosaksonskim jedinicama), ovisnost  $K$ -vrijednosti o temperaturi može se opisati empirijskim polinomnim izrazom oblika:

$$K = \alpha K_{ip} \quad (7.207)$$

$\alpha$  je relativna hlapljivost ugljikovodika u odnosu na  $i$ -pentan.  $K_{ip}$  je koeficijent raspodjele  $i$ -pentana. Temperature 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	$2,99664 \cdot 10^{-4}$
$n$ -butan(2)	9,47755	$-3,51377 \cdot 10^{-2}$	$3,93466 \cdot 10^{-5}$
$n$ -pentan(3)	0,536235	$6,34761 \cdot 10^{-4}$	$6,12360 \cdot 10^{-7}$

Prikazane ovisnosti vrijede u temperaturnom području od interesa.

Entalpije ugljikovodika, bilo u parnoj, bilo u kapljevitoj fazi, također su funkcije temperature, i opisane su empirijskim izrazima koji vrijede u promatranom temperaturnom 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
$n$ -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
$n$ -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 eksces 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<sup>-1</sup>. Entalpija ravnotežne smjese pare i kapljevine mora odgovarati ulaznoj.

Proračun se svodi na iterativno rješavanje bilančnog uvjeta Rachforda i Ricea (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,  $\Psi$ , koji zadovoljava bilančni uvjet Rachforda i Ricea. Iz izračunatog se  $\Psi$  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, pozitivna korekcijska konstanta.

S novom temperaturom, proračun se vraća na korak izračunavanja koeficijenata raspodjele. Kraj proračuna ostvaruje se podudaranjem izračunatih iznosa ulazne i izlazne entalpije sustava,  $h^F$ , odnosno  $h$ .

Konačni rezultati proračuna su:  $h = h^F = 927,2$  kJ mol<sup>-1</sup>;  $\Psi = 0,2147$ ;  $x_1 = 0,4186$ ;  $x_2 = 0,1065$ ;  $x_3 = 0,4749$ ;  $y_1 = 0,7980$ ;  $y_2 = 0,0761$ ;  $y_3 = 0,1259$ . 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. Ovima treba dodati još i proračun jednokratnog isparavanja pri stalnom tlaku i entropiji (za turbine gdje dolazi do djelomičnog ukapljivanja višekomponentnog radnog fluida) i proračun jednokratnog isparavanja pri stalnoj unutrašnjoj 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 ( <i>bubble point</i> )	Proračun kapljišta ( <i>dew point</i> )	Proračun jednokratnog isparavanja
Formulacija	$T, x_i \rightarrow p, y_i$	$T, y_i \rightarrow p, x_i$	$p, T^F, z_i \rightarrow x_i, y_i, \Psi, T$
Broj nepoznanica	$n_{k+1}$	$n_{k+1}$	$2n_{k+2}$
Ravnotežne jednažbe $K_i = y_i/x_i$	X	X	X
Bilančne jednažbe po komponentama $z_i = (1-\Psi)x_i + \Psi y_i$		X	X
Bilančna jednažba za parnu fazu $\sum y_i = 1$	X		
Bilančna jednažba za kapljevitu fazu $\sum x_i = 1$		X	X
Kombinirana bilančna jednažba Rachforda i Ricea $\sum y_i - \sum x_i = 1$		X	X (jedna od dvije)
Entalpijska bilančna 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.
- (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](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*, Thermochemica 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.



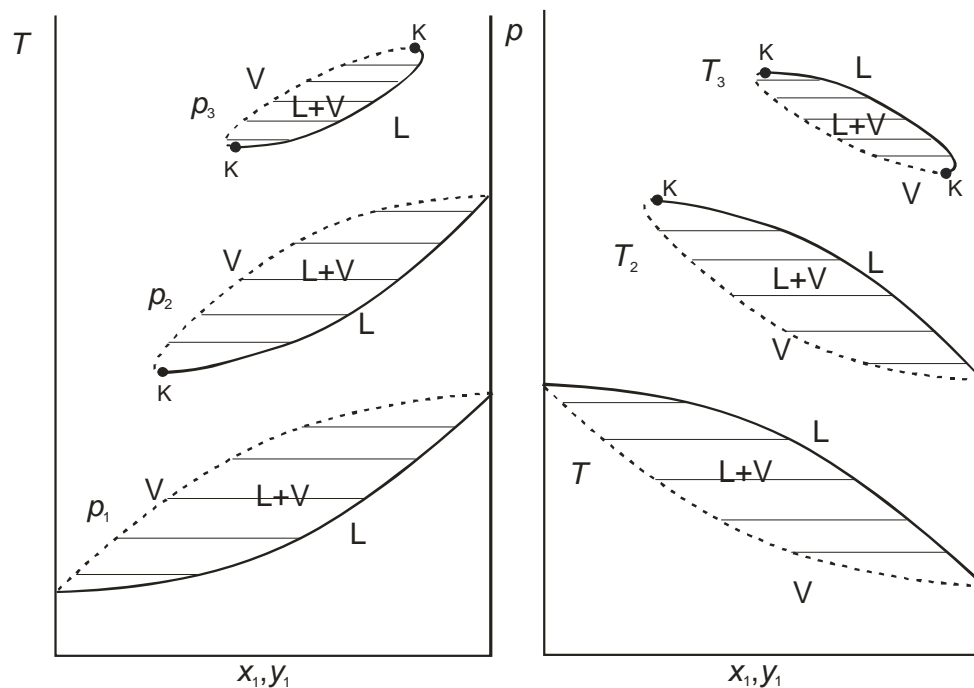
---

## 8. Više o ravnoteži para–kapljevina

U ovom će se poglavlju obraditi još neki aspekti ravnoteže para–kapljevina, izvan granica osnovnoga tečaja.

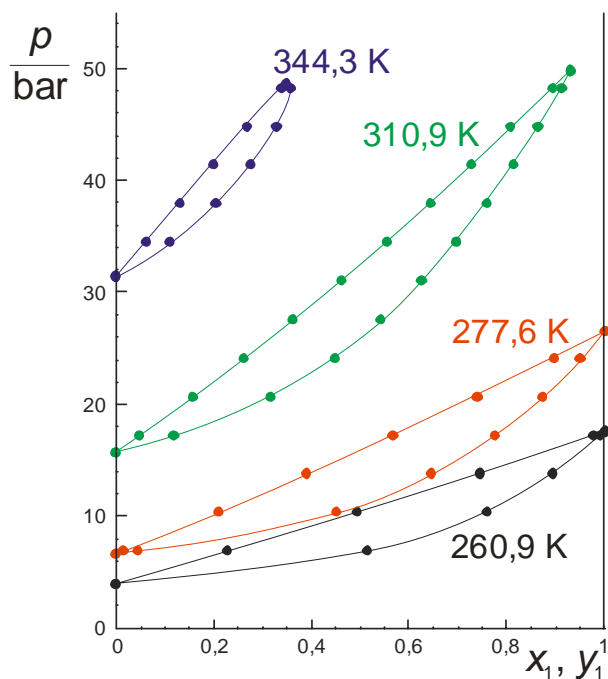
### 8.1. Fazni dijagrami ravnoteže para–kapljevina u kritičnom području

Promotri li se trodimenzijski fazni dijagram ravnoteže para–kapljevina u dvokomponentnom 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 je ponašanje ilustrirano slikom 8.1.

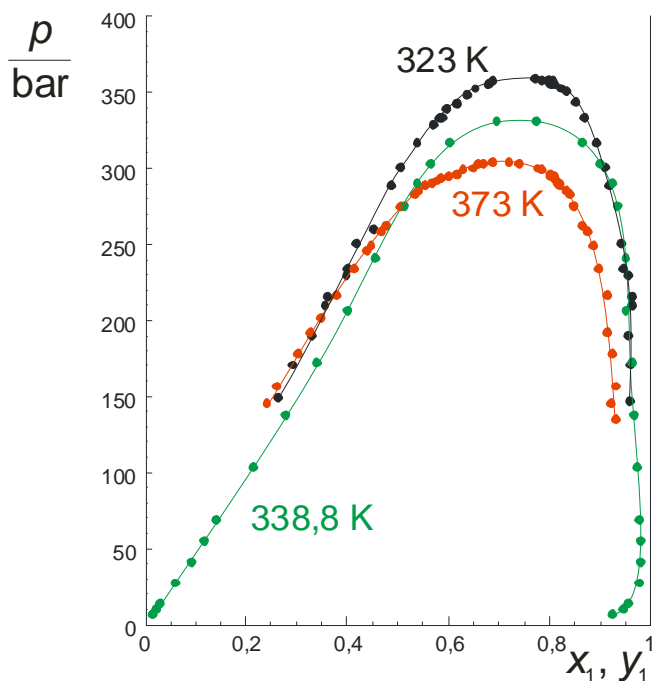


**Slika 8.1** Ilustracija jednog od mogućih oblika faznih dijagrama para–kapljevina u dvokomponentnim sustavima u blizini kritičnog područja. Na lijevoj je slici  $T$ - $x$ - $y$ -dijagram. Pri tlaku  $p_1$ , obje su komponente ispod kritičnih temperatura, i fazna ravnoteža postoji u cijelom području 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 ograničenom, srednjem području sastava dvokomponentnih smjesa. Označene su kritične točke dvokomponentnih sustava kod kojih sastavi (svojstva) pare i kapljevina u ravnoteži postaju identični. Na desnoj je slici analogni  $p$ - $x$ - $y$ -dijagram. Ilustracija prema (SMITH, 1996.).

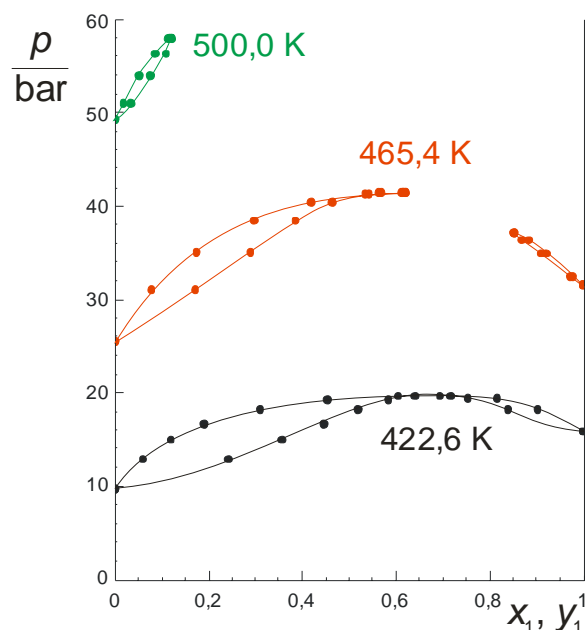
Na slikama 8.2–8.4 prikazani su primjeri eksperimentalnih faznih dijagrama u blizini kritičnog područja dvokomponentnih smjesa.



**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 *liquidus*, odnosno *vaporus* krivulje i iscrtane su radi jasnoće prikaza. Pri nižim temperaturama, smjesa ugljikovodika vlada se praktički idealno u kapljevitoj fazi, o čemu svjedoče praktički linearne *liquidus* krivulje. Pri višim temperaturama premašena je kritična temperatura etana od 305,32 K. Smjesa se može ukapljiti tek u ograničenom 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 Elbishlaura i suradnika pri 338,8 K (ELBIHSLAWI, 1951.). Točkama su označeni sastavi parne i kapljevite faze u međusobnoj ravnoteži; linije prikazuju *liquidus*, odnosno *vaporus* krivulje i iscrtane su radi jasnoće prikaza. Sve temperature su znatno iznad kritične temperature metana od 190,56 K. Unatoč tome, smjese se mogu ukapljiti u širokom području sastava. Kritične točke – mjesta gdje se sastaju *liquidus* i *vaporus* krivulje nalaze se na maksimumima prikazanih krivulja. Kod mjerenja pri 338,8 K, podaci pokazuju da pravci stalnog udjela metana od oko 0,93–0,98 dvaput presijecaju *vaporus* krivulju, što znači da s povećanjem tlaka prvo dolazi do djelomične kondenzacije, a zatim do ponovnog isparavanja (retrogradna kondenzacija).

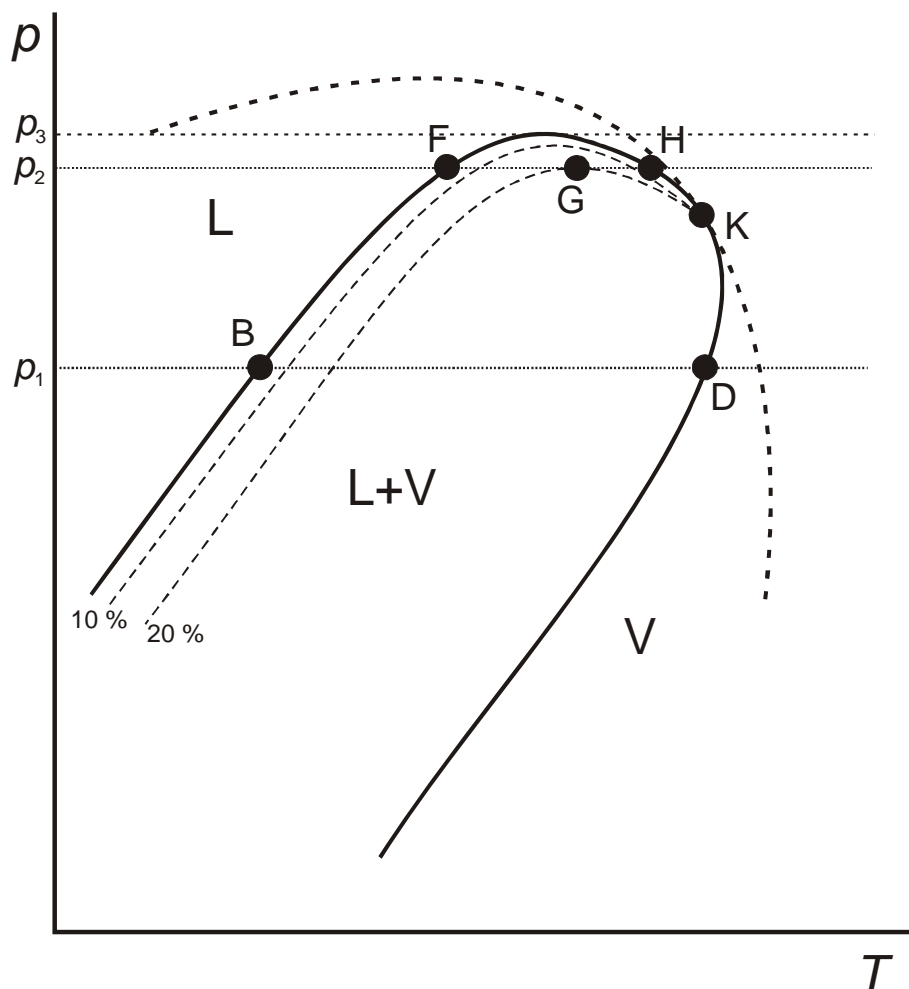


**Slika 8.4** Eksperimentalni  $p$ - $x$ - $y$  fazni dijagram u sustavu  $n$ -pentan(1) – etanol(2), prema podacima Seo i suradnika (SEO, 2000.). Točkama su označeni sastavi parne i kapljevite faze u međusobnoj ravnoteži; linije prikazuju *liquidus*, odnosno *vaporus* krivulje i iscrtane su radi jasnoće prikaza. Temperatura od 422,6 K manja je od kritičnih temperatura komponentata,  $T_{K1} = 469,70$  K,  $T_{K2} = 513,92$  K. Oblik faznog dijagrama upućuje na azeotropni sustav s maksimumom tlaka para. Kod temperature od 465,4 K, koja je bliska, ali još uvijek ispod kritične temperature  $n$ -pentana, postoji srednje područje sastava u kojem se para ne može ukapljiti. Naime, ukapljivanje je zapriječeno snažnim odbojnim međudjelovanjima komponentata. 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 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 shematskog 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 očekivanog smanjenja. Također, slike razjašnjavaju pojmove krikondenterme kao najviše temperature višekomponentnog sustava pri kojoj mogu postojati parna i kapljevita faza u ravnoteži, odnosno krikondenbare kao najvišeg tlaka pri kojem mogu postojati parna i kapljevita faza u ravnoteži. Pojava retrogradne kondenzacije može se opaziti pri iskorištavanju ležišta prirodnog plina i nafte, u kojima vladaju uvjeti dovoljno visokih tlakova i temperatura.





**Slika 8.6** Uvećani shematski prikaz  $p$ - $T$ -dijagrama za dvokomponentnu smjesu u blizini kritičnog područja. Punim linijama označene su *vaporus* i *liquidus* krivulja koje se sastaju u kritičnoj točki K. Kritična točka ujedno leži na kritičnoj krivulji, iscrtanij debljom isprekidanom crtom. Prikazana je i obitelj krivulja koje povezuju točke jednakog 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  $T_2$ , koji je iznad kritičnog za promatrani sustav, s povišenjem temperature prvo se odvija isparavanje, od točke F do točke G; daljnjim rastom temperature dolazi do povratnog ukapljivanja (retrogradne kondenzacije); u točki H izoterma 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, prema engl. *cricondenbar*.

### 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, pored virijalne, još i jednadžbe stanja realnih plinova trećeg stupnja, poglavito Soave-Redlich-Kwongova ili Peng-Robinsonova, ili njihove novije modifikacije (Peng-Robinson-Stryjek-Vera i sl.). Jednadžbe se kombiniraju sa standardnim pravilima miješanja ili, u posljednje vrijeme, s pravilima miješanja prema Wongu i Sandleru, o kojima će više riječi biti u posebnom odjeljku. Primjenu jednadžbi stanja trećeg stupnja treba ograničiti na podkritično područje, jer one, kako je već spomenuto, daju jedinstveno rješenje za kritični koeficijent kompresibilnosti ( $z_K = 1/3$  za SRK, odnosno  $z_K = 0,3074$  za PR), koje nije u skladu s eksperimentalnim podacima. Osim navedenih, moguće je primijeniti i Benedict-Webb-

Rubinovu jednadžbu stanja – jednadžba, međutim, ima velik broj parametara, odnosno pripadajućih pravila miješanja, što ograničava njenu primjenjivost.

Postupak proračuna fazne ravnoteže para–kapljevina u području visokih temperatura i tlakova ilustrirat će se dvama primjerima.

**PRIMJER 8.1:** Izračunati vrelište (ravnotežni tlak) kapljevite smjese etan(1) – propan(2), molarnog 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 objiju 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. S obzirom da se radi o smjesi ugljikovodika, neidealnost objiju 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 jednadžbi 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):

$$K_i = \frac{p_i^*}{p}, \quad (8.3)$$

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  $a_i$ ,  $\alpha_i$  i  $b_i$  za dvije komponente, izrazima za jednadžbu stanja SRK prema (2.115), (2.103), (2.117) odnosno (2.116):

$$a_i = \frac{0,427480R^2T_{Ki}^2}{P_{Ki}}, \quad (8.5)$$

$$b_i = \frac{0,086640RT_{Ki}}{P_{Ki}}, \quad (8.6)$$

$$\kappa_i = 0,48508 + 1,55171\omega_i - 0,15613\omega_i^2, \quad (8.7)$$

$$\alpha_i = \left[ 1 + \kappa \left( 1 - \sqrt{T/T_{Ki}} \right) \right]^2. \quad (8.8)$$

Izračunati parametri  $a_i$ ,  $\alpha_i$  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), odnosno (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 ukrštenog 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 ovi se parametri mogu smatrati konstantnima, jer ovise jedino o zadanom sastavu kapljevine i zadanoj temperaturi.



Parametre je potrebno izračunati i za parnu smjesu. Primjenjuju se jednadžbe (8.9) i (8.10); sastavi  $x_i$  zamjenjuju se sa sastavima  $y_i$ . Ovi će se parametri mijenjati tijekom proračuna, kako se bude mijenjala i trenutačna vrijednost sastava pare.

Koeficijenti kompresibilnosti kapljevine i pare,  $z^L$ , odnosno  $z^V$ , izračunavaju se rješavanjem SRK polinoma trećeg 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 kapljevine se smjese izabire minimalno rješenje kao  $z^L$ , a kod parne maksimalno kao  $z^V$ .

Koeficijenti fugacitivnosti komponenata izračunavaju se (za SRK jednadžbu) izrazom (7.41):

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b_M} (z-1) - \ln \left[ z \left( 1 - \frac{b_M}{v} \right) \right] + \frac{1}{b_M RT} \left( \frac{(a\alpha)_M b_i}{b_M} - 2 \sum_j y_j (a\alpha)_{ij} \right) \ln \left( 1 + \frac{b_M}{v} \right).$$

Iz koeficijenata fugacitivnosti komponenata u parnoj, odnosno kapljevitofazi 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 izračunavanje 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, izračunati sastav pare i kapljevine na koju se razdvaja nestabilna smjesa etan(1) – propan(2), molarnog 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 jednokratnog 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  $\Psi$ . 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 bilančni uvjet Rachforda i Ricea (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 prvom 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):

$$K_i = \frac{p_i^*}{p}.$$

Slijedi pretpostavljanje početne vrijednosti molarnog udjela parne faze u sustavu, npr.  $\Psi = 0,5$ . Iterativnim postupkom rješava se nelinearna jednadžba (7.195),  $f(\Psi)$  po  $\Psi$ . 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 jednofaznom 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, odnosno parne faze, primjenom izraza (7.193), odnosno (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 zadanih tlaka i temperature izračunavaju se koeficijenti kompresibilnosti,  $z^L$  i  $z^V$ ; ukoliko je izračunati koeficijent kompresibilnosti kapljevine,  $z^L$ , veći od pseudokritičnog,  $z_{KM}$ , izračunatog prema:

$$z_{KM}^L = \sum_{i=1}^{nk} x_i z_{Ki}^L, \quad (8.13)$$

u sustavu nema kapljevine. Također, ako je izračunati koeficijent kompresibilnosti pare,  $z^V$ , manji od pseudokritičnog:

$$z_{KM}^V = \sum_{i=1}^{nk} y_i z_{Ki} \quad (8.14)$$

u sustavu nema pare.

Ako u sustavu postoji i kapljevinna i para, izračunavaju se parcijalni koeficijenti fugacitivnosti,  $\hat{\phi}_i^L$  i  $\hat{\phi}_i^V$ . Opis izračunavanja koeficijenta kompresibilnosti, odnosno fugacitivnosti prikazan je u prethodnom 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 kapljevitaj 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  $\Psi$  tražena su rješenja.  $\varepsilon$  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 molarnog udjela parne faze u sustavu,  $\Psi$ . 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. Pravila miješanja Wonga i Sandlera

Wong-Sandlerova pravila miješanja (WONG, 1992.) razmjerna su novost u kemijskom inženjerstvu, a već zauzimaju važno mjesto u predviđanju fazne ravnoteže para–kapljevinna.

Pri razvoju pravila miješanja, osnovni cilj Wonga i Sandlera bio je osigurati primjenljivost jednadžbe stanja za proračun neidealnosti obiju faza pri faznoj ravnoteži para–kapljevinna u širokom području tlakova i temperatura. U dotadašnjim pristupima, pri primjeni jednadžbi stanja poput Peng-Robinsonove ili Soave-Redlich-Kwong jednadžbe stanja ograničavajući čimbenik bio je  $k_{ij}$ , empirijski parametar, 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 kapljevitaj faze.

Najčešće primjenjivane jednadžbe stanja (Soave-Redlich-Kwong ili Peng-Robinson) svojim parametrima  $a$  i  $b$  mogu načelno zadovoljiti dva granična uvjeta.

U graničnom uvjetu niskih tlakova (plinsko stanje) troparametarska se jednadžba stanja mora svesti na egzaktnu virijalnu jednadžbu stanja, okrnjenu nakon kvadratnog člana. Za drugi virijalni koeficijent,  $B$ , mora stoga vrijediti pravilo miješanja:

$$B_M(T, x) = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij}(T), \quad (8.18)$$

U usporedbi virijalne s troparametarskom jednačbom stanja dobije se:

$$B(T) = b - \frac{(a\alpha)(T)}{RT}, \quad (8.19)$$

pa slijedi:

$$b_M - \frac{(a\alpha)_M}{RT} = \sum_i \sum_j y_i y_j \left[ b_{ij} - \frac{(a\alpha)_{ij}}{RT} \right]. \quad (8.20)$$

U drugom graničnom uvjetu beskonačnog tlaka (kapljevito stanje), izjednačava se eksces Helmholtzova energija,  $a^{\text{ex}}$ , izračunata preko jednačbe stanja (eng. *equation of state*, EOS) s onom izračunatom preko modela koeficijenta aktivnosti,  $\gamma$ . Drugim riječima, izjednačavaju se dva načina tretiranja neidealnosti kapljevite faze. Eksces Helmholtzova energija praktički je neovisna o tlaku, a pri niskim tlakovima po iznosu je približno jednaka eksces Gibbsovoj energiji,  $g^{\text{ex}}$ . Stoga vrijedi:

$$a_{\text{EOS}}^{\text{ex}}(T, p \rightarrow \infty, x) = a_{\gamma}^{\text{ex}}(T, p \rightarrow \infty, x) = a_{\gamma}^{\text{ex}}(T, p = 1 \text{ bar}, x) \approx g_{\gamma}^{\text{ex}}(T, p = 1 \text{ bar}, x). \quad (8.21)$$

Kada tlak teži beskonačnom, vrijede izrazi:

$$\lim_{p \rightarrow \infty} v_i = b_i, \quad (8.22)$$

$$\lim_{p \rightarrow \infty} v_M = b_M, \quad (8.23)$$

Stoga izraz za eksces Helmholtzovu energiju pri beskonačnom tlaku glasi:

$$a_{\text{EOS}}^{\text{ex}} = C \left[ \frac{(a\alpha)_M}{b_M} - \sum_i x_i \frac{(a\alpha)_i}{b_i} \right], \quad (8.24)$$

gdje je  $C$  konstanta čija vrijednost ovisi o primijenjenoj jednačbi stanja.

Kombiniranjem i preuređenjem osnovnih jednačbi (8.18)–(8.24) može se doći do konačnih iskaza Wong-Sandlerovih pravila miješanja:

$$\frac{(a\alpha)_M}{RT} = Q \frac{D}{1-D}, \quad (8.25)$$

$$b_M = \frac{Q}{1-D},$$

$$Q = \sum_i \sum_j x_i x_j \left[ b_{ij} - \frac{(a\alpha)_{ij}}{RT} \right], \quad (8.26)$$

$$D = \sum_i x_i \frac{(a\alpha)_i}{b_i RT} + \frac{g_{\gamma}^{\text{ex}}(T, x)}{CRT}, \quad (8.27)$$

$$b_{ij} - \frac{(a\alpha)_{ij}}{RT} = \sqrt{\left( b_{ii} - \frac{(a\alpha)_{ii}}{RT} \right) \left( b_{jj} - \frac{(a\alpha)_{jj}}{RT} \right)} (1 - k_{ij}). \quad (8.28)$$

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 širokom 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, odnosno vrelišta čistih komponenata, ipak ne tvori azeotrop.

U prvom će se koraku odrediti parametri NRTL modela opisanog sustava, 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
aceton	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–kapljevine u sustavu aceton(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.

$x_1$	$y_1$	$T/^\circ\text{C}$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$x_1$	$y_1$	$T/^\circ\text{C}$	$\gamma_1$	$\gamma_2$
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 NRTL modela 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 NRTL-modela (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 (8.21), eksces Gibbsova energija izračunata pri temperaturi sustava i niskom tlaku približna je eksces Helmholtzovoj energiji pri temperaturi sustava i bilo kojem tlaku, i može se opisati jednadžbom stanja trećeg stupnja. Odabrana je PRSV jednadžba stanja; Stryjek-Verinu modifikaciju Peng-Robinsonove jednadžbe stanja karakterizira temperaturna ovisnost interakcijskog parametra  $\alpha(T)$ , dana izrazom (2.137):

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

$\kappa$  je univerzalna polinomna funkcija (2.138) koeficijenta acentričnosti  $\omega$ :

$$\kappa = 0,378893 + 1,4897153\omega - 0,17131848\omega^2 + 0,0196554\omega^3.$$

$\kappa_1$  je dopunski parametar, karakteristika svakog pojedinog fluida, koji se prilagođava eksperimentalnim volumetrijskim podacima, posebice onima u blizini ravnotežne krivulje. Vrijednosti  $\kappa_1$  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 deklariranom području tlakova od 0,02 do 2 bar, odnosno u odgovarajućem području temperatura, iako bi bilo bolje primijeniti Wagnerovu jednadžbu i šire područje tlakova. Tražit će se minimalno odstupanje ravnotežnog tlaka izračunatog prema Antoineovoj jednadžbi i onog izračunatog iz PRSV-jednadžbe:

$$OF(\kappa_1) = \sum_{j=1}^{nd} (p_{i\text{Ant}}^{\bullet} - p_{i\text{PRSV}}^{\bullet})^2 \rightarrow \min, \quad (8.29)$$

Ravnotežni tlak se iz jednadžbe stanja izračunava rješavanjem implicitne jednadžbe izvedene iz izraza (2.142):

$$p(v^V - v^L) = RT \ln \frac{v^V - b}{v^L - b} + \frac{a\alpha}{2\sqrt{2}b} \ln \frac{\left[ \frac{v^V + b(1 + \sqrt{2})}{v^V + b(1 - \sqrt{2})} \right] \left[ \frac{v^L + b(1 - \sqrt{2})}{v^L + b(1 + \sqrt{2})} \right]}{\left[ \frac{v^V + b(1 - \sqrt{2})}{v^V + b(1 + \sqrt{2})} \right] \left[ \frac{v^L + b(1 - \sqrt{2})}{v^L + b(1 + \sqrt{2})} \right]}. \quad (8.30)$$

$v^L$  i  $v^V$  su ravnotežni molarni volumeni dobiveni rješavanjem PRSV jednadžbe stanja trećeg stupnja (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), odnosno (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, odnosno cikloheksan.

Sada je, za zadani par komponenata, potrebno izračunati ukršteni parametar  $k_{12}$  iz PRSV-jednadžbe stanja. On će se odrediti prilagodbom eksces Helmholtzove energije, računate prema jednadžbi stanja, eksces Gibbsovoj energiji, računatoj prema modelu:

$$OF(k_{12}) = \frac{1}{nd} \sum_{i=1}^{nd} \left[ \left( \frac{a_{\text{PRSV}}^{\text{ex}}}{RT} \right)_i - \left( \frac{g_{\text{NRTL}}^{\text{ex}}}{RT} \right)_i \right]^2. \quad (8.31)$$

Eksces Helmholtzova energija računa se prema:

$$\frac{a_{\text{PRSV}}^{\text{ex}}}{RT} = x_1 (\ln \hat{\phi}_1 - \ln \phi_1^\bullet) + x_2 (\ln \hat{\phi}_2 - \ln \phi_2^\bullet). \quad (8.32)$$

$\ln \phi^\bullet$  se odnosi na standardno stanje – čistu tvar i izračunava se prema:

$$\ln \phi^\bullet = \ln \frac{v^L}{v^L - b} - \frac{a\alpha}{bRT} \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \frac{v^L + b(1 + \sqrt{2})}{v^L + b(1 - \sqrt{2})} + (z^L - 1) - \ln z^L. \quad (8.33)$$

$v^L$  i  $z^L$  su molarni volumen kapljevine, odnosno koeficijent kompresibilnosti kapljevine izračunati iz jednadžbe stanja (2.121).

$\ln \hat{\phi}_i$  je koeficijent fugacitivnosti komponente u kapljevitaj smjesi i izračunava se prema:

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_i = & \frac{1}{b_M} \frac{\partial(Nb)}{\partial N_i} (z^L - 1) - \ln \left( z^L - \frac{b_M P}{RT} \right) - \\ & - \frac{(a\alpha)_M}{2\sqrt{2}b_M RT} \left\{ \frac{1}{(a\alpha)_M} \frac{1}{N} \frac{\partial[N^2(a\alpha)]}{\partial N_i} - \frac{1}{b_M} \frac{\partial(Nb)}{\partial N_i} \right\} \ln \left[ \frac{z^L + (1 + \sqrt{2}) \frac{b_M P}{RT}}{z^L + (1 - \sqrt{2}) \frac{b_M P}{RT}} \right]. \end{aligned} \quad (8.34)$$

Za izračunavanje prethodnog izraza potrebno je još definirati i derivacije:

$$\frac{1}{N} \frac{\partial[N^2(a\alpha)]}{\partial N_i} = RTD \frac{\partial(Nb)}{\partial N_i} + RTb_M \frac{\partial(ND)}{\partial N_i}. \quad (8.35)$$

$$\frac{\partial(Nb)}{\partial N_i} = \frac{1}{1-D} \frac{1}{N} \frac{\partial(N^2 Q)}{\partial N_i} - \frac{Q}{(1-D)^2} \left[ 1 - \frac{\partial(ND)}{\partial N_i} \right]. \quad (8.36)$$

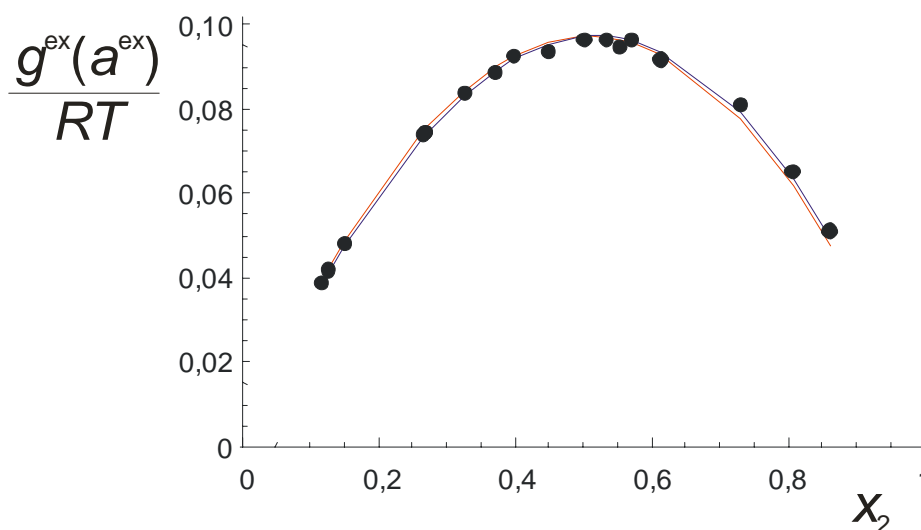
$$\frac{1}{N} \frac{\partial(N^2 Q)}{\partial N_i} = 2 \sum_{j=1}^2 x_j \left[ b - \frac{(a\alpha)}{RT} \right]_{ij}. \quad (8.37)$$

$$\frac{\partial(ND)}{\partial N_i} = \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{\ln \gamma_i}{C}. \quad (8.38)$$

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 (8.28) (pravila miješanja za ukršteni parametar), češće se koristi:

$$b_{ij} - \frac{(a\alpha)_{ij}}{RT} = \frac{b_i + b_j}{2} - \frac{\sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j}}{RT} (1 - k_{ij}). \quad (8.39)$$

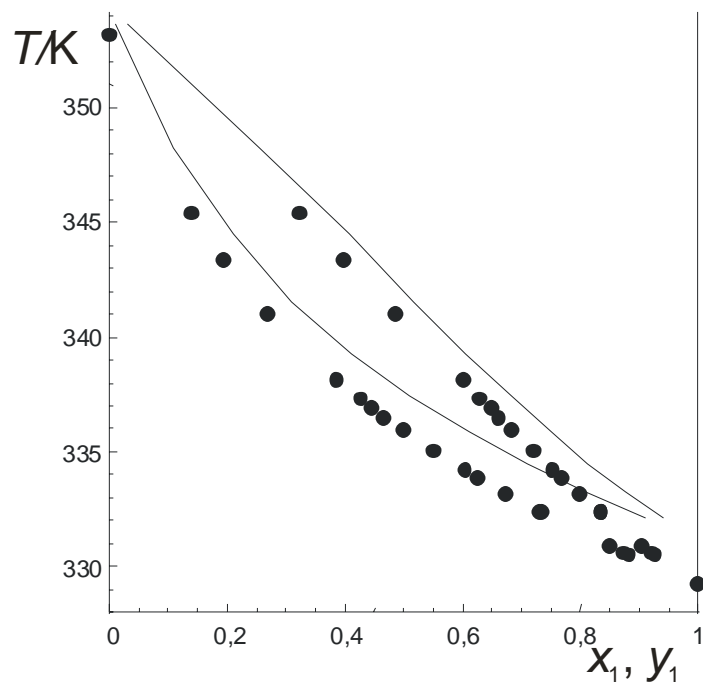
Upravo se u ovoj posljednjoj jednadžbi nalazi ovisnost eksces Helmholtzove energije o ukrštenom parametru  $k_{12}$ , čiju optimalnu vrijednost treba odrediti. U ovom slučaju, optimalna vrijednost parametra iznosi  $k_{12} = 0,049$ . Na slici 8.7 prikazana je eksperimentom određena eksces Gibbsova energija, NRTL modelom izračunata eksces Gibbsova energija te PRSV jednadžbom stanja izračunata eksces Helmholtzova energija za sustav aceton(1) – benzen(2).



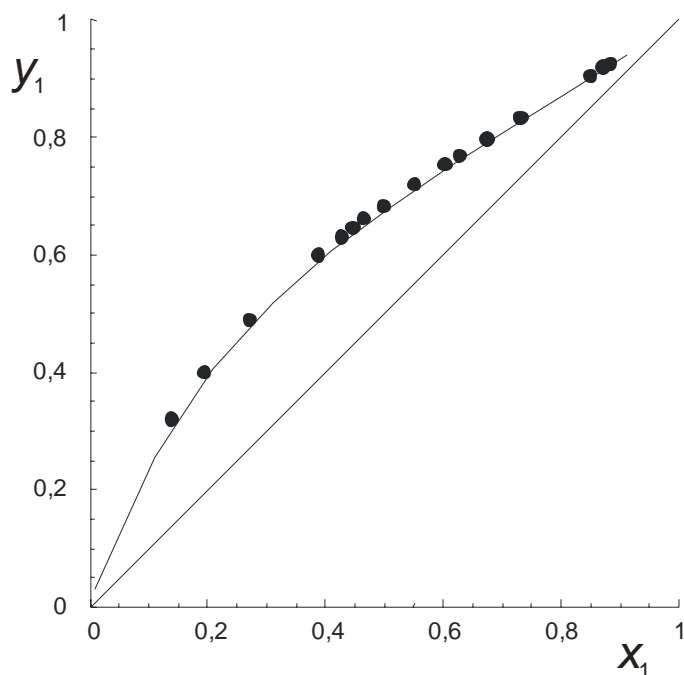
**Slika 8.7** Ovisnost eksces Gibbsove (Helmholtzove) energije o sastavu za sustav aceton(1) – benzen(2) pri tlaku od 101325 Pa. Eksperimentalni podaci (Gibbs) prema Kojimi i suradnicima (KOJIMA, 1991.) prikazani su crnim kružićima. Plavom linijom prikazana je eksces Gibbsova energija izračunata prema NRTL modelu, a crvenom eksces Helmholtzova energija izračunata Peng-Robinson-Stryjek-Vera jednadžbom stanja uz Wong-Sandlerova pravila miješanja.

Na kraju zadatka, preostaje izračunati fazne dijagrame,  $T$ - $x$ - $y$ -dijagram, odnosno  $x$ - $y$ -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 *vaporus* i *liquidus* krivulje izračunate Peng-Robinson-Stryjek-Vera 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. Crnim linijama prikazane su *vaporus* i *liquidus* krivulje izračunate Peng-Robinson-Stryjek-Vera jednadžbom stanja uz Wong-Sandlerova pravila miješanja. Slaganje s eksperimentalnim podacima je zadovoljavajuće.

---

## 8.5. Topljivost plinova u kapljevina

U okviru rasprave o ravnoteži para–kapljevina, treba nešto reći i o izračunavanju topljivosti plinova u kapljevina. 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 male količine otopljenih plinova. 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 kapljeviti 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 prikladnom otapalu, komponenta 2, i napiše li se mješoviti oblik jednadžbe fazne ravnoteže za otopljenu tvar, dolazi se do izraza (7.51):

$$y_1 p \hat{\phi}_1^V = x_1 \gamma_1^L f_1^{L^\circ} . \quad (8.40)$$

Na lijevoj strani jednadžbe nalazi se parcijalni koeficijent fugacitivnosti plina iznad otopine, koji u slučaju razmjerno niskih tlakova, odnosno idealne parne faze iznosi 1, a kod viših se tlakova može procijeniti jednadžbom stanja. Ostatak, produkt ukupnog tlaka i molarnog 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 ukupnom tlaku. Na desnoj strani jednadžbe nalazi se molarni udio otopljenog plina u otopini, koeficijent aktivnosti otopljenog plina i fugacitivnost standardnog stanja. No, što je standardno stanje plina i kako izračunati njegovu fugacitivnost? Primijeni li se uobičajena definicija, kao standardno stanje trebalo bi odabrati stanje čistog, ukapljenog plina pri temperaturi sustava. Plin se, međutim, ne može ukapljiti jer se nalazi iznad kritične temperature i takvo standardno stanje nužno je hipotetsko i njegova fugacitivnost može biti tek gruba procjena. Upravo je izbor standardnog stanja za otopljeni plin i izračunavanje njegove fugacitivnosti glavni problem pri proračunu topljivosti plinova u kapljevina. Rješenje problema ovisi o vrsti sustava i raspoloživim eksperimentalnim podacima.

### *Smjese jednostavna ponašanja u kapljevitoj fazi*

Smjese jednostavna ponašanja u kapljevitoj fazi su otopine lakohlapljivih ugljikovodika i većine tehničkih plinova (vodik, kisik, dušik, ugljični 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–kapljevina 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 standardnog stanja otopljenog plina, pa problem njegova izračunavanja ne postoji.

Koeficijenti fugacitivnosti izračunavaju se jednažbama 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 dijagramima, očekuje se 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 kapljevitoj fazi***

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 može opisati jednažbama stanja. Primjenjuje se mješoviti oblik jednažbe ravnoteže u različitim inačicama.

Ukoliko je temperatura neznano viša od kritične temperature otopljenog plina, može se primijeniti ekstrapolacijski postupak već opisan u poglavlju koje razmatra termodinamiku realnih otopina. Mješoviti oblik jednažbe ravnoteže za otopljenu tvar je (8.40):

$$y_1 p \hat{\phi}_1^V = x_1 \gamma_1^L f_1^{L^\circ}.$$

Fugacitivnost standardnog stanja određuje se iz fugacitivnosti ravnotežnog stanja, primjenom Poyntingova faktora, prema (7.53):

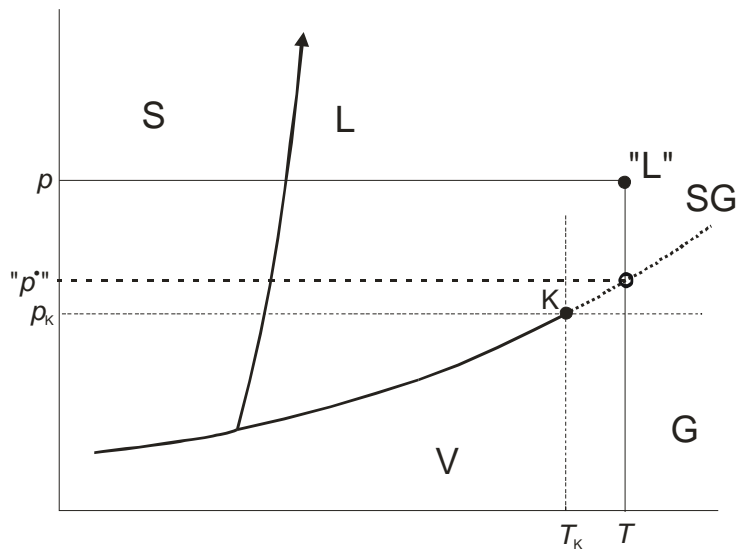
$$f_1^{L^\circ} = f_1^\bullet \exp \left[ \frac{1}{RT} \int_{p_i}^p v_1^L dp \right], \quad (8.41)$$

$$f_1^{L^\circ} = f_1^\bullet (PF)_1. \quad (8.42)$$

Fugacitivnost ravnotežnog stanja izračunava se, kada je parna faza neidealna, iz jednažbe stanja realnog plina, kao produkt koeficijenta fugacitivnosti i ravnotežnog tlaka plina. Vrijedi stoga:

$$f_1^{L^\circ} = \phi_1^\bullet p_1^\bullet (PF)_1. \quad (8.43)$$

Kako je već rečeno, ravnotežni tlak plina ne postoji pri temperaturi sustava, već se uzima njegova ekstrapolacijska vrijednost, hipotetski ravnotežni tlak, dobiven ekstrapolacijom krivulje isparavanja u područje temperatura i tlakova iznad kritičnih, prema slici 8.10 (usporedi sa slikom 4.17):



**Slika 8.10** Ekstrapolacija krivulje isparavanja iznad kritične temperature. Umjesto ravnotežnog 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 (8.41), a to je molarni volumen čistog ukapljenog plina,  $v_1^L$ , odnosno njegovu ovisnost o tlaku. Kako je već rečeno, plin ne može postojati kao kapljevinu pri temperaturi iznad kritične, pa se i ovdje radi o hipotetskoj vrijednosti.

### **Asimetrična definicija standardnog stanja**

Topljivost plinova iznad kritične temperature u većini je kapljevinu vrlo slaba, tj. otopine plinova u kapljevinama mogu se smatrati vrlo razrijeđenima. To upućuje na mogućnost primjene asimetrične definicije standardnog stanja. Za otapalo, kao standardno stanje odabire se čista tvar, dok se za otopljeni plin odabire stanje beskonačno razrijeđene otopine, koje je eksperimentom moguće ponovljivo karakterizirati, mjerenjem iznosa termodinamičkih veličina u nizu otopina niskih koncentracija i ekstrapolacijom rezultata na stanje beskonačnog razrjeđenja,  $x_1 \rightarrow 0$ .

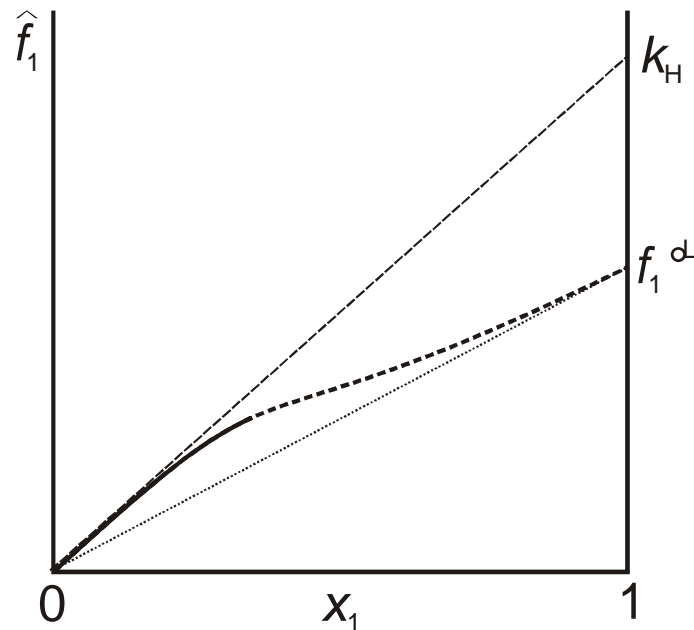
U mješovitom obliku jednadžbe fazne ravnoteže para–kapljevinu za otopljenu tvar:

$$y_1 p \hat{\phi}_1^V = \hat{f}_1^L. \quad (8.44)$$

parcijalna fugacitivnost izražava se s obzirom na stanje beskonačnog razrjeđenja:

$$\hat{f}_1^L = x_1 \gamma_{H1} k_H. \quad (8.45)$$

gdje se fugacitivnost otopljene tvari u standardnom stanju beskonačno razrijeđene otopine naziva još i Henryjevom konstantom,  $k_H$ . Na slici 8.11 shematski je (ponovo, usporedi sa slikom 4.17) prikazana razlika između dviju definicija standardnog stanja.



**Slika 8.11** Shematski prikaz ovisnosti parcijalne fugacitivnosti o molarnom udjelu otopljene tvari. Debljom linijom prikazana je fugacitivnost; puni dio označava eksperimentalno dostupno područje. Tanjom točkastom i isprekidanom linijom prikazana je idealna fugacitivnost prema dvama definicijama standardnog stanja, čistoj tvari, odnosno beskonačno razrijeđenoj otopini.

$\gamma_{H1}$  označava koeficijent aktivnosti otopljene tvari prema Henryjevu zakonu. Budući da su otopine plinova uglavnom jako razrijeđene, ako na topljivost ne utječe kakva kemijska reakcija, otopine se većinom mogu smatrati idealnima,  $\gamma_{H1} = 1$ . Jednadžba:

$$\gamma_{H1} = \frac{\gamma_1}{\gamma_1^\infty}, \quad (8.46)$$

daje vezu koeficijenta aktivnosti prema Henryjevom zakonu, i koeficijenta aktivnosti prema čistoj tvari kao definiciji standardnog stanja,  $\gamma_1$ .  $\gamma_1^\infty$  je koeficijent aktivnosti otopljene tvari pri beskonačnom razrjeđenju u skladu sa čistom tvari kao standardnim stanjem.

### **Grafička korelacija Prausnitza i Shaira**

Prausnitz i Shair (PRAUSNITZ, 1961.) su razvili 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–kapljevina za otopljenu tvar (8.40):

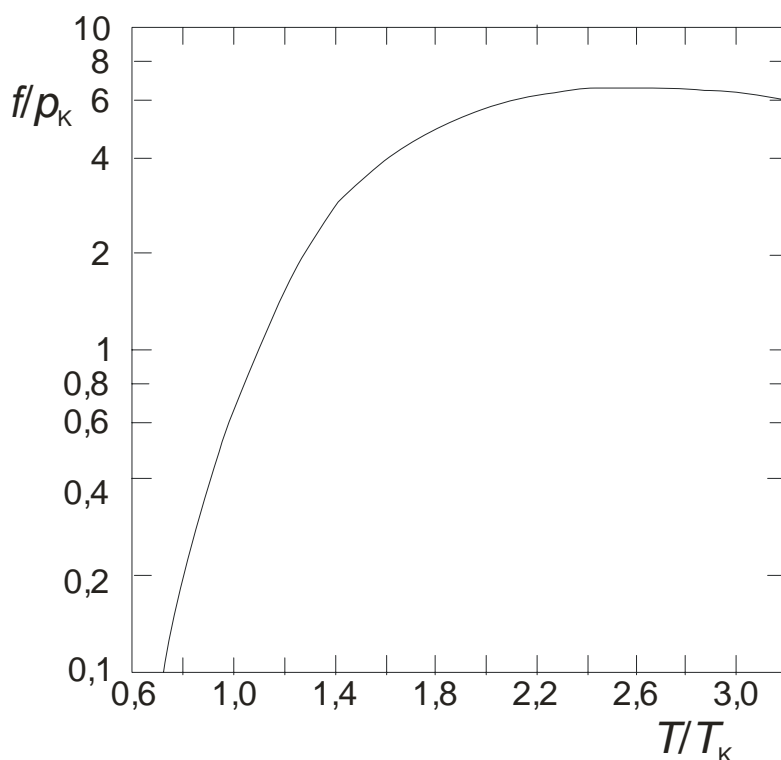
$$y_1 p \hat{\phi}_1^V = x_1 \gamma_1^L f_1^{L^\circ}.$$

Kako je već razjašnjeno,  $f_1^{L^\circ}$  je hipotetska fugacitivnost plina, odnosno 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 odabranom referentnom tlaku od 101325 Pa (1 atm):

$$f_1^{L^o}(T, p) = f_1^L(T, p_0 = 1 \text{ atm}) \exp \left[ \int_{p_0}^p \frac{v_1^L}{RT} dp \right] \approx$$

$$\approx f_1^L(T, p_0 = 1 \text{ atm}) \exp \left[ \frac{v_1^L (p - p_0)}{RT} \right] \quad (8.47)$$

Jednadžba sadrži dvije hipotetske termodinamičke funkcije. Prva je  $f_1^L(T, p_0=1 \text{ atm})$ . Za njeno određivanje Prausnitz i Shair priredili univerzalnu grafičku korelaciju zasnovanu na eksperimentalnim podacima za topljivost velikog 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 ukapljenog 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 ukapljenog 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 <sub>2</sub>	32,4	5,28	CO <sub>2</sub>	55	12,3
CO	32,1	6,40	Kr	65	13,1
O <sub>2</sub>	33,0	8,18	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	65	13,5
Ar	57,1	10,9	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	70	13,5
CH <sub>4</sub>	52	11,6	Cl <sub>2</sub>	74	17,8

Prausnitz i Shair predložili su Scatchard-Hildebrandov model za modeliranje neidealnosti kapljevitih faza. Prema modelu, koeficijent aktivnosti otopljenog plina izračunava se iz jednadžbe za čista otapala:

$$\ln \gamma_1 = \frac{v_1^L \phi_2^2}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (8.48)$$

odnosno, za miješana otapala, iz jednadžbe:

$$\ln \gamma_1 = \frac{v_1^L (1 - \phi_1)^2}{RT} (\delta_1 - \bar{\delta})^2. \quad (8.49)$$

$\delta$  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 miješanog otapala, koji se izračunava iz parametara topljivosti komponenata, i njihovih volumnih udjela,  $\phi_i$ , u smjesi:

$$\bar{\delta} = \sum_{i=2}^{nk} \phi_i \delta_i, \quad (8.50)$$

$$\phi_i = \frac{x_i v_i^L}{\sum_{j=2}^{nk} x_j v_j^L}. \quad (8.51)$$

Za otopinu jednog plina u smjesi otapala, uvrštavanjem izraza za fugacitivnost standardnog stanja u jednadžbe fazne ravnoteže, dobije se sustav jednadžbi oblika:

$$x_1 = \frac{y_1 p \phi_1^V}{\gamma_1 f_1^L \exp \left[ \frac{v_1^L (p - p_0)}{RT} \right]}, \quad (8.52)$$

$$x_{i \neq 1} = \frac{y_i p \phi_i^V}{\gamma_i p_i^\bullet \phi_i^\bullet \exp \left[ \frac{v_i^L (p - p_i^\bullet)}{RT} \right]}, \quad (8.53)$$

koji se, uz uvjete bilance tvari (7.6), odnosno (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 kapljevitih faza u ravnoteži.

**PRIMJER 8.4:** Metodom Prausnitza i Shaira treba procijeniti topljivost CO u etilbenzenu, odnosno ekvimolarnoj smjesi etilbenzena i toluena pri temperaturi od 25 °C i parcijalnom 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–kapljevitina za CO u etilbenzenu je:

$$y_1 p \hat{\phi}_1^V = x_1 \exp \left[ \frac{v_1^L \phi_2^2}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \right] f_1^L (T, p_0 = 1 \text{ atm}) \exp \left[ \frac{v_1^L (p - p_0)}{RT} \right], \quad (8.54)$$

a za CO u smjesi otapala

$$y_1 p \hat{\phi}_1^V = x_1 \exp \left[ \frac{v_1^L (1 - \phi_1)^2}{RT} (\delta_1 - \bar{\delta})^2 \right] f_1^L (T, p_0 = 1 \text{ atm}) \exp \left[ \frac{v_1^L (p - p_0)}{RT} \right], \quad (8.55)$$

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, odnosno 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 deklariranom tlaku od 101325 Pa. Budući da je tlak sustava jednak referentnom tlaku  $p_0$ , 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:

$$p = x_1 \exp \left[ \frac{v_1^L \phi_2^2}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \right] f_1^L (T, p_0 = 1 \text{ atm}), \quad (8.56)$$

$$p = x_1 \exp \left[ \frac{v_1^L (1 - \phi_1)^2}{RT} (\delta_1 - \bar{\delta})^2 \right] f_1^L (T, p_0 = 1 \text{ atm}), \quad (8.57)$$

Također, pretpostavit će se slaba topljivost CO u etilbenzenu, odnosno smjesi etilbenzena i toluena, što znači da će u prvom slučaju volumni udio etilbenzena u kapljevitost fazi biti jednak  $\phi_2 = 1$ . Slijedi:

$$p = x_1 \exp \left[ \frac{v_1^L}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \right] f_1^L (T, p_0 = 1 \text{ atm}), \quad (8.58)$$

Kritični tlak i temperatura CO su 34,94 bar, odnosno 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 molarnom volumenu ukapljenog CO, odnosno 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:  $\delta_2 = 18,0 \text{ MPa}^{1/2}$ ,  $\bar{\delta}_1 = 18,2 \text{ MPa}^{1/2}$ .



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 drugom slučaju volumni udio otapala u kapljevitom fazi bit će jednak jedinici,  $\phi_2 + \phi_3 = 1$ , odnosno,  $1 - \phi_1 = 1$ . Slijedi: 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:

$$y_1 p \hat{\phi}_1^V = x_1 \gamma_{H1} k_H. \quad (8.59)$$

Uz pretpostavku idealnog vladanja pare,  $\hat{\phi}_1^V = 1$ , odnosno kapljevine prema Henryjevu zakonu,  $\gamma_{H1} = 1$ :

dobiva se izraz za izračunavanje Henryjeve konstante:

$$k_H = \frac{p_1}{x_1}. \quad (8.60)$$

Henryjeva konstanta za CO iznosi  $k_H = 1,2039 \cdot 10^8 \text{ Pa}$  u čistom etilbenzenu, odnosno  $k_H = 1,238 \cdot 10^8 \text{ Pa}$  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 ukupnom tlaku od 101325 Pa.

**RJEŠENJE:** Zadatak otkriva da se, zapravo, radi o proračunu jednokratnog ispravanja pri stalnom 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,  $\Psi$ , sastav pare,  $y_i$ , i sastav kapljevine,  $x_i$ .

Izrazi za koeficijent raspodjele komponenata za zadani tlak sustava od 101325 Pa i uz pretpostavku idealnog vladanja parne faze, glase:

$$K_1 = \frac{y_1}{x_1} = \frac{f_1^L}{p} \exp \left[ \frac{v_1^L}{RT} (\delta_1 - \bar{\delta}_{23})^2 \right], \quad (8.61)$$

$$K_2 = \frac{y_2}{x_2} = \frac{p_2^\bullet}{p} \exp \left[ \frac{v_2^L (p - p_2^\bullet)}{RT} \right] \exp \left[ \frac{v_2^L}{RT} (\delta_2 - \bar{\delta}_{13})^2 \right], \quad (8.62)$$

$$K_3 = \frac{y_3}{x_3} = \frac{p_3^\bullet}{p} \exp \left[ \frac{v_3^L (p - p_3^\bullet)}{RT} \right] \exp \left[ \frac{v_3^L}{RT} (\delta_3 - \bar{\delta}_{12})^2 \right]. \quad (8.63)$$

„Srednji“ parametri topljivosti računaju se prema:

$$\bar{\delta}_{ij} = \frac{x_i v_i^L \delta_i + x_j v_j^L \delta_j}{x_i v_i^L + x_j v_j^L}. \quad (8.64)$$

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 prvom se koraku pretpostavlja sastav kapljevine 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 kapljevine treba očekivati nešto manje od početnog 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  $\Psi$  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 kapljevine 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,  $K_i$ ,  $\Psi$  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:  $\mathbf{x} = \{7,97985 \cdot 10^{-4}, 0,502801, 0,496401\}$ ;  $\mathbf{y} = \{0,975, 6,32558 \cdot 10^{-3}, 1,86748 \cdot 10^{-2}\}$ ;  $\Psi = 0.341341$ .

---

## 8.6. 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.

(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.

(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.) Junggha Seo, Jongcheon 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.

---

## 9. Ravnoteža kapljevina–kapljevina

U suvremenoj se praksi kemijske industrije separacija destilacijom sve češće nastoji zamijeniti ekstrakcijskom separacijom, 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 atmosferskom tlaku, što dodatno pojeftinjuje izvedbu opreme. Kapljevinu 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 kapljevinih faza, među kojima se odvijaju procesi prijenosa tvari, i pritom se sustav približava ravnotežnom 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, aktivnosti, a prijenos mase se teorijski odvija do izjednačavanja koncentracija (prelaska sustava u jednu fazu) ili do postizanja ravnotežnih koncentracija. Stoga je za uspješno projektiranje ekstrakcijskih procesa nužno identificirati uvjete faze ravnoteže kapljevina–kapljevina, definirati probleme koji se s tim u vezi postavljaju pred kemijskog inženjera i pomno istražiti načine njihova rješavanja.

### 9.1. Fizikalno-kemijske osnove ravnoteže kapljevina–kapljevina

Na početku razmatranja fizikalnokemijskih osnova ravnoteže kapljevina–kapljevina potrebno se prisjetiti definicije kemijskog potencijala,  $\mu_i$ , kao parcijalne molarne Gibbsove energije komponente u smjesi, jednadžba (4.43):

$$\mu_i = \bar{g}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}},$$

gdje su  $G$  Gibbsova energija (slobodna entalpija) otopine,  $n_i$  količina komponente  $i$ , a  $p$  i  $T$  tlak, odnosno temperatura sustava. Prema tome, kemijski potencijal komponente  $i$  je promjena Gibbsove energije sustava do koje dolazi beskonačno malom promjenom količine komponente  $i$  pri stalnom tlaku, temperaturi te količinama ostalih komponenti.

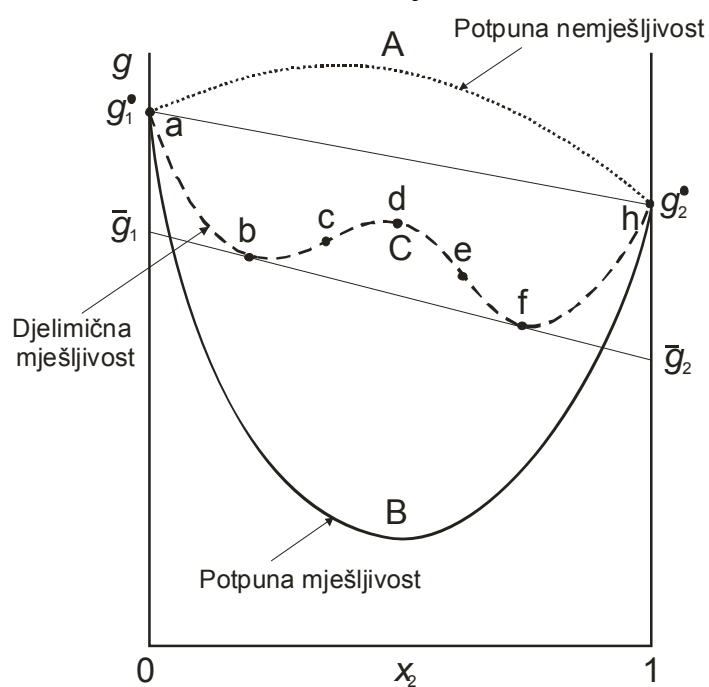
U ovom odjeljku razmatrat će se dvokomponentni sustavi – smjese dviju kapljevina. Komponente takvih sustava mogu biti međusobno potpuno ili djelomično mješljive, ili pak potpuno nemješljive. O međusobnoj topljivosti komponenti sustava može se zaključivati razmatranjem ovisnosti molarne Gibbsove energije sustava,  $g$ , o sastavu, iskazanom 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,  $g_i^\bullet$ , s odgovarajućim parcijalnim molarnim Gibbsovim energijama. Može se pokazati, usporedbom primjerice s izrazima (4.36) ili (4.37) da se za dvokomponentne sustave može pisati:

$$\mu_1 = \bar{g}_1 = g + (1 - x_1) \frac{\partial g}{\partial x_1}, \quad (9.1)$$

$$\mu_2 = \bar{g}_2 = g + (1-x_2) \frac{\partial g}{\partial x_2}. \quad (9.2)$$

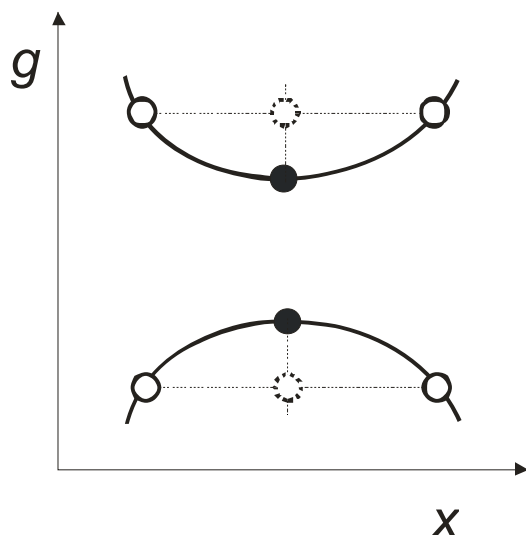
Uzevši u obzir smisao derivacije kao tangente, iz prethodne jednadžbe slijedi da se parcijalna molarna Gibbsova energija na dijagramu prikazuje odsječcima koje na ordinatama čistih komponenti 1 i 2 tvori pravac, koji u točki promatranog sastava tangira krivulju ovisnosti Gibbsove energije o sastavu. To je, uostalom, osnova metode određivanja parcijalnih molarnih veličina metodom odječka (intercepta).

Oblik prikazan krivuljom A 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 B 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 C odgovara djelomično mješljivim komponentama. Sustav je u područjima sastava a–b odnosno f–h jednofazan. Područje sastava a–b odgovara otopinama komponente 2 u komponenti 1, a područje sastava f–h otopinama komponente 1 u komponenti 2. U području sastava b–f dolazi do razdvajanja otopine na dvije faze u ravnoteži. Sastavi ravnotežnih faza, b odnosno f, određeni su zajedničkom (dvostrukom) tangentom na promatranu krivulju. Fizički smisao zajedničke tangente je jednakost kemijskih potencijala komponenata u objema fazama, odnosno osnovni uvjet fazne ravnoteže.



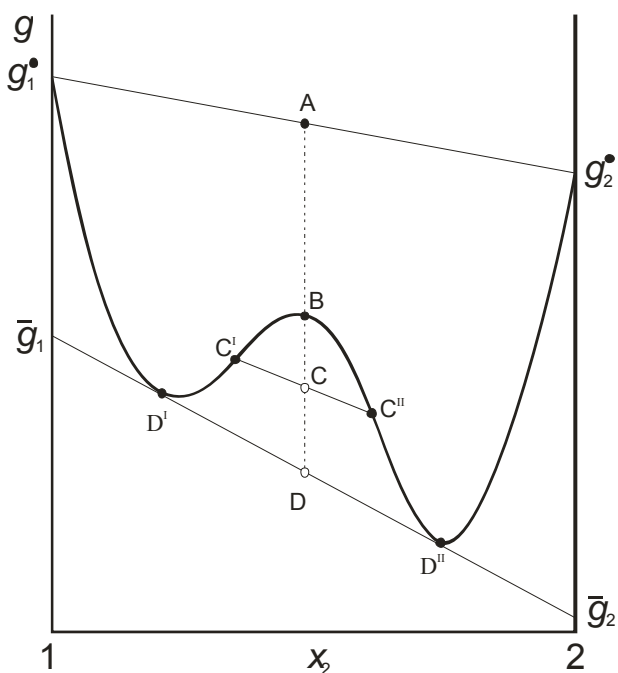
**Slika 9.1** Osnovni oblici ovisnosti Gibbsove energije dvokomponentnog sustava o sastavu; A(.....) potpuno nemješljive komponente, B(—) potpuno mješljive komponente, C(---) djelomično mješljive komponente.

Područje b–f može se razdijeliti u dva (tri) dijela, što ih omeđuju točke infleksije krivulje, c odnosno e. Područje c–e je nestabilno područje, gdje je fazno razdvajanje spontano, uzrokovano već molekulskim gibanjima. Područja b–c, odnosno e–f su metastabilna. Sama molekulska gibanja nisu dovoljna da uzrokuju faznu separaciju; potrebni su vanjski poremećaji, intenzitet kojih mora biti dovoljan da izbaci sustav iz stanja metastabilne ravnoteže i prevede ga u termodinamički povoljnije stanje stabilne ravnoteže. Fundamentalna razlika između nestabilnog i metastabilnog područja shematski je ilustrirana slikom 9.2.



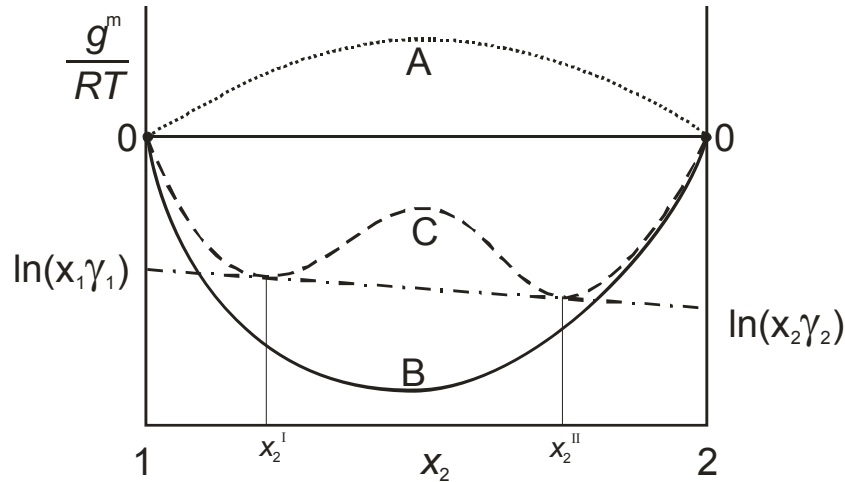
**Slika 9.2** Shematski prikaz razlike između faznog razdvajanja u nestabilnom i metastabilnom području. Na gornjoj je slici druga derivacija ovisnosti Gibbsove energije o sastavu (krivulja) pozitivna. Fluktuacije sastava, do kojih lokalno dolazi uslijed termičkog gibanja čestica u otopine prevode sustav iz osnovnog stanja (●) u stanje više energije (⊖), koje je zapravo zbroj dvaju stanja (○) u skladu s pravilom poluge. Budući da takav proces nije spontan, sustav se vraća u osnovno stanje – za faznu separaciju potrebna je nukleacija (snažan vanjski poremećaj) i govori se o metastabilnom području. Na donjoj je slici druga derivacija ovisnosti Gibbsove energije o sastavu negativna. Fluktuacije sastava snižavaju ukupnu energiju sustava i dolazi do spontanog faznog razdvajanja u nestabilnom području.

Na slici 9.3 ilustrirano je kako razdvajanje u dvije faze snižava ukupni iznos Gibbsove energije djelomično mješljivog sustava.



**Slika 9.3** Ovisnost Gibbsove energije djelomično mješljivog sustava o sastavu. Stanje sustava prije miješanja označeno je molarnim zbrojem Gibbsovih energija čistih komponenata (točka A). Stanje jednofaznog sustava nakon miješanja označeno je točkom B. Premda je točka B niže Gibbsove energije od točke A (ali ne mora biti), to nije i najstabilnije stanje sustava, jer se sustav može razdijeliti na dvije faze sastava označenih točkama C<sup>I</sup> i C<sup>II</sup>, čija se ukupna Gibbsova energija označena slovom C. Najniža moguća ukupna Gibbsova energija sustava postiže se razdvajanjem u faze označene točkama D<sup>I</sup> i D<sup>II</sup>, ukupne Gibbsove energije koja odgovara točki D. To pokazuje da je ravnotežni uvjet minimuma Gibbsove energije zatvorenog sustava pri stalnom tlaku i temperaturi ekvivalentan uvjetu jednakosti kemijskih potencijala (parcijalnih molarnih Gibbsovih energija) komponenata u dvjema fazama.

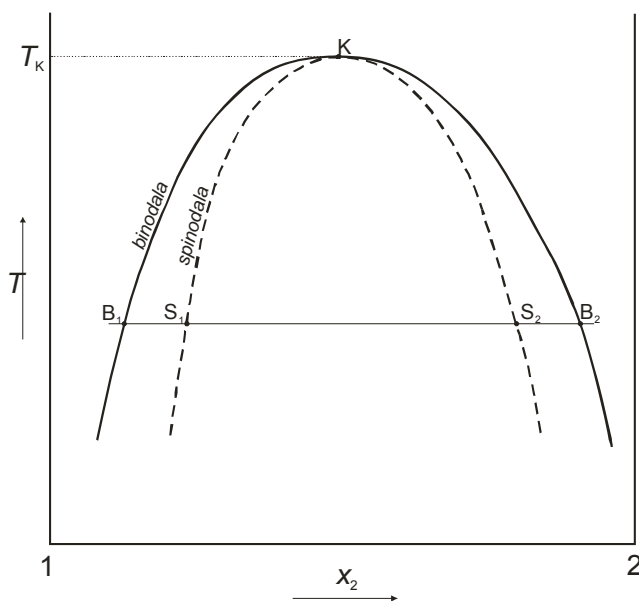
Na slici 9.4 prikazana je ovisnost Gibbsove energije miješanja o sastavu za dvokomponentne sustave. Osnovni oblici ovisnosti analogni su onima prikazanim na slici 9.1. Dvostruka tangenta ovdje na ordinatama čistih komponenata pravi odsječke s fizikalnim smislom logaritma aktivnosti komponenata. To znači 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 dvokomponentnog sustava; A(.....) potpuno nemiješljive komponente, B(—) potpuno miješljive komponente, C(---) djelomično miješljive komponente;  $x_2^I$  i  $x_2^{II}$  označavaju udjele komponente II u dvjema ravnotežnim kapljevitim fazama.

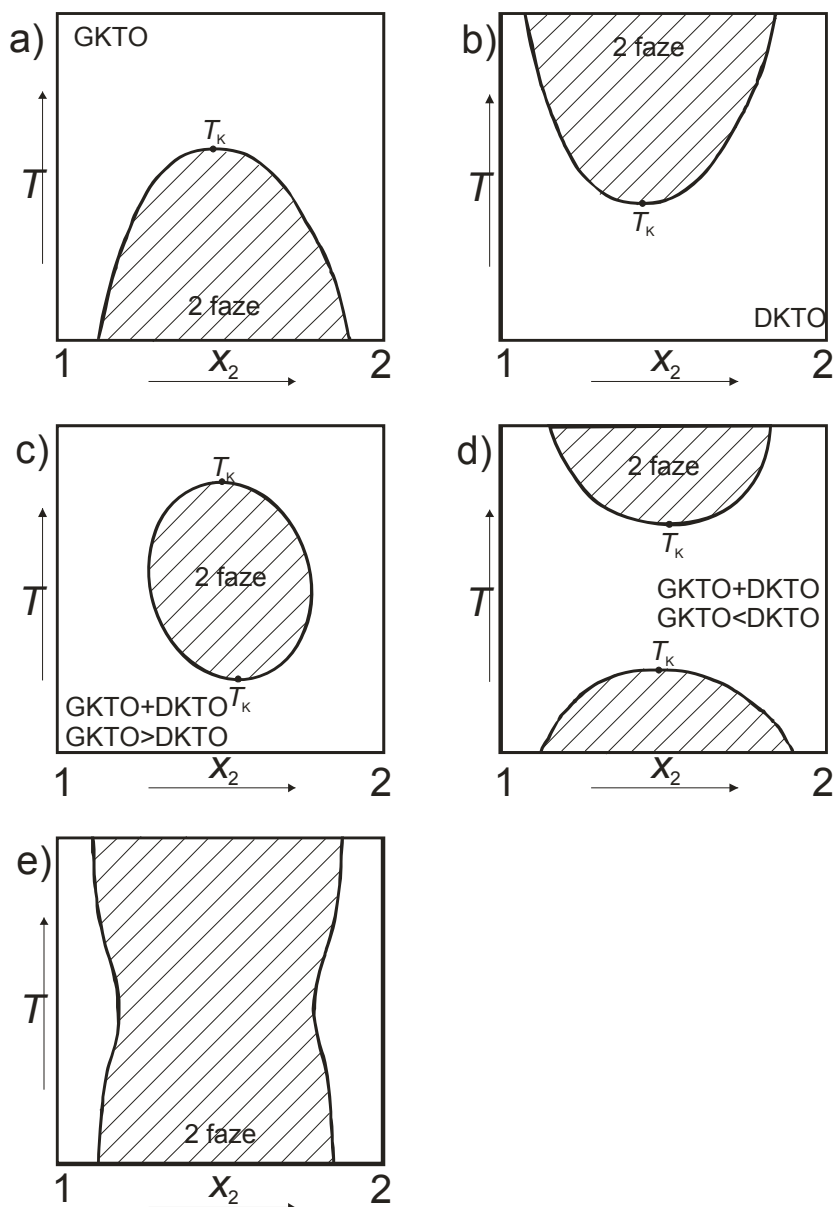
### Ovisnost ravnotežnih sastava o temperaturi

U načelu, svojstva kapljevine 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 jednofaznog 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, slično kao kod ravnoteže para-kapljevine. 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 pravog nestabilnog područja. Binodalna i Spinodalna krivulja sastaju se u točki K pri kritičnoj temperaturi otopine (KTO, ili CTS, engl. *critical solution temperature*). U prikazanom slučaju dvije kapljevine iznad KTO postaju potpuno miješljive.

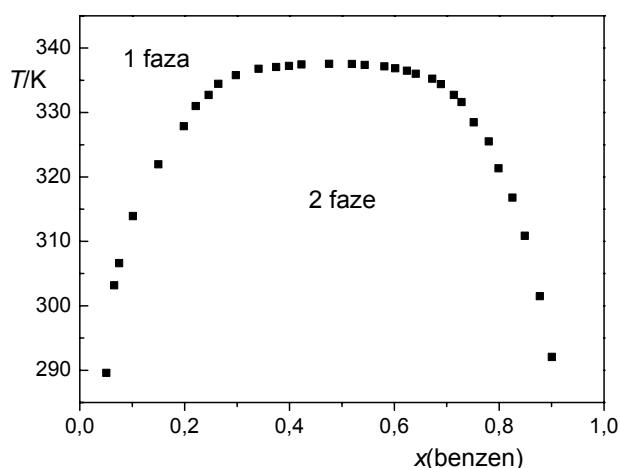
Na slici 9.6 prikazani su različiti oblici ovisnosti ravnotežnih sastava faza o temperaturi u dvokomponentnim sustavima.



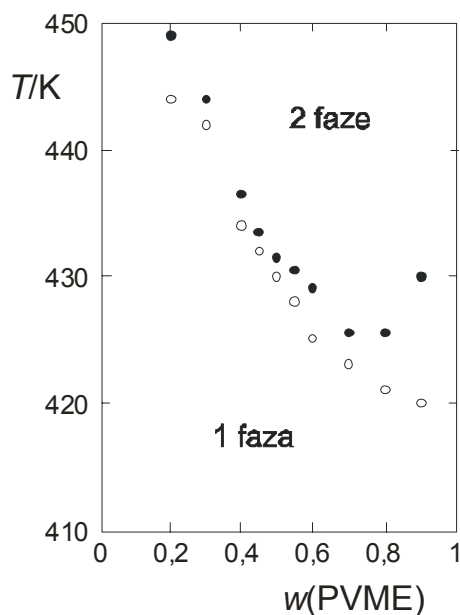
**Slika 9.6** Različiti oblici ovisnosti ravnotežnih sastava kapljevitih faza o temperaturi. a) mješljivost kapljevitina raste s povišenjem temperature – GKTO (UCST, engl. *upper*) označava tzv. gornju kritičnu temperaturu otopine, jer se kritična točka nalazi iznad dvofaznog područja. b) sustav s donjom kritičnom temperaturom otopine, DKTO (LCST, engl. *lower*) – mješljivost se smanjuje s povišenjem temperature – karakteristično za otopine dugolančanih ili polimernih molekula. c) sustav sa zatvorenom petljom nemješljivosti i dvjema kritičnim temperaturama, GKTO>DKTO – karakterističan je za otopine s jakim vodikovim vezama. d) sustav s dvjema kritičnim temperaturama, GKTO<DKTO – mješljivost je najbolja pri srednjim temperaturama. e) sustav s dijagramom u obliku tzv. pješčanog sata (engl. *hourglass*) koji nastaje preklapanjem dvaju područja nemješljivosti iz prethodnog oblika faznog 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.

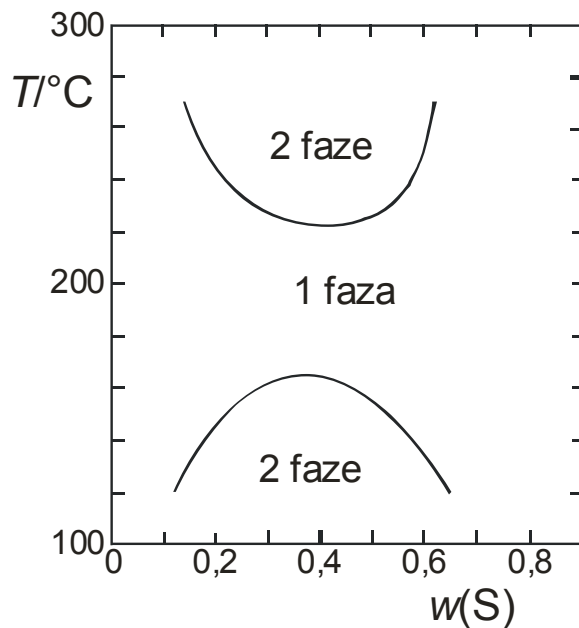




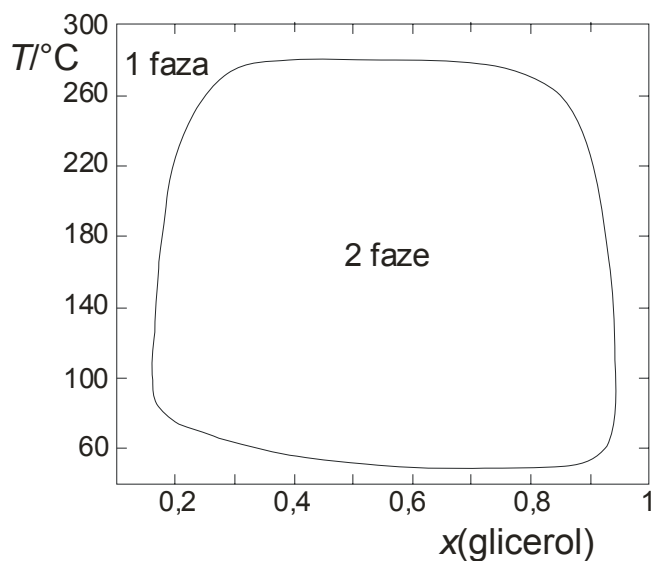
**Slika 9.7** Ravnoteža kapljevina–kapljevina u sustavu dimetilformamid – n-heksan, podaci prema Matsudi i suradnicima (MATSUDA, 2007.). Povećanje topljivosti s porastom temperature (GKTO-dijagram) uobičajena je pojava, jer s povišenjem temperature slabi relativan doprinos odbojnih međudjelovanja kemijski različitih specija. Ovakvo se ponašanje može opisati već i Scatchard-Hildebrandovim modelom.



**Slika 9.8** Ravnoteža kapljevina–kapljevina u sustavu polistiren – polivinilmetileter, podaci prema Xie i suradnicima (XIE, 1992.). Maseni prosjek molarnih masa polistirena iznosio je  $230 \text{ kg mol}^{-1}$  (crni kružići), odnosno  $593 \text{ kg mol}^{-1}$  (bijeli kružići). PVME označava polivinilmetileter od  $389 \text{ kg mol}^{-1}$ . 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 različitog koeficijenta toplinskog rastezanja. Pri visokim temperaturama amplitude termičkih gibanja postaju toliko različite da sustav ne može opstati u jednoj fazi.



**Slika 9.9** Ravnoteža kapljevina–kapljevina 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–kapljevina 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, relativan doprinos vodikovih veza ukupnoj energiji sustava naglo se smanjuje. Iznad oko 50 °C, pri DKTO, dvije su kapljevine dovoljno različite polarnosti i veličine da se u sustavu pojavi nemješljivost. S daljnjim povišenjem temperature dolazi do uobičajenog povećanja mješljivosti. Na oko 280 °C opaža se GKTO, i iznad te temperature dvije su kapljevine ponovo potpuno mješljive.

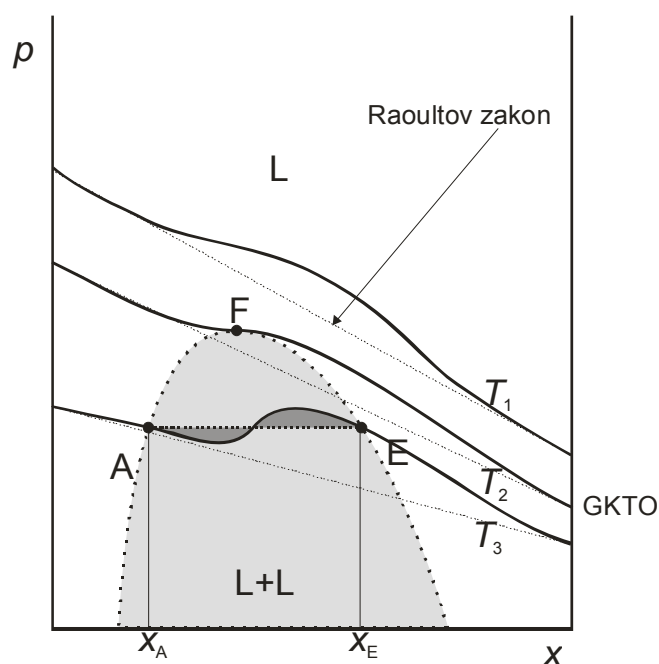
Pojava gornje kritične temperature otopine može se interpretirati shematskim prikazivanjem ovisnosti ravnotežnog tlaka para sustava o temperaturi, slika 9.11. Pri temperaturi  $T_1$ , kapljevine su potpuno mješljive. Tlak para pokazuje pozitivno odstupanje od Raoultova zakona, što znači da kapljevine komponente iskazuju određen stupanj inkompatibilnosti, i sklone su faznom razdvajanju. U ovom slučaju ta sklonost nije dovoljna da uzrokuje faznu

separaciju u kapljevitoj fazi, jer entropijski doprinos koji promovira miješanje nadvladava entalpijski doprinos. Snižavanjem temperature raste inkompatibilnost, odnosno apsolutna vrijednost entalpije miješanja. Pri temperaturi  $T_2$  krivulja ovisnosti tlaka para o sastavu ima, u točki F, nultu vrijednost derivacije. Radi se o kritičnoj točki, gornjoj kritičnoj temperaturi otopine, u kojoj se izjednačavaju entalpijski i entropijski doprinosi Gibbsovoj energiji miješanja.

Ispod GKTO krivulja ovisnosti tlaka para o sastavu imala bi oblik ( $T_3$ ) po kojemu bi jednoj vrijednosti ravnotežnog tlaka i temperature odgovarala tri različita ravnotežna sastava kapljevine. Ovakva interpretacija krši Gibbsovo pravilo faza, jednadžba (2.12):

$$f = N_K - N_F + 2,$$

koje u prikazanom slučaju kaže da se u dvokomponentnom dvofaznom kapljevitoj sustavu ( $N_K = 2$ ,  $N_F = 2$  – para i kapljevina,  $f = 2$ ) definiranjem dviju veličina, tlaka i temperature, jednoznačno definira i ravnotežni sastav kapljevine, odnosno 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 kapljeviti faza te ravnotežni tlak. U dvofaznom području, ravnotežni tlak para iznad otopine nije promjenjiv i jednak je po iznosu za sve ukupne sastave otopine u području:  $x_2^A < x_2 < x_2^E$  (crtkana linija). Sivom bojom i oznakom L+L označeno je dvofazno područje.



**Slika 9.11** Ovisnost tlaka para djelomično mješljivog dvokomponentnog kapljevitoj sustava o temperaturi i interpretacija gornje kritične temperature otopine.

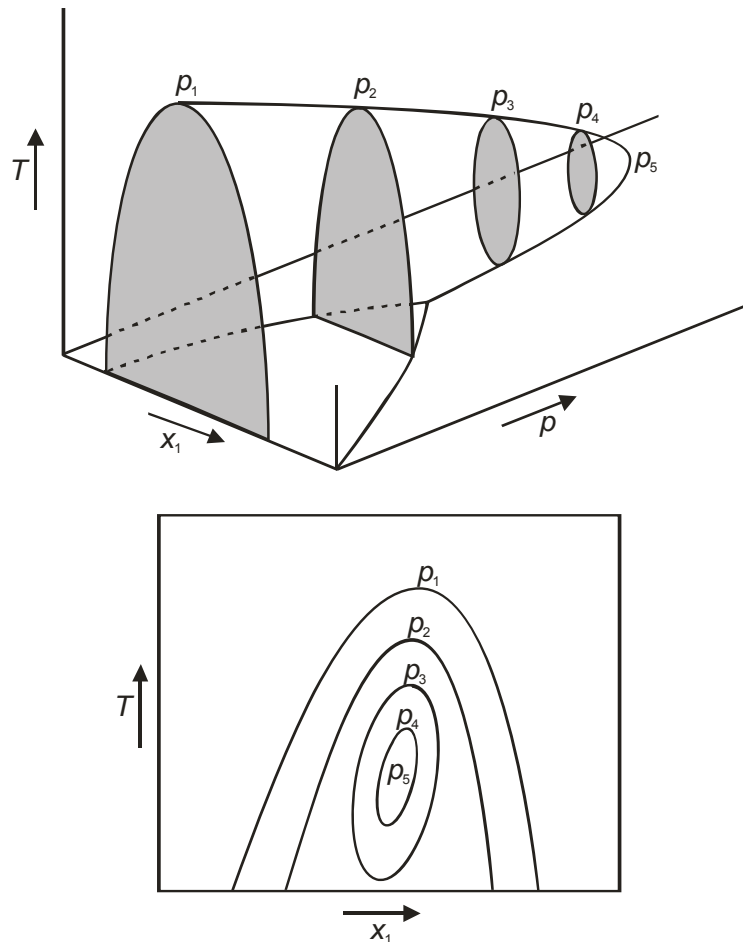
### **Ovisnost ravnotežnih sastava o tlaku**

Već je napomenuto da se ne očekuje izražena ovisnost ravnotežnih sastava faza o tlaku, barem ne u razmjerno uskom 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 eksces volumena jednofaznog, odnosno dvofaznog sustava; porast tlaka kompenzirat će se maksimalnim mogućim smanjenjem

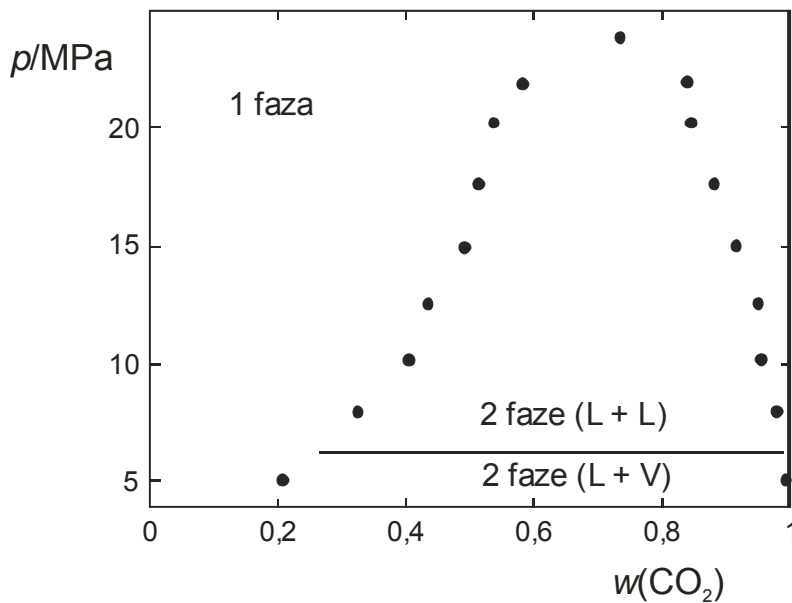
volumena, u skladu s Le Chatelierovim načelom. Ukupni volumen dvofaznog kapljevito­g sustava jest:

$$v = \Psi v^I + (1 - \Psi) v^{II} = \Psi (x_1^I v_1^\bullet + x_2^I v_2^\bullet + v^{\text{ex},I}) + (1 - \Psi) (x_1^{II} v_1^\bullet + x_2^{II} v_2^\bullet + v^{\text{ex},II}). \quad (9.3)$$

I i II označavaju dvije kapljevite faze u ravnoteži.  $\Psi$  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 dvokomponentnog kapljevito­g 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  $\text{CO}_2 - n$ -oktanol; ravnotežni sastavi u ovisnosti o tlaku pri 393 K, prema 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.

## 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 kapljeviti 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 količina 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 izoliranom ili zatvorenom sustavu raspodjeljuje se između dviju kapljeviti 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 energiju,  $Q$ , s okolinom kao:

$$H^F = H^I + H^{II} + Q. \quad (9.10)$$

Drugi zakon termodinamike kao ravnotežni uvjet izoliranog sustava daje maksimum entropije, vidi izraze (7.8) i (7.9):

$$S = \max,$$

$$dS = 0.$$

Jednakovrijedan skup kriterija u višekomponentnom sustavu koji se razdjeljuje na dvije kapljevine faze jest [vidi izraze (6.42), (6.44), odnosno (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 5.1:

$$G = \min, \quad (9.12)$$

$$dG = 0. \quad (9.13)$$

Za dvokomponentni sustav koji se razdvaja na dvije kapljevine faze slijedi:

$$g = \Psi g^I + (1 - \Psi) g^{II} = \Psi (x_1^I \mu_1^I + x_2^I \mu_2^I) + (1 - \Psi) (x_1^{II} \mu_1^{II} + x_2^{II} \mu_2^{II}) = \min. \quad (9.14)$$

$\Psi$  je molarni udio kapljevine faze I. Proračun fazne ravnoteže kapljevine–kapljevine može se, dakle, provoditi traženjem globalnog minimuma molarne Gibbsove energije sustava kao funkcije  $x_i^I$ ,  $x_i^{II}$  i  $\Psi$ , 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 jednim minimumom pri  $x_1 = x_2 = 0,5$ , koja odgovara jednofaznom sustavu. Dakle, u idealnoj kapljevitijoj otopini nema razmješavanja.

Premda se termodinamička svojstva kapljevine i kapljevitih otopina mogu u načelu opisati i jednadžbama stanja, one nisu prikladne za jako neidealne sustave; njihovom se primjenom ne mogu dobiti karakteristični dijagrami za ovisnost Gibbsove energije o sastavu s dvostrukom tangentom, koji upućuju na razmješavanje. Stoga se kod ravnoteže kapljevine–kapljevine, odstupanja od idealnosti opisuju modelima koeficijenta aktivnosti. Od često primjenjivanih

modela, u obzir dolaze NRTL, UNIQUAC, ASOG i UNIFAC. Wilsonov model također ne može proizvesti dijagram s dvostrukom tangentom, pa se ponekad primjenjuju njegove modifikacije opisane u poglavlju 5.

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 (4.149):

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i,$$

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 standardnog stanja nameće se simetrična definicija, 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:

$$\ln a_i^I = \ln a_i^{II}, \quad (9.18)$$

odnosno:

$$a_i^I = a_i^{II}. \quad (9.19)$$

Uvjet ravnoteže, dakle, može se iskazati i kao jednakost aktivnosti komponenata u objema fazama.

Uvođenjem koeficijenta aktivnosti (4.106):

$$a_i = x_i \gamma_i,$$

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 ova se jednadžba može prikazati u obliku koeficijenta raspodjele,  $K_\gamma$ , (analognom  $K$ -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, intenzivnog miješanja (potresanja) da se ubrza prijenos tvari i uspostavljanje ravnotežnog stanja, te ekvilibracije sustava u uvjetima stalnog tlaka i temperature. Nakon odjeljivanja ravnotežnih faza na osnovi razlike u gustoći, određuje se sastav svake od faza, 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 (RUBELI, 2004.), voda(1) i metiletilketon(2) pri temperaturi od 25°C tvore djelomično topljivu kapljevitu smjesu. 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, odnosno vodenu fazu. Treba odrediti parametre Margulesovog, odnosno Van Laarovog modela.

**RJEŠENJE:** Jednadžbe fazne ravnoteže su:

$$x_1^O \gamma_1^O = x_1^W \gamma_1^W,$$

$$x_2^O \gamma_2^O = x_2^W \gamma_2^W,$$

odnosno:

$$\ln \frac{x_1^O}{x_1^W} = \ln \gamma_1^W - \ln \gamma_1^O,$$

$$\ln \frac{x_2^O}{x_2^W} = \ln \gamma_2^W - \ln \gamma_2^O.$$

Izrazi za koeficijent aktivnosti prema Margulesovu dvoparametarskom 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 Laarovog 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:

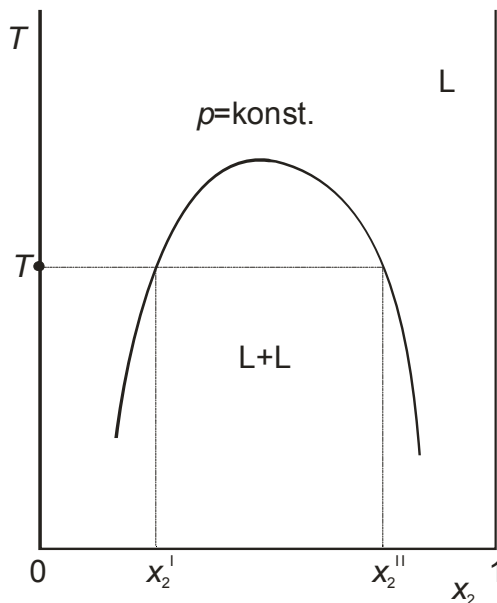
$$\ln \frac{x_1^O}{x_1^W} = \frac{A'}{\left(1 + \frac{A'x_1^W}{B'x_2^W}\right)^2} - \frac{A'}{\left(1 + \frac{A'x_1^O}{B'x_2^O}\right)^2},$$

$$\ln \frac{x_2^O}{x_2^W} = \frac{B'}{\left(1 + \frac{B'x_2^W}{A'x_1^W}\right)^2} - \frac{B'}{\left(1 + \frac{B'x_2^O}{A'x_1^O}\right)^2}.$$

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 dvokomponentnom, dvofaznom sustavu. Prikazana je binodalna krivulja pri tlaku  $p$ . Za zadanu temperaturu  $T$ , treba izračunati ravnotežne sastave kapljevitih faza,  $x_i^I$  i  $x_i^{II}$ .

Problem se može formulirati kao:

$$p, T \rightarrow x_i^I, x_i^{II}.$$

Uz poznate parametre modela, ravnotežni sastavi faza razmjerno se jednostavno izračunavaju 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 opisanog u prethodnom 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):

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i^I = 1,$$

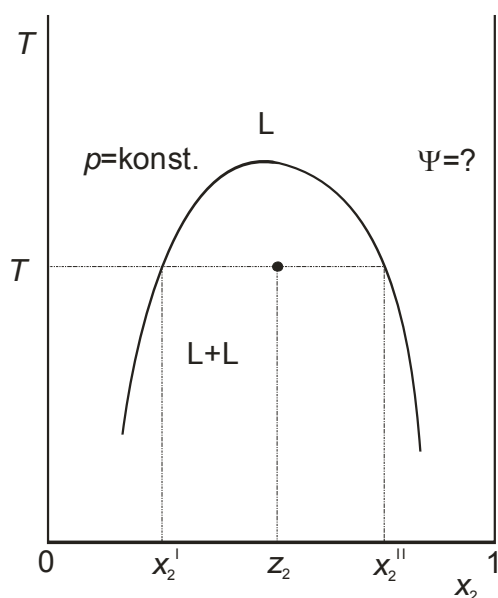
$$\sum_{i=1}^{nk} x_i^{II} = 1.$$

Unatoč formalnoj jednostavnosti postavljenog 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  $\Psi$  je ravnotežni molarni udio faze I u sustavu.

Shema problema prikazana je na slici 9.15.



**Slika 9.15** Shematski prikaz izračunavanja ravnotežnih sastava faza u dvokomponentnom, dvofaznom 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,  $\Psi$ .

U dvokomponentnom dvofaznom sustavu ukupan broj nepoznanica je 5. To su  $x_1^I, x_2^I, x_1^{II}, x_2^{II}$  i  $\Psi$ . 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:

---


$$n_i^F = n_i^I + n_i^{II}, \quad (9.25)$$

odnosno (9.6):

$$n^F z_i^F = n^I x_i^I + n^{II} x_i^{II}.$$

Dijeljenjem s ukupnom količinom 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 dviju jednadžbi može se odrediti ravnotežni udio parne faze u sustavu,  $\Psi$ . Jednadžbe 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:** Jednadžbe NRTL modela koeficijenta aktivnosti u dvokomponentnom sustavu su:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_1 G_{12} + x_2)^2} \right],$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right],$$

uz:

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}),$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}).$$

Jednadžbe 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 jednadžbi 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 prvom se koraku pretpostavlja npr. sastav kapljevite faze I te početna vrijednost  $\Psi$ ; na temelju početne vrijednosti  $\Psi$  izračunava se sastav kapljevite faze II prema:

$$x_i^{II} = \frac{z_i - \Psi x_i^I}{1 - \Psi}. \quad (9.35)$$

Zatim se izračunavaju koeficijenti aktivnosti, pa koeficijenti raspodjele komponenata ( $K$ -vrijednosti). Uz izračunate  $K$ -vrijednosti, traži se  $\Psi$  koji zadovoljava izraz (9.34); jednadžba je nelinearna i rješava se iterativno uz prethodno odabranu početnu pretpostavku  $\Psi$ . Nakon izračunavanja prave vrijednosti  $\Psi$ , jednadžba (9.29) daje novu vrijednost sastava kapljevite faze I, a izraz:

---

$$x_i^{\text{II}} = \frac{x_i^{\text{I}}}{K_{yi}}, \quad (9.36)$$

daje novu vrijednost sastava kapljevite faze II. Proračun se vraća na korak izračunavanja koeficijenta aktivnosti. Prekid iteracije ostvaruje se kada sastavi npr. kapljevite faze I, izračunati u dvama uzastopnim koracima, postanu praktički jednaki.

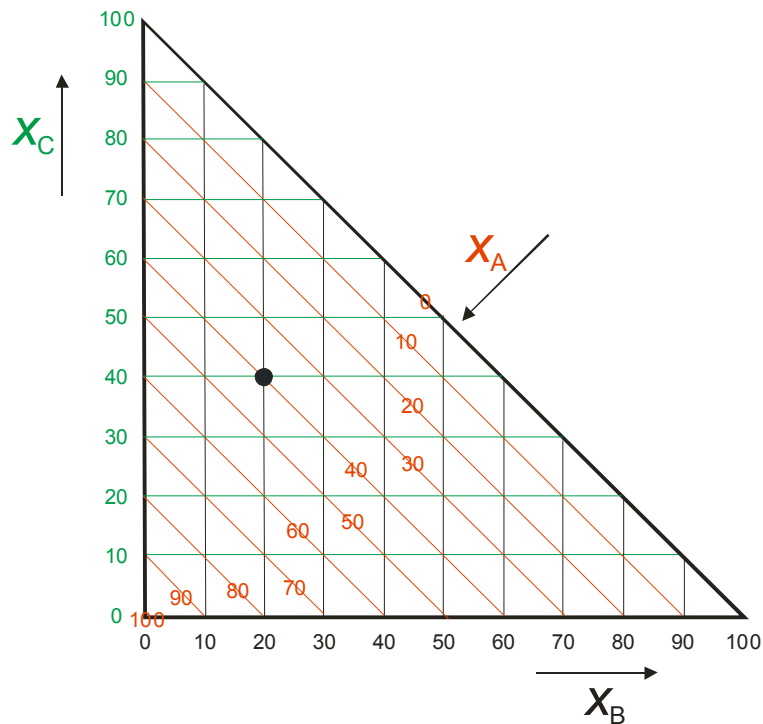
Ovakav je proračun primjenjiv za dvofazni sustav s bilo kojim brojem komponenata. Dijagram toka proračuna nalazi se u prilogu 14. U ovom slučaju, rješenja primjera su:  $x_1^{\text{I}} = 0,982606$ ;  $x_1^{\text{II}} = 0,686807$ , gdje I označava vodenu, a II „organsku“ fazu. Primjetno je da je voda pretežita komponenta u obje faze.

## 9.5. Trokomponentni sustavi: Trokutni dijagrami

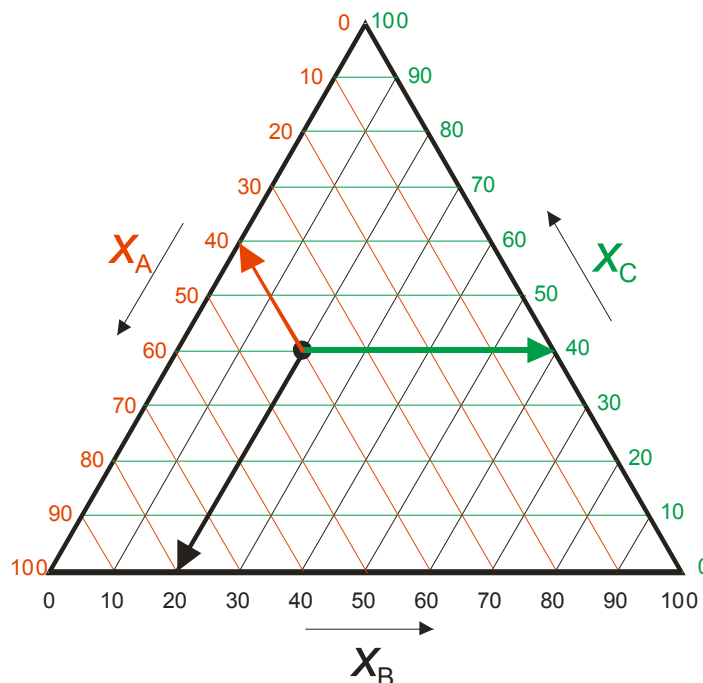
Za prikaz ravnoteže kapljevina–kapljevina u trokomponentnim sustavima uobičajeno se koriste trokutni dijagrami, u dva različita oblika, jednakostraničnog, odnosno jednakokračnog trokuta. Načela rada s obje vrste dijagrama su ista. Pedagoški je možda bolje početi s jednakokračnim trokutnim dijagramom, shematski prikazanim na slici 9.16:

Jednakokračni oblik trokutnog dijagrama prikladan je za unošenje sastava trokomponentnih otopina, ali ponekad 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 najčešće sastoje od vode kao otapala (u ishodištu dijagrama), anorganske soli i polimera. Udjeli soli i polimera nanose se na apscisi, odnosno ordinati. Sustavi služe za separaciju i pročišćavanje biomolekula.

Dojam podjednake „važnosti“ komponenata dobiva se na jednakostraničnom trokutnom dijagramu, slika 9.17. Radi usporedivosti, isti skup linija, odnosno ljestvica, označen je jednakom bojom kao na slici 9.16. Jednakostranični trokutni dijagram nalazi se u prilogu 15.



**Slika 9.16** Shematski prikaz jednakokračnog trokutnog 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 jednakostraničnog trokutnog dijagrama, dobivenog naginjanjem ordinata jednakokračnog dijagrama za  $30^\circ$  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 način očitavanja na ljestvicama.

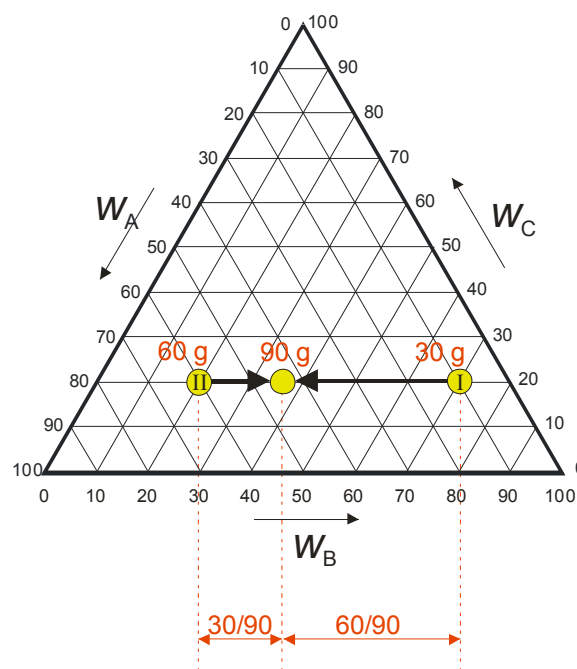
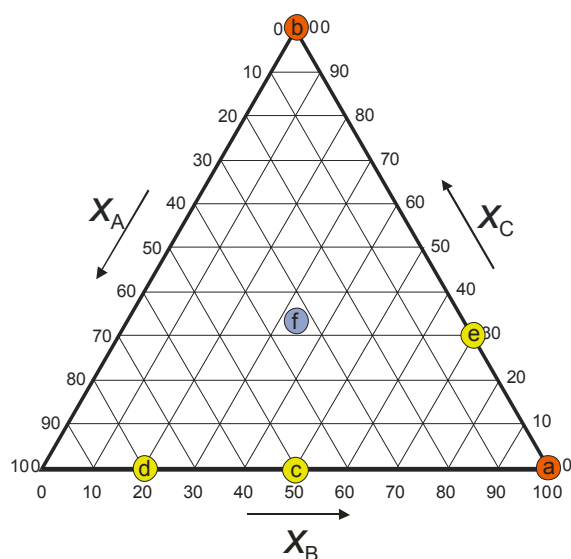
**PRIMJER 9.3:** U jednakostranični trokutni dijagram treba ucrtati točke trokomponentnih otopina sljedećih molarnih sastava:

- 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 % A (nema komponente B)
- 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 trokutnom 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.

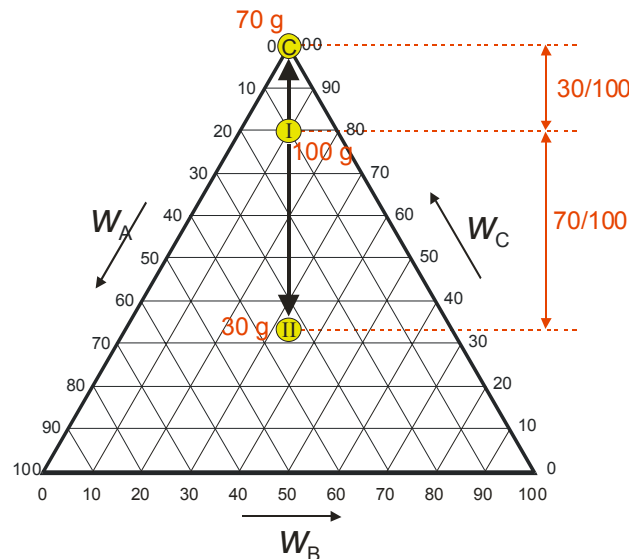


**Slika 9.18** Rješenje primjera 9.3. Treba primijetiti da se točke čistih komponenata (narančasto) nalaze u vrhovima trokuta, točke dvokomponentnih sustava (žuto) na bridovima, a točke trokomponentnih sustava (sinje) u unutrašnjosti trokuta.

**Slika 9.19** Rješenje primjera 9.4. Žuto su označene točke prije, odnosno poslije miješanja. Proces miješanja opisuje se u trokutnom dijagramu spojnicom dviju točaka, što je prikazano crnim strelicama. Crvenom bojom označena je primjena pravila poluge u trokutnom dijagramu – omjer udaljenosti između točaka početnih otopina i konačne točke obrnuto je razmjeran omjeru udjela (masenom, molarnom) pojedinih otopina u smjesi.

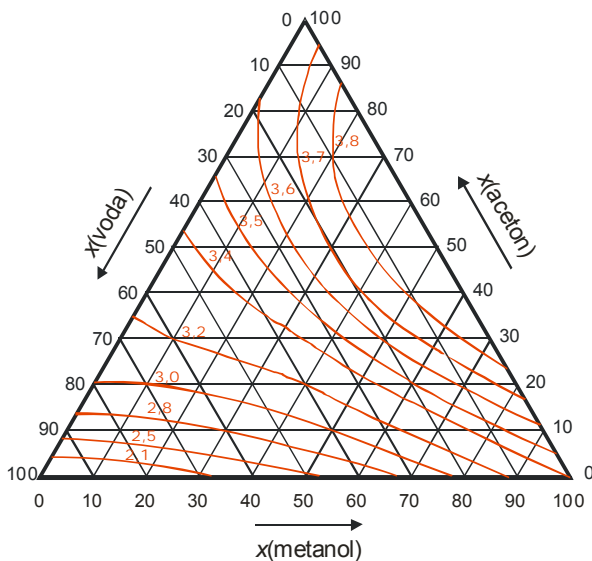
**PRIMJER 9.5:** Iz otopine koja sadrži 10 g A, 10 g B i 80 g C otpari se 70 g C. Izračunaj sastav konačne otopine i ucrtaj proces otparavanja u trokutni dijagram.

**RJEŠENJE:** Početni maseni udjeli po brojčanom 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. Otparavanje je prikazano na slici 9.20.

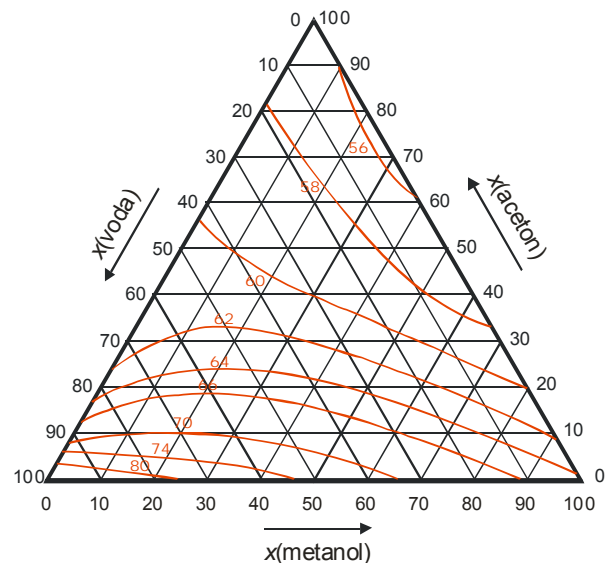


**Slika 9.20** Rješenje primjera 9.5. Žuto su označene točke prije (I), odnosno poslije otparavanja (II), te sastav koji otparava, čista komponenta (C). Proces otparavanja iz ovog primjera zapravo je proces razdvajanja početne otopine na dvije otopine – sastavnice i obrnut je miješanju iz prethodnog primjera. Proces razdvajanja opisuje se u trokutnom 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, odnosno 9.22 prikazana je ovisnost tlaka para pri stalnoj temperaturi, odnosno vrelišta pri stalnom tlaku za jedan potpuno mješljiv trokomponentni sustav.



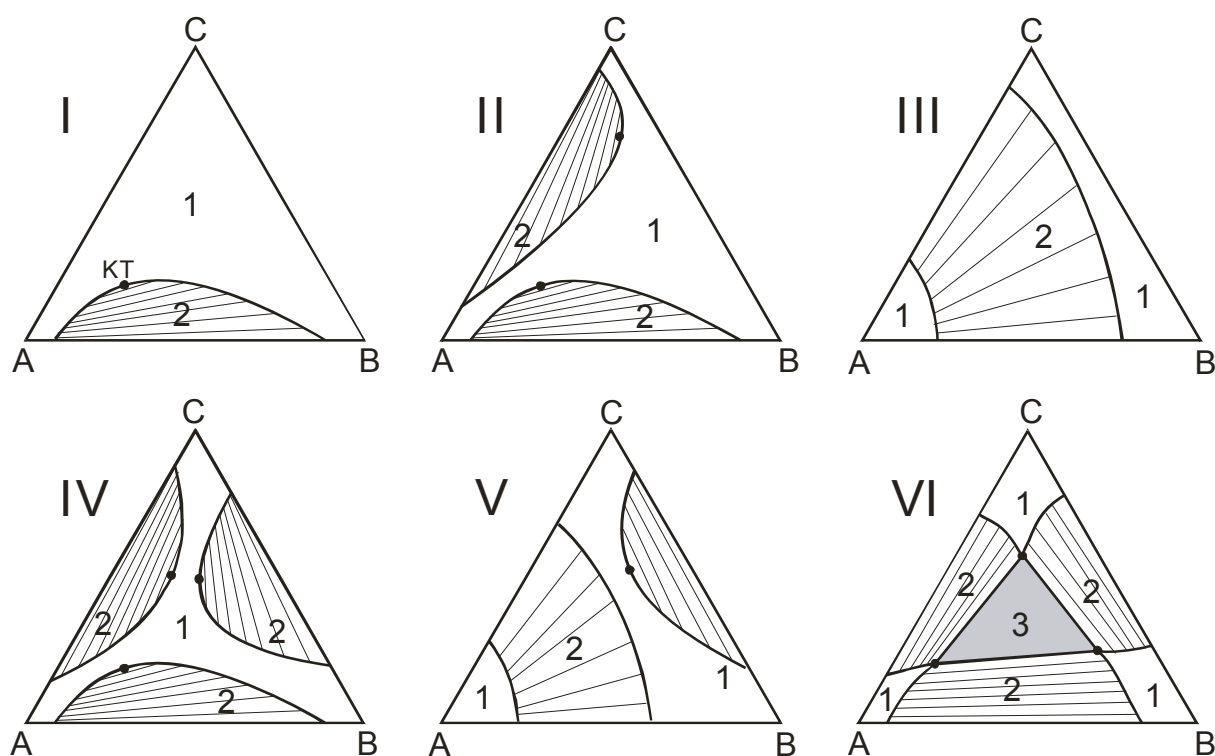
**Slika 9.21** Ovisnost tlaka para o sastavu trokomponentnog sustava metanol(1) – aceton(2) – voda(3). Ucrtane su izobare pri 100 °C. Jedinica tlaka je atmosfera. Prema (GRISWOLD, 1952.)



**Slika 9.22** Ovisnost vrelišta o sastavu trokomponentnog sustava metanol(1) – aceton(2) – voda(3). Ucrtane su izoterme pri 101325 Pa. Jedinica temperature je °C. Prema (GRISWOLD, 1952.)

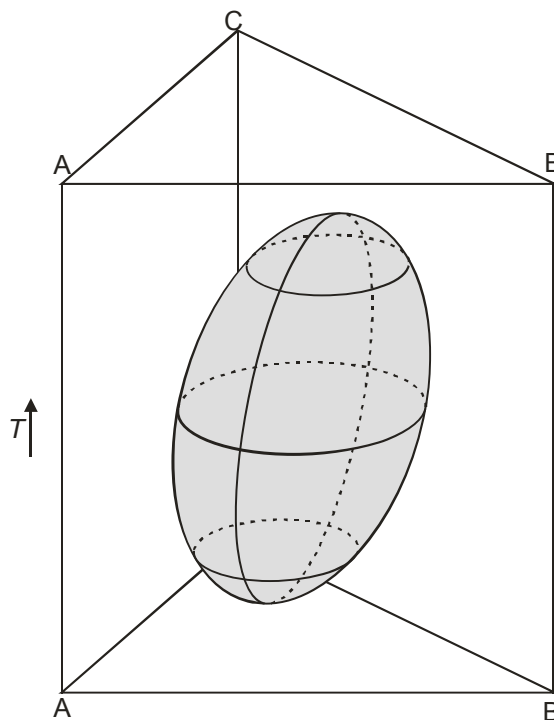


Kod ravnoteže kapljevina–kapljevina u trokomponentnim sustavima, u trokutnim se dijagramima uobičajeno prikazuju područja potpune, odnosno djelomične mješljivosti. Ovisno o sustavu, dobivaju se različiti oblici dijagrama, shematski prikazani na slici 9.23.

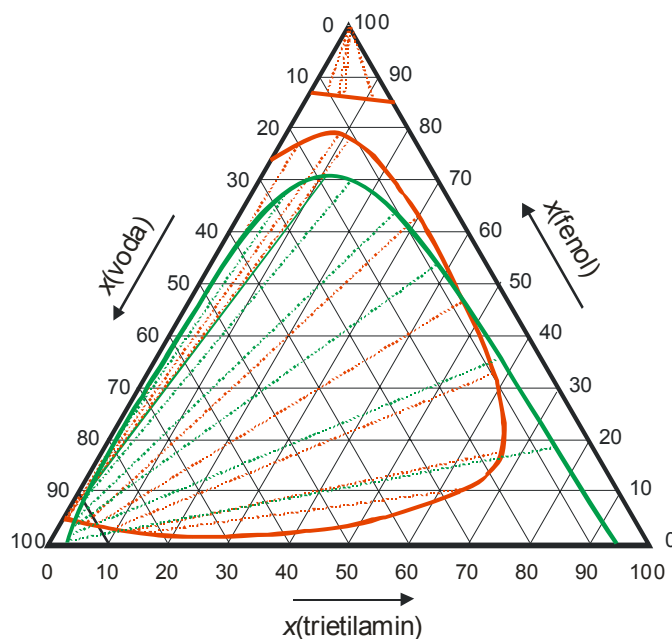


**Slika 9.23** Shematski prikaz područja potpune, odnosno djelomične mješljivosti u trokomponentnim sustavima. I) Kapljevine A i B su djelomično mješljive; parovi AC i AB su potpuno mješljivi. Dvofazno je područje označeno brojkom 2. U dijagramu je ucrtana binodalna krivulja, koja razdvaja područja potpune 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 prikazanom 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, odnosno dvije se faze sljubljuju. II) Kapljevine B i C su potpuno mješljive, parovi AB i AC su djelomično mješljivi. Područja djelomične mješljivosti se ne preklapaju 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 sustavu se razabire trofazno područje. Točke čiji ukupni sastavi leže unutar trofaznog područja razdvajaju se na faze čiji su sastavi označeni crnim kružićima.

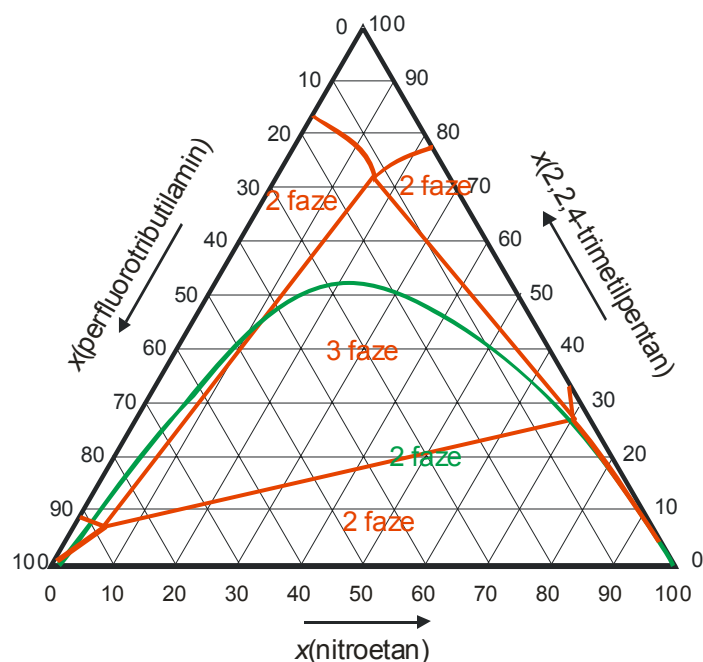
Općenito, mješljivost u trokomponentnim sustavima znatno će ovisiti o temperaturi, a manje o tlaku. Grafički se takve ovisnosti mogu prikazati u prizmatičnim dijagramima, slika 9.24, ili kao projekcije presjeka prizmatičnih dijagrama na bazu prizme – jednakostraničan trokutni dijagram, slike 9.25 i 9.26.



**Slika 9.24** Shematski prikaz prizmatičnog 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 faznog 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 faznog 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.) – sedam nemješljivih kapljevitih slojeva, miješajući heptan, anilin, vodu, perfluorokerozin (približno  $C_{12}F_{24}$ ), kapljeviti 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 od faza točno dvostruko veći od molarnog udjela iste komponente u drugoj od faza.

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,  $K_{\gamma}$ -vrijednost, je u određenom području sastava otopina stalan:

$$K_{\gamma_C} = 2. \quad (9.39)$$

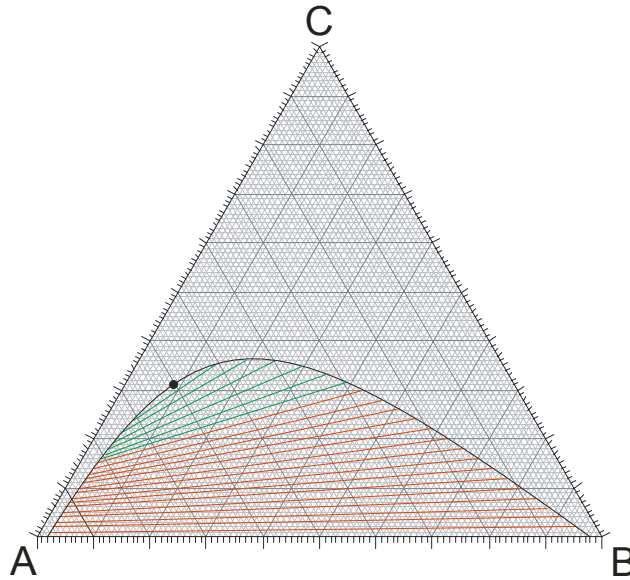
K tome, u istom području stalan je i omjer koeficijenata aktivnosti:

$$\frac{\gamma_C^{II}}{\gamma_C^I} = 2. \quad (9.40)$$

---

Trokomponentni sustavi sa stalnim omjerom molarnog udjela jedne od komponenata u dvjema prisutnim fazama slijede Nernstov zakon razdjeljenja (NERNST, 1891.):

$$K_{\gamma i} = \frac{x_i^I}{x_i^{II}} = \text{konst.} \quad (9.41)$$



**Slika 9.27** Trokutni dijagram hipotetskog 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 molarnog udjela iste komponente u fazi na lijevoj grani binodalne krivulje. Očito je da Nernstov zakon razdjeljenja može vrijediti kao empirijski zakon u ograničenom području sastava.



Walther Hermann Nernst (1864.–1941.)

---

## 9.7. Trokomponentni dvofazni sustavi: Određivanje parametara modela koeficijenta aktivnosti

NRTL i UNIQUAC modeli koeficijenta aktivnosti načelno pružaju mogućnost prijenosa parametara iz dvokomponentnog u trokomponentni sustav. Trokomponentni sustav (1-2-3) može se razdijeliti u tri binarna podsustava (1-2, 1-3, 2-3). U djelomično mješljivom podsustavu ili podsustavima, binarni parametri modela mogu se odrediti iz međusobnih topljivosti parova komponenata. U potpuno mješljivim podsustavima, parametri modela mogu se odrediti 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 je parametre modela potrebno odrediti izravno iz eksperimenata u trokomponentnom 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 takvog se skupa podataka načelno mogu odrediti parametri odabranog modela koeficijenta aktivnosti (najčešće NRTL i UNIQUAC), ali to nije sasvim 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 konvergenijska 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 provedenog mjerenja te savršenog 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*, OF1):

$$OF1 = \sum_{j=1}^{nd} \sum_{i=1}^{nk} \left( \ln \frac{x_i^I}{x_i^{II}} + \ln \gamma_i^I - \ln \gamma_i^{II} \right)_j^2. \quad (9.43)$$

U slučaju NRTL-modela, funkcija cilja je funkcija devet varijabli – parametara modela ( $\alpha_{12}$ ,  $\alpha_{13}$ ,  $\alpha_{23}$ ,  $\tau_{12}$ ,  $\tau_{13}$ ,  $\tau_{21}$ ,  $\tau_{23}$ ,  $\tau_{31}$ , i  $\tau_{32}$ ); skup njihovih vrijednosti koji daje minimalnu funkciju cilja je skup NRTL-parametara istraživanog sustava.

Minimum funkcije cilja može se naći na više načina. Prema jednom od njih, parcijalne derivacije neke funkcije u točki ekstrema (minimuma ili maksimuma) izjednačavaju se s

nulom. U konkretnom slučaju, takav postupak dovodi do izvoda sustava devet jednadžbi s devet nepoznanica:

$$\begin{aligned} \frac{\partial OF1}{\partial \alpha_{12}} = 0 \quad \frac{\partial OF1}{\partial \alpha_{13}} = 0 \quad \frac{\partial OF1}{\partial \alpha_{23}} = 0 \\ \frac{\partial OF1}{\partial \tau_{12}} = 0 \quad \frac{\partial OF1}{\partial \tau_{13}} = 0 \quad \frac{\partial OF1}{\partial \tau_{23}} = 0, \\ \frac{\partial OF1}{\partial \tau_{21}} = 0 \quad \frac{\partial OF1}{\partial \tau_{31}} = 0 \quad \frac{\partial OF1}{\partial \tau_{32}} = 0 \end{aligned} \quad (9.44)$$

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 – varijanta jednadžbe fazne ravnoteže kapljevinakapjevina. Nazivnik je normalizacijski faktor, koji služi ujednačavanju doprinosa svake od komponenata, odnosno 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:

$$OF2 = \sum_{j=1}^{nd} \sum_{i=1}^{nk} \left( \frac{x_i^I \gamma_i^I - x_i^{II} \gamma_i^{II}}{x_i^I \gamma_i^I + x_i^{II} \gamma_i^{II}} \right)_j^2. \quad (9.46)$$

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 (odnosno nabolji mogući opis fazne ravnoteže.

U uvjetima nesavršenih eksperimenata, odnosno modela, kemijskom inženjeru mnogo je važnije postići dobar opis eksperimentom određenih ravnotežnih sastava. Stoga se u drugom stupnju kao funkcija cilja postavlja odstupanje eksperimentalnih (exp) i računskih (calc) sastava ravnotežnih faza:

$$OF3 = \sum_{j=1}^{nd} \sum_{i=1}^{nk} \sum_{F=1}^2 \left[ (x_i^F)_{\text{exp}} - (x_i^F)_{\text{calc}} \right]_j^2. \quad (9.47)$$

F ovdje označava svaku od dviju ravnotežnih faza.

Ovako 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, odnosno 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, odnosno drugi korak optimiranja:

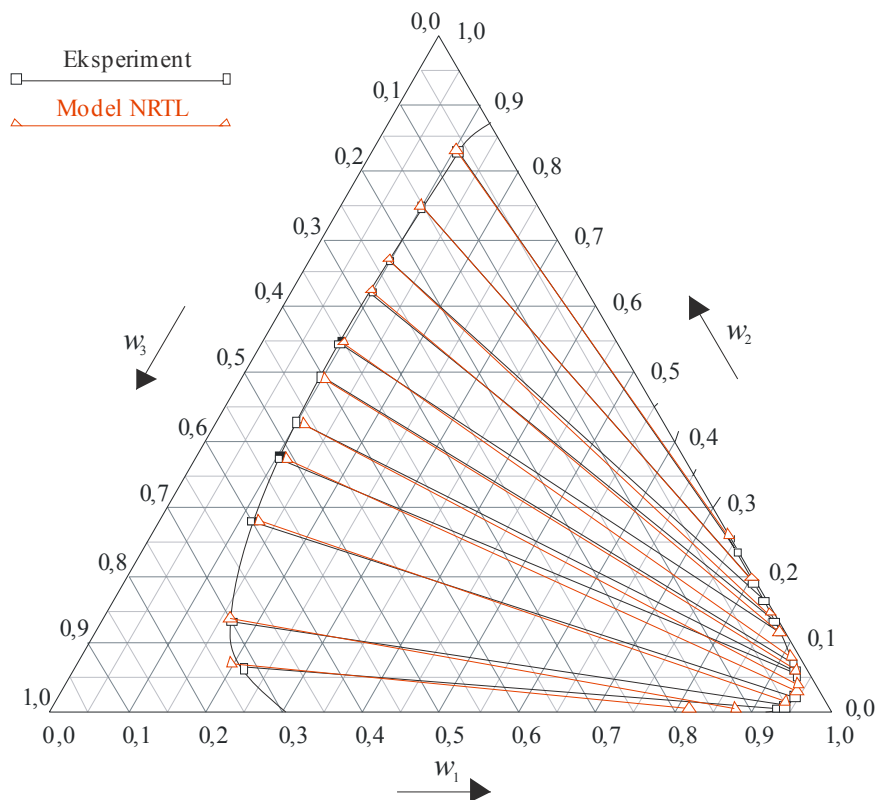
$$OF2 = \sum_{j=1}^{nd} \sum_{i=1}^3 \left( \frac{x_i^I \gamma_i^I - x_i^{II} \gamma_i^{II}}{x_i^I \gamma_i^I + x_i^{II} \gamma_i^{II}} \right)_j^2 + Q(\tau_{13}^2 + \tau_{31}^2 + \tau_{23}^2 + \tau_{32}^2), \quad (9.48)$$

$$OF3 = \sum_{j=1}^{nd} \sum_{i=1}^3 \sum_{F=1}^2 \left[ (x_i^F)_{\text{exp}} - (x_i^F)_{\text{calc}} \right]_j^2 + Q(\tau_{13}^2 + \tau_{31}^2 + \tau_{23}^2 + \tau_{32}^2). \quad (9.49)$$

Potrebno je dodatno obrazložiti izbor ovakvih funkcija cilja.

- Parametri neslučajnosti,  $\alpha_{ij}$ , uobičajeno nisu varijable procesa optimiranja, već se njihove vrijednosti iskustveno fiksiraju, obično na iznose 0,2 ili 0,3, ovisno o tipu sustava. U ovom 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 NRTL model može proizvesti „lažne“ minimume funkcija cilja pri nerealno velikim (po apsolutnoj vrijednosti) iznosima parametara  $\tau_{ij}$ . 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 UNIQUAC modela koeficijenta aktivnosti 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

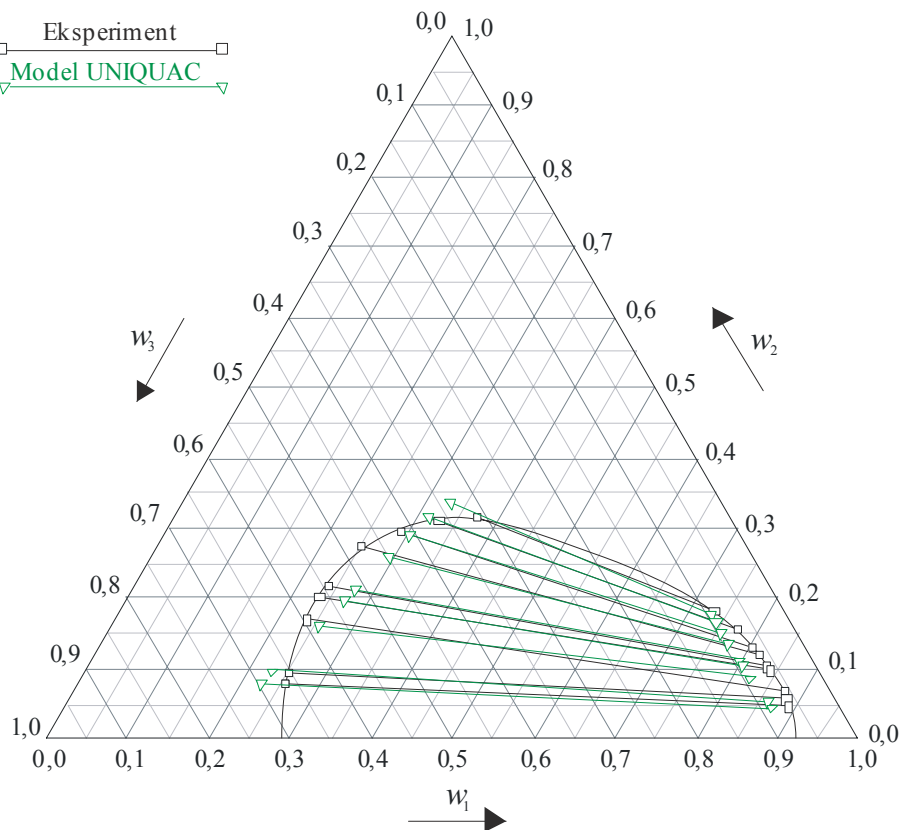
Nakon preračunavanja masenih u molarne udjele, konstruiraju se funkcije cilja za prvi, odnosno drugi korak optimiranja, prema izrazima (9.42) i (9.43):



$$OF2 = \sum_{j=1}^{nd} \sum_{i=1}^{nk} \left( \frac{x_i^I \gamma_i^I - x_i^{II} \gamma_i^{II}}{x_i^I \gamma_i^I + x_i^{II} \gamma_i^{II}} \right)_j^2,$$

$$OF3 = \sum_{j=1}^{nd} \sum_{i=1}^{nk} \sum_{F=1}^2 \left[ (x_i^F)_{\text{exp}} - (x_i^F)_{\text{calc}} \right]_j^2.$$

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.

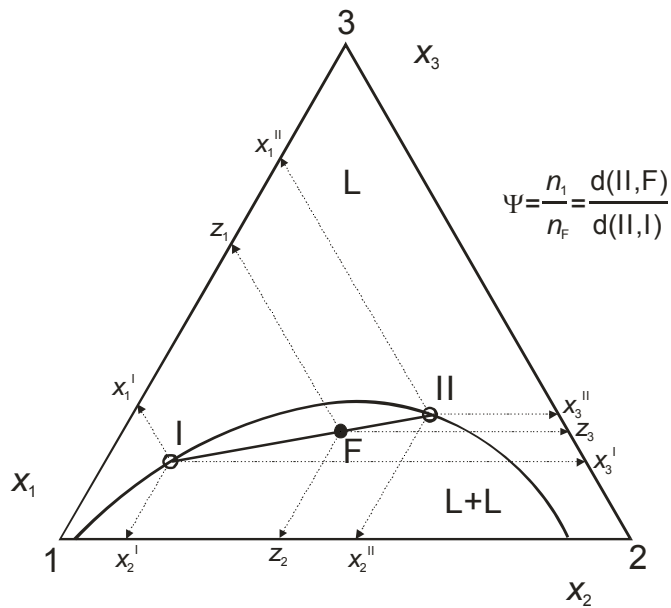


**Slika 9.29** Usporedba eksperimentalnih i modelnih veznih linija u sustavu voda(1) – 2-propanol(2) – fenol(3). Eksperimentalni podaci prema Županu (Župan, 2004.); parametri modela UNIQUAC su  $\tau_{12} = 0,9131$ ;  $\tau_{13} = 0,2635$ ;  $\tau_{21} = 0,2877$ ;  $\tau_{23} = 0,2180$ ;  $\tau_{31} = 1,8348$ ;  $\tau_{32} = 1,5293$ .

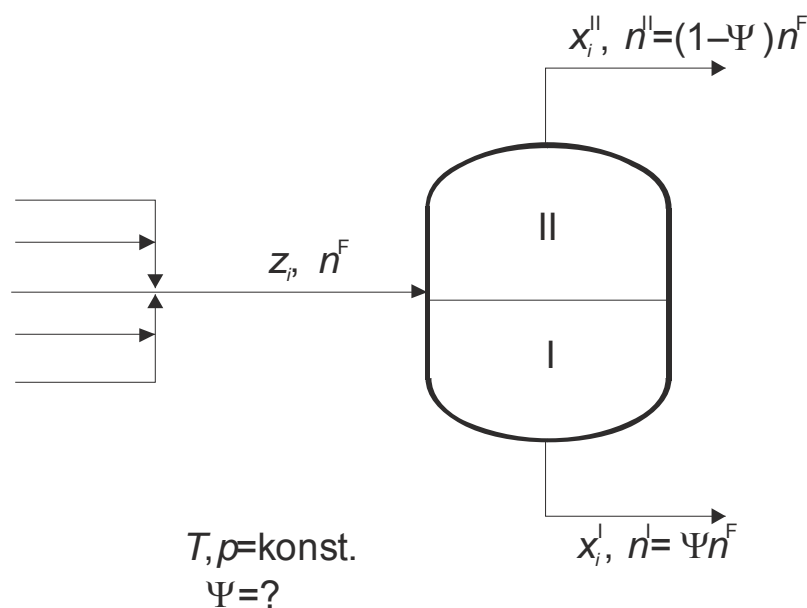
## 9.8. Trokomponentni dvofazni sustavi: Izračunavanje veznih linija

Ova se vrsta kemijskoinženjerskog problema na engleskom često naziva *extraction flash problem*, „ekstrakcijski flash“. Jedna, dvije ili više kapljevitih struja poznatog ukupnog sastava,  $z_i$ , sastaju se u procesnoj posudi ili dijelu višestupanjskog separatora, gdje se miješaju i/ili dovode u stanje fazne ravnoteže kapljevina–kapljevina. Ravnoteža se ostvaruje obično u izotermno-izobarnim uvjetima, tj. pri definiranim  $T$  i  $p$ . Proračun je tipičan za npr. jedan stupanj višestupanjskog, protustrujnog kolonskog ekstraktora.

Problem se shematski može ilustrirati u trokutnom dijagramu 9.30, ili na dijagramu procesnih tokova 9.31.



**Slika 9.30** Shematski prikaz problema proračuna veznih linija u trokomponentnom, dvofaznom sustavu. Jedna kapljevita faza ili smjesa kapljevitih faza, ukupnog sastava definiranog točkom F, razdvaja se po veznoj liniji na dvije kapljevite faze u međusobnoj ravnoteži (I i II).  $\Psi$  je molarni udio kapljevite faze I u ukupnom sustavu, i može se izračunati iz omjera duljina, prema formuli naznačenoj na slici (pravilo poluge).



**Slika 9.31** Shematski prikaz separacijskog problema. Jedna ili više ulaznih kapljevitih struja, ukupne količine tvari  $n^F$  i ukupnog sastava  $z_i$ , uvodi se u separator. Smjesa se razdvaja na kapljevitu fazu I, količine tvari  $n^I$  i sastava  $x_i^I$ , odnosno kapljevitu fazu II, količine tvari  $n^II$  i sastava  $x_i^II$ . Udio kapljevite faze I u sustavu označava se s  $\Psi$ .

Formulacija problema identična je kao kod dvokomponentnog 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  $\Psi$  je ravnotežni molarni udio faze I u sustavu.

I rješenje problema slijedi razmatranje već prikazano kod dvokomponentnih sustava. U trokomponentnom 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  $\Psi$ , što

zahtijeva postavljanje sedam jednažbi 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 jednažbe (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 jednažbe 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 jednažbi 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 jednažbi 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 NRTL model koeficijenta aktivnosti 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 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.

Jednažbe NRTL modela koeficijenta aktivnosti u tro- i višekomponentnim sustavima su:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{nk} x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{li}} + \sum_{j=1}^{nk} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^{nk} x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \right),$$

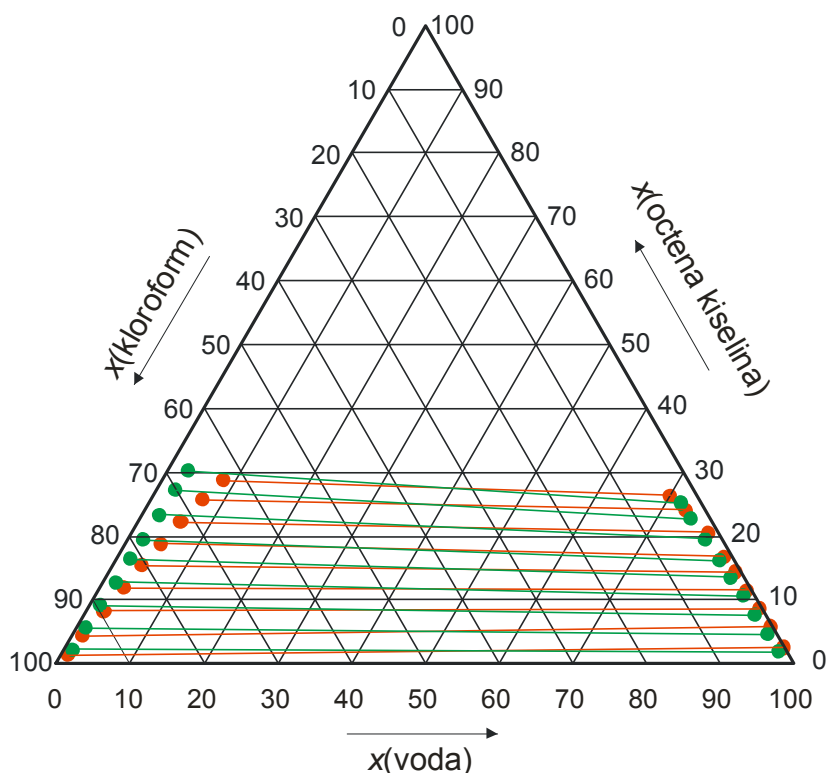
uz:

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}).$$

**Tablica 9.3** Eksperimentalni ravnotežni sastavi kapljevih 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	0.0861	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	0.154	0.80706
0.82068	0.16778	0.01154	0.04765	0.18771	0.76464
0.77924	0.2053	0.01546	0.05792	0.2222	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

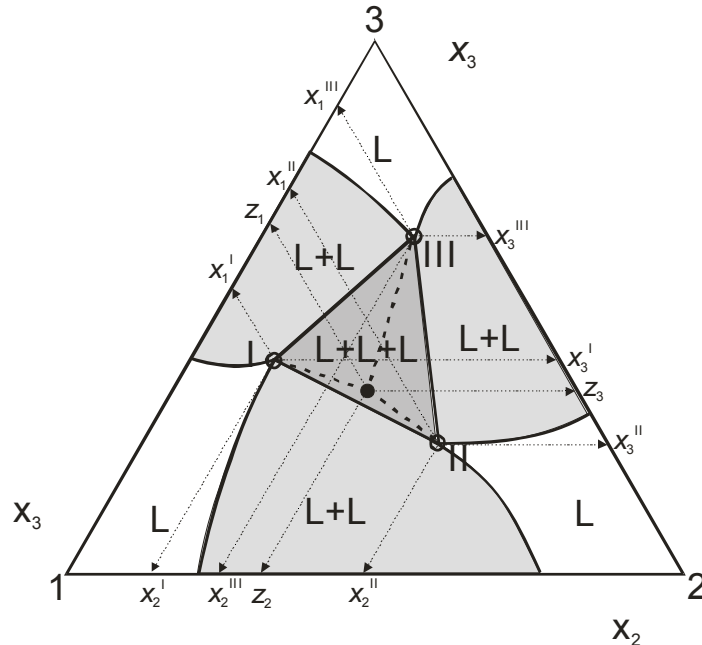
Postupak rješavanja problema je potpuno razrađen u primjeru 9.2 za dvokomponentni dvofazni sustav, za jednu veznu liniju. Dijagram toka proračuna nalazi se u prilogu 14. Rezultati su prikazani na slici 9.32, kao usporedba računskih i eksperimentalnih veznih linija u trokutnom dijagramu.



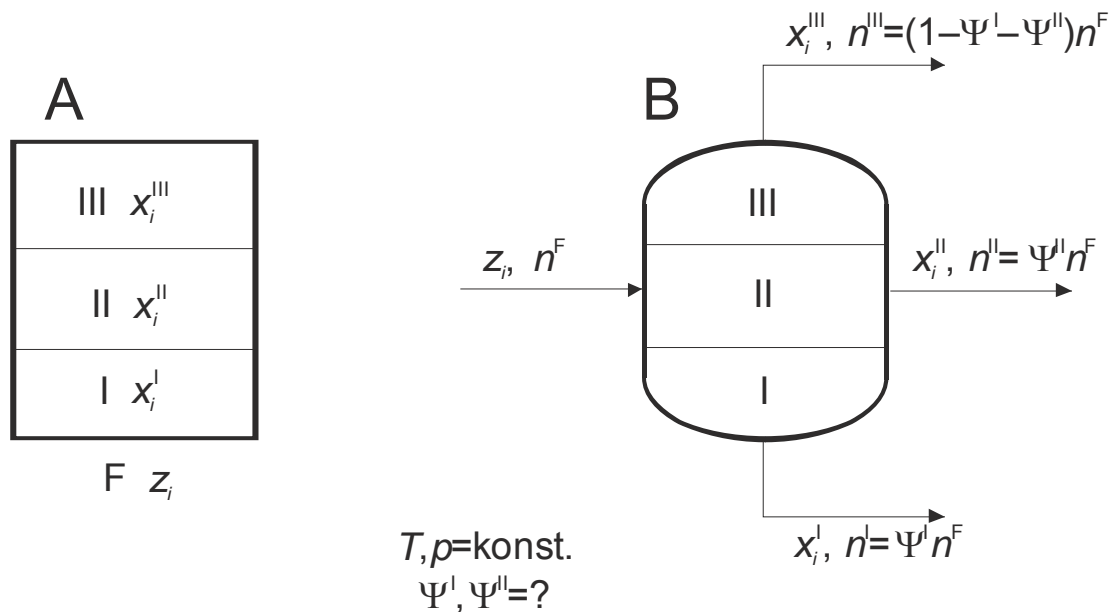
**Slika 9.32** Usporedba eksperimentalnih (crveno) i računskih (zeleno) veznih linija u sustavu voda(1) – octena kiselina(2) – kloroform(3). Vezne linije izračunate su NRTL modelom s parametrima  $\alpha_{12} = 0,3$ ;  $\alpha_{13} = 0,2$ ;  $\alpha_{23} = 0,3$ ;  $\tau_{12} = -0,401$ ;  $\tau_{21} = 1,515$ ;  $\tau_{13} = 2,947$ ;  $\tau_{31} = 3,059$ ;  $\tau_{23} = 0,730$ ;  $\tau_{32} = -0,214$ ., za početne sastave otopina koji leže u dvofaznom području, na polovici eksperimentalnih veznih linija. Računske vezne linije donekle 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 trokomponentnom, trofaznom sustavu. Nestabilni kapljeviti sustav označen crnom točkom, ukupnog 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 trofaznog područja razdvaja se uvijek na iste tri faze; mijenjaju se samo udjeli pojedinih faza.



**Slika 9.34** Smjesa ukupnog sastava  $z_i$ , ukupne količine 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  $\Psi^I$  označen je ravnotežni udjel faze I, a s  $\Psi^{II}$  ravnotežni udjel 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,  $\Psi^I$  je ravnotežni udjel faze I, a  $\Psi^{II}$  ravnotežni udjel 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 ukupno 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.

$$\Omega^I(\Psi^I, \Psi^{II}) = \sum_{i=1}^3 (x_i^{III} - x_i^I) = \sum_{i=1}^3 x_i^{III} (1 - K_{\gamma_i}^I) = 0, \quad (9.57)$$

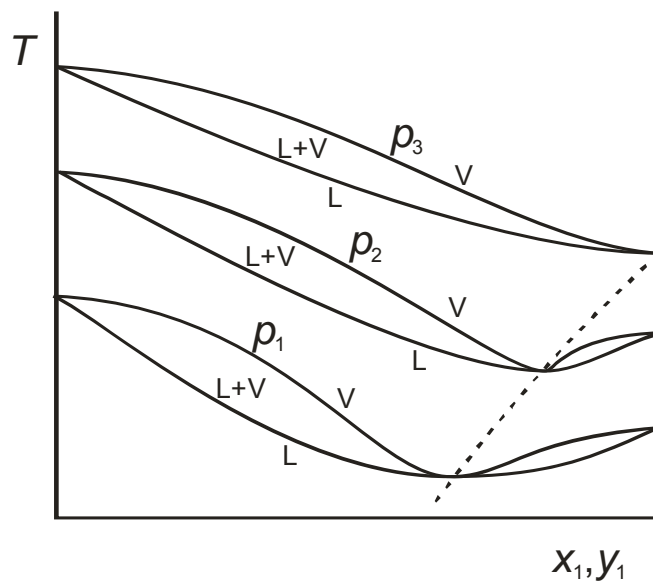
$$\Omega^{II}(\Psi^I, \Psi^{II}) = \sum_{i=1}^3 (x_i^{III} - x_i^{II}) = \sum_{i=1}^3 x_i^{III} (1 - K_{\gamma_i}^{II}) = 0. \quad (9.58)$$

Rješavanjem sustava prethodnih jednadžbi dobiju se tražene nepoznanice.

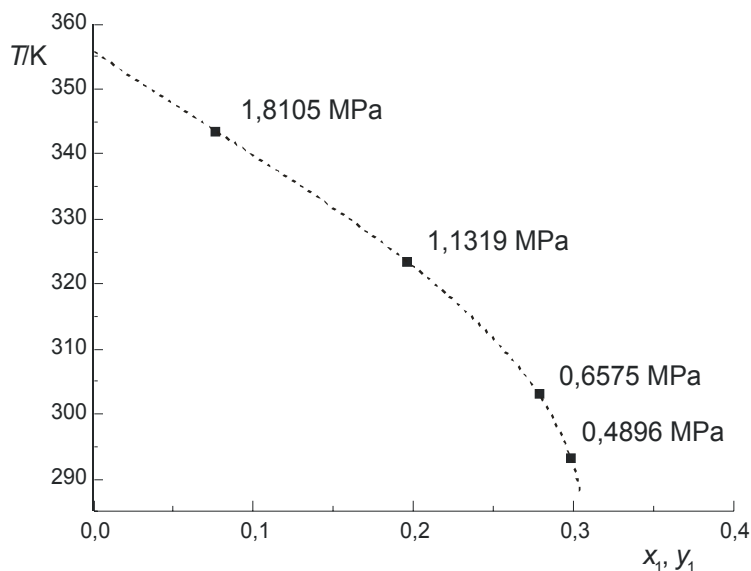
## 9.10. Razdvajanje azeotropa

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 azeotropnog sastava s minimumom, odnosno 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 takvog sustava je na slici 9.36.



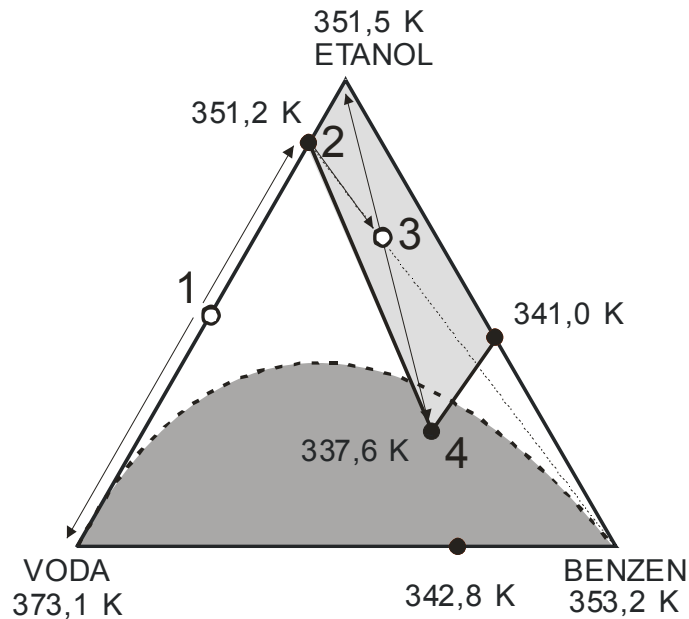
**Slika 9.35** „Istiskivanje“ azeotropa iz dvokomponentnog sustava promjenom tlaka. S povećanjem tlaka, azeotropni sastav pomiče se prema većim udjelima komponente 1 i doseže, pri tlaku  $p_3$ , granicu područja  $x_1 = y_1 = 1$ .



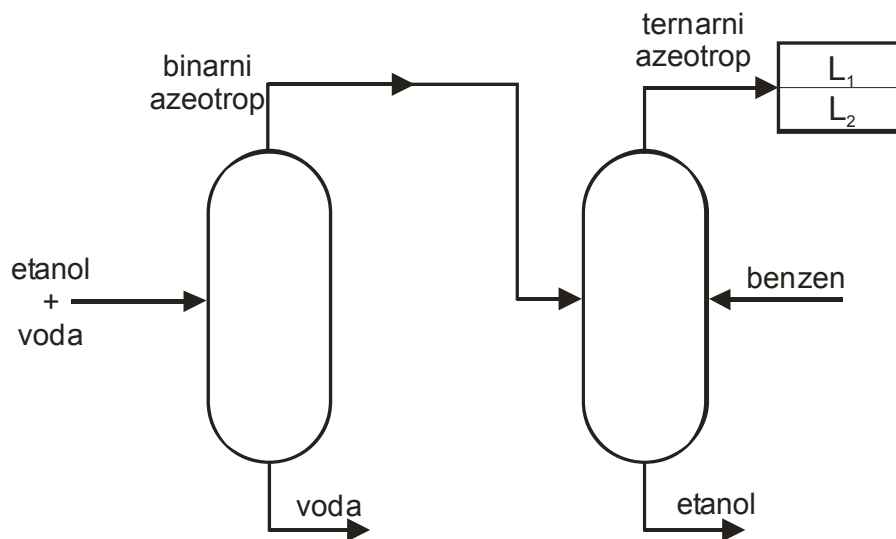
**Slika 9.36** S porastom tlaka mijenja se azeotropni sastav i temperatura u sustavu 1,1,2,2-tetrafluoroetan (1) – dimetileter (2). Pri tlakovima iznad oko 2,45 MPa u sustavu nema azeotropa. Nestanak azeotropa posljedica je povećanja razlike u vrelištima (tlakovima para) komponenata smjese, odnosno različitih nagiba krivulja isparavanja. (VALTZ, 2005.)

Povećanje tlaka ima za posljedicu i povišenje vrelišta, pa se metoda ne može primijeniti za razdvajanje termolabilnih komponenata (komponenta koje degradiraju pri povišenim temperaturama). Stoga je potrebno primijeniti drugačiju metodu razdvajanja azeotropa, dodavanjem treće komponente koja u (sada trokomponentnom) sustavu tvori ternarni, heterogeni azeotrop.

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 takvom sustavu.



**Slika 9.37** Razdvajanje azeotropa vode i etanola uz dodatak benzena pri atmosferskom tlaku. 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 sada se kao produkt dna 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 kapljevita smjesa, jer sastav leži u nestabilnom području (tamno osjenčano područje) s obzirom na ravnotežu kapljevina–kapljevina.

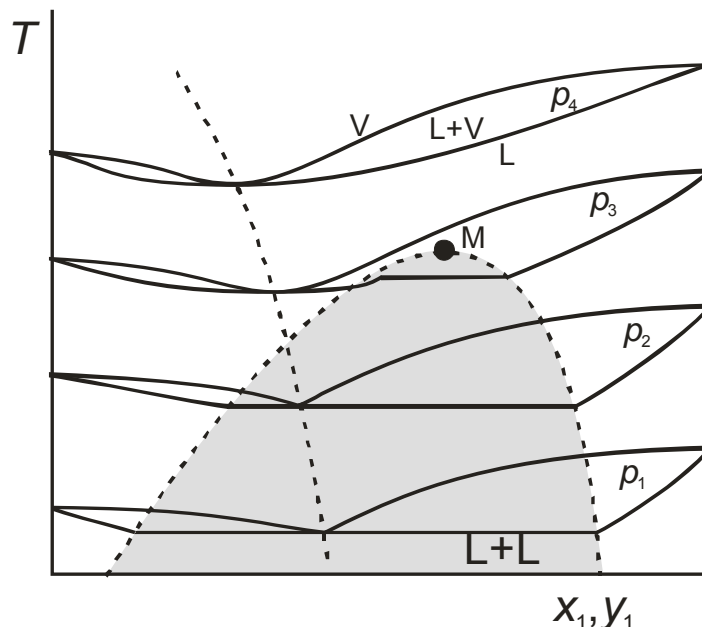


**Slika 9.38** Shematski prikaz razdvajanja smjese etanola i vode dvostupanjskom atmosferskom destilacijom uz dodatak benzena. Radi jednostavnosti, nisu prikazane struje refleksa iz kondenzatora, odnosno pare iz isparivača. Kod druge destilacijske kolone, kao refleks se koristi dvofazna kapljevita smjesa, što upućuje na potrebu proračunavanja fazne ravnoteže para–kapljevina–kapljevina na nekoliko vršnih plitica.



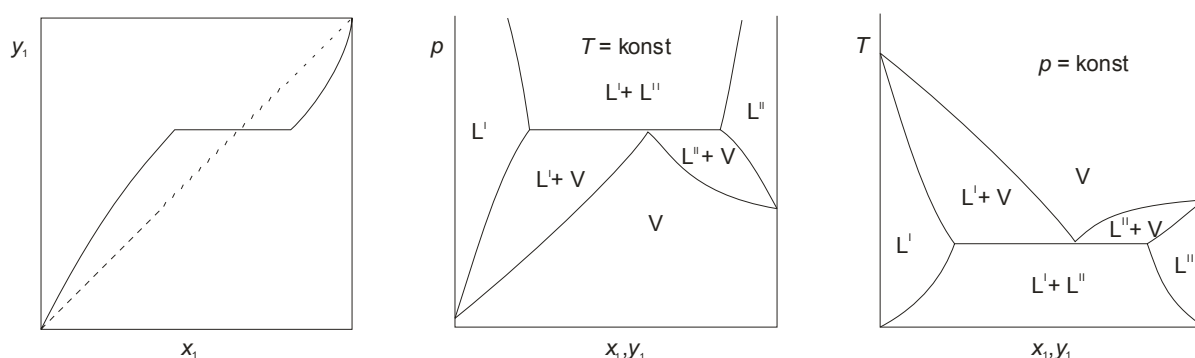
## 9.11. Ravnoteža para–kapljevina–kapljevina: Fazni dijagrami

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 dvokomponentnom sustavu pojavljuje takva vrsta ravnoteže.

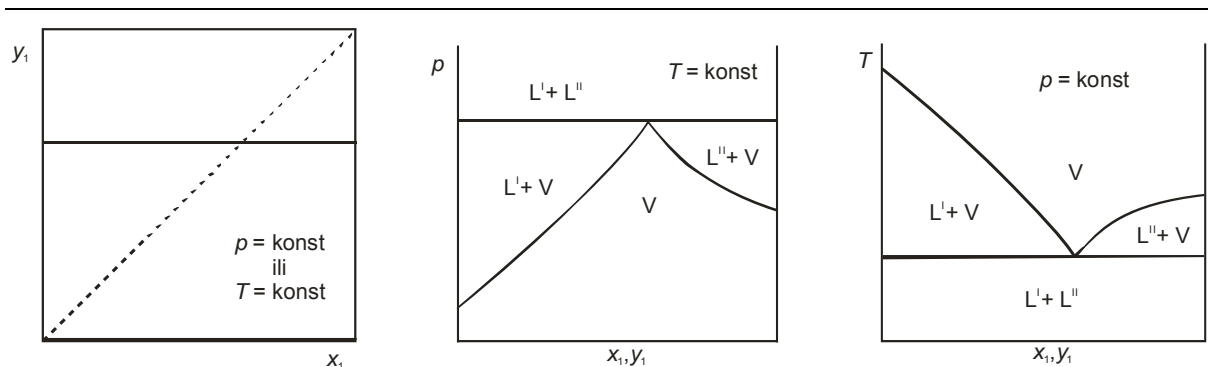


**Slika 9.39** Karakteristični oblik faznog dijagrama s heterogenim azeotropom pojavljuje se kada se preklapi dijagram homogenog azeotropa s područjem faznog razdvajanja kapljevina–kapljevina. U ravnoteži, uzduž V-L-L-linije, postoje dvije kapljevite faze (sastavi se nalaze na rubovima dvofaznog L-L područja) i jedna parna faza, azeotropnog sastava.

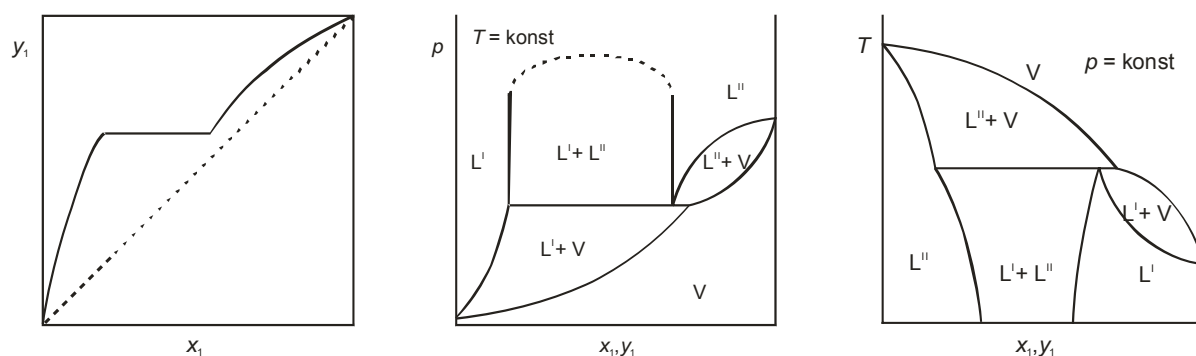
Na slikama 9.40–9.42 prikazani su različiti oblici faznih dijagrama u sustavima gdje se pojavljuje ravnoteža para–kapljevina–kapljevina.



**Slika 9.40** Shematski prikaz faznih dijagrama za heterogene azeotropne sustave s minimumom vrelišta (maksimumom tlaka para). Prikazani su, 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, odnosno kapljeviti faza,  $L^I$  i  $L^{II}$ . Na  $x$ - $y$ -dijagramu ravnotežna krivulja siječe dijagonalu u heterogenoj azeotropnoj točki.

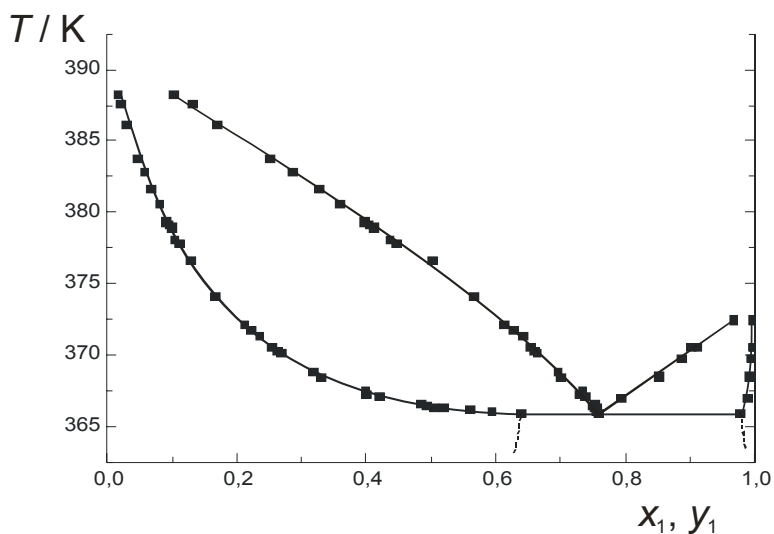


**Slika 9.41** Shematski prikaz faznih dijagrama za heterogene azeotropne sustave s minimumom vrelišta (maksimumom tlaka para) i potpunom nemješljivosti u kapljevitom stanju. Prikazani su, redom,  $x$ - $y$ -dijagram,  $p$ - $x$ - $y$ -dijagram uz stalnu temperaturu, te  $T$ - $x$ - $y$ -dijagram uz stalan tlak. Na drugim dvama dijagramima označeno je područje stabilne pare, V. Kapljevite se faze ( $L^I$ , odnosno  $L^{II}$ ) uvijek pojavljuju uz još barem jednu fazu, drugu kapljevinu ili paru. Na  $x$ - $y$ -dijagramu ravnotežna krivulja je pravac paralelan s apscisom, koji siječe dijagonalu u heterogenoj azeotropnoj točki.

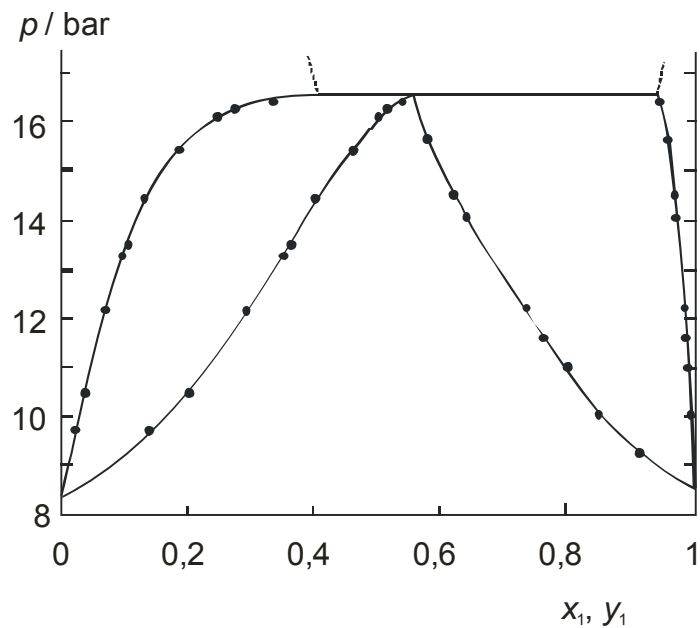


**Slika 9.42** Shematski prikaz faznih dijagrama za heterogene sustave s djelomičnom mješljivošću u kapljevitom stanju koja se pojavljuje pri temperaturama između vrelišta čistih komponenata. Prikazani su, redom,  $x$ - $y$ -dijagram,  $p$ - $x$ - $y$ -dijagram uz stalnu temperaturu, te  $T$ - $x$ - $y$ -dijagram uz stalan tlak. Na drugim dvama dijagramima označeno je područje stabilne pare, V, odnosno kapljevitih faza,  $L^I$  i  $L^{II}$ . Na  $x$ - $y$ -dijagramu ravnotežna krivulja ne siječe dijagonalu, pa nema azeotropa.

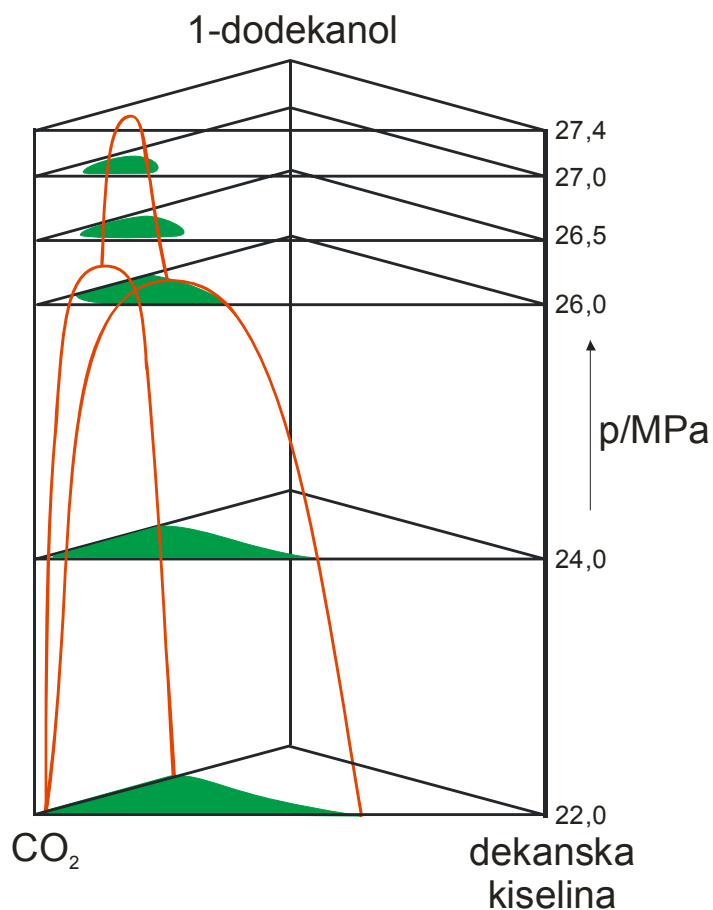
Na slikama 9.43–9.45 prikazani su eksperimentalni podaci o ravnoteži para–kapljevin–kapljevin ili plin–kapljevin–kapljevin, u različitim sustavima.



**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.

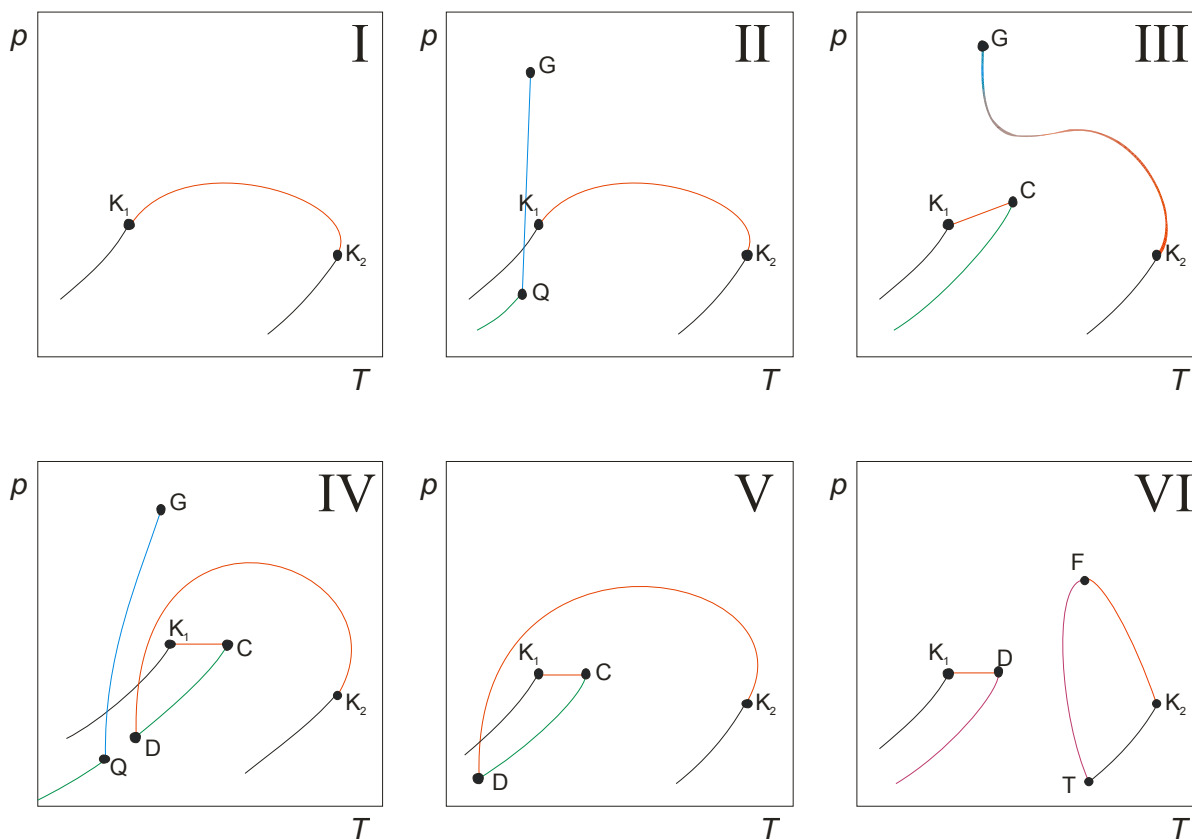


**Slika 9.44**  $p$ - $x$ - $y$ -dijagram u sustavu amonijak (1) – voda (2) pri 293 K, podaci iz monografije Gmehlinga i suradnika (GMEHLING, 1977.). Kapljevite komponente djelomično su mješljive, a sustav ima heterogeni azeotrop.



**Slika 9.45** Prizmatični dijagram koji prikazuje područje nemješljivosti u sustavu dviju kapljevina, dekanske kiseline i 1-dodekanola, i jednog nadkritičnog plina,  $\text{CO}_2$ , 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  $\text{CO}_2$ . Područja djelomične mješljivosti uočavaju se na stranicama prizme.

Bogatstvo mogućih oblika faznog 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 fazna 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, odnosno fazna ravnoteža kapljevina–kapljevina, što je posljedica većih razlika u veličini čestica (primjer  $\text{CO}_2(1)$  –  $n$ -oktan(2)). Kod ravnoteže kapljevina–kapljevina u takvim sustavima, svakom ravnotežnom tlaku odgovara jedna (donja) kritična temperatura otopine, i krivulja koja povezuje odgovarajuće točke iscrtana je plavom bojom. Krivulja na jednoj strani završava u rubnoj točki  $G$  (povećanje tlaka općenito povećava mješljivost komponenata, iznad tog tlaka u sustavu postoji jedna kapljevita faza), a na drugoj strani u rubnoj kritičnoj točki  $Q$ , u kojoj se, pri određenom, razmjerno niskom 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 ravnotežnog 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  $\text{CO}_2(1)$  – 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, odnosno 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, odnosno ravnotežu para–kapljevina. Ova grana kritične krivulje, pri višim udjelima lakše hlapljive komponente blago 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 visokom 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 polarnosti (primjer etan(1) – etanol(2)). I ovdje 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 ograničenom 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  $\text{CO}_2(1)$  – nitrobenzen(2)). Ovdje se opažaju sve karakteristike sustava tipa V, uz još po jednu ravnotežnu, odnosno 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), odnosno tališta teže hlapive komponente, nalaze znatno iznad kritične točke lakše hlapive komponente ( $K_1$ ) (primjer  $\text{CO}_2(1)$  – 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, odnosno 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 rubnog sastava, odnosno 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 jednokratnog isparavanja. Jedina je razlika u broju prisutnih kapljevinih faza (obično dvije, u dvo-, odnosno 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 dvostrukog kapljišta za dvokomponentne sustave. Prvi korak metode je određivanje ravnoteže kapljevina–kapljevina nekim od uobičajenih postupaka, primjerice proračunom ekstrakcijskog *flasha* ili traženjem globalnoga minimuma Gibbsove energije.

U drugom 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  $\alpha^F$  relativna hlapljivost, omjer dviju  $K$ -vrijednosti za dvije kapljevite faze:

$$\alpha^I = \frac{K_2^I}{K_1^I}, \quad (9.64)$$

$$\alpha^{\text{II}} = \frac{K_2^{\text{II}}}{K_1^{\text{II}}}. \quad (9.65)$$

Uzme li se za  $K$ -vrijednost, npr. jednačba:

$$K_i = \frac{\gamma_i^{\text{I}} p_i^{\bullet}}{p \hat{\phi}_i^{\text{V}}}. \quad (9.66)$$

dobivena iz (7.66) kada je koeficijent fugacitivnosti u ravnotežnom stanju jednak jedinici, dobiva se, nakon preuređenja:

$$p = p_2^{\bullet} \frac{\tau \Phi \left[ \gamma_2^{\text{I}} \gamma_2^{\text{II}} (\gamma_1^{\text{I}} - \gamma_1^{\text{II}}) \right] + \gamma_1^{\text{I}} \gamma_1^{\text{II}} (\gamma_2^{\text{II}} - \gamma_2^{\text{I}})}{\tau \hat{\phi}_1 (\gamma_2^{\text{II}} \gamma_1^{\text{I}} - \gamma_2^{\text{I}} \gamma_1^{\text{II}})}. \quad (9.67)$$

gdje je:

$$\Phi = \frac{\hat{\phi}_1}{\hat{\phi}_2}, \quad (9.68)$$

i

$$\tau = \frac{p_2^{\bullet}}{p_1^{\bullet}}. \quad (9.69)$$

Jednačba (9.67) prikladna je za dvokomponentne, trofazne sustave, gdje je broj stupnjeva slobode prema Gibbsovom pravilu faza jednak 1. To znači da pri zadanoj temperaturi postoji samo jedan ravnotežni tlak, rješenje jednačbe (9.67).

Za višekomponentne, trofazne sustave često se primjenjuje dvostruka Rachford-Rice metoda. Konstruiraju se dvije bilančne jednačbe Rachford-Riceovog tipa:

$$\sum_{i=1}^{nk} y_i - \sum_{i=1}^{nk} x_i^{\text{I}} = 0, \quad (9.70)$$

$$\sum_{i=1}^{nk} y_i - \sum_{i=1}^{nk} x_i^{\text{II}} = 0, \quad (9.71)$$

koje, nakon uvrštenja ravnotežnih jednačbi, prelaze u:

$$\sum_{i=1}^{nk} y_i \frac{K_i^{\text{I}} - 1}{K_i^{\text{I}}} = 0, \quad (9.72)$$

$$\sum_{i=1}^{nk} y_i \frac{K_i^{\text{II}} - 1}{K_i^{\text{II}}} = 0. \quad (9.73)$$

Bilančne jednačbe za komponente glase:

$$z_i = y_i \left[ 1 - \frac{(K_i^{\text{I}} - 1) \Psi^{\text{I}}}{K_i^{\text{I}}} - \frac{(K_i^{\text{II}} - 1) \Psi^{\text{II}}}{K_i^{\text{II}}} \right]. \quad (9.74)$$

$\Psi^{\text{I}}$  i  $\Psi^{\text{II}}$  ovdje su molarni udjeli kapljevitih faza I, odnosno II, u sustavu. Molarni udio pare je:

$$\Psi^{\text{V}} = 1 - \Psi^{\text{I}} - \Psi^{\text{II}}. \quad (9.75)$$

Kombiniranjem jednačbe (9.74) s jednačbama (9.72), odnosno (9.73), dolazi se do:

$$\sum_{i=1}^{nk} \left[ \frac{z_i K_i^I (K_i^{II} - 1)}{1 - K_i^{II} (K_i^I - 1) \Psi^I - K_i^I (K_i^{II} - 1) \Psi^{II}} \right] = 0, \quad (9.76)$$

$$\sum_{i=1}^{nk} \left[ \frac{z_i K_i^{II} (K_i^I - 1)}{1 - K_i^{II} (K_i^I - 1) \Psi^I - K_i^I (K_i^{II} - 1) \Psi^{II}} \right] = 0. \quad (9.77)$$

Prethodne dvije jednačbe sadrže, načelno, četiri varijable:  $\Psi^I$ ,  $\Psi^{II}$ , 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 kapljevina, 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 Gibbsovom pravilu faza, broj stupnjeva slobode u dvokomponentnom, trofaznom sustavu iznosi 1, što znači da se definiranjem tlaka jednoznačno definiraju ravnotežna temperatura, udjeli i sastavi ravnotežnih faza.

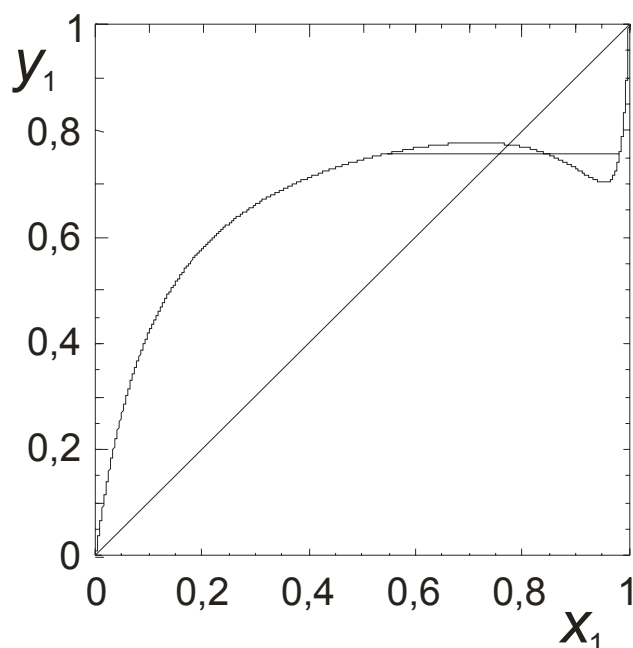
Prvi je korak proračun ravnotežnih sastava kapljeviti faza. No, da bi se iterativni proračun ekstrakcijskog *flasha* uspješno proveo, potrebno je pravilno odabrati početne pretpostavke za ravnotežne sastave kapljeviti faza. Iwakabe i Kosuge pritom iskorištavaju ravnotežni *x-y*-dijagram pri konstantnom tlaku.

Za djelomično mješljive kapljevine, provodi se proračun vrelišta pri stalnom tlaku; dobiva se krivulja koja u jednom 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 uspostavlja ravnoteža kapljevina–kapljevina. 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. Uzastopno se, za zadani sastav kapljevine (počevši od  $x_1 = 0,001$  s prikladnim korakom  $\Delta x$ ) i tlak, proračunava vrelište (ravnotežna temperatura i sastav pare). Proračun se prekida kada vrijednost  $\Delta x \Delta y_1(j) = \Delta x [y_1(j+1) - y_1(j)]$  postane negativna. Druga točka dobiva se pretragom koja počinje od  $x_1 = 0,001$ , uz negativni  $\Delta x$ ). U konkretnom slučaju, ekstremi *x-y*-krivulje opažaju se pri sastavima kapljevite faze  $x_1^I = 0,7168$ ;  $x_1^{II} = 0,9534$ .

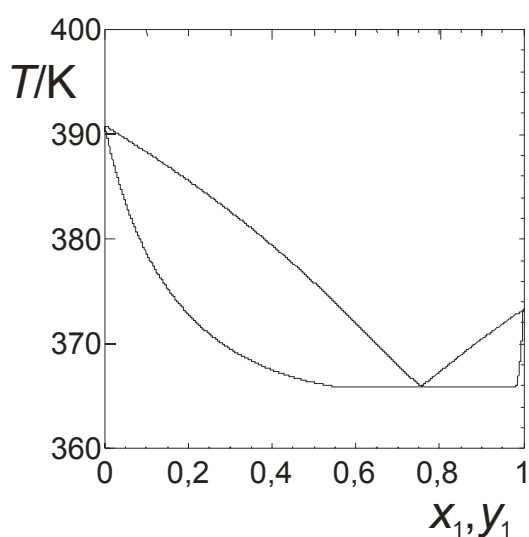


Nakon pronalaska tih dvaju početnih pretpostavki sastava kapljevine, izračunava se ekstrakcijski *flash* pri stalnoj temperaturi, a zatim se, iz dobivenih sastava kapljevitih faza, izračunava novo vrelište i sastav parne faze. Ukoliko se vrelišta i ravnotežni sastavi parne faze ne podudaraju, korigira se temperatura vrenja i ponavlja se proračun ekstrakcijskog *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  $\approx 101325$  Pa);  $x_1^I = 0,5465$ ;  $x_1^{II} = 0,9833$ ;  $y = 0,7571$ .



**Slika 9.47** Ravnoteža para–kapljevine–kapljevine;  $x$ - $y$ -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 faznog razdvajanja u kapljevine.



**Slika 9.48** Ravnoteža para–kapljevine–kapljevine;  $T$ - $x$ - $y$ -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 faznog razdvajanja u kapljevine.

---

## 9.13. Literatura

- (EUBANK, 2006.) Philip T. Eubank, *Equations and Procedures for VLE 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.
- (LARKIN, 1967.) John A. Larkin, Jeffrey Katz, Robert Lane 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.

---

## 10. Ravnoteža kapljevina–krutina

Ravnateža kapljevina–krutina susreće se pri procesima separacije komponenata kristalizacijom iz otopine, zatim 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, u kojima su dominantni čimbenik koji određuje neidealnost upravo međudjelovanja čestica. S obzirom na ograničene mogućnosti opisa tih međudjelovanja postojećim modelima, kemijskom je inženjeru na raspolaganju razmjerno skroman aparat za proračun takvih ravnateža, 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 procesima sublimacije, 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 višekomponentnom dvofaznom 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, znatno češći je slučaj izotermne kristalizacije ili taljenja, kada se toplina izmjenjuje s okolinom, pa bilancu entalpije ne treba razmatrati.

Ravnotežne jednadžbe izvode se iz uvjeta maksimuma entropije u izoliranom sustavu, izrazi (7.8) i (7.9), prema drugom 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. Jednadžba fazne ravnoteže kapljevina–krutina

Prikladan oblik jednadžbe fazne ravnoteže kapljevina–krutina zavisi o raspoloživim eksperimentalnim podacima za promatrani sustav. Kao osnovna jednadžba može poslužiti jednakost parcijalnih fugacitivnosti komponenata. Promjena kemijskog potencijala čvrste komponente pri taljenju, odnosno 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 (7.49):

$$a_i = \frac{\hat{f}_i^L}{f_i^{L^\circ}} ,$$

odnosno:

$$a_i = \frac{\hat{f}_i^S}{f_i^{S^\circ}} , \quad (10.12)$$

te za koeficijent aktivnosti (4.106):

$$a_i = x_i \gamma_i ,$$

dolazi se do sljedećeg oblika jednadžbe 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 jednadžbe zahtijeva poznavanje fugacitivnosti komponenata u standardnom stanju, pri čemu se kao standardno stanje najčešće uzima stanje čiste kapljevine, odnosno krutine pri temperaturi i tlaku sustava.

Fugacitivnosti čiste kapljevine i krutine mogu se odrediti metodologijom već opisanom u odjeljku 4.8. Tako se, primjerice, fugacitivnost čiste kapljevine može odrediti primjenom izraza:

$$f_i^{L_0} = f_i^{\bullet} \exp \left[ \int_{p_i^{\bullet}}^p \frac{v_i^L}{RT} dp \right] \approx f_i^{\bullet} \exp \left[ \frac{v_i^L (p - p_i^{\bullet})}{RT} \right] = f_i^{\bullet} (PF)_i. \quad (10.14)$$

Potrebni eksperimentalni podaci su ravnotežni tlak para kapljevite komponente pri temperaturi sustava,  $p_i^{\bullet}$  (iz npr. Antoineove ili Wagnerove jednadžbe), te molarni volumen čiste kapljevine pri temperaturi sustava,  $v_i^L$ .

U slučaju visokih ravnotežnih tlakova, ravnotežna fugacitivnost,  $f_i^{\bullet}$ , može se izračunati prema:

$$f_i^{\bullet} = \varphi_i^{\bullet} p_i^{\bullet}. \quad (10.15)$$

$\varphi_i^{\bullet}$  je ravnotežni koeficijent fugacitivnosti koji se izračunava iz jednadžbe stanja za čisti fluid. Kod razmjerno niskih tlakova vrijedi:

$$\varphi_i^{\bullet} = 1, \quad (10.16)$$

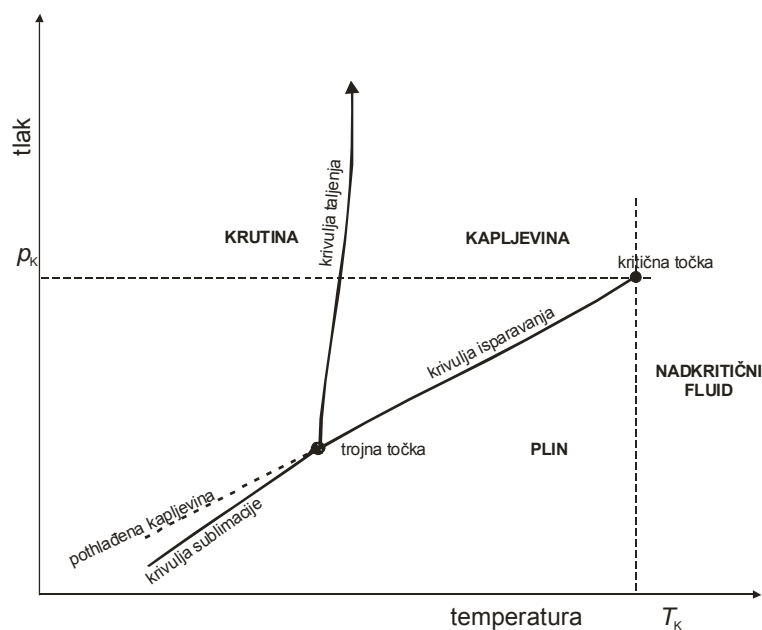
i jednadžba stanja nije potrebna.

Ukoliko je temperatura sustava niža od temperature trojne točke za promatranu komponentu, standardno stanje čiste kapljevine najčešće je hipotetsko stanje tzv. pothlađene kapljevine (engl. *subcooled liquid*, SCL, vidi odjeljak 4.10). 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:

$$f_i^{SCL_0} = f_i^{\bullet} \exp \left[ \int_{p_i^{\bullet}}^p \frac{v_i^L}{RT} dp \right] \approx f_i^{\bullet} \exp \left[ \frac{v_i^L (p - p_i^{\bullet})}{RT} \right] = f_i^{\bullet} (PF)_i, \quad (10.17)$$

$$f_i^{SCL_0} = \varphi_i^{\bullet} p_i^{\bullet} (PF)_i. \quad (10.18)$$

Na slici 10.1 prikazana je ekstrapolacija krivulje isparavanja u područje nižih temperatura, odnosno stanje pothlađene kapljevine:



**Slika 10.1**  $p$ - $T$ -dijagram za čistu tvar. Ekstrapolacija krivulje isparavanja u područje nižih temperatura, odnosno 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,  $v_i^S$ .

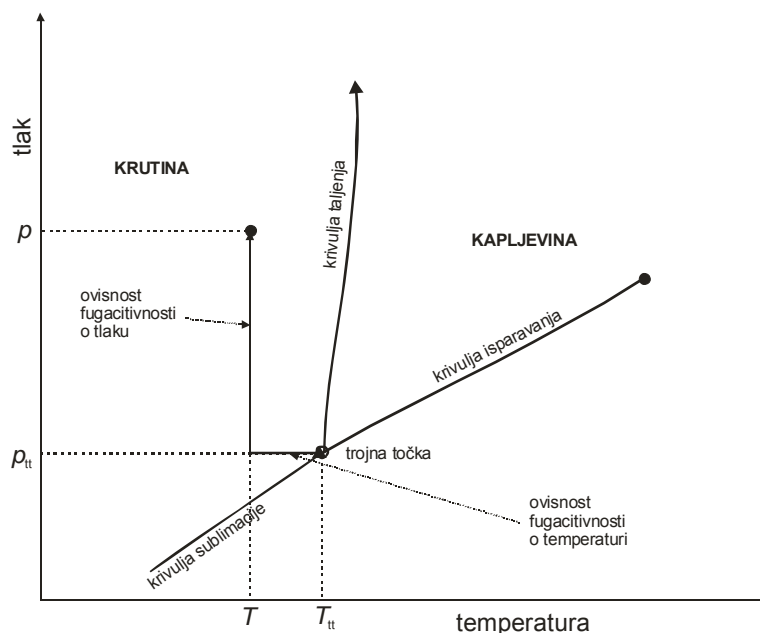
Podaci o sublimacijskom tlaku znatno su rjeđi nego podaci o ravnotežnom tlaku para kapljevine, i obično nisu dostupni u širokom području temperatura. Za krutinu, obično se raspolaže s podacima o temperaturi i tlaku trojne točke. U tom se slučaju za izračunavanje fugacitivnosti standardne krutine primjenjuju 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 (jednaka je 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 idealne pare i krutine, odnosno 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 nekom, razmjerno malom tlaku, koji se ipak razlikuje od beskonačno malog 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 ovisnost fugacitivnosti o temperaturi, odnosno 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 faznog 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),
- potpuna mješljivost (čestice dviju komponenti zbog velike sličnosti potpuno se slobodno ugrađuju u kristalnu rešetku u bilo kojem omjeru).

Osim ovih oblika faznog ponašanja, situaciju mogu komplicirati i sljedeće pojave:

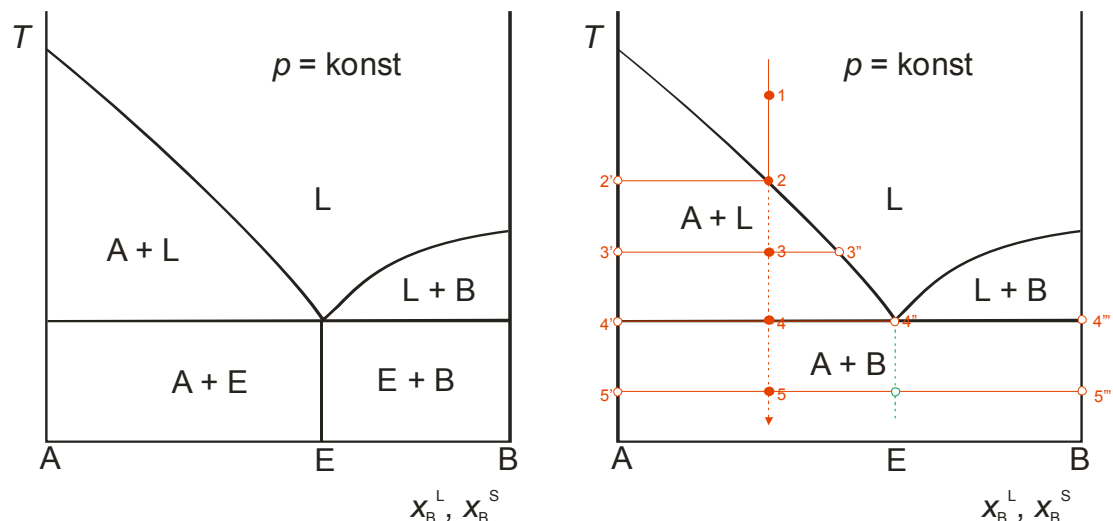
- različiti kristalni oblici komponenata pri različitim temperaturama, odnosno tlakovima,
- različita sposobnost kristalne rešetke jedne komponente da smjesti čestice druge komponente pri različitim temperaturama, odnosno tlakovima (djelimična mješljivost ovisi o temperaturi i tlaku),
- djelimična mješljivost u kapljevitost fazi, ovisna o temperaturi i tlaku.

U čvrstoj fazi mogu nastajati i:

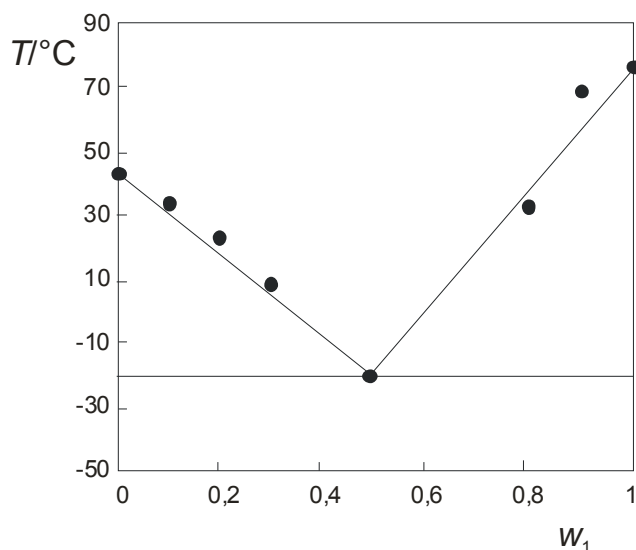
- međumolekulski spojevi (dvije čestice tvore kristalnu rešetku točno određenoga sastava, koja je po svojim svojstvima potpuno različita od kristalnih rešetki komponenata; međumolekulski spojevi mogu biti stabilni u ograničenom području temperatura i tlakova).

Na slikama 10.3–10.21 shematski su prikazani neki mogući tipovi faznih dijagrama koji se opažaju pri ravnoteži kapljevine–krutina u dvokomponentnim sustavima, odnosno primjeri realnih sustava takva ponašanja.

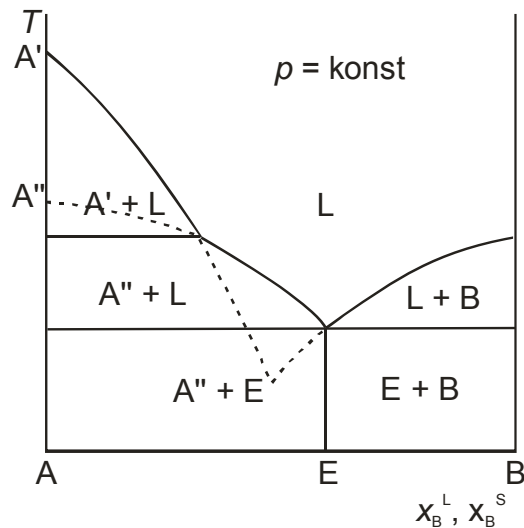




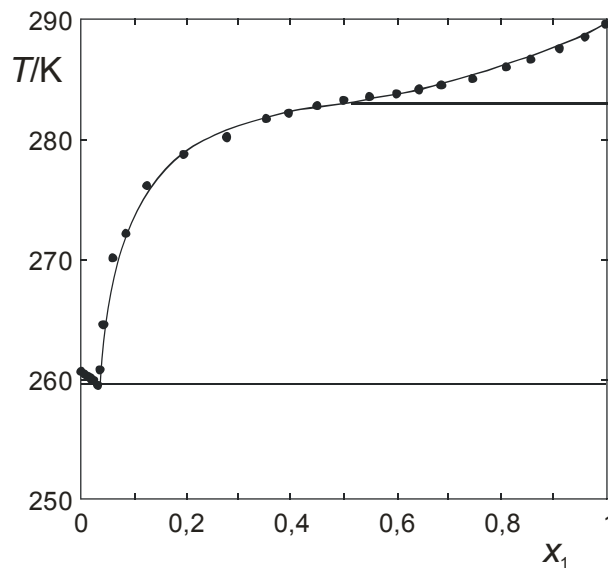
**Slika 10.3** Ravnoteža kapljevine–krutina u binarnim sustavima s eutektikom. Kapljevite komponente su potpuno mješljive, a krutine su potpuno nemješljive. **Binarni eutektik** (grč. *ευτεκτοσ*, lako taljiv) je smjesa dviju komponenata minimalnog tališta. Kristalizacija smjesa takvog sastava odvija se razmjerno velikom brzinom, pri čemu nastaju uređene, obično slojevite kristalne strukture. Na desnoj je slici shematski prikazana kristalizacija talina sastava različitog od eutektičkog. U prikazanom slučaju, u točki 2 pojavljuju se prvi kristali komponente A, točka 2'. Daljnjim hlađenjem izlučuju se kristali komponente A, a sastav preostale taline slijedi *liquidus* krivulju, tako da u točki 3 u ravnoteži postoji krutina 3' i talina 3''. Kada temperatura dosegne *solidus* liniju, 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 (zelena 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.



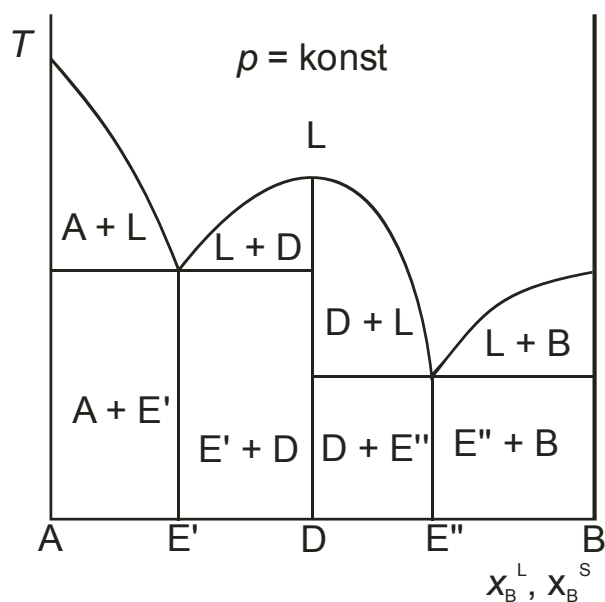
**Slika 10.4** Primjer eutektičkog sustava koji tvore ibuprofen(1) i metil-nikotinat(2) pri atmosferskom tlaku, prema (PASSMORE; 2005.)



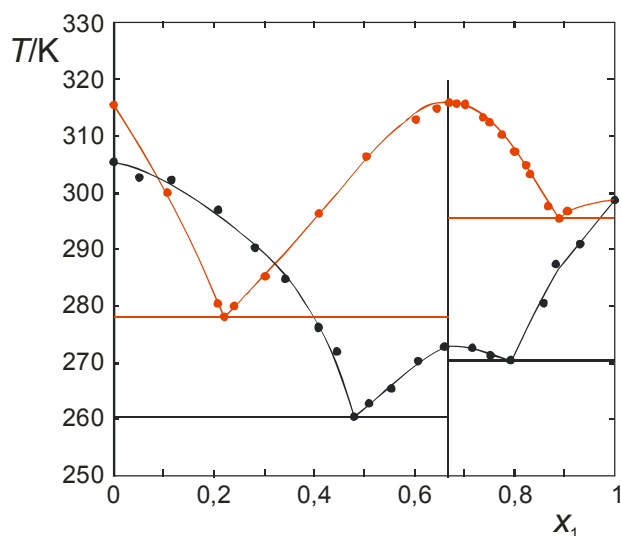
**Slika 10.5** Ravnoteža kapljevina–krutina u binarnim sustavima s eutektikom. Krutina A može postojati u dvjema kristalnim oblicima. Kapljevite komponente su potpuno mješljive, a krutine su potpuno nemješljive. Pri kristalizaciji talina bogatih komponentom A nastajat će kristalni oblik koji odgovara temperaturi kristalizacije, u području viših temperatura oblik A', a u području nižih temperatura oblik A''.



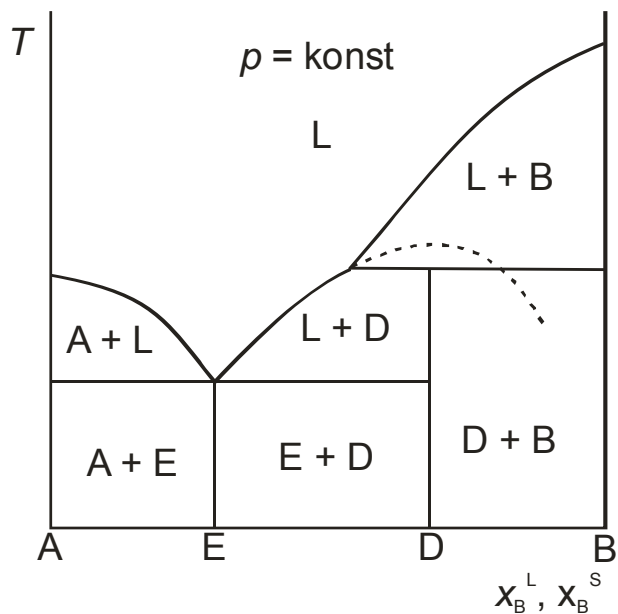
**Slika 10.6** Primjer eutektičkog sustava koji tvore undekan-1-ol(1) i benzonitril(2) pri atmosferskom tlaku, prema Domańskoj i Marciniak (DOMAŃSKA; 2007.). Undekan-1-ol pokazuje fazni prijelaz krutina-krutina pri 284,57 K. *Liquidus* krivulja je izračunata opisom eksperimentalnih podataka NRTL modelom.



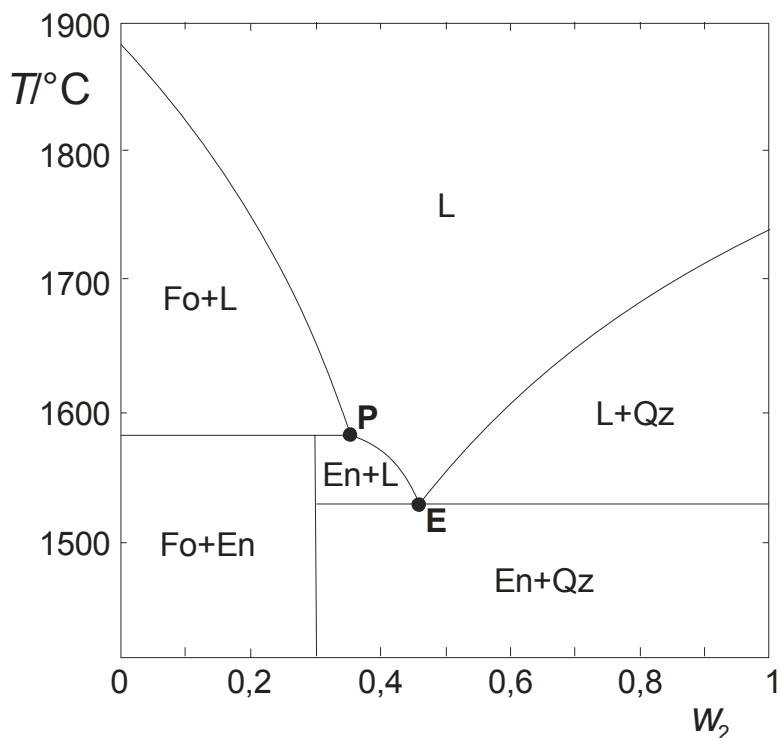
**Slika 10.7** Ravnoteža kapljevina–krutina u binarnim sustavima s međumolekulskim spojem. Krutine A i B mogu kristalizirati tvoreći zajedničku kristalnu rešetku, sastava označenog slovom D. **Međumolekulski spoj D** zapravo je sasvim nova kemijska specija u sustavu, pa je sustav u osnovi trokomponentan. Komponenta D je u ovom su slučaju potpuno nemješljiva s komponentama A i B i s njima tvori eutektičke smjese E', odnosno E''. Međumolekulski spoj stabilan je do temperature taljenja; takvo se taljenje naziva kongruentno.



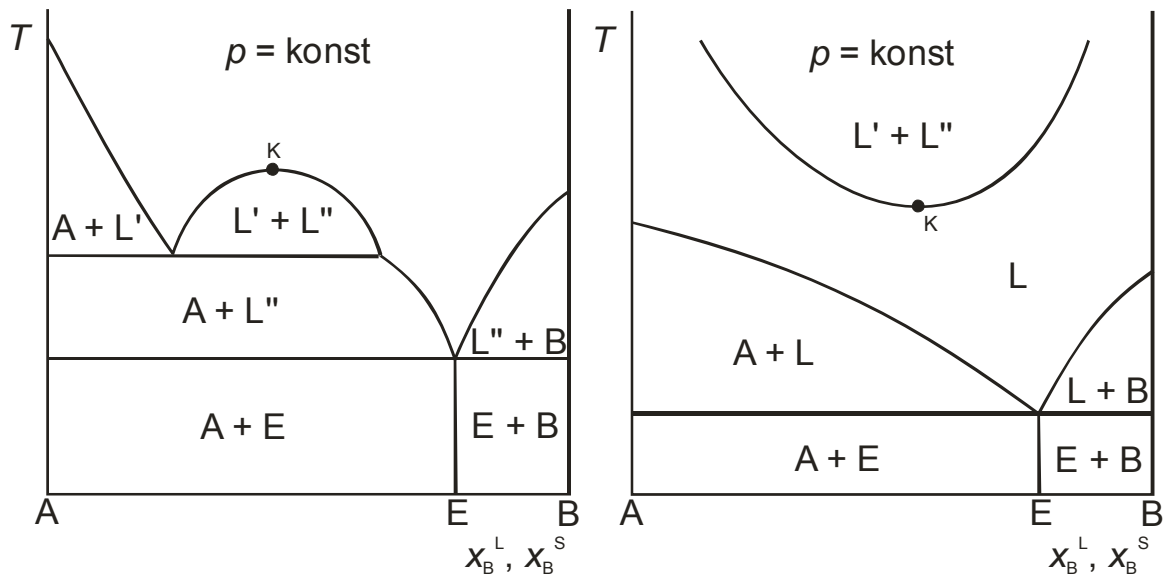
**Slika 10.8** Ravnoteža kapljevina–krutina u sustavima *tert*-butanol(1) – *m*-klorofenol(2) (crna boja) i *tert*-butanol(1) – *p*-klorofenol(2) (crvena boja) pri atmosferskom tlaku, prema Heru i suradnicima (HER; 2005.); *tert*-butanol s oba klorofenola tvori međumolekulski spoj u krutoj fazi, u omjeru  $x_1/x_2=2/1$ . *Liquidus* krivulje su izračunate opisom eksperimentalnih podataka pomoću jednadžbe Otta i J. Goates (OTT; 1983.).



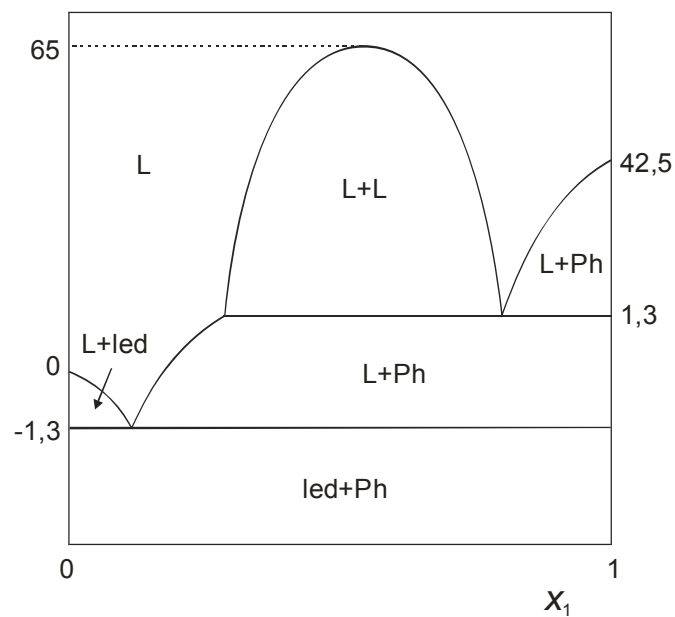
**Slika 10.9** Ravnoteža kapljevina–krutina u binarnim sustavima s međumolekulskim spojem, jednim eutektikom i jednim **peritektikom**. Međumolekulski spoj D raspada se prije temperature taljenja (**nekongruentno taljenje**). Reakcija raspada međumolekulskog spoja na kapljevinu i krutinu pri zagrijavanju, 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.



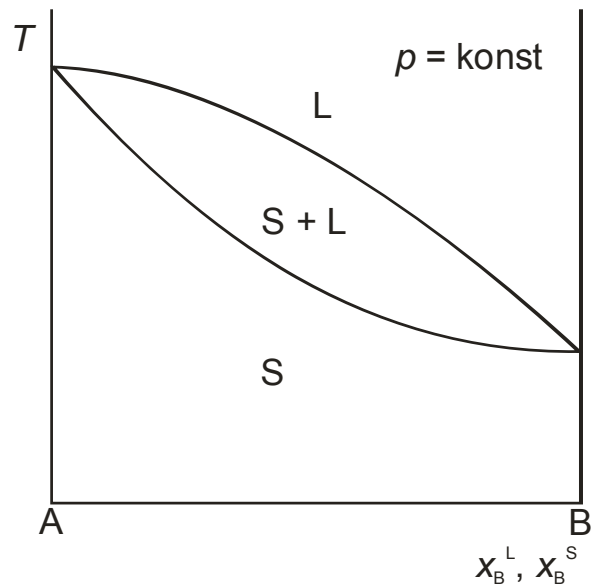
**Slika 10.10** Ravnoteža kapljevina–krutina u sustavu forsterit(1) – kvarc(2) pri atmosferskom tlaku. Prepoznatljive komponente u sustavu su forsterit (Fo,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), enstatit (En,  $\text{MgSiO}_3$ ) i kvarc (Qz,  $\text{SiO}_2$ ). Pri temperaturi tzv. peritektika (P) od oko 1580 °C, u području nižih udjela kvarca u sustavu mogu postojati tri faze u ravnoteži, forsterit, enstatit i talina. Odgovarajuća kemijska reakcija nekongruentnog taljenja je  $2\text{MgSiO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Mg}_2\text{SiO}_4(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{l})$ . 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 eutektičkog sastava.



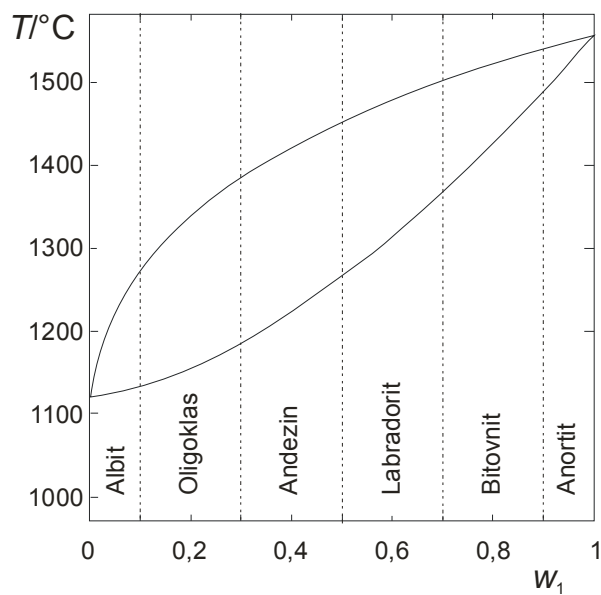
**Slika 10.11** Ravnoteža kapljevina–krutina u binarnim sustavima s jednim eutektikom i djelimičnom mješljivošću u kapljevitj fazi (talini). Oblik faznog razmjješavanja u kapljevitj fazi može biti GKTO (lijevo) ili DKTO (desno). Slovom K označene su odgovarajuće kritične točke.



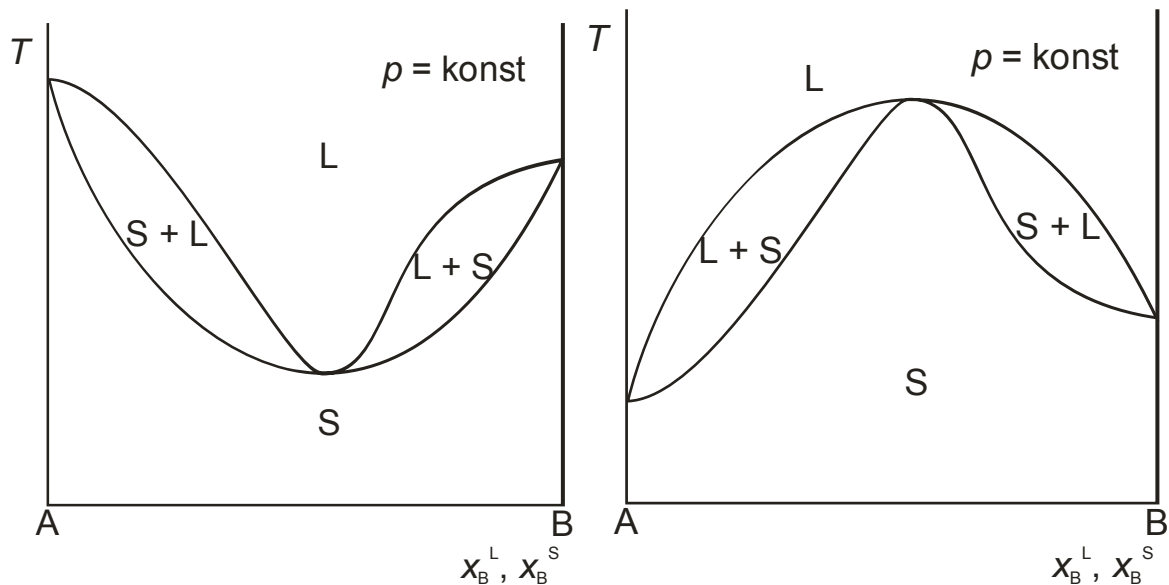
**Slika 10.12** Shematski prikaz ravnoteže kapljevina–krutina u sustavu fenol (1) – voda (2) pri atmosferskom tlaku (dijagram nije prikazan u mjerilu, Ph onačava fenol). Označene su karakteristične temperature: gornja kritična temperatura otopine (GKTO), 65 °C; ravnotežna SLL temperatura, 1,3 °C, eutektička temperatura (–1,3 °C), te tališta čistih komponenata, 0 °C, odnosno 42,5 °C.



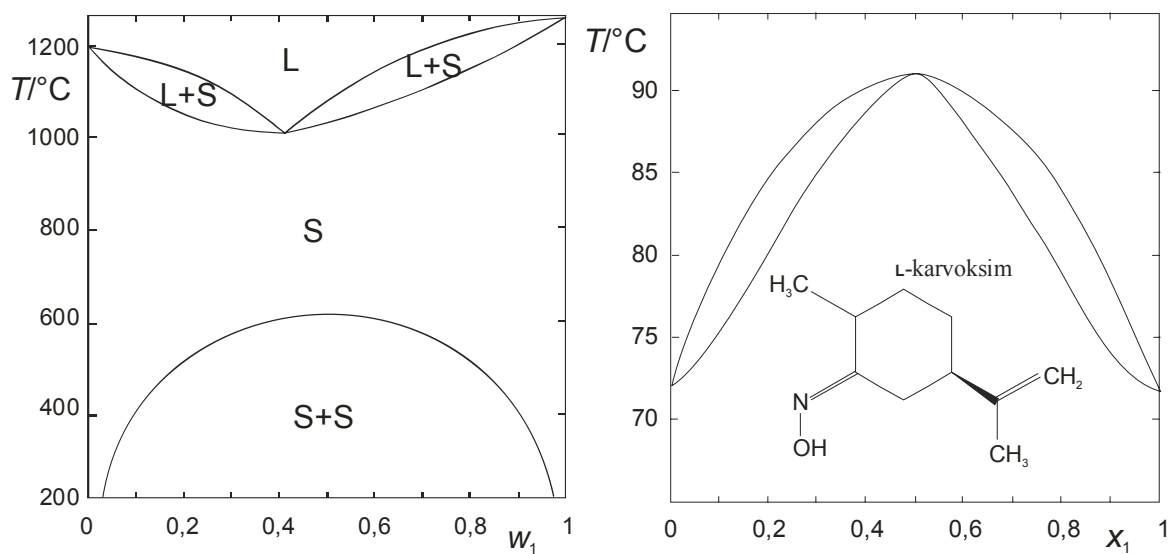
**Slika 10.13** Ravnoteža kapljevina–krutina u binarnim sustavima s potpunom mješljivošću u kapljevitij i krutoj fazi. Čestice komponenta A i B se bez ograničenja ugrađuju u jedinstvenu kristalnu rešetku.



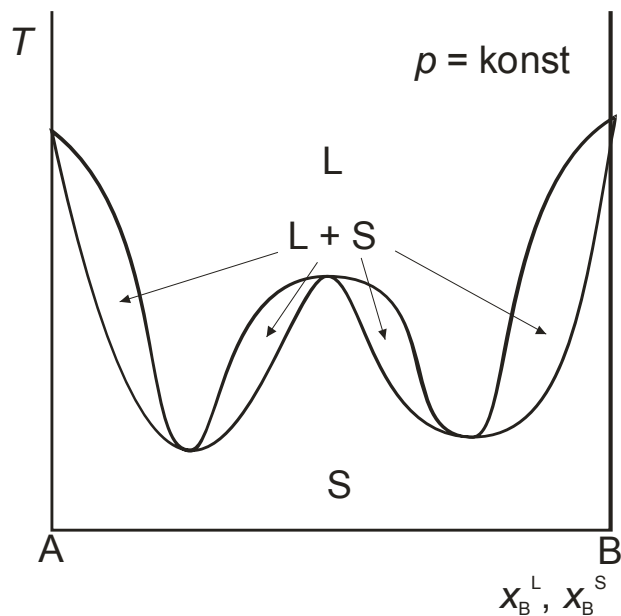
**Slika 10.14** Ravnoteža kapljevina–krutina u sustavu anortit( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , 1) – albit( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , 2);  $w_1$  je maseni udio kalcija –  $m(\text{Ca})/[m(\text{Ca})+m(\text{Na})]$ . Kristalna rešetka prikazane skupine minerala ima strukturu u kojoj se metalni ioni slobodno izmjenjuju. Nazivi pojedinih minerala ovise o masenom udjelu kalcija i naznačeni su na slici.



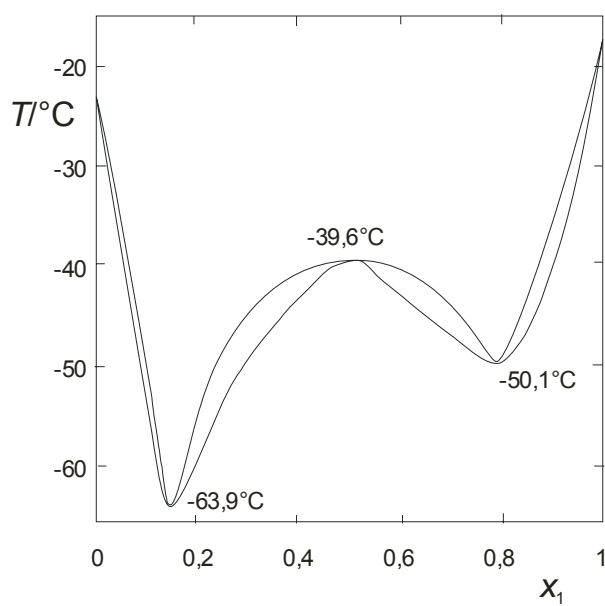
**Slika 10.15** Ravnoteža kapljevine–krutina u binarnim sustavima s potpunom mješljivošću u kapljevitij i krutoj fazi. Čestice komponenta A i B se bez ugrađuju u jedinstvenu kristalnu rešetku. U slučaju lijevo, entropijski doprinos promovira „miješanje“, odnosno ugrađuju u jedinstvenu rešetku, ali u kristal unosi određenu napetost strukture, što rezultira minimumom tališta. U slučaju krutine s maksimumom tališta, ugrađnja različitih čestica u kristalnu rešetku „stabilizira“ kristal, pa miješani kristali imaju više talište od kristala čistih komponenta.



**Slika 10.16 Lijevo.** Ravnoteža kapljevine–krutina u sustavu alkalnih feldšpata ortoklas( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , 1) – albit( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , 2);  $w_1$  je maseni udio kalija:  $m(\text{K})/[m(\text{K})+m(\text{Na})]$ . Kristalna rešetka prikazanih feldšpata ima strukturu u kojoj se ioni Na i K slobodno izmjenjuju. Ipak, ugrađnja natrija i kalija u istu rešetku uzrokuje određenu napetost. Posljedice su pojava minimuma na *solidus* krivulji te fazno razmješavanje – izlučivanje dvovrsnih kristala u području nižih temperatura, odnosno pojava ravnoteže krutina–krutina. **Desno.** Ravnoteža kapljevine–krutina u sustavu optičkih izomera L-karvoksima(1) – D-karvoksima(1), prema Calvet i Oonku (CALVET, 1995.). Ovakav je tip faznog ponašanja vrlo rijedak. Dva optička izomera tvore niz kristalnih otopina neuređene strukture. Pri maksimumu, međutim, kristal je potpuno uređen.

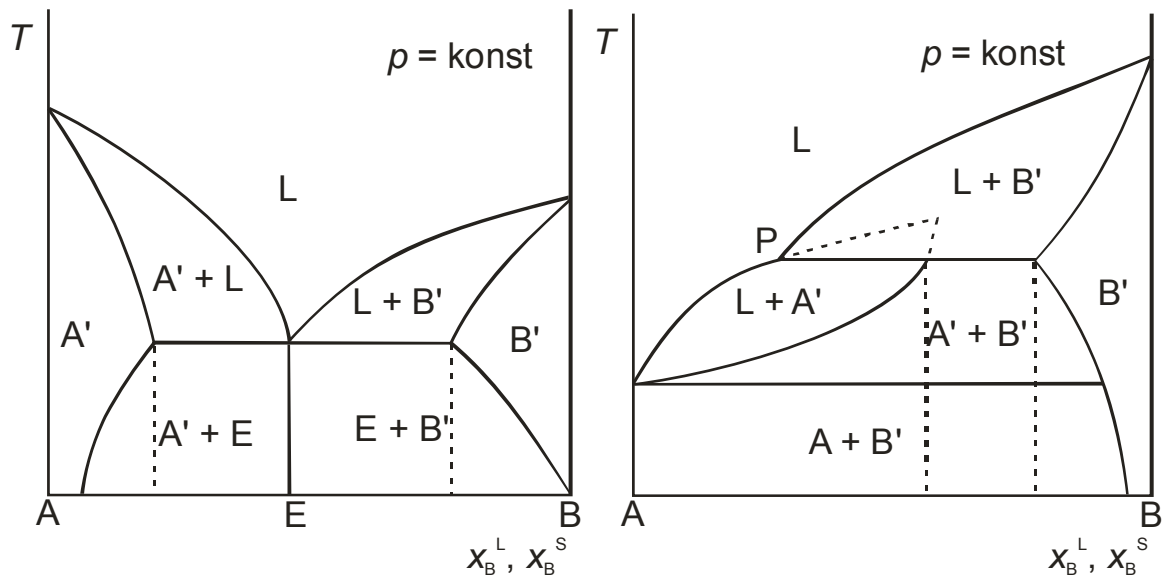


**Slika 10.17** Ravnoteža kapljevine–krutina u binarnim sustavima u kojima komponente tvore međumolekulski spoj u čvrstoj fazi, potpuno mješljiv s čistim komponentama.

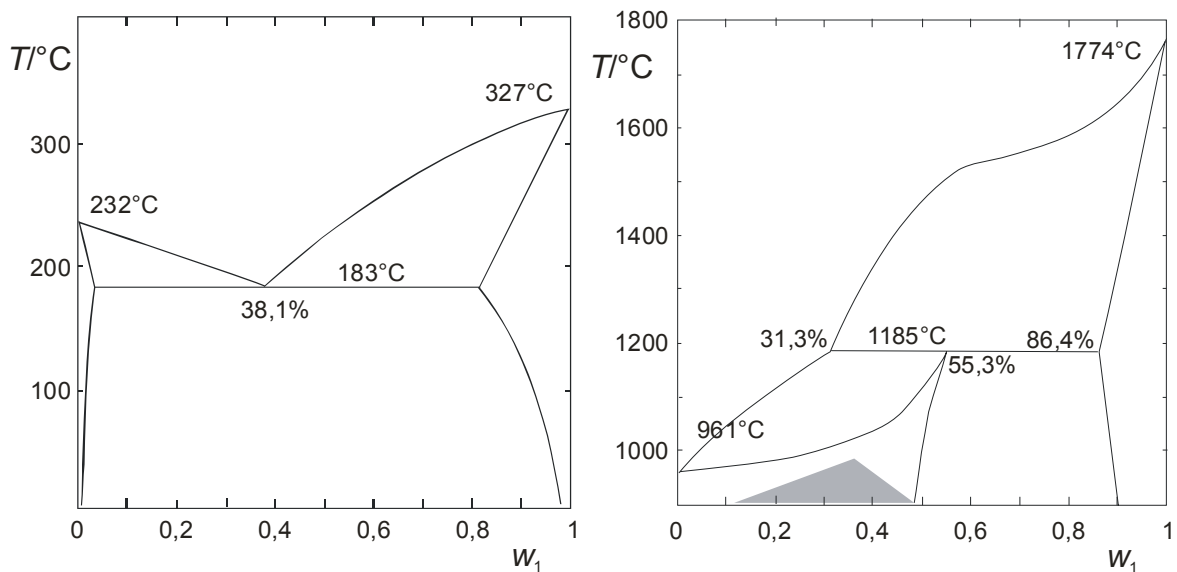


**Slika 10.18** Ravnoteža kapljevine–krutina u sustavu cikloheksanon(1) – tetraklormetan(2), prema Pariaudu (PARIAUD, 1950.). Komponente tvore međumolekulski spoj u molarnom omjeru 1/1, mješljiv s kristalima čistih komponenata.

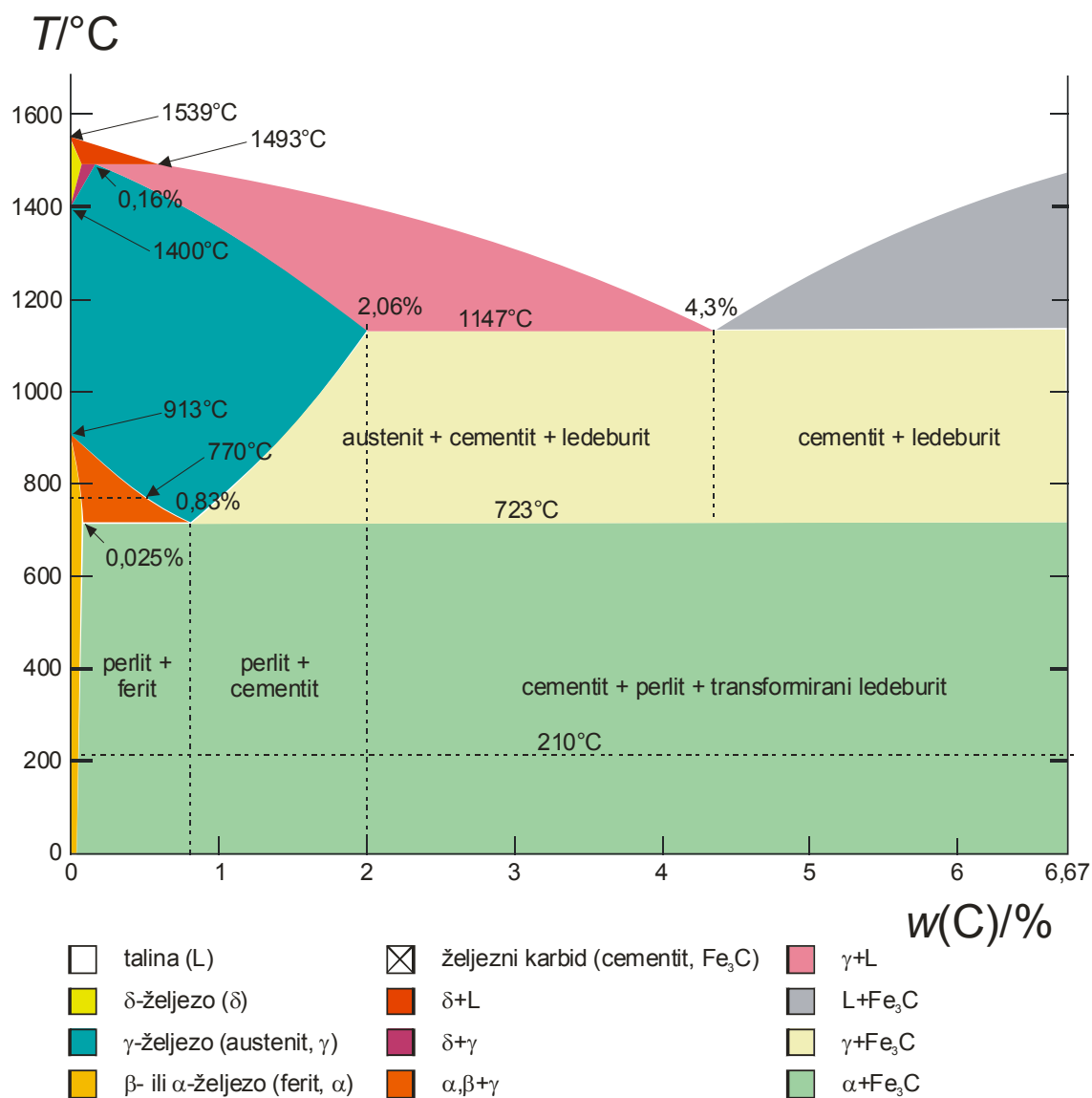




**Slika 10.19** *Lijevo*: Ravnoteža kapljevina–krutina u binarnim sustavima s eutektikom. Kapljevite komponente su potpuno mješljive, a krutine su djelomično mješljive, pri čemu se njihova mješljivost smanjuje sa sniženjem temperature. Kristali čistih komponenata mogu inkorporirati određenu, manju količinu druge komponente. *Desno*: Ravnoteža kapljevina–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 kapljevina–krutina u sustavu olovo(1) – kositar(2). Kristali čistog olova, odnosno kositra mogu smjestiti određenu količinu druge komponente. Topljivost kositra u olovu i obratno smanjuje se sniženjem temperature. *Desno*: Ravnoteža kapljevina–krutina sustavu platina(1) – srebro(2). U sustavu se opaža peritektička transformacija. U sivom, zasjenjenom području odvijaju se transformacije u krutoj fazi.



**Slika 10.21** Primjer složenoga faznoga dijagrama u, u osnovi, dvokomponentnom sustavu željezo – ugljik (ugljični čelici). Čisto željezo kristalizira u nekoliko kristalnih oblika ( $\delta$ -željezo – prostorno centrirana kubična rešetka, 1400–1539 °C;  $\gamma$ -željezo ili austenit – plošno centrirana kubična rešetka, nemagnetni materijal, 913–1400 °C;  $\beta$ -željezo, prostorno centrirana kubična rešetka, nemagnetni materijal, 770–913 °C,  $\alpha$ -željezo ili ferit, prostorno centrirana kubična rešetka, feromagnetni materijal, do 770 °C). Druga glavna komponenta je željezni karbid,  $\text{Fe}_3\text{C}$ , cementit, s naznačenim magnetnim prijelazom pri oko 210 °C. Karakteristične transformacije dvokomponentnih sustava su: **1**) peritektička transformacija pri 1493 °C, reakcija  $\delta$ -željeza (s nešto otopljenom 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 eutektoidnog tipa (eutektička transformacija u čvrstom 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 transformiranom obliku, jer se i njegova austenitna komponenta transformira u perlit. Materijali u različitim područjima faznog 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 razmatranom području temperatura otapalo ne kristalizira, odnosno 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:

$$\hat{f}_2^L = \hat{f}_2^S. \quad (10.24)$$

S obzirom da otapalo ne kristalizira, kruta faza je čista komponenta 2, pa se može pisati:

$$\hat{f}_2^S = f_2^S. \quad (10.25)$$

Dakle, parcijalna fugacitivnost jednaka je fugacitivnosti čiste krutine.

Način izračunavanja parcijalne fugacitivnosti topljive krutine u kapljevitoj fazi ovisi o raspoloživim termodinamičkim podacima.

Raspolaže li se podacima o ravnotežnom tlaku para sublimacije, odnosno 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, odnosno čiste pothlađene kapljevine su:

$$f_2^S = f_2^{S\bullet} \exp \left[ \int_{p_2^{S\bullet}}^p \frac{v_2^S}{RT} dp \right] = \varphi_2^{S\bullet} p_2^{S\bullet} \exp \left[ \int_{p_2^{S\bullet}}^p \frac{v_2^S}{RT} dp \right], \quad (10.28)$$

$$f_2^{\text{SCL}\circ} = f_2^{\text{SCL}\bullet} \exp \left[ \int_{p_2^{\text{SCL}\bullet}}^p \frac{v_2^L}{RT} dp \right] = \varphi_2^{\text{SCL}\bullet} p_2^{\text{SCL}\bullet} \exp \left[ \int_{p_2^{\text{SCL}\bullet}}^p \frac{v_2^L}{RT} dp \right]. \quad (10.29)$$

Primijeni li se aproksimacija o stalnom molarnom volumenu krutine, odnosno pothlađene kapljevine (neovisnom 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:

$$v_2^S (p - p_2^{S\bullet}) \ll RT \Rightarrow PF_2^S \rightarrow 1, \quad (10.32)$$

$$v_2^L (p - p_2^{SCL\bullet}) \ll RT \Rightarrow PF_2^{SCL\bullet} \rightarrow 1. \quad \dots \quad (10.33)$$

Također, kod razmjerno malih tlakova sustava može se zanemariti i neidealnost parne faze:

$$p_2^{S\bullet} \rightarrow 0 \Rightarrow \varphi_2^{S\bullet} \rightarrow 1, \quad (10.34)$$

$$p_2^{SCL\bullet} \rightarrow 0 \Rightarrow \varphi_2^{SCL\bullet} \rightarrow 1. \quad \dots \quad (10.35)$$

Iz navedenoga slijedi izraz za izračunavanje topljivosti:

$$x_2^L = \frac{1}{\gamma_2^L} \cdot \frac{p_2^{S\bullet}}{p_2^{SCL\bullet}}. \quad \dots \quad (10.36)$$

Dakle, za procjenu topljivosti dovoljno je poznavati ravnotežne tlakove para za sublimaciju, odnosno 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 čvrstog naftalena je 110 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>. Temperatura trojne točke naftalena je 80,28 °C. Molarni volumen kapljevito naftalena je 129,13 cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup> 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:

$$p_{2,t} = 10^{4,13555 - \frac{1733,710}{80,28 + 201,859}} = 978,75 \text{ Pa}.$$

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 konzistentnim.

U sljedećem će se koraku procijeniti Poyntingov faktor za krutinu pri 25 °C i 1 bar:

$$PF_2^S = \exp \left[ \frac{110 \cdot 10^{-6} \left( 1 - 10^{\frac{8,583 - \frac{3733,9}{25 + 273,15}}{}} \right)}{8,314 \cdot (25 + 273,15)} \right] = 1,$$

odnosno za kapljevinu pri 60 °C i 1 bar:

$$PF_2^{SCL} = \exp \left[ \frac{129,13 \cdot 10^{-6} \left( 1 - 10^{\frac{4,13555 - \frac{1733,710}{60 + 201,859}}{}} \right)}{8,314 \cdot (25 + 273,15)} \right] = 1.$$

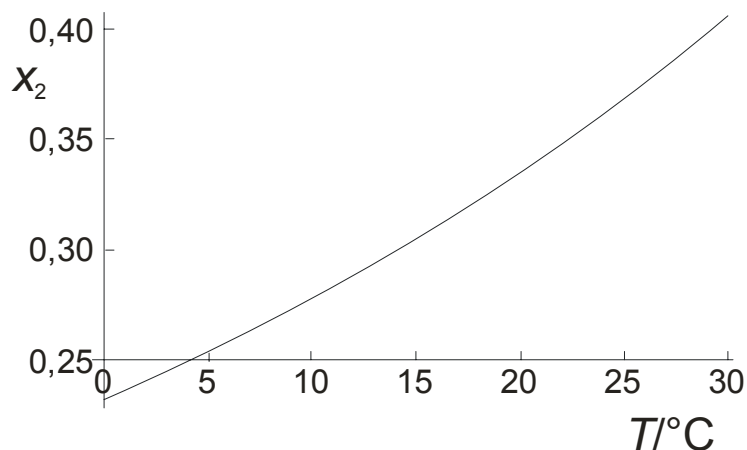
Procijenjeni Poyntingovi faktori iznose 1, dakle mogu se zanemariti pri izračunavanju topljivosti naftalena u toluenu.

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, odnosno 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 temperaturnom području od 0 °C do 40 °C, prema izrazu:

$$x_2^L = \frac{10^{\frac{8,583 - \frac{3733,9}{T}}{}}}{10^{\frac{4,13555 - \frac{1733,710}{T + 201,859 - 273,15}}{}}}.$$

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, odnosno isparavanja.

Literaturni podatak o topljivosti naftalena u toluenu iznosi  $x_2 = 0,2920$  pri  $25\text{ }^\circ\text{C}$  (ACREE, 2001.) 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 češće, međutim, raspolaže se podacima o parametrima trojne točke, temperaturi i tlaku. 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:

$$d \ln f = \frac{v}{RT} dp - \frac{h-h^\circ}{RT^2} dT. \quad (10.37)$$

$h^\circ$  je molarna entalpija idealnog plina pri temperaturi sustava i referentnom tlaku. S obzirom da entalpija idealnog plina ne ovisi o tlaku i po definiciji je jednaka entalpiji realnog 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), odnosno sublimaciji u vakuum (za krutine).

Ovisnost fugacitivnosti o tlaku i temperaturi može se raspisati za topljivu krutinu u objema fazama, krutini i pothlađenoj kapljevini:

$$d \ln f_2^S = \frac{v_2^S}{RT} dp - \frac{h_2^S - h_2^\circ}{RT^2} dT, \quad (10.38)$$

$$d \ln f_2^{\text{SCL}^\circ} = \frac{v_2^{\text{SCL}^\circ}}{RT} dp - \frac{h_2^{\text{SCL}^\circ} - h_2^\circ}{RT^2} dT, \quad (10.39)$$

a ovisnost traženog 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 drugog 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 prvog člana na desnoj strani prepoznaje se pak molarna entalpija taljenja pri stalnom 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:

$$h_2^{\text{SCL}^\circ} - h_2^S = \left( h_2^{\text{SCL}^\circ} - h_2^S \right)_{2,\text{tt}} + \int_{T_{2,\text{tt}}}^T \left( c_{p2}^{\text{SCL}^\circ} - c_{p2}^S \right) dT. \quad (10.43)$$

Prvi član daje entalpiju taljenja u trojnoj točki, a drugi u podintegralnom izrazu sadrži razliku toplinskih kapaciteta kapljevine i krutine. Premda je i ova razlika načelno funkcija temperature, može se aproksimirati jednom vrijednošću, određenom primjerice pri temperaturi trojne točke:

$$\Delta c_{p2,tt}^{\text{talj}} = \text{konst} \approx c_{p2}^{\text{SCL}^\circ} - c_{p2}^{\text{S}}. \quad (10.44)$$

Integriranjem se dobije:

$$h_2^{\text{SCL}^\circ} - h_2^{\text{S}} \approx \Delta h_{2,tt}^{\text{talj}} + \Delta c_{p2,tt}^{\text{talj}} (T - T_{2,tt}). \quad (10.45)$$

Dakle, izraz za traženu ovisnost omjera fugacitivnosti krutine i pothlađene kapljevine o tlaku i temperaturi glasi:

$$d \ln \frac{f_2^{\text{S}}}{f_2^{\text{SCL}^\circ}} = \frac{\Delta h_{2,tt}^{\text{talj}} + \Delta c_{p2,tt}^{\text{talj}} (T - T_{2,tt})}{RT^2} dT - \frac{\Delta v_2^{\text{talj}}}{RT} dp. \quad (10.46)$$

Integriranjem lijeve strane od trojne točke do temperature i tlaka sustava dobije se:

$$\int_{2,tt}^{\text{sist}} d \ln \frac{f_2^{\text{S}}}{f_2^{\text{SCL}^\circ}} = \ln \frac{f_2^{\text{S}}}{f_2^{\text{SCL}^\circ}} - \left( \ln \frac{f_2^{\text{S}}}{f_2^{\text{SCL}^\circ}} \right)_{2,tt}. \quad (10.47)$$

Međutim, drugi član na desnoj strani jednak je nuli, jer su fugacitivnosti krutine i kapljevine (i pare, naravno) jednake u trojnoj točki – sve tri faze su u ravnoteži:

$$\left( \ln \frac{f_2^{\text{S}}}{f_2^{\text{SCL}^\circ}} \right)_{2,tt} = 0. \quad (10.48)$$

Integral desne strane jednadžbe (10.46) jest:

$$\begin{aligned} & \int_{T_{2,tt}}^T \frac{\Delta h_{2,tt}^{\text{talj}} + \Delta c_{p2,tt}^{\text{talj}} (T - T_{2,tt})}{RT^2} dT - \int_{p_{2,tt}}^p \frac{\Delta v_2^{\text{talj}}}{RT} dp = \\ & = \frac{\Delta h_{2,tt}^{\text{talj}}}{R} \left( \frac{1}{T_{2,tt}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta c_{p2,tt}^{\text{talj}}}{R} \left( \ln \frac{T_{2,tt}}{T} - \frac{T_{2,tt}}{T} + 1 \right) - \frac{\Delta v_2^{\text{talj}}}{RT} (p - p_{2,tt}) \end{aligned} \quad (10.49)$$

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:

$$\ln \frac{f_2^{\text{S}}}{f_2^{\text{SCL}^\circ}} = \frac{\Delta h_{2,tt}^{\text{talj}}}{R} \left( \frac{1}{T_{2,tt}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta c_{p2,tt}^{\text{talj}}}{R} \left( \ln \frac{T_{2,tt}}{T} - \frac{T_{2,tt}}{T} + 1 \right) - \frac{\Delta v_2^{\text{talj}}}{RT} (p - p_{2,tt}). \quad (10.50)$$

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:

$$\frac{\Delta v_2^{\text{talj}}}{RT} (p - p_{2,tt}) \approx 0. \quad (10.51)$$

Također, često je moguće pisati:

$$\Delta c_{p2,tt}^{\text{talj}} \approx 0. \quad (10.52)$$

Slijedi da se omjer fugacitivnosti može pisati kao:

$$\ln \frac{f_2^{\text{S}}}{f_2^{\text{SCL}^\circ}} = \frac{\Delta h_{2,tt}^{\text{talj}}}{R} \left( \frac{1}{T_{2,tt}} - \frac{1}{T} \right). \quad (10.53)$$

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.

Za mnoge krutine, temperaturu trojne točke i odgovarajuću entalpiju taljenja moguće je aproksimirati podacima o normalnom talištu (pri atmosferskom tlaku), odnosno entalpijom taljenja pri atmosferskom 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 iz 1893. (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 kapljevitog toluena uzet će se podatak pri 25 °C,  $v_1 = 106,87 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , a za molarni volumen kapljevitog 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 promatranom sustavu.

Prvo će se izvesti izraz za koeficijent aktivnosti. Prema Scatchard-Hildebrandovom modelu izraz glasi:

$$\gamma_2 = \exp \left[ \frac{v_2^L \phi_1^2}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \right].$$

$\phi_1$  je volumni udio otapala (ovdje toluena), koji se izračunava prema:

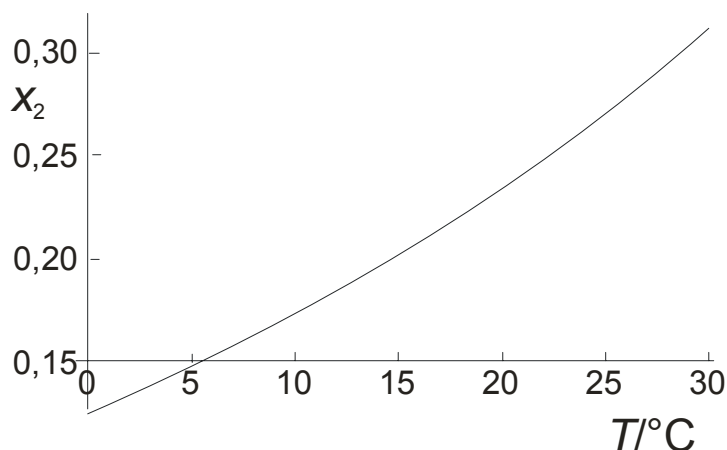


$$\phi_1 = \frac{v_1^L x_1}{v_1^L x_1 + v_2^L x_2}.$$

Uvrštavanjem u jednadžbu za topljivost, 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 postupcima. 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 dvokomponentnom sustavu postavljaju se dvije jednadžbe. Modeli koeficijenta aktivnosti služe za opis neidealnosti kapljevine, odnosno 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 jednačba 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 toplinskog kapaciteta u trojnoj točki, odnosno temperature trojne točke često se mogu primijeniti odgovarajuće veličine pri atmosferskom 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 toplinskog 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 kapljevina–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 ovom slučaju krutine djelomično mješljive.

**RJEŠENJE:** Raspoloživi termodinamički podaci u ovom sustavu su tališta komponenti pri atmosferskom 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 atmosferskom tlaku  $\Delta h_{\text{sp2}}^{\text{talj}} = 148,3 \text{ J g}^{-1}$ . 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 eutektičkom sastavu,  $x_1^e \Delta h_{\text{sp1}}^{\text{talj}} + (1-x_1^e) \Delta h_{\text{sp2}}^{\text{talj}} = 115,57 \text{ J g}^{-1}$  te parametri Margulesovog modela koeficijenta aktivnosti u kapljevitoj, odnosno krutoj fazi:  $A^{\text{L}} = 0,032$ ;  $B^{\text{L}} = 0,541$ ;  $A^{\text{S}} = 0,898$ ;  $B^{\text{S}} = 2,57$ . Jednačbe Margulesovog 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 čistog indena. Prema formuli, koja vrijedi uz pretpostavku zanemarivanja entalpije miješanja u talini:

$$x_1^e \Delta h_{\text{sp1}}^{\text{talj}} + (1 - x_1^e) \Delta h_{\text{sp2}}^{\text{talj}} = 115,57,$$

nakon uvrštavanja poznatih vrijednosti dobije se:

$$0,77 \Delta h_{\text{sp1}}^{\text{talj}} + (1 - 0,77) 148,3 = 115,57.$$

$$\text{Odatle slijedi } \Delta h_{\text{sp1}}^{\text{talj}} = 105,8 \text{ J g}^{-1}.$$

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 stalnom tlaku, formuliran kao:

$$p, x_i^S \rightarrow T, x_i^L.$$

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.

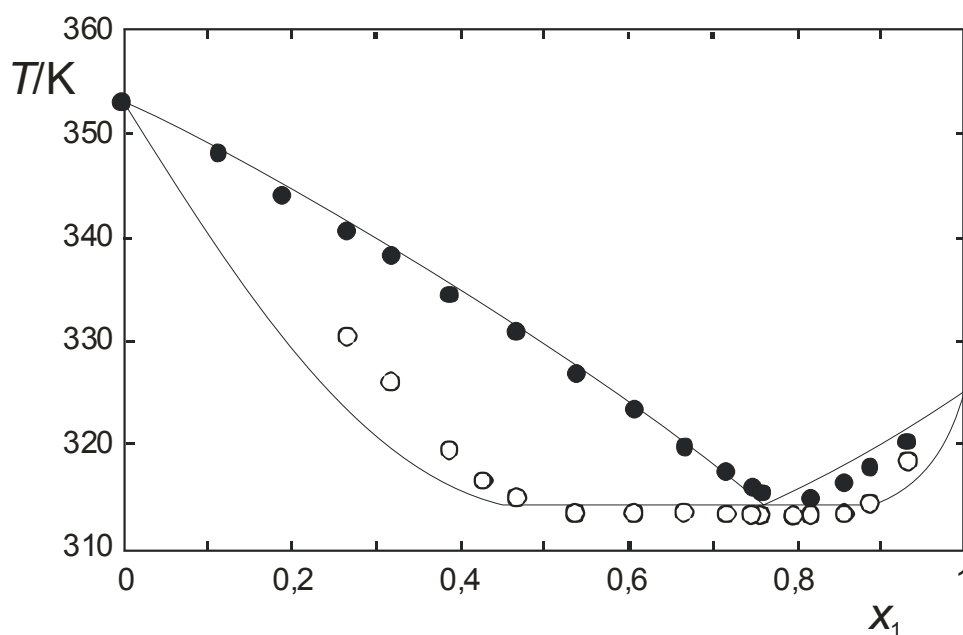
U izračunatoj eutektičkoj točki mogu se izračunati ravnotežni sastavi čvrstih otopina, primjenom jedne od jednadžbi:

$$x_1^e \gamma_1^e = x_1^S \gamma_1^S \exp \left[ \frac{\Delta h_2^{\text{talj}}}{R} \left( \frac{1}{T_2^{\text{talj}}} - \frac{1}{T^e} \right) \right],$$

$$(1 - x_1^e) \gamma_2^e = (1 - x_1^S) \gamma_2^S \exp \left[ \frac{\Delta h_2^{\text{talj}}}{R} \left( \frac{1}{T_2^{\text{talj}}} - \frac{1}{T^e} \right) \right].$$

Svaka od dviju jednadžbi daje dva rješenja za  $x_1^S$ , jer je eutektička kapljevinna 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  $x_1^{\text{SI}} = 0,453$  i  $x_1^{\text{SII}} = 0,886$ .

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 izračunatog faznog dijagrama za ravnotežu kapljevinna–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 s obzirom da je kao standardno stanje odabrana čista krutina, vrijedi i  $\gamma_i^S = 1$ . Treba primijetiti da je jednadžba formalno identična ranije izvedenom izrazu (10.27) za ravnotežu otapanja.

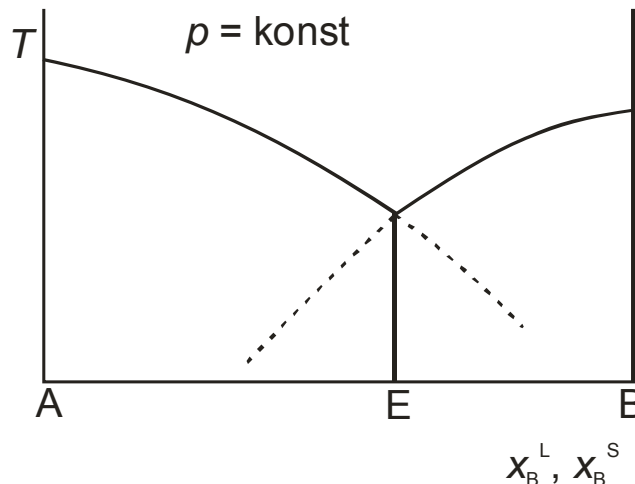
Već prikazanim izvedom, uz već opisana ograničenja, omjer fugacitnosti komponenata u stanju krutine i pothlađene kapljevine zamjenjuje se dostupnim termodinamičkim podacima. U praksi, jednadžbe fazne ravnoteže svode se najčešće na oblik:

$$x_i^L = \frac{1}{\gamma_i^L} \exp \left[ \frac{\Delta H_i^{\text{talj}}}{R} \left( \frac{1}{T_i^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (10.66)$$

odnosno:

$$x_i^L = \exp \left[ \frac{\Delta H_i^{\text{talj}}}{R} \left( \frac{1}{T_i^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (10.67)$$

za idealne kapljevite otopine, što je zapravo već spomenuta Schröderova jednadžba, vidi (10.58). U dvokomponentnom sustavu postoje dvije takve jednadžbe. Njihovi su grafovi shematski prikazani na slici 10.25.



**Slika 10.25** Shematski prikaz dviju Schröderovih jednadžbi u binarnom sustavu pri ravnoteži taljenja. Schröderove jednadžbe u potpunosti definiraju *liquidus* krivulju sustava. *Solidus* krivulja je ravna crta eutektičke temperature.

Iz dijagrama je razvidno da se eutektički uvjeti (eutektički sastav i temperatura) dobivaju zapravo kao sjecište dviju Schröderovih jednadžbi što definiraju *liquidus* krivulju eutektičkog sustava.

S obzirom da zbroj molarnih udjela komponenti i u eutektičkoj točki mora biti jednak 1, zbrajanjem izraza (10.67) za dvije komponente dobiva se jednadžba:

$$\exp\left[\frac{\Delta h_2^{\text{talj}}}{R}\left(\frac{1}{T_2^{\text{talj}}}-\frac{1}{T^e}\right)\right]+\exp\left[\frac{\Delta h_1^{\text{talj}}}{R}\left(\frac{1}{T_1^{\text{talj}}}-\frac{1}{T^e}\right)\right]=1, \quad (10.68)$$

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, s obzirom 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 ravnotežu kapljevine–krutina u sustavu naftalen(1) – katehol(2), za slučajeve idealne, odnosno neidealne kapljevine otopine. Katehol je *o*-dihidroksibenzen. Eksperimenti pokazuju da su u krutine potpuno nemješljive.

**RJEŠENJE:** Raspoloživi termodinamički podaci u ovom sustavu su tališta komponenti pri atmosferskom 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 atmosferskom 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 NRTL modela koeficijenta aktivnosti u kapljevitost 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 NRTL modela koeficijenta aktivnosti su:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_1 G_{12} + x_2)^2} \right],$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right],$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}),$$

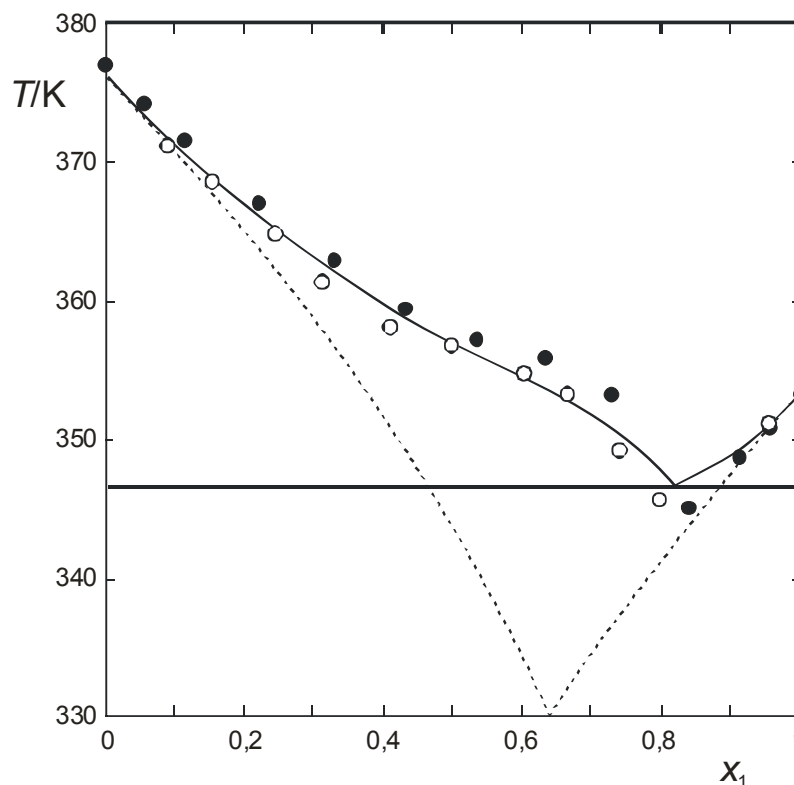
$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}),$$

$$\tau_{12} = (g_{12} - g_{22})/RT,$$

$$\tau_{21} = (g_{21} - g_{11})/RT.$$

Nakon zamjene  $x_2 = 1 - x_1$  u dvama ravnotežnim jednadžbama i jednadžbama modela koeficijenta aktivnosti jasno se pokazuje da dvije ravnotežne jednadžbe tvore sustav dviju nelinearnih jednadžbi 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, odnosno  $x_1^e = 0,640$ ;  $T^e = 330,5$  za idealnu kapljevitost. U slučaju idealne kapljevine rješenja znatno odstupaju od deklariranih eksperimentalnih vrijednosti.

*Liquidus* krivulja najjednostavnije se konstruira tako da se za zadani sastav kapljevine  $x_1^L$  izračuna ravnotežna temperatura iz obiju ravnotežnih jednadžbi. Prava temperatura kristalizacije tada je ona viša od dvije izračunate. Na slici 10.26 prikazana je izračunata *liquidus* krivulja u usporedbi s eksperimentalnim podacima za istraživani sustav iz zbirke podataka (LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1964.).



**Slika 10.26** Usporedba izračunatog faznog dijagrama za ravnotežu kapljevine–krutina pri atmosferskom tlaku u sustavu naftalen(1) – katehol(2) s eksperimentalnim podacima (LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1964.). Punim linijama iscrtane su *liquidus* i *solidus* krivulja za sustav u kojem se kapljevita faza vlada neidealno. Isprekidanom linijom iscrtana je *liquidus* krivulja uz pretpostavku idealnog vladanja kapljevitost 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 minimalnog tališta trokomponentnog 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:

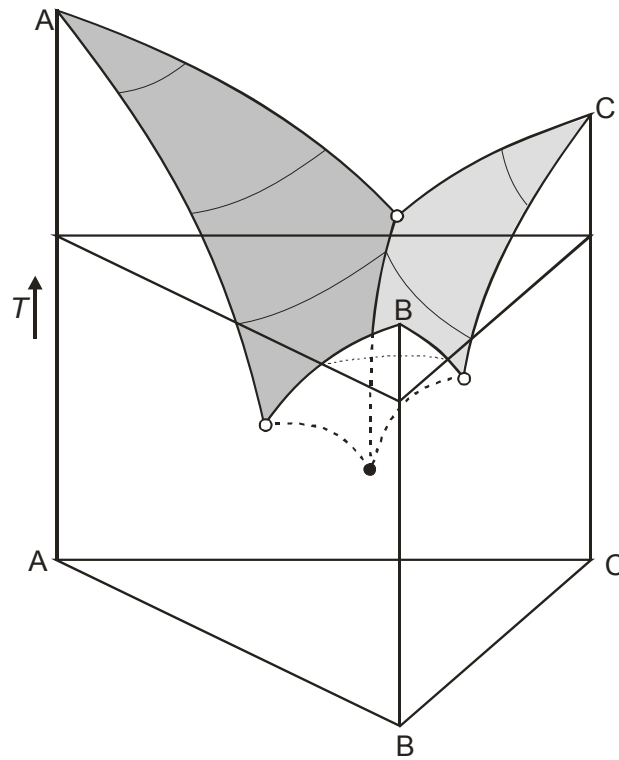
$$1-x_3 = x_1 + x_2 = \exp \left[ \frac{\Delta h_1^{\text{talj}}}{R} \left( \frac{1}{T_1^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right] + \exp \left[ \frac{\Delta h_2^{\text{talj}}}{R} \left( \frac{1}{T_2^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (10.75)$$

Za svaki definirani  $x_3$ , jednadžba omogućuje izračunavanje temperature  $T$  koja odgovara sjecištu dviju Schröderovih ploha u trokomponentnom sustavu. Prikazani izraz ujedno je jednadžba tzv. eutektičkog kanala, koji vodi od točke binarnog do točke ternarnog eutektika u trodimenzijskom prikazu *liquidus* plohe,  $T = f(x_1, x_2)$ . Odgovarajuća jednadžba eutektičkog kanala za sustav s neidealnom otopinom u kapljevitoj fazi glasi:

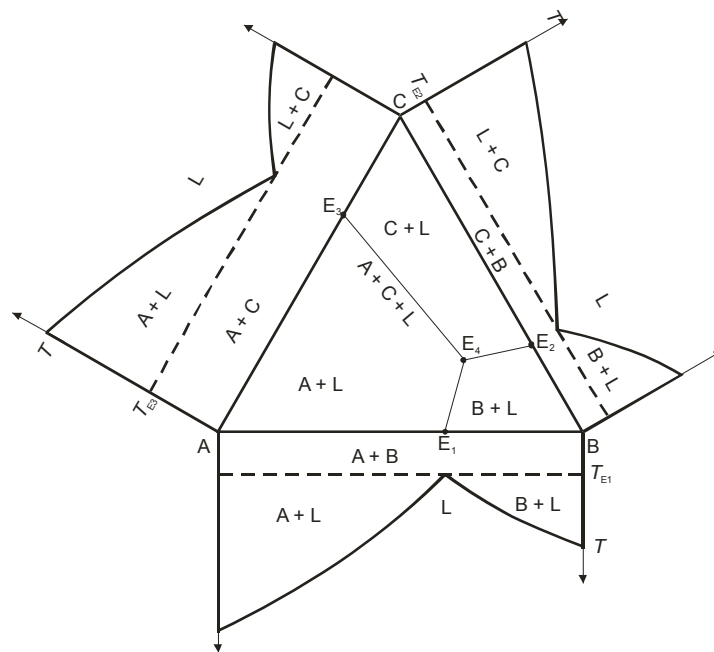
$$x_1 + x_2 = \frac{1}{\gamma_1^L(x_1, x_2, 1-x_1-x_2)} \exp \left[ \frac{\Delta h_1^{\text{talj}}}{R} \left( \frac{1}{T_1^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right] + \frac{1}{\gamma_2^L(x_1, x_2, 1-x_1-x_2)} \exp \left[ \frac{\Delta h_2^{\text{talj}}}{R} \left( \frac{1}{T_2^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (10.76)$$

Shematski prikaz *liquidus* plohe prikazan je na slici 10.27, u prizmatičnom dijagramu. Vidljivi su binarni eutektici, ternarni eutektik i eutektički kanali. Na slici 10.28 prikazana je projekcija *liquidus* plohe na standardni trokutni dijagram. U trokutnom dijagramu moguće je naznačiti odgovarajuće izoterme, što povezuju sastave jednakog tališta, slika 10.29. Na

slikama 10.30–10.32 prikazani su primjeri trokutnih dijagrama za ravnotežu kapljevina–krutina.

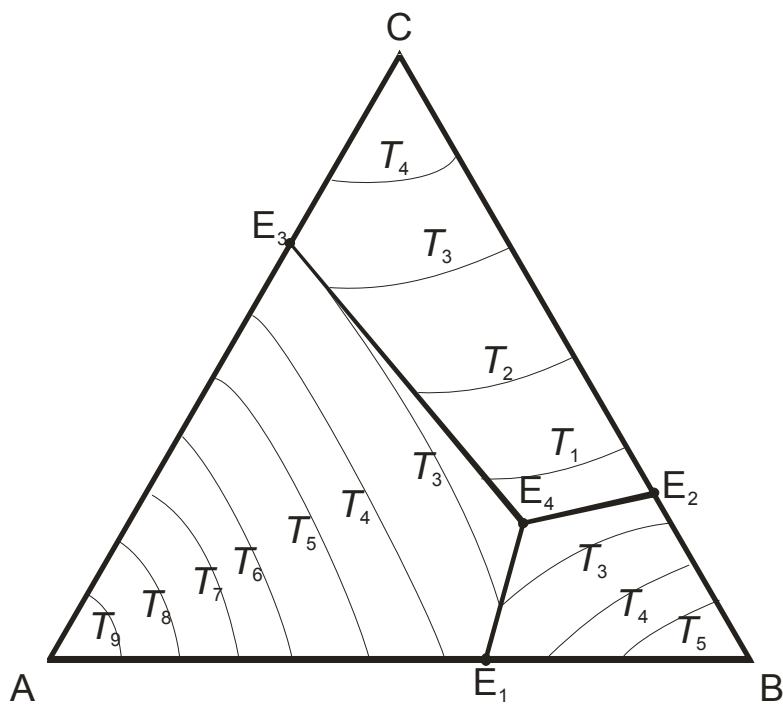


**Slika 10.27** Shematski prikaz *liquidus* plohe u prizmatičnom dijagramu. Crna točka označava ternarni eutektik, bijela točka tri binarna eutektika. Binarne eutektike s ternarnim povezuju eutektički kanali.

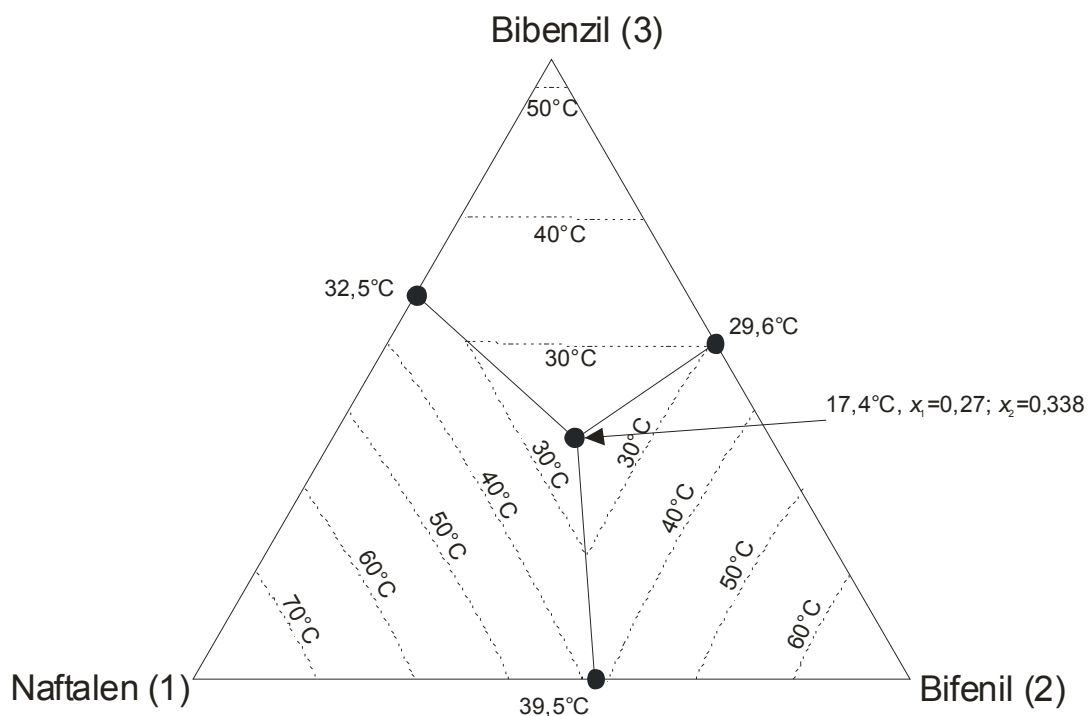


**Slika 10.28** U središnjem dijelu dijagrama prikazana je projekcija *liquidus* plohe na standardni trokutni dijagram. Komponente A, B i C tvore tri binarna eutektika,  $E_{1-3}$ , i jedan ternarni eutektik,  $E_4$ . Binarne eutektike s ternarnim povezuju eutektički kanali, u ovom slučaju ravne crte (vrijedi za idealne otopine komponenti sličnih entalpija taljenja). Naznačena su područja u kojima dolazi do faznog razdvajanja i odgovarajuće ravnotežne faze (L označava talinu). Na bridovima trokutnog dijagrama razvijene su bočne plohe prizmatičnog dijagrama s odgovarajućim prikazom binarnih eutektičkih sustava.

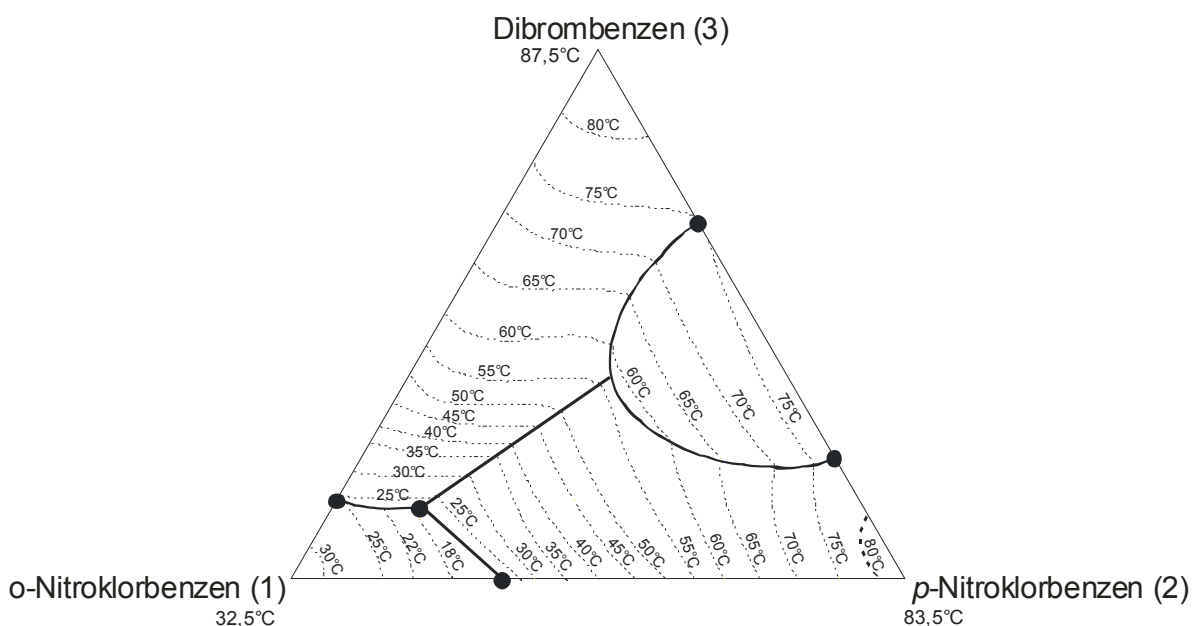




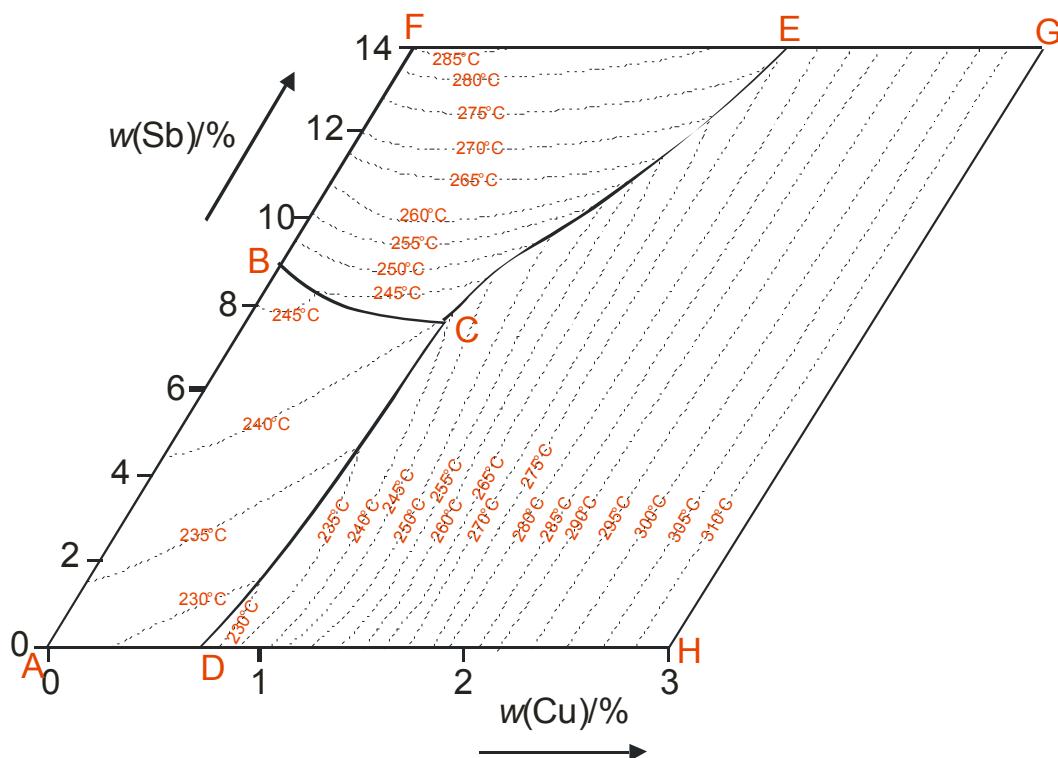
**Slika 10.29** Trokutni dijagram za sustav s trima binarnima i jednim ternarnim eutektikom. Slovom  $T$  označene su izoterme, linije koje povezuju sastave trokomponentnih otopina jednake temperature kristalizacije.



**Slika 10.30** Trokutni dijagram za sustav naftalen(1) – bifenil(2) – bibenzil(3), prema (LEE, 1935.). Komponente tvore jedan ternarni i tri binarna eutektika. U crtane 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 trokutnog dijagrama za sustav kositar – bakar – antimon. Sastavi su iskazani masenim udjelima. Prikazana je projekcija *liquidus* plohe. U području ABCD kristalizira čvrsta otopina metala u bakru ( $\alpha$ -faza). U području BCEF kristalizira faza temeljena na međumetalnom spoju SbSn ( $\beta$ -faza), a u području DCEGH faza na osnovi  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ( $\gamma$ -faza). Točka B odgovara peritektičkoj reakciji u binarnom 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 prethodnom 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 atmosferskom tlaku treba izračunati eutektičke kanale i položaj ternarnog eutektika za slučajeve idealne, odnosno neidealne kapljevite otopine. Neidealnost kapljevite otopine treba proračunati Wilsonovim, odnosno NRTL-modelom. 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.)

	$T^{\text{talj}}/K$	$\Delta h^{\text{talj}}/(kJ\ mol^{-1})$	$v^L/(cm^3\ mol^{-1})$	$\frac{(a_{i1}-a_{ii})/R}{(g_{i1}-g_{11})/R}$ $\alpha_{i1}$	$\frac{(a_{i2}-a_{ii})/R}{(g_{i2}-g_{22})/R}$ $\alpha_{i2}$	$\frac{(a_{i3}-a_{ii})/R}{(g_{i3}-g_{33})/R}$ $\alpha_{i3}$
<b><i>p</i>-metoksifenol(1)</b>	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
<b>katehol(2)</b>	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
<b><i>p</i>-krezol(3)</b>	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 ternarnog eutektika u sustavu gdje se kapljevina 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:

$$x_i^L = \frac{1}{\gamma_i^L} \exp\left[\frac{\Delta h_i^{\text{talj}}}{R}\left(\frac{1}{T_i^{\text{talj}}} - \frac{1}{T}\right)\right].$$

U realnom sustavu potrebno je riješiti sustav triju jednadžbi s trima nepoznicama:

$$x_1 = \frac{1}{\gamma_1^L} \exp\left[\frac{\Delta h_1^{\text{talj}}}{R}\left(\frac{1}{T_1^{\text{talj}}} - \frac{1}{T^e}\right)\right],$$

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2^L} \exp\left[\frac{\Delta h_2^{\text{talj}}}{R}\left(\frac{1}{T_2^{\text{talj}}} - \frac{1}{T^e}\right)\right],$$

$$1 - x_1 - x_2 = \frac{1}{\gamma_3^L} \exp \left[ \frac{\Delta h_3^{\text{talj}}}{R} \left( \frac{1}{T_3^{\text{talj}}} - \frac{1}{T^e} \right) \right].$$

Izraze za koeficijente aktivnosti daje Wilsonov:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \sum_{j=1}^{nk} x_j \Lambda_{ij} - \sum_{k=1}^{nk} \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^{nk} x_j \Lambda_{kj}},$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \left( -\frac{a_{ji} - a_{ii}}{RT} \right),$$

odnosno NRTL-model:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{nk} x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{li}} + \sum_{j=1}^{nk} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^{nk} x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \right),$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}),$$

$$\tau_{ij} = (g_{ij} - g_{jj})/RT.$$

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)

	$T_e/K$	$x_1^e$	$x_2^e$
<b>Idealna kapljevina</b>	279,4	0,3097	0,0802
<b>Wilsonov model</b>	276,3	0,3254	0,0891
<b>NRTL-model</b>	275,2	0,3213	0,1067

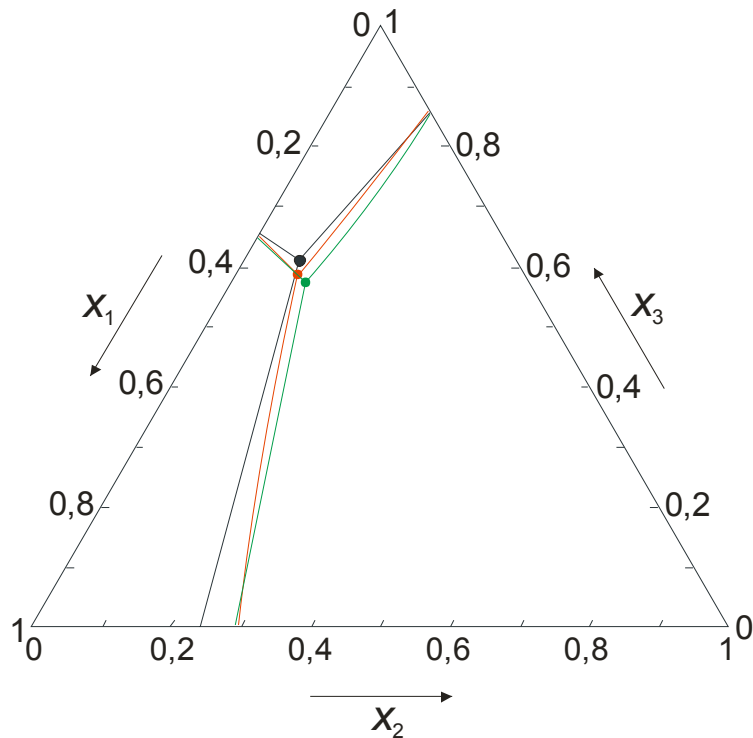
Eutektički se kanali izračunavaju svaki zasebno. Tako se, npr. eutektički kanal koji vodi od binarnog eutektika komponenta 1 i 2 do ternarnog eutektika izračunava fiksiranjem vrijednosti  $x_3$ , i izračunavanjem sustava jednadžbi:

$$x_1 = \frac{1}{\gamma_1^L} \exp \left[ \frac{\Delta h_1^{\text{talj}}}{R} \left( \frac{1}{T_1^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

$$1 - x_1 - x_3 = \frac{1}{\gamma_2^L} \exp \left[ \frac{\Delta h_3^{\text{talj}}}{R} \left( \frac{1}{T_3^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right],$$

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 idealnog vladanja kapljevine; crvenom i zelenom bojom prikazani su slučajevi neidealnog vladanja kapljevine opisani Wilsonovim, odnosno NRTL-modelom.

**Konstrukcija *liquidus* plohe** u trokomponentnom sustavu provodi se na način koji je analogan onome u dvokomponentnom sustavu. Tri jednadžbe fazne ravnoteže kapljevine–krutina za komponente zapravo su tri plohe u prizmatičnom 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 *liquidus* plohi.

**PRIMJER 10.5:** Treba konstruirati *liquidus* plohu, odnosno izoterme kristalizacije 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 *liquidus* plohe u sustavu *n*-dekanol(1) – decilamin(2) – benzonitril(3) prema Domanskoj i Marciniak (DOMAŃSKA, 2007.).

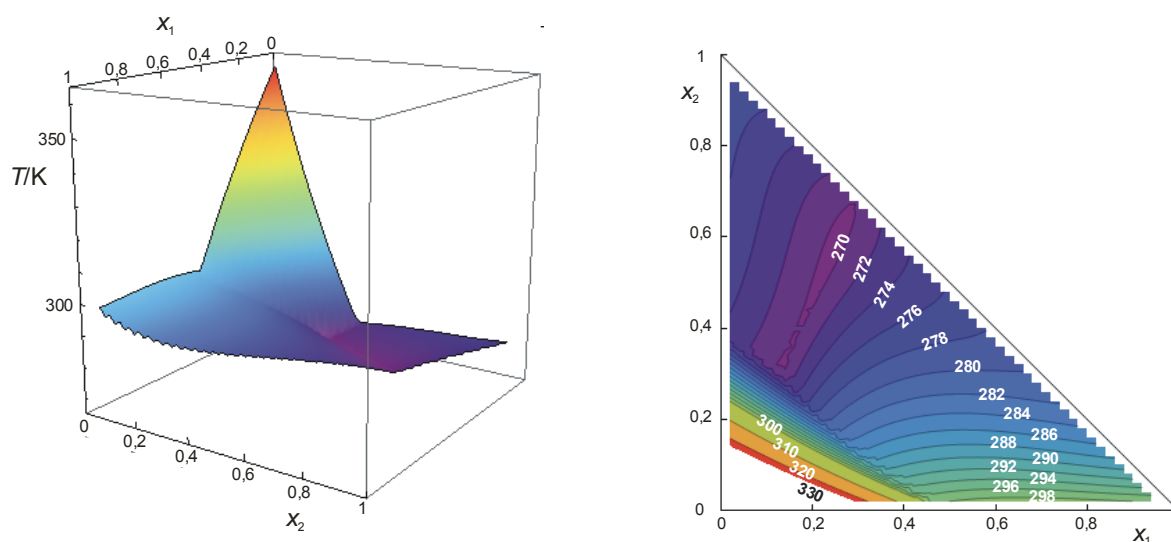
	$T_i^{\text{talj}}/K$	$\Delta H_i^{\text{talj}}/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta C_{p,i}^{\text{talj}}/(\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1})$	$(g_{i1}-g_{11})/(\text{J mol}^{-1})$ $\alpha_{1i}$	$(g_{i2}-g_{22})/(\text{J mol}^{-1})$ $\alpha_{2i}$	$(g_{i3}-g_{33})/(\text{J mol}^{-1})$ $\alpha_{3i}$
<b><i>n</i>-dekanol(1)</b>	278,67	31,40	82,65	0 0	-3824,84 0,3	4307,50 0,52
<b>decilamin(2)</b>	289,16	42,70	33,40	7771,78 0,3	0 0	6061,83 0,30
<b>benzonitril(3)</b>	260,67	10,98	-	2514,40 0,52	-1930,54 0,30	0 0

**RJEŠENJE:** Jednadžbe fazne ravnoteže kapljevina krutina u istraživanom sustavu su:

$$x_i = \frac{1}{\gamma_i^L} \exp \left[ \frac{\Delta h_i^{\text{talj}}}{R} \left( \frac{1}{T_i^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta c_{p,i}^{\text{talj}}}{R} \left( \ln \frac{T}{T_i^{\text{talj}}} + \frac{T_i^{\text{talj}}}{T} - 1 \right) \right]$$

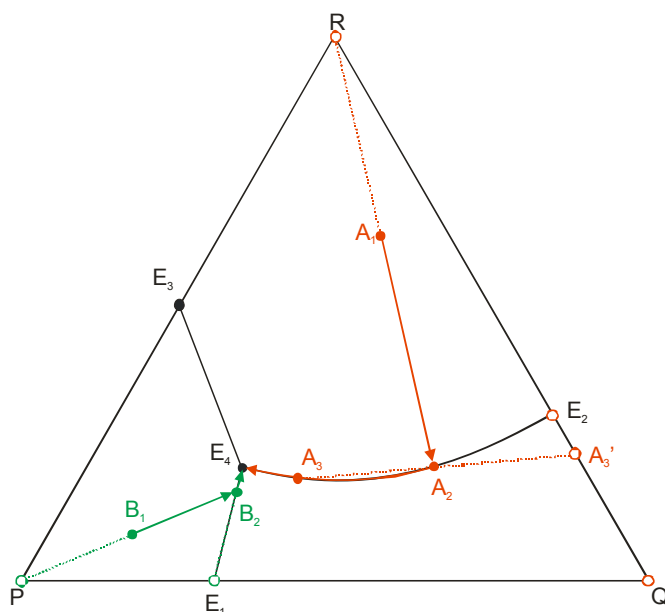
Jednadžbe se, na osnovi raspoloživih termodinamičkih podataka, mogu riješiti za zadani sastav otopine po temperaturi taljenja. Za benzonitril, gdje nedostaje podatak o promjeni toplinskog kapaciteta pri taljenju, odgovarajući član se zanemaruje. Jednadžbe modela NRTL jednake su onima iz primjera 10.4.

Od dobivenih rješenja, za svaki sastav otopine odabire se maksimalna izračunata temperatura. Rezultati su prikazani na slici 10.34.



**Slika 10.34** Prikaz izračunate *liquidus* plohe u sustavu *n*-dekanol(1) – decilamin(2) – benzonitril(3). Na trokutnom dijagramu ucrtane su izoterme.

Jedan od važnih proračuna u kemijskom inženjerstvu, povezan s ravnotežom kapljevina–krutina je **izračunavanje putanja kristalizacije**. Na slici 10.35 shematski su prikazane putanje kristalizacije u trokomponentnom sustavu.



Slika 10.35 Shematski prikaz putanja kristalizacije u trokomponentnom sustavu.

Poznavanje *liquidus* plohe u trokomponentnom 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,  $E_1$ ,  $E_2$  i  $E_3$ , te jednim ternarnim eutetikom,  $E_4$ . Eutektički kanali dijele dijagram na tri područja.

U prvoj fazi kristalizacije, u području  $RE_2E_4E_3$  hlađenjem taline prvo se izlučuje komponenta R. Točka kristalizacije za sastav taline  $A_1$  može se izračunati rješavanjem jednadžbe ravnoteže kapljevina–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  $A_1$  sastav preostale taline mijenja se u smjeru suprotnom od linije  $A_1R$  dok ne dosegne eutektički kanal  $E_2E_4$ , dakle po putanji  $A_1A_2$ . Ovisnost sastava preostale taline o temperaturi može se izračunati prethodnom jednadžbom, a količine preostale taline, odnosno izlučenih kristala o temperaturi (za slučaj nemješljivih krutina) mogu se izračunati pravilom poluge.

U drugoj fazi kristalizacije, od točke  $A_2$ , počinje istodobno izlučivanje kristala komponenata R i Q, a sastav preostale taline slijedi eutektički kanal. Temperatura i sastav taline u eutektičkom 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, odnosno 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 prethodnog po tome što je projekcija eutektičkog kanala u trokutnom dijagramu ravna linija. „Ravni“ eutektički kanali često se opažaju kod komponenata bliskih vrelišta što tvore idealne kapljevite otopine.

**PRIMJER 10.6:** Za sustav *p*-metoksifenol(1) – katehol(2) – *p*-krezol(3) potrebno je izračunati putanju kristalizacije taline početnog 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 čistog katehola(2). Sastav preostale taline ( $x_2, x_3$ ) mijenjat će se po liniji koju određuju zadani sastav otopine i točka čistog 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 binarnog eutektika u sustavu *p*-metoksifenol(1) – katehol(2) do ternarnog eutektika.

Točke tog eutektičkog kanala izračunate su u primjeru 10.5 (neidealnost kapljevine opisana Wilsonovim modelom) i prikazane su u tablici 10.4:

**Tablica 10.4** Točke eutektičkog kanala koji vodi od binarnog eutektika u sustavu *p*-metoksifenol(1) – katehol(2) do ternarnog eutektika.

$T^\circ/\text{K}$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$T^\circ/\text{K}$	$x_1$	$x_2$	$x_3$
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 eutektičkog kanala, odnosno 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 eutektičkog 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 kristaliziranog 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  $x_{2P} = 0,13891$ ;  $x_{3P} = 0,430545$ , odnosno 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 eutektičkog kanala već su prikazane u tablici 10.4. Bilanciranje tvari će se provesti samo za dio kanala prema nižim temperaturama, odnosno ternarnom eutektiku.

Točka na kanalu, prijelomna točka i točka ukupnog sastava izlučenih kristala u drugoj fazi kristalizacije,  $x_Q$ , leže na pravcu. K tome,  $x_{3Q}=0$ , jer se kristali *p*-krezola(3) ne izlučuju sve dok sastav otopine ne dosegne ternarni eutektik. Prema tome, 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, dakle, 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 binarnog 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:

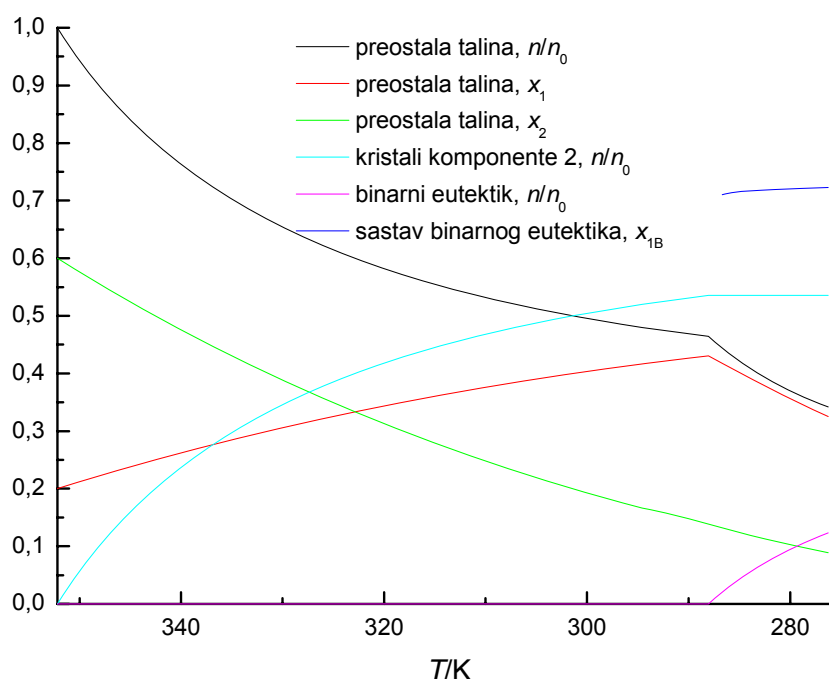
$$x_{1B} = \frac{n_{1B}}{n_{1B} + n_{2B}},$$

$$x_{2B} = \frac{n_{2B}}{n_{1B} + n_{2B}}.$$

Tek će zadnji izlučeni kristali u drugoj fazi odgovarati sastavu binarnog eutektika u sustavu *p*-metoksifenol(1) – katehol(2).

Na kraju, u trećoj fazi kristalizacije kristalizira ternarni eutektik, identičnog 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 binarnog eutektika promjenjiva sastava.

---

## 10.9. Ravnoteža topljivosti u trokomponentnim sustavima

U ovom će se odjeljku razmatrati zajednička topljivost dviju komponenata (2, odnosno 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 promatranom temperaturnom području. Čvrsta će se faza, dakle, sastojati samo od smjese čistih kristala dviju komponenata.

Problem određivanja topljivosti svest će se na priređivanje trokutnog 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:  $\mathbf{x} = \{1-x_2, x_2, 0\}$ , odnosno  $\mathbf{x} = \{1-x_3, 0, x_3\}$ .

**Eutonička točka**, karakteristična točka maksimalne istodobne topljivosti komponenata 2 i 3 pri zadanoj temperaturi leži na odgovarajućem binarnom eutektičkom kanalu. Jednadžbe eutektičkog kanala za komponente 2 i 3 su:

$$1 - x_1 - x_3 = \frac{1}{\gamma_2^L} \exp \left[ \frac{\Delta h_2^{\text{talj}}}{R} \left( \frac{1}{T_2^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (10.81)$$

$$x_3 = \frac{1}{\gamma_3^L} \exp \left[ \frac{\Delta h_3^{\text{talj}}}{R} \left( \frac{1}{T_3^{\text{talj}}} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (10.82)$$

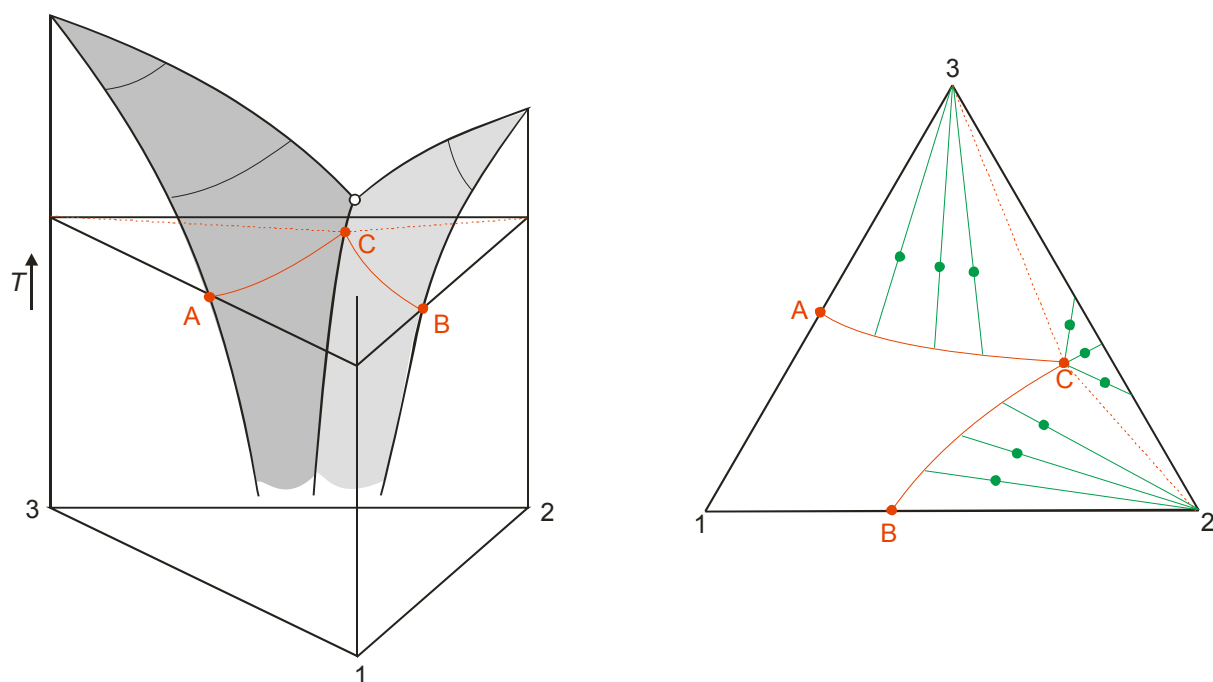
Za zadanu temperaturu, sustav ima dvije nepoznanice,  $x_1$  i  $x_3$ , koje definiraju traženu točku.

Linije koje povezuju karakteristične točke (izoterme topljivosti) određuju se zadavanjem molarnog udjela otapala,  $x_1$ , i rješavanjem pojedinačnih jednadžbi topljivosti po preostalom molarnom 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:  $\mathbf{x} = \{x_1, 1-x_1-x_3, x_3\}$ , odnosno  $\mathbf{x} = \{x_1, x_2, 1-x_1-x_2\}$ .



**Slika 10.37** Lijevo je prizmatični dijagram topljivosti dviju komponenti u zajedničkom otapalu. Prikazane su dvije plohe topljivosti koje određuju *liquidus* krivulju i sijeku se u binarnom eutektičkom kanalu. Točke A i B su točke maksimalne topljivosti komponenta 3, odnosno 2 u otapalu 1 pri zadanoj temperaturi. Točka C je eutonička točka. Na desnoj slici prikazan je odgovarajući presjek prizmatičnog dijagrama pri zadanoj temperaturi. U području AC3 kristalizira komponenta 3, u području B2C kristalizira komponenta 2, a u području C23 istodobno kristaliziraju obje komponente. Zelenom su bojom prikazane vezne linije za ravnotežu 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. Jia 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. Jia i suradnicima (JIA, 2007.).

	$T^{\text{talj}}$ °C	$\Delta h^{\text{talj}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\lambda_{11/l}$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\lambda_{12/l}$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\lambda_{13/l}$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
<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

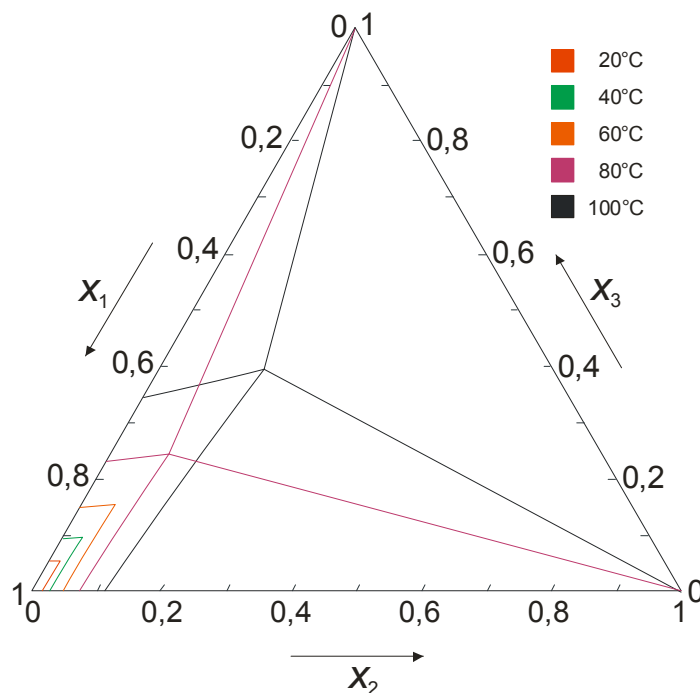
**RJEŠENJE:** Koeficijenti aktivnosti u sustavu izračunavaju se Wilsonovim modelom, prema jednadžbama:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \sum_{j=1}^{nk} x_j \Lambda_{ij} - \sum_{k=1}^{nk} \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^{nk} x_j \Lambda_{kj}},$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij}}{RT}\right).$$

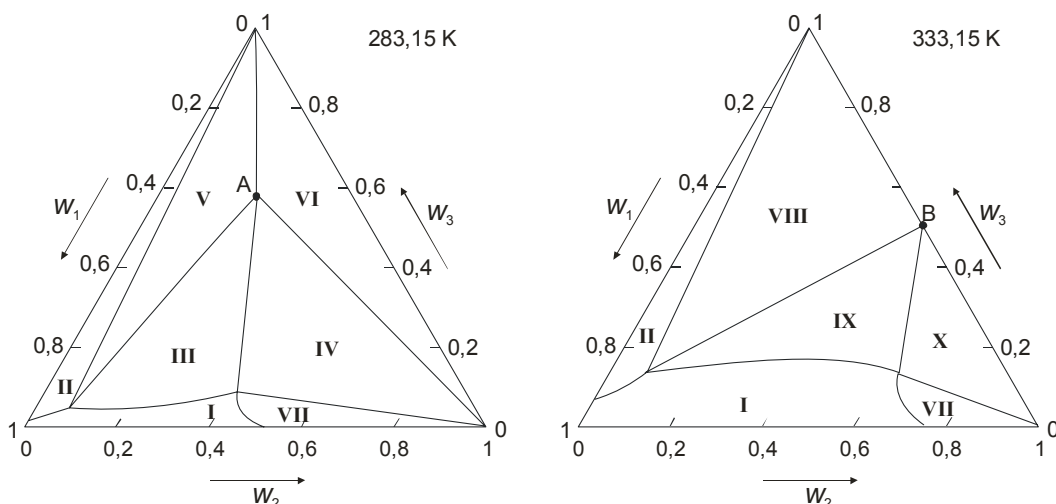
Podaci ne sadrže molarne volumene komponenta, pa će se oni smatrati konstantnima. Također, parametri međudjelovanja topljivih komponenta bit će jednaki nuli.

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 trokutnom 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.

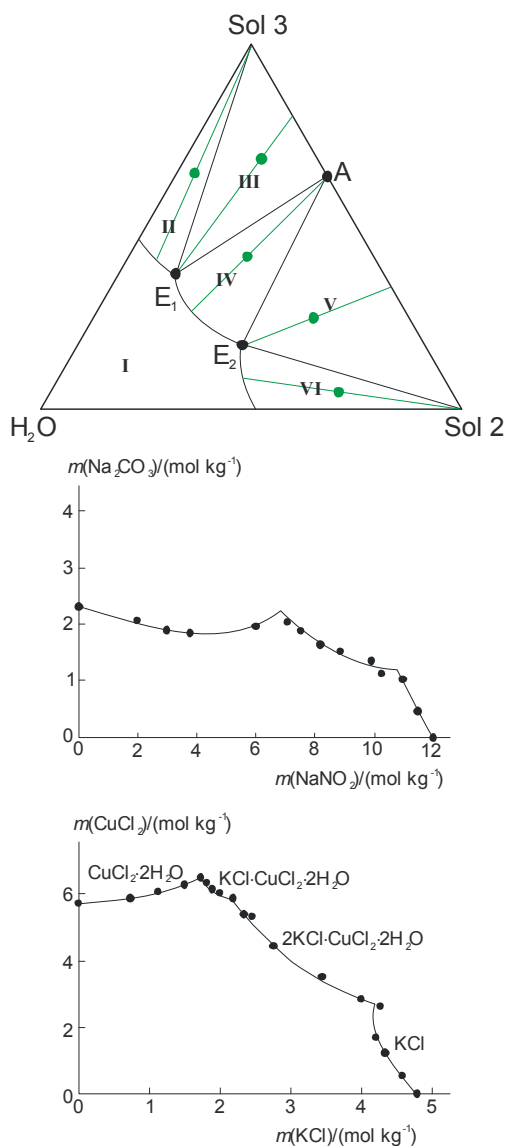


**Slika 10.38** Dijagram topljivosti u sustavu *n*-oktanol(1) – *p*-aminobenzojeva kiselina(2) – *o*-aminobenzojeva kiselina(3) za različite temperature. Topljivost raste s povišenjem temperature, kako predviđa Schröderova jednadžba.

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. Zhao i suradnika (ZHAO, 2008.). Osim čistih komponenata, u sustavu kristalizira adukt A (komponente 1-2-3 u molarnom omjeru 1:1:3) pri nižoj temperaturi, odnosno adukt B (komponente 2-3 u molarnom 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.

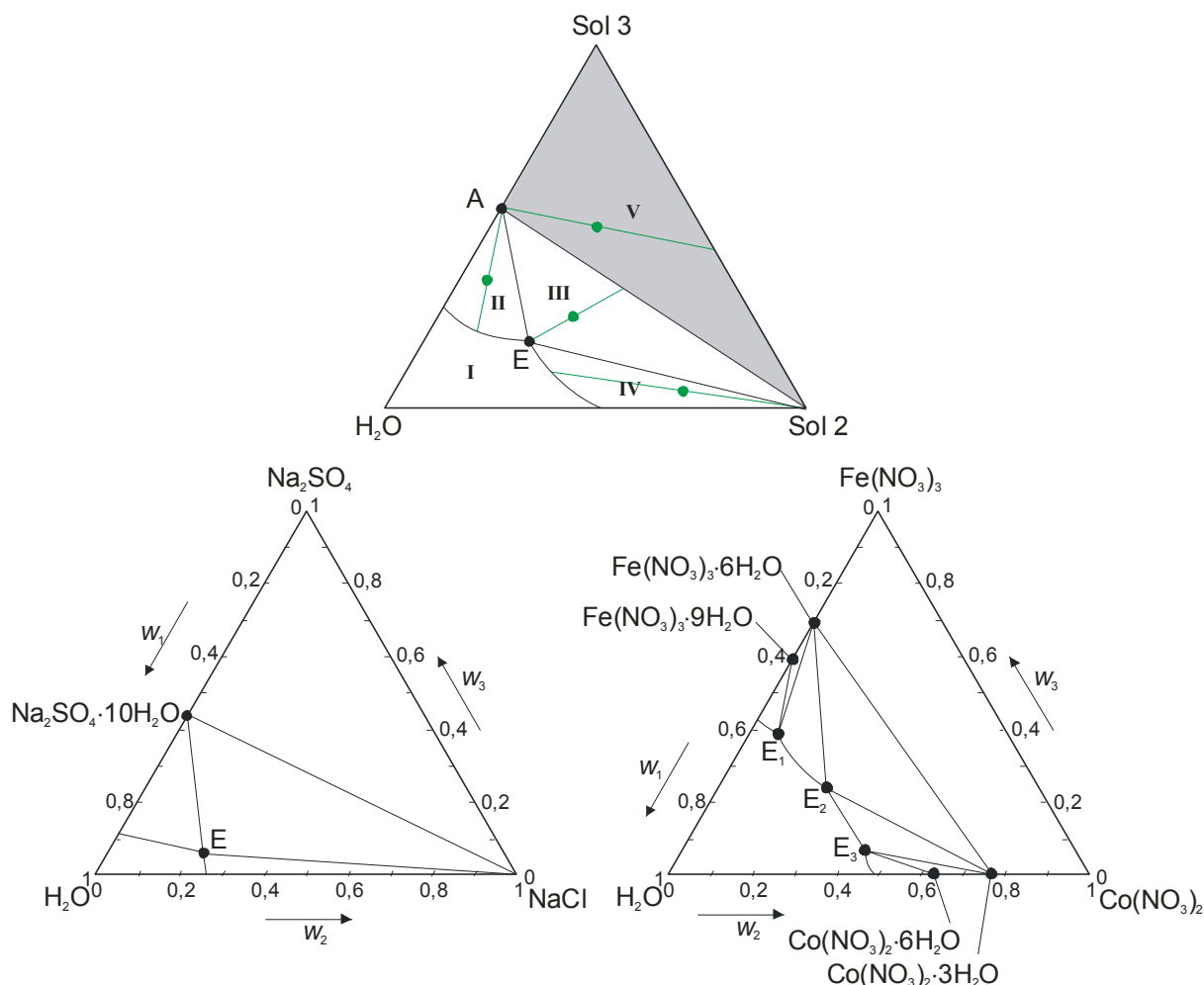


**Slika 10.40**

**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) –  $\text{NaNO}_3$ (2) –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (3) pri 23 °C, prema Linkeu i Seidellu (LINKE, 1965.) jednostavan je primjer u kojem nema kristalne vode. Iscrtana linija naglašava eksperimentalno opažen trend topljivosti.

**Dolje:** Sustav voda(1) –  $\text{KCl}$ (2) –  $\text{CuCl}_2$ (3) pri 25 °C, prema Christovu (CHRISTOV, 1999.) iskazuje složenije ponašanje.  $\text{CuCl}_2$  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 Pitzerovom modelu koeficijenta aktivnosti, odnosno osmotskog koeficijenta.



**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) – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(3) pri 25 °C jednostavniji je primjer u kojem se pojavljuje samo jedan kristalni hidrat – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O i jedna eutonička točka. Sustav voda(1) – Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(2) – Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(3) pri 15 °C iskazuje složenije ponašanje, jer svaka sol može kristalizirati, osim kao bezvodna, još u po dva hidratna oblika: Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O te Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, ovisno o raspoloživom udjelu vode. Sustav ima tri eutoničke točke. Prema (EL GOUNDALI, 2007.).

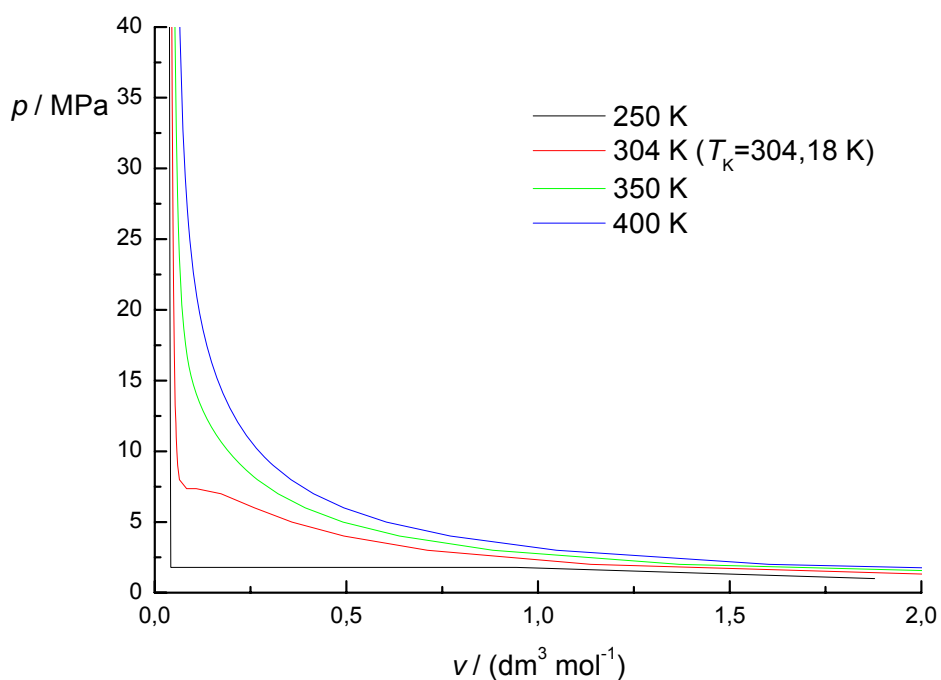
## 10.10. Nadkritični fluidi kao otapala

Od zadnje četvrtine 20. stoljeća razmatraju se separacije uz pomoć nadkritičnih fluida kao sredstava za ekstrakciju, posebice pri pridobivanju tvari prirodnog porijekla. Kao ekstrakcijska sredstva koriste se plinovi s kritičnim temperaturama oko sobne: CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, etilen, etan, propan... Među njima osobitu važnost ima ugljični dioksid. U tablici 10.6 prikazana su neka karakteristična svojstva takvih plinova.

**Tablica 10.6** Karakteristična fizikalna svojstva nekih nadkritičnih otapala.

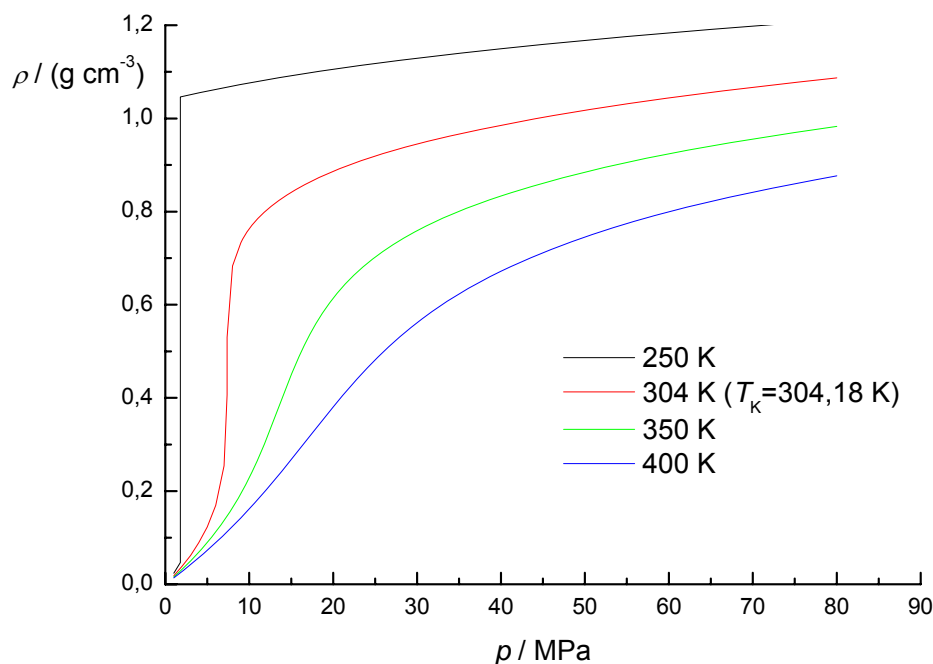
	$T^{\vee}/^{\circ}\text{C}$ pri 101325 Pa	$p_K/\text{bar}$	$T_K/^{\circ}\text{C}$	$\rho_K/(\text{g cm}^{-3})$
CO <sub>2</sub>	-78,5	73,8	31,1	0,468
etan	-88,0	48,8	32,2	0,203
eten	-103,7	50,4	9,3	0,20
propan	-44,5	42,5	96,7	0,220
propen	-47,7	46,2	91,9	0,23
CF <sub>3</sub> Cl	-81,4	39,2	28,9	0,58
NO <sub>2</sub>	-89,0	71,0	36,5	0,457

Na primjeru kritične izoterme CO<sub>2</sub> razmotrit će se prednosti primjene CO<sub>2</sub> kao nadkritičnog otapala. Na slici 10.42, odnosno 10.43 prikazane su odabrane eksperimentalne izoterme za CO<sub>2</sub> u  $p$ - $v$ , odnosno  $\rho$ - $p$ -dijagramu.



**Slika 10.42** Odabrane eksperimentalne izoterme za CO<sub>2</sub> u  $p$ - $v$ -dijagramu, prema (JANAF, 2012.).





**Slika 10.42** Odabrane eksperimentalne izoterme za CO<sub>2</sub> u  $\rho$ - $p$ -dijagramu, prema (JANAF, 2012.).

Pri analizi kritične izoterme na  $\rho$ - $p$ -dijagramu za CO<sub>2</sub>, vidljivo je da se za tlak od 200 bar (20 MPa) postižu gustoće od oko 0,9 g cm<sup>-3</sup>, što je sasvim usporedivo npr. s gustoćom kapljevitog etanola kao organskog otapala (0,79 g cm<sup>-3</sup> pri 20 °C). Dakle, nadkritični CO<sub>2</sub> pri razmjerno niskoj temperaturi (nešto iznad 30 °C) i visokom tlaku može ostvariti snagu ukupne interakcije dovoljnu za otapanje (solvatiranje) čestica krutina. Niska radna temperatura pogoduje primjeni nadkritičnog CO<sub>2</sub> za otapanje termolabilnih organskih spojeva.

Uz 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<sup>-3</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, u usporedbi s 5·10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> kod kapljevine. Viskoznost,  $\eta$ , nadkritičnog fluida je dva reda veličine manja nego viskoznost kapljevine (10<sup>-4</sup> g cm<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> prema 10<sup>-2</sup> g cm<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>). To znači da su difuzijska ograničenja pri otapanju krutina znatno manja kod nadkritičnog 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 nadkritičnog CO<sub>2</sub> kao otapala su i u njegovoj razmjernoj dostupnosti, netoksičnosti i nezapaljivosti. Selektivnost i moć otapanja nadkritičnog CO<sub>2</sub> 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 nadkritičnog CO<sub>2</sub> lako se ostvaruje snižavanjem tlaka. Otopljena tvar precipitira bez tragova zaostalog otapala, a plinoviti se CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 nadkritičnom fluidu

Osnovna jednačba fazne ravnoteže za proračun i modeliranje topljivosti krutina u nadkritičnom fluidu je jednakost parcijalnih fugacitivnosti topljive tvari u krutini i nadkritičnom plinu (SF – engl. *supercritical fluid*):

$$\hat{f}_2^{\text{SF}} = \hat{f}_2^{\text{S}}. \quad (10.85)$$

CO<sub>2</sub> 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 fugacitivnosti 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 jednačbi 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 jednačbe:

$$f_2^{\text{S}} = f_2^{\bullet} (PF)_2, \quad (10.89)$$

odnosno:

$$f_2^{\text{S}} = \phi_2^{\bullet} p_2^{\bullet} \exp \left[ \frac{v_2^{\text{S}} (p - p_2^{\bullet})}{RT} \right]. \quad (10.90)$$

Nakon uvrštavanja u jednačbu 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 jednačbe potrebno je poznavati ravnotežni tlak sublimacije krutine,  $p_2^{\bullet}$ , molarni volumen krutine,  $v_2^{\text{S}}$ , te izraze potrebne za izračunavanje koeficijenata fugacitivnosti čiste pare u ravnotežnom stanju sublimacije,  $\phi_2^{\bullet}$ , odnosno parcijalnog koeficijenta fugacitivnosti topljive komponente u nadkritičnom stanju fluida,  $\hat{\phi}_2^{\text{SF}}$ . Koeficijenti fugacitivnosti često se izračunavaju jednačbama 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 nadkritičnom fluidu može se pojednostavniti. Tlak sustava obično je znatno veći od ravnotežnog 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 beskonačnom 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 Mukhopadhyay i Raghuram Rao (MUKHOPADHYAY, 1993.) treba procijeniti topljivost krutih komponenata u sustavu CO<sub>2</sub>(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 CO<sub>2</sub>(1) – benzojeva kiselina(2) – 1,10-dekandiol(3) pri 308,15 K, odnosno 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 nadkritičnom 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:

$$\ln \hat{\phi}_k^{\text{SF}} = \frac{1}{RT} \int_v^{\infty} \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial n_k} \right)_{T,v,n_{i \neq k}} - \frac{RT}{v} \right] dv - \ln \frac{pv}{RT}. \quad (10.95)$$

Za izračunavanje parcijalne derivacije u podintegralnom 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), odnosno (2.103):

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

$$b = \frac{\Omega_b RT_K}{P_K},$$

Uz (2.124), (2.125), odnosno (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 trokomponentnom sustavu (dvije krutine u CO<sub>2</sub>), indeks  $k$  može biti 2 ili 3.

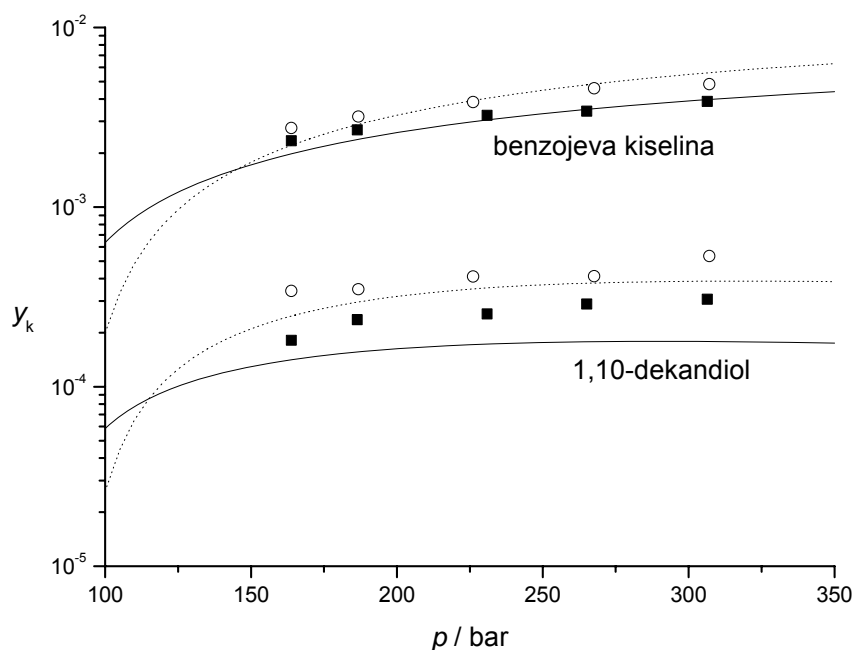
Kritični parametri i molarni volumeni krutine za komponente sustava su:

	$T_K/K$	$\rho_K/\text{bar}$	$\omega$	$v_2^S/(\text{m}^3 \text{ kmol}^{-1})$
CO <sub>2</sub>	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:

$T/K$	$m_{12}=m_{21}$	$m_{13}=m_{31}$	$m_{23}=m_{32}$	$p_2^*/\text{Pa}$	$p_3^*/\text{Pa}$
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,  $y_k^{\text{SF}}$  moraju se, za zadani tlak, rješavati iterativno, jer koeficijenti fugacitivnosti ovise o  $y_k^{\text{SF}}$ . 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 nadkritičnom CO<sub>2</sub> – trokomponentni sustav. Pune linije i crni kvadratiči 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 podataka, <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–tétraclorure 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 Abhängigkeit 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.

(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.

---

## 11. Kemijska ravnoteža

U središtu velike 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 glavninu 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 izvedenog u prethodnim poglavljima za fazne ravnoteže. I u stanju kemijske ravnoteže moraju biti zadovoljeni svi osnovni zakoni termodinamike. Uvjet termičke ravnoteže daje nulti zakon termodinamike koji za kemijsku ravnotežu u višefaznim sustavima (heterogenu kemijsku ravnotežu) glasi:

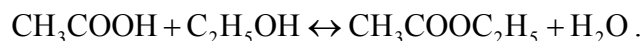
$$T^I = T^{II} = \dots = T^{nf} . \quad (11.1)$$

Prethodni uvjet nema smisla razmatrati provodi li se kemijska reakcija u jednoj fazi (plinovitoj, kapljevitoy ili čvrstoy). Rimski brojevi označavaju pojedine faze u sustavu, ukupno *nf* faza.

### 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, odnosno uspostavljanja kemijske ravnoteže, u sustavu su prisutne iste komponente, ali u različitim omjerima. U sustav se uvode tri različite vrste atoma (elementata – ugljik, kisik i vodik),  $ne = 3$ . Nakon uspostavljanja kemijske ravnoteže, broj atoma pojedine vrste je nepromijenjen. 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, ovaj 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.  $\beta_{iC}$  je stehiometrijska brojnost atoma C u komponenti  $i$ .

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

Bilanca energije također se može izvesti razmatranjem prikazanog primjera. Provodi li se proces pod stalnim tlakom, tada je prikladna mjera sadržaja energije pojedine komponente njegova 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 uvjetima tlaka i temperature koji vrijede u ulaznoj struji. 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 stalnom tlaku u izoliranom 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 reakcijskog sustava), vrijedi:

$$H^F = H^O + Q , \quad (11.15)$$

gdje je  $Q$  izmijenjena toplina.

Entalpija pojedine komponente pri uvjetima tlaka i temperature koji vrijede na ulazu, odnosno izlazu, izračunava se iz tabeliranih vrijednosti standardnih entalpija nastajanja,  $\Delta h_f^\circ$ . Većina kemijsko-inženjerskih priručnika, primjerice (POLING, 2000.), sadrži odgovarajuće vrijednosti pri referentnom stanju od 1 bar i 298 K,  $\Delta h_{f0}^\circ$ . Pri tome su entalpijama svih elemenata u referentnom stanju efektivno pridružene vrijednosti 0. Neke zbirke termodinamičkih podataka sadrže standardne entalpije nastajanja pri različitim temperaturama, primjerice (JANAF, 1998.), za ograničen broj tehnički važnih spojeva i čestica, tamo gdje postoji relevantan broj kvalitetnih eksperimentalnih podataka.

Entalpija komponente pri uvjetima tlaka i temperature koji se razlikuju od referentnih može se izračunati prema:

$$h = \Delta h_{f0}^\circ + \int_{T^\circ}^T c_{p^\circ}(T) dT + \sum \Delta h_p + \int_{p^\circ}^p \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp . \quad (11.16)$$

Potrebni termodinamički podaci su ovisnost toplinskog kapaciteta o temperaturi  $c_p(T)$  pri referentnom tlaku, entalpije eventualnih prijelaza,  $\Delta h_p$ , primjerice taljenja, isparavanja..., te ovisnost entalpije o tlaku pri konstantnoj temperaturi. Treba se sjetiti da se ta ovisnost može izračunati iz jednadžbi stanja; iz općeg 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.

Prikazane jednadžbe za entalpijsku bilancu nisu sasvim korektne, jer su zanemarene entalpijske promjene pri miješanju. Ovaj se problem može riješiti uvođenjem eksces 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 izoliranom sustavu, termodinamička ravnoteža karakterizirana je maksimumom entropije sustava, vidi izraze (7.8) i (7.9):

$$S = \max \Rightarrow dS = 0. \quad (11.20)$$

U višefaznom izoliranom 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 zadovoljavaju termičku, odnosno mehaničku ravnotežu, 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 posljedicu znatno pojednostavljenje proračuna kemijske ravnoteže u heterogenim sustavima. Zadovoljavanjem jednačbe kemijske ravnoteže u jednoj fazi, te jednačbi fazne ravnoteže, automatski su zadovoljene i jednačbe kemijske ravnoteže u preostalim fazama.

U kemijskom inženjerstvu posebno su važni zatvoreni sustavi pri stalnom tlaku i temperaturi. U takvim je sustavima uvjet ravnoteže minimum Gibbsove energije, vidi jednačbe (9.12) i (9.13):

$$G = \min \Rightarrow dG = 0. \quad (11.24)$$

U zatvorenom sustavu u kojem se odvija kemijska reakcija, količine 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 stalnome 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 kemijskog potencijala (4.43):

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} = \mu_i.$$

Pri općenitij raspravi o termodinamičkoj ravnoteži već je uveden pojam stupnja napredovanja (dosega) kemijske reakcije,  $\xi$ , kojim se, za definiranu kemijsku reakciju, međusobno povezuju promjene količina tvari pojedinih reaktivnih komponenata, jednadžba (6.95):

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}.$$

$\nu_i$  je stehiometrijski koeficijent, pozitivan za produkte, negativan za reaktante. Uvođenjem kemijskog potencijala i stupnja napredovanja kemijske reakcije dolazi se do izraza (6.97):

$$dG = \left( \sum_{i=1}^{nk} \nu_i \mu_i \right) d\xi.$$

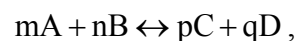
U stanju termodinamičke ravnoteže pri stalnom tlaku i temperaturi, količine tvari više se ne mijenjaju. Gibbsova energija sustava dosegla je svoj minimum pri ravnotežnom dosegu reakcije, izraz (6.101):

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = 0.$$

Slijedi:

$$\sum_{i=1}^{nk} \nu_i \mu_i = 0. \quad (11.26)$$

Prethodna jednadžba je, unatoč svojoj formalnoj jednostavnosti, osnovna jednadžba kemijske ravnoteže u kemijskom inženjerstvu. Njezin iskaz je: stehiometrijska suma kemijskih potencijala u ravnotežnom 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 stehiometrijskom zbroju kemijskih potencijala reaktanata. U stanju ravnoteže ne dolazi do neto pretvorbe reaktanata u produkte, odnosno 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, kako i sam naziv kaže, dinamička ravnoteža. Procesi kemijske pretvorbe, odnosno prijelaza tvari između faza, odvijaju se stalno, ali su njihove brzine u jednom i drugom smjeru uravnotežene, odnosno jednake.

Za rješavanje jednadžbe kemijske ravnoteže potrebno je, dakle, poznavati kemijski potencijal komponente u ovisnosti o tlaku i temperaturi. Kemijski potencijal komponente izražava se kao (4.149):

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i .$$

Kao standardno stanje za komponentu često je prikladno odabrati stanje čiste tvari pri temperaturi sustava i referentnom tlaku. Standardni kemijski potencijal tada je jednak molarnoj Gibbsovoj energiji čiste tvari:

$$\mu_i^\circ = g_i^\circ . \quad (11.30)$$

Da bi se mogle usporediti Gibbsove energije različitih čistih tvari pri referentnom tlaku i temperaturi sustava, potrebno je razraditi prikladan referentni sustav. Većina kemijsko-inženjerskih priručnika, primjerice (POLING, 2000.), sadrži Gibbsove energije nastajanja pri referentnom stanju od 1 bar i 298 K,  $\Delta g_{f0}^\circ$ . Pri tome su Gibbsovim energijama svih elemenata u referentnom stanju efektivno pridružene vrijednosti 0 i konstruiran je prikladan referentni sustav. Neke zbirke termodinamičkih podataka, primjerice (JANAF, 1998.), sadrže standardne Gibbsove energije nastajanja pri različitim temperaturama,  $\Delta g_f^\circ$ , i tada se može pisati:

$$\mu_i^\circ = g_i^\circ = \Delta g_f^\circ . \quad (11.31)$$

Gibbsova energija čiste komponente pri temperaturi sustava,  $g_i^\circ$ , može se izračunati iz  $\Delta g_{f0}^\circ$ , raspolaže li se potrebnim termodinamičkim podacima. Jedan od načina je prikazan u nastavku.

Iz tabeliranih vrijednosti  $\Delta g_{f0}^\circ$  i  $\Delta h_{f0}^\circ$  pri referentnom tlaku od 1 bar i 298,15 K prvo se izračunava entropija nastajanja,  $\Delta s_{f0}^\circ$ . Iz opće jednadžbe (1.13):

$$G = H - TS ,$$

slijedi:

$$\Delta s_{f0}^\circ = \frac{\Delta h_{f0}^\circ - \Delta g_{f0}^\circ}{T^\circ} . \quad (11.32)$$

$T^\circ$  je referentna temperatura od 298,15 K. Poznaje li se ovisnost toplinskog kapaciteta o temperaturi, tada se entalpije i entropije nastajanja pri različitim temperaturama i referentnom tlaku izračunavaju prema:

$$h_i^\circ = \Delta h_{f0}^\circ + \int_{T^\circ}^T c_{p^\circ}(T) dT , \quad (11.33)$$

$$s_i^\circ = \Delta s_{f0}^\circ + \int_{T^\circ}^T \frac{c_{p^\circ}(T)}{T} dT , \quad (11.34)$$

u skladu s izrazima (1.64), odnosno (1.74). Prethodna dva izraza formulacija su poznatih Kirchoffovih termokemijskih zakona, vidi npr. (ATKINS, 2002.) ili (KIRCHOFF, 1858.). Po potrebi, uračunavaju se i entalpije, odnosno entropije prijelaza,  $\Delta h_p$ , odnosno  $\Delta s_p$ .

Pri željenoj temperaturi sustava, standardna Gibbsova energija (čiste) komponente tada je:

$$g_i^\circ = h_i^\circ - Ts_i^\circ . \quad (11.35)$$

U jednadžbi za izračunavanje kemijskog potencijala komponente još preostaje problem izračunavanja aktivnosti. U plinskim reakcijskim smjesama, aktivnost komponente izračunava se prema izrazu izvedenom iz jednadžbe (4.104):

$$a_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^\bullet}, \quad (11.36)$$

odnosno:

$$a_i = \frac{\hat{\varphi}_i p y_i}{\varphi_i^\bullet p^\circ}. \quad (11.37)$$

$p^\circ$  je referentni tlak od 1 atm.  $f_i^\bullet$  i  $\varphi_i^\bullet$  su fugacitivnost, odnosno koeficijent fugacitivnosti čiste komponente pri referentnom 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, odnosno parcijalni koeficijent fugacitivnosti, koji se pojavljuju u jednadžbama, također se mogu izračunati iz jednadžbe stanja za plinsku smjesu.

U kapljevitim reakcijskim smjesama vrijedi (4.106):

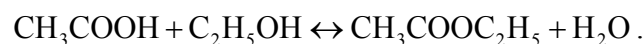
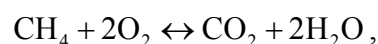
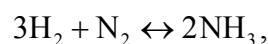
$$a_i = x_i \gamma_i. \quad (11.38)$$

$x_i$  je molarni udio komponente u kapljevitini, a  $\gamma_i$  odgovarajući koeficijent aktivnosti, koji se računa iz modela.

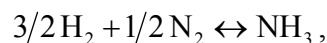
## 11.5. Opis ravnoteže kemijskim reakcijama

U osnovi svakog pristupa problemu kemijske ravnoteže jesu reakcijske komponente nazočne u sustavu, odnosno 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.

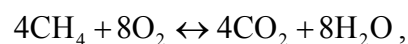
U razmjerno jednostavnim reakcijskim sustavima s malim brojem komponenata, poput sinteze amonijaka iz elemenata, potpune oksidacije metana kisikom ili esterifikacije octene kiseline i etanola lako je identificirati osnovne reakcije. One su:



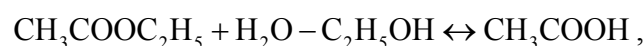
Reakcije se, međutim, mogu napisati i drukčije. Prva reakcija se, primjerice, može pisati kao:



druga kao:



a treća kao:



bez gubitka termodinamičke informacije o reakcijskom sustavu. Zapravo, nad jednadžbama kemijskih reakcija moguće je provoditi, bez posljedica, bilo kakve linearne operacije.

U prikazanoj jednadžbi esterifikacije, moguće je na lijevoj i desnoj strani dodati elemente ugljik, kisik i vodik:

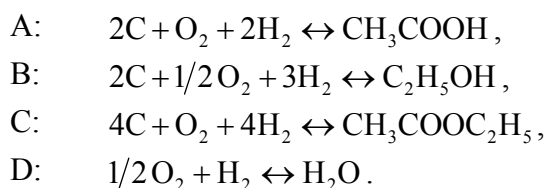


---

Ovako napisana jednačba je linearna kombinacija:

$$E = C + D - A - B,$$

četiriju jednačbi nastajanja osnovnih komponentata iz elemenata:



Vrijedi i obrat. Tako se iz podataka za standardne entalpije nastajanja komponentata, linearnom kombinacijom može izračunati standardna reakcijska entalpija, odnosno standardna reakcijska Gibbsova energija, primjerice pri referentnim uvjetima:

$$\Delta h_{r0}^\circ (\text{esterifikacija}) = \Delta h_{f0}^\circ (CH_3COOC_2H_5) + \Delta h_{f0}^\circ (H_2O) - \Delta h_{f0}^\circ (CH_3COOH) - \Delta h_{f0}^\circ (C_2H_5OH),$$

$$\Delta g_{r0}^\circ (\text{esterifikacija}) = \Delta g_{f0}^\circ (CH_3COOC_2H_5) + \Delta g_{f0}^\circ (H_2O) - \Delta g_{f0}^\circ (CH_3COOH) - \Delta g_{f0}^\circ (C_2H_5OH).$$

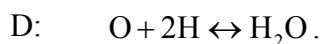
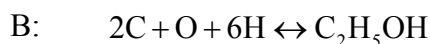
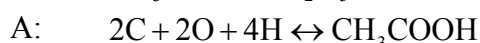
Općenito, vrijedi:

$$\Delta h_r^\circ = \sum_{i=1}^{nk} \nu_i \Delta h_{f,i}^\circ, \quad (11.39)$$

$$\Delta g_r^\circ = \sum_{i=1}^{nk} \nu_i \Delta g_{f,i}^\circ, \quad (11.40)$$

što su iskazi poznatoga Hessova zakona (HESS, 1840.). Ovdje je važno zaključiti da je termodinamička informacija koju sadržava reakcijska Gibbsova energija (odnosno entalpija) definirane kemijske reakcije jednaka informaciji koju sadržavaju Gibbsove energije (odnosno entalpije) za reakcije nastajanja iz elemenata, što može poslužiti pri konstrukciji prikladnog postupka za rješavanje ravnotežnog problema u složenom reakcijskom sustavu.

Metoda linearne manipulacije kemijskim jednačbama može uključivati i hipotetske kemijske vrste, primjerice elementarni kisik i vodik:



$$E = C + D - A - B$$

Linearna manipulacija kemijskim jednačbama posebice je važna za analizu kemijskih reakcija u složenim sustavima, gdje se pojavljuje velik broj komponentata i velik broj mogućih reakcija. Za svođenje broja kemijskih reakcija na minimalan broj potreban za termodinamički opis sustava primjenjuju se upravo takve metode; 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 reakcijskog 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 pojedine komponente reakcijskog sustava.

	$\text{NH}_3$	$\text{O}_2$	$\text{NO}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{N}_2$	$\text{NO}_2$
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 prvog retka matrice stehiometrijskim koeficijentom u



prvom retku i prvom stupcu, ovdje s  $-4$ . Rezultat se zapisuje u prvi redak. Tako prvi dijagonalni element postaje jednak 1:

	NH <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	NO	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
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 prvom stupcu ostalih redaka; od rezultata se oduzimaju ostalih redci, pri čemu se dobiveni rezultat zapisuje u ostale retke, svaki na svoje mjesto, primjerice:  $\{[A/(-4)] \times (-4)\} - B$ . Na taj način svi elementi prvog stupca ispod dijagonale postaju 0:

	NH <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	NO	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
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 drugog retka stehiometrijskim koeficijentom u drugom retku i drugom stupcu, ovdje s  $-2$ . Rezultat se zapisuje u drugi redak. Tako drugi dijagonalni element postaje 1:

	NH <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	NO	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
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 drugog stupca ostalih redaka, od trećeg do šestog. Od rezultata se oduzimaju ostali redci i rezultat se zapisuje u te retke. Tako i elementi u drugom stupcu ispod dijagonale postaju 0:

	NH <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	NO	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
$-A/4 = -A/4$	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

Primjećuju se dva prazna retka, što znači da su broj jednadžbi potrebnih za opis sustava može umanjiti za dvije:

	NH <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	NO	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
$-A/4$	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 petom 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 <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	NO	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
$-A/4$	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

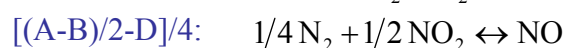
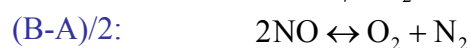
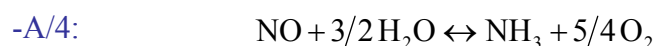
U šestom se koraku treći redak množi koeficijentima trećeg stupca preostalih redaka (ovdje samo četvrtog). Od rezultata se oduzimaju preostali redci (ovdje četvrti) i rezultat se zapisuje u te retke (ovdje samo u četvrti). Tako i elementi u trećem stupcu ispod dijagonale postaju 0:

	NH <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	NO	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
$-A/4 = -A/4$	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 i četvrti redak postao jednak nuli, što znači da je još jedna reakcija suvišna. Konačna matrica stehiometrijskih koeficijenata je:

	NH <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	NO	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
$-A/4$	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

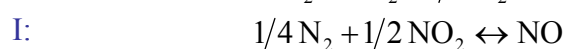
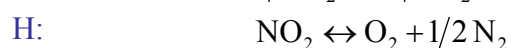
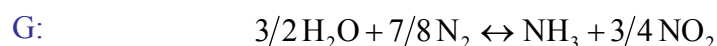
Linearnom kombinacijom šest izvornih jednadžbi došlo se do tri jednadžbe koje su dovoljne za potpun termodinamički opis reakcijskog sustava. To su:



Neki programski paketi imaju ugrađeni softver za metodu matrične eliminacije. *Wolfram Mathematica* za isti problem daje sljedeće rješenje:

	NH <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	NO	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
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:

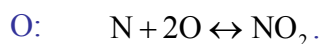
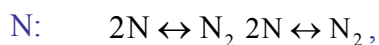
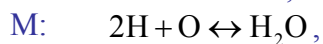
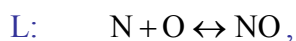
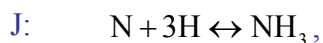


Dva prikazana skupa jednadžbi potpuno su ekvivalentna.

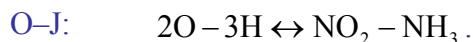
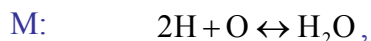
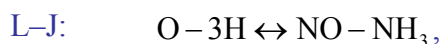
---

**PRIMJER 11.2:** Za reakciju katalitičke oksidacije amonijaka treba odrediti minimalan potreban skup neovisnih kemijskih reakcija dovoljan za opis reakcijskog sustava. Primijeniti Denbighovu metodu matrične eliminacije.

**RJEŠENJE:** Kako je već spomenuto, manipulacija kemijskim jednadžbama može uključivati i hipotetske komponente. Upravo se na tome temelji Denbighova metoda (DENBIGH, 1981.). Prema iskustvu, glavne komponente u promatranom reakcijskom sustavu su  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  i  $\text{NO}_2$ . Postavlja se sustav od 6 jednadžbi u kojima prikazane komponente nastaju iz atoma (Pazi! – ne realnog elementarnog oblika tvari!):

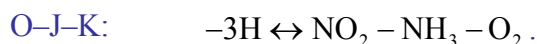
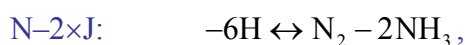
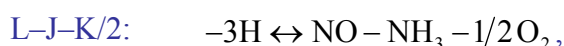


Metoda se sastoji upravo u eliminiranju hipotetskih komponenata, dakle atomarnog dušika, vodika i kisika iz sustava. U osnovi, i ovdje se radi o svojevrsnoj matričnoj eliminaciji. Elementarni se dušik pojavljuje u jednadžbama J, L, N i O. Prikladnim oduzimanjem jednadžbi eliminira se iz sustava:

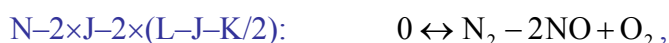
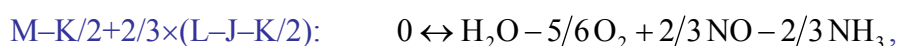


---

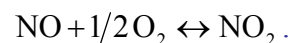
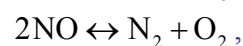
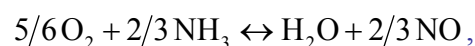
Slijedi, primjerice, eliminiranje elementarnog kisika:



Preostaje još eliminiranje elemenarnog vodika:



Nakon eliminiranja hipotetskih komponenata, rekonstruira se reakcijski sustav:



I ovaj, treći skup jednadžbi adekvatno opisuje reakcijski sustav, a različit je od dvaju iz prethodnog primjera. Treba primijetiti da bi se rezultat promijenio da je odabran drugačiji redoslijed ili način eliminacije. Rezultati pokazuju da je za potpun opis reakcijskog sustava iz primjera dovoljno identificirati tri neovisne kemijske kemijske reakcije, a da je njihov oblik nebitan.

Postupak identificiranja broja neovisnih kemijskih reakcija nužan je preduvjet uspješnom rješavanju problema kemijske ravnoteže u složenim sustavima iz barem dva razloga. U prvom redu, rutinski algoritmi za rješavanje sustava linearnih jednadžbi nailaze na numeričke probleme ako su sustavi predefinirani. U drugom redu, definiranje broja neovisnih jednadžbi u reakcijskom sustavu omogućuje primjenu Gibbsovog faznog pravila koje za reakcijski sustav glasi:

$$f = N_K - N_F - N_R + 2. \quad (11.41)$$

$N_K$  i  $N_F$  su, kao i ranije, jednadžba (2.12), brojnost komponenata, odnosno faza.  $N_R$  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 kemijska ravnoteža može u potpunosti opisati jednom kemijskom reakcijom, tada se problem rješavanja kemijske ravnoteže može zasnovati upravo na jednadžbi te kemijske reakcije. U stanju ravnoteže stehiometrijska suma kemijskih potencijala izjednačava se s nulom (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 uzme čista tvar pri tlaku od 1 bar i temperaturi sustava, tada se može pisati:

$$\mu_i = g_i^\bullet + RT \ln a_i. \quad (11.42)$$

Stehiometrijskim zbrajanjem dobiva se:

$$\sum_{i=1}^{nk} \nu_i \mu_i = \sum_{i=1}^{nk} \nu_i g_i^\bullet + RT \sum_{i=1}^{nk} \nu_i \ln a_i = 0. \quad (11.43)$$

Stehiometrijska suma standardnih Gibbsovih energija može se prebaciti na lijevu stranu jednadžbe; suma logaritama je logaritam produkta, pa slijedi:

$$-\sum_{i=1}^{nk} \nu_i g_i^\bullet = RT \ln \prod_{i=1}^{nk} (a_i)^{\nu_i}. \quad (11.44)$$

Prikladna mjera Gibbsove energije komponente je standardna Gibbsova energija nastajanja:

$$-\sum_{i=1}^{nk} \nu_i (\Delta g_f^\circ) = RT \ln \prod_{i=1}^{nk} (a_i)^{\nu_i}. \quad (11.45)$$

Izraz na lijevoj strani je negativna vrijednost standardne Gibbsove reakcijske energije pri temperaturi sustava i referentnom tlaku od 1 bar:

$$-\sum_{i=1}^{nk} \nu_i (\Delta g_f^\circ) = -\Delta g_r^\circ. \quad (11.46)$$

Izraz na desnoj strani sadrži stehiometrijski produkt aktivnosti – to je zapravo „konstanta“ kemijske ravnoteže:

$$\prod_{i=1}^{nk} (a_i)^{\nu_i} = K_r. \quad (11.47)$$

Slijedi poznati izraz iz kemijske termodinamike, koji povezuje „konstantu“ kemijske ravnoteže sa standardnog Gibbsovom reakcijskom energijom:

$$-\Delta g_r^\circ = RT \ln K_r. \quad (11.48)$$

Za ravnoteže u plinskoj fazi, vrijedi:

$$-\Delta g_r^\circ = RT \ln \prod_{i=1}^{nk} \left( \frac{\hat{f}_i}{f_i^\bullet} \right)^{\nu_i}, \quad (11.49)$$

odnosno:

$$-\Delta g_r^\circ = RT \ln \prod_{i=1}^{nk} \left( \frac{\hat{\phi}_i p y_i}{\phi_i^\bullet p^\circ} \right)^{\nu_i}, \quad (11.50)$$

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 referentnom tlaku od 1 atmosfere,  $\varphi_i^\bullet$ , te standardnu Gibbsovu reakcijsku energiju pri temperaturi sustava,  $\Delta g_r^\circ$ .

Koeficijenti fugacitivnosti određuju se iz jednadžbi stanja, ili iz načela termodinamičke sličnosti, kod sustava kod kojih vrijedi Lewis-Randallovo pravilo (4.110):

$$\hat{\varphi}_i = \varphi_i^\circ.$$

Za smjese idealnih plinova koeficijenti fugacitivnosti jednaki su 1. Standardni tlak je jedan bar. Slijedi:

$$-\Delta g_r^\circ = RT \ln \prod_{i=1}^{nk} \left( \frac{p y_i}{p^\circ} \right)^{v_i}, \quad (11.51)$$

$$-\Delta g_r^\circ = RT \ln \prod_{i=1}^{nk} \left( \frac{p_i}{p^\circ} \right)^{v_i}. \quad (11.52)$$

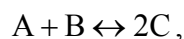
Produkt na desnoj strani jednadžbe (11.51) može se podijeliti na dva dijela:

$$-\Delta g_r^\circ = RT \ln \left[ \prod_{i=1}^{nk} y_i^{v_i} \times \prod_{i=1}^{nk} \left( \frac{p}{p^\circ} \right)^{v_i} \right], \quad (11.53)$$

Za drugi se produkt može pisati:

$$\prod_{i=1}^{nk} \left( \frac{p}{p^\circ} \right)^{v_i} = \left( \frac{p}{p^\circ} \right)^{\sum_{i=1}^{nk} v_i}, \quad (11.54)$$

U eksponentu je suma stehiometrijskih koeficijenata. Za kemijske reakcije u kojima se ne mijenja množina tvari, poput:



suma stehiometrijskih koeficijenata jedanaka je 0, odnosno:

$$\prod_{i=1}^{nk} \left( \frac{p}{p^\circ} \right)^{v_i} = 1. \quad (11.55)$$

Prema prikazanom, promjena tlaka u tom slučaju ne utječe na položaj kemijske ravnoteže i vrijedi:

$$-\Delta g_r^\circ = RT \ln \prod_{i=1}^{nk} y_i^{v_i}. \quad (11.56)$$

Za ravnoteže u kapljevitj fazi, aktivnost je produkt molarnog udjela i koeficijenta aktivnosti, pa vrijedi:

$$-\Delta g_r^\circ = RT \ln \prod_{i=1}^{nk} (x_i \gamma_i)^{v_i}. \quad (11.57)$$

Pored standardne reakcijske Gibbsove energije,  $\Delta g_r^\circ$ , 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.

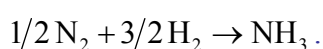
Za idealne kapljevite otopine, vrijedi:

$$-\Delta g_r^\circ = RT \ln \prod_{i=1}^{nk} (x_i)^{\nu_i} . \quad (11.58)$$

**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 standardne reakcijske Gibbsove energije pri temperaturi različitoj od referentne, koristeći podatke o Gibbsovim energijama nastajanja komponenata pri referentnoj temperaturi od 298,15 K i temperaturnu ovisnost toplinskih kapaciteta komponenata.

Jedan od mogućih načina pisanja osnovne kemijske reakcije u primjeru je:



Stehiometrijski koeficijenti su:

$$\nu(\text{NH}_3) = 1 ,$$

$$\nu(\text{N}_2) = -1/2 ,$$

$$\nu(\text{H}_2) = -3/2 .$$

Raspoloživi termodinamički podaci su standardna reakcijska Gibbsova energija, odnosno entalpija pri referentnoj temperaturi:

$$\Delta h_{f0}^\circ (\text{NH}_3) = -45857 \text{ J mol}^{-1} ,$$

$$\Delta g_{f0}^\circ (\text{NH}_3) = -16330 \text{ J mol}^{-1} ,$$

te temperaturne ovisnosti toplinskih kapaciteta komponenata pri referentnom 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:

$$\Delta c_p(T) = \sum_{i=1}^{nk} \nu_i c_{p,i}(T) =$$

$$= \left[ \begin{aligned} & \left( 6,5846 - \frac{6,903}{2} - \frac{3 \cdot 6,952}{2} \right) \\ & + \left( 6,1251 \cdot 10^{-3} + \frac{3,753 \cdot 10^{-4}}{2} + \frac{3 \cdot 4,576 \cdot 10^{-4}}{2} \right) \cdot \frac{T}{\text{K}} + \\ & + \left( 2,3663 \cdot 10^{-6} - \frac{1,930 \cdot 10^{-6}}{2} - \frac{3 \cdot 9,563 \cdot 10^{-7}}{2} \right) \cdot \frac{T^2}{\text{K}^2} + \\ & + \left( -1,5981 \cdot 10^{-9} + \frac{6,861 \cdot 10^{-10}}{2} + \frac{3 \cdot 2,079 \cdot 10^{-10}}{2} \right) \cdot \frac{T^3}{\text{K}^3} \end{aligned} \right] \cdot 4,184 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} =$$

$$= \left( -30,5219 + 2,92844 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{T}{\text{K}} - 1,387 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{T^2}{\text{K}^2} - 3,94635 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{T^3}{\text{K}^3} \right) \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Standardna reakcijska entalpija pri referentnoj temperaturi izračunava se iz podataka o standardnim reakcijskim entalpijama nastajanja (za elemente u njihovom osnovnom obliku konvencijom iznosi 0):

$$\Delta h_{r0}^\circ = \sum_{i=1}^{nk} \nu_i \Delta h_{f0,i}^\circ = 1 \cdot (-45857 \text{ J mol}^{-1}) - 1/2 \cdot 0 - 3/2 \cdot 0 =$$

$$= -45857 \text{ J mol}^{-1}$$

Izračunati podatak govori o velikoj egzotermnosti reakcije. Le Chatelierovo načelo kaže da će se ravnoteža takve reakcije pomicati udesno s povišenjem temperature.

Standardna reakcijska Gibbsova energija pri referentnoj temperaturi 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 pri referentnoj temperaturi 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 standardnih termodinamičkih reakcijskih veličina pri temperaturi od 450 K. Standardna 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 vrijednost standardne Gibbsove reakcijske energije potvrđuje da povišenje temperature pomiče kemijsku ravnotežu prema reaktantima.

Premda je u odjeljku o prvom zakonu termodinamike iskazan univerzalan pristup oblikovanju bilanci tvari u kemijskoj ravnoteži, u većini je jednostavnijih slučajeva, kada su kemijske reakcije sasvim jasne, bilancu tvari znatno lakše formulirati putem tzv. **stehiometrijske tablice**:

Tvar	Početo stanje	Ravnotežno stanje	Molarni udio
NH <sub>3</sub>	0	$\xi$	$\xi / (2-\xi)$
N <sub>2</sub>	0,5	$0,5(1-\xi)$	$0,5(1-\xi) / (2-\xi)$
H <sub>2</sub>	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 NH<sub>3</sub>, što onda daje 0,5 mol N<sub>2</sub> i 1,5 mol H<sub>2</sub> prema tekstu zadatka (stehiometrijski omjer od 1:3). Ravnotežno stanje opisano je ravnotežnim dosegom kemijske reakcije,  $\xi$ , koji je ovdje ujedno i ravnotežna količina NH<sub>3</sub>.

Iz osnovnog uvjeta ravnoteže (11.26):

$$\sum_{i=1}^{nk} \nu_i \mu_i = 0,$$

izveden je oblik za kemijsku ravnotežu u plinskoj smjesi (11.50):

$$-\Delta g_r^\circ = RT \ln \prod_{i=1}^{nk} \left( \frac{\hat{\phi}_i p y_i}{\phi_i^\bullet p^\circ} \right)^{\nu_i}.$$

Tekstom zadatka pretpostavlja se idealno vladanje plinske smjese:

$$\hat{\phi}_i = 1, \quad \phi_i^\bullet = 1,$$

pa slijedi (11.51):

$$-\Delta g_r^\circ = RT \ln \prod_{i=1}^{nk} \left( \frac{p y_i}{p^\circ} \right)^{\nu_i}.$$

Bilanca tvari ugrađuje se 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 jednačba s ugrađenim bilančnim ograničenjima. Njen oblik pokazuje da se radi o nelinearnoj jednačbi s jednom nepoznanicom. Numeričkim rješavanjem jednačbe 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 ravnotežnog doseg a kemijske reakcije u izraze za molarne udjele komponenata dobiva se ravnotežni sastav plinske smjese:

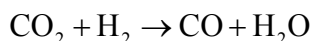
$$y(\text{NH}_3) = \frac{\xi}{2-\xi} = \frac{0,625223}{2-0,625223} = 0,454781,$$

$$y(\text{N}_2) = \frac{1}{2} \cdot \frac{1-\xi}{2-\xi} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1-0,625223}{2-0,625223} = 0,136305,$$

$$y(\text{H}_2) = \frac{3}{2} \cdot \frac{1-\xi}{2-\xi} = \frac{3}{2} \cdot \frac{1-0,625223}{2-0,625223} = 0,408194.$$

**PRIMJER 11.4:** Izračunati ravnotežne molarne udjele svih komponenata za reakciju redukcije ugljičnog dioksida u monoksid pomoću vodika pri 1000 K i 500 atm. Konstanta ravnoteže određena je eksperimentom i iznosi 0,693. Inicijalno, CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub> se nalaze u ekvimolarnim količinama. Primjer prema (SANDLER, 2006.).

**RJEŠENJE:** U ovome je zadatku naglasak na utjecaju neidealnosti plinske smjese na ravnotežno stanje sustava. Prikladna jednačba 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 jednačba kemijske ravnoteže (11.26):

$$\sum_{i=1}^{nk} \nu_i \mu_i = 0,$$

u plinskoj smjesi ima oblik (11.50):

$$-\Delta g_r^\circ = RT \ln \prod_{i=1}^{nk} \left( \frac{\hat{\phi}_i p y_i}{\phi_i^\bullet p^\circ} \right)^{\nu_i},$$

odnosno:

$$K_r = \exp\left(-\frac{\Delta g_r^\circ}{RT}\right) = \prod_{i=1}^{nk} \left( \frac{\hat{\phi}_i p y_i}{\phi_i^\bullet p^\circ} \right)^{\nu_i}. \quad (11.59)$$

Referentni tlak je 1 atm. Pri tako niskom tlaku i visokoj temperaturi (1000 K) može se pretpostaviti da će koeficijent fugacitivnosti standardnog stanja biti jednak jedinici,  $\phi_i^\bullet = 1$ . Slijedi:

$$K_r = \prod_{i=1}^{nk} \left( \frac{\hat{\phi}_i p y_i}{p^\circ} \right)^{\nu_i}. \quad (11.60)$$

Produkt na desnoj strani jednadžbe može se „razbiti“ u tri dijela:

$$K_r = \prod_{i=1}^{nk} y_i^{\nu_i} \times \prod_{i=1}^{nk} \hat{\phi}_i^{\nu_i} \times \left( \frac{p}{p^\circ} \right)^{\sum \nu_i}. \quad (11.61)$$

Prvi član eksplicitno sadrži sastav plinske smjese, drugi opisuje njenu 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:

$$K_r = \prod_{i=1}^{nk} y_i^{\nu_i} \times \prod_{i=1}^{nk} \hat{\phi}_i^{\nu_i} \times 1. \quad (11.62)$$

Kod ekvimolarnih reakcija, tlak nema znatan utjecaj na ravnotežu, osim preko parcijalnih koeficijenata fugacitivnosti komponenata.

Parcijalni koeficijenti fugacitivnosti mogu se izračunati iz prikladne jednadžbe stanja, primjerice Peng-Robinsonove jednadžbe. Potrebni termodinamički podaci su:

tvar	$T_k/K$	$p_k/\text{bar}$	$\omega$
CO <sub>2</sub>	304,1	73,8	0,274
H <sub>2</sub>	33	12,9	0,303
CO	132,9	35,0	0,295
H <sub>2</sub> 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:

$$a = \frac{\Omega_a R^2 T_k^2}{p_k}, \quad \Omega_a = 0,45724;$$

$$b = \frac{\Omega_b RT_k}{P_k}, \quad \Omega_b = 0,07780;$$

$$\alpha = \left[ 1 + \kappa \left( 1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2; \quad \kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2;$$

$$\text{za vodik: } \alpha = 1,202 \exp(-0,30288T_r);$$

Sastav plinske smjese ulazi u proračun preko pravila miješanja

$$(a\alpha)_M = \sum y_i y_j (a\alpha)_{ij}, \quad b_M = \sum y_i b_i, \quad (a\alpha)_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_1 (a\alpha)_2}$$

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 karakterističnog 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:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b_M} (z - 1) - \ln \left[ z \left( 1 - \frac{b_M}{v} \right) \right] + \frac{(a\alpha)_M}{RT 2 \sqrt{2} b_M} \left( \frac{b_i}{b_M} - \frac{2}{(a\alpha)_M} \sum_j y_j (a\alpha)_{ij} \right) \ln \frac{v + b_M (1 + \sqrt{2})}{v + b_M (1 - \sqrt{2})}.$$

Bilanca tvari prikazuje se u obliku stehiometrijske tablice. Baza stehiometrijske tablice je 1 mol kemijske pretvorbe (ili 1 mol bilo kojeg od reaktanata):

Tvar	Početo stanje	Ravnotežno stanje	Molarni udio
CO <sub>2</sub>	1	1-ξ	(1-ξ)/2
H <sub>2</sub>	1	1-ξ	(1-ξ)/2
CO	0	ξ	ξ/2
H <sub>2</sub> 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 idealnog 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 drugom koraku iteracije smatraju konstantnima, i služe za izračunavanje novoga ravnotežnog  $\xi$ , odnosno 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:

$$0,693 = \prod_{i=1}^{nk} (y_i)^{v_i} \times \prod_{i=1}^{nk} (\hat{\phi}_i)^{v_i}$$

$$y_i = \left\{ \frac{1-\xi}{2} \quad \frac{1-\xi}{2} \quad \frac{\xi}{2} \quad \frac{\xi}{2} \right\}$$

$$\hat{\phi}_i = \{1,13255 \quad 1,14544 \quad 1,16356 \quad 0,960411\}$$

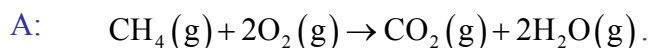
$$\xi = 0,472833$$

$$y_i = \{0,263584 \quad 0,263584 \quad 0,236416 \quad 0,236416\}$$

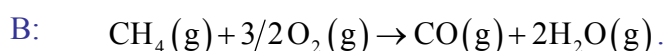
**PRIMJER 11.5:** Treba izračunati **adijabatsku temperaturu plamena**, pri stalnom tlaku od 1 bar te pri ulaznoj temperaturi plinske smjese od 25 °C, za sagorijevanje metana u zraku, u ovisnosti o ulaznome omjeru zrak/metan.

**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 izoliranomu ložištu, dakle adijabatski, pri stalnomu atmosferskom tlaku.

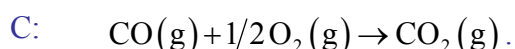
Ulazne struje su metan i zrak. Zrak se sastoji od približno 78 % N<sub>2</sub>, 1 % Ar i 21 % O<sub>2</sub>. Samo kisik sudjeluje u reakciji. Reakcija potpunog sagorijevanja je:



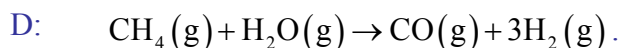
U slučaju stehiometrijskog manjka kisika, metan izgara prema:



Važna kemijska reakcija u sustavu može biti i oksidacija CO u CO<sub>2</sub>:



Zanemarit će se reakcije nastajanja dušikovih oksida, reakcija djelomične redukcije ugljičnoga dioksida vodikom, engl. *water gas shift reaction*:



Ove 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, odnosno Gibbsove energije pri referentnim uvjetima, te temperaturne ovisnosti toplinskog kapaciteta idealnih plinova pri referentnom 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

prikazane u tablici 11.1.

**Tablica 11.1** Termodinamički podaci potrebni za proračun, standardne entalpije i Gibbsove energije nastajanja pri referentnom tlaku i temperaturi te polinomni koeficijenti ovisnosti toplinskih kapaciteta o temperaturi pri referentnom tlaku.

tvar	$\Delta h_{f0}^\circ /$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta g_{f0}^\circ /$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	a	b×10 <sup>3</sup>	c×10 <sup>6</sup>	d×10 <sup>-5</sup>
Ar	0	0	2,5	–	–	–
CH <sub>4</sub>	-74,52	-50,45	1,702	9,081	-2,164	0
CO	-110,53	-137,16	3,376	0,557	–	-0,031
CO <sub>2</sub>	-393,51	-394,38	5,457	1,045	–	-1,157
H <sub>2</sub> O	-241,81	-228,42	3,470	1,450	–	0,121
N <sub>2</sub>	0	0	3,280	0,593	–	0,040
O <sub>2</sub>	0	0	3,639	0,506	–	-0,227

Napomena: Standardna entalpija i Gibbsova energija su za plinovite tvari, polinomni koeficijenti vrijede od 298 do 2000 K, osim za CO (do 2500 K), CH<sub>4</sub> (do 1500 K) i H<sub>2</sub> (do 3000 K). Podaci prema (SMITH, 1996.).

Matrica stehiometrijskih koeficijenata za reakcije A, B i C glasi:

	Ar	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
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 25 °C i 1 bar) su, prema (11.40):

$$\Delta g_{r0}^\circ (\text{A}) = \sum_{i=1}^{nk} \nu_{A,i} \Delta g_{f0,i}^\circ = -800,77 \cdot 10^3,$$

$$\Delta g_{r0}^\circ (\text{B}) = \sum_{i=1}^{nk} \nu_{B,i} \Delta g_{f0,i}^\circ = -543,55 \cdot 10^3,$$

$$\Delta g_{r0}^\circ (\text{C}) = \sum_{i=1}^{nk} \nu_{C,i} \Delta g_{f0,i}^\circ = -257,22 \cdot 10^3.$$

Odgovarajuće konstante kemijske ravnoteže su, prema (11.48):

$$K_{r0}(A) = \exp\left[\frac{-\Delta g_{r0}^\circ(A)}{RT}\right] = 1,94 \cdot 10^{140},$$

$$K_{r0}(B) = \exp\left[\frac{-\Delta g_{r0}^\circ(B)}{RT}\right] = 1,68 \cdot 10^{95},$$

$$K_{r0}(C) = \exp\left[\frac{-\Delta g_{r0}^\circ(C)}{RT}\right] = 1,16 \cdot 10^{45}.$$

Ravnoteže svih reakcija su pri 25 °C pomaknute sasvim udesno. Slično vrijedi i za šire područje temperatura, primjerice do 2000 °C, što omogućuje pojednostavljivanje problema, jer će, i u slučaju manjka kisika, sagorijevanje metana ići do CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O, dakle prema reakciji A. Tek će se pri temperaturama blizu 2000 °C razvijati određena količina CO i vodika prema reakciji D, odnosno određena količina dušikovih oksida.

Uzme li se kao baza proračuna 1 mol CH<sub>4</sub>, i označi li se količina 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 $q < 2$ )
Ar	0,01 $q$	0,01 $q$	0,01 $q$
CH <sub>4</sub>	1	1 - 0,21 $q/2$	0
CO	0	0	0
CO <sub>2</sub>	0	0,21 $q/2$	1
H <sub>2</sub> O	0	0,21 $q$	2
N <sub>2</sub>	0,78 $q$	0,78 $q$	0,78 $q$
O <sub>2</sub>	0,21 $q$	0	0,21 $q - 2$
ukupno	1+ $q$	1+ $q$	1+ $q$

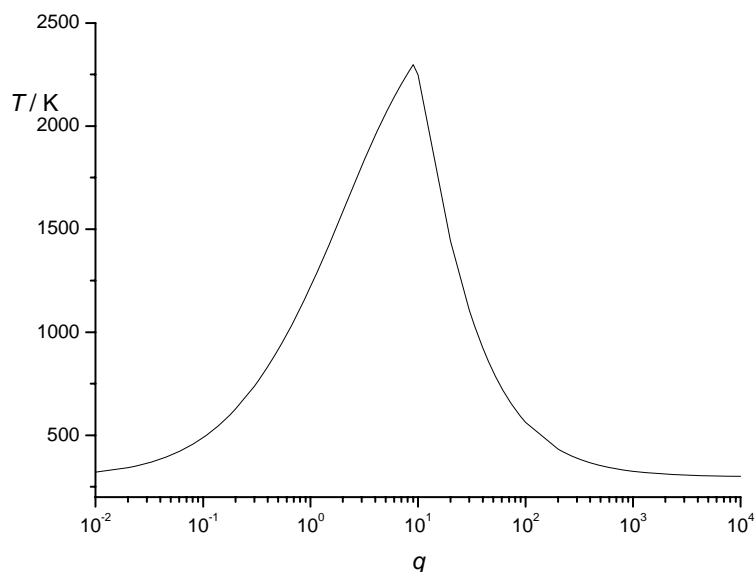
Tablica pokazuje da je za potpuno sagorijevanje metana potrebno 2 mol kisika, odnosno potpuno se sagorijevanje ostvaruje kada vrijedi  $0,21 \cdot q \geq 2$ . Ukupne entalpije jednake su zbroju entalpija komponenata. Za adijabatski proces sagorijevanja vrijedi jednačba (11.13):

$$\sum_{i=1}^{nk} n_i^F h_i^F = \sum_{i=1}^{nk} n_i^O h_i^O.$$

Na ulazu, F, komponente su pri referentnim uvjetima, i entalpije se mogu zamijeniti standardnim entalpijama nastajanja; na izlazu, entalpije se izračunavaju kao funkcije temperature; stoga se može pisati:

$$\sum_{i=1}^{nk} n_i^F \Delta h_{f0,i}^\circ = \sum_{i=1}^{nk} n_i^O \left( \Delta h_{f0,i}^\circ + \int_{T^\circ}^T c_{p^\circ,i}(T) dT \right). \quad (11.63)$$

Prikazana nelinearna jednačba ima jednu nepoznanicu, izlaznu temperaturu, i načelno se može riješiti za svaki omjer količine 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 izgaranja postiže pri stehiometrijskom omjeru. Pri niskim  $q$ , ne izgara dovoljno metana da bi se zagrijala reakcijska smjesa; pri visokim  $q$ , toplina izgaranja troši se na zagijavanje inertnih plinova,  $N_2$  i  $Ar$  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.

## 11.7. Homogena kemijska ravnoteža u sustavima s više reakcija

Kako je već navedeno, glavni dio problema rješavanja kemijske ravnoteže u sustavima s više reakcija najčešće će biti određivanje minimalnog potrebnog broja kemijskih reakcija za opis reakcijskog sustava. Kada je taj broj određen, tada se postavljaju jednadžbe kemijske ravnoteže:

$$\begin{aligned}
 -\frac{\Delta g_r^\circ}{RT} = \ln K_r &= \ln \prod_{i=1}^{nk} (a_i)^{\nu_i} = \ln \prod_{i=1}^{nk} \left( \frac{f_i}{f_i^\bullet} \right)^{\nu_i} \Bigg|_{\text{1. reakcija}} \\
 &\vdots \\
 -\frac{\Delta g_r^\circ}{RT} = \ln K_r &= \ln \prod_{i=1}^{nk} (a_i)^{\nu_i} = \ln \prod_{i=1}^{nk} \left( \frac{f_i}{f_i^\bullet} \right)^{\nu_i} \Bigg|_{\text{N. reakcija}}
 \end{aligned} \tag{11.64}$$

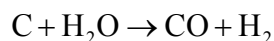
Usporedo s jednadžbama kemijske ravnoteže razmatra se i bilanca tvari, često u obliku stehiometrijskih tablica.

**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 bar i 1000 K, na osnovi podataka o Gibbsovim energijama nastajanja pri zadanoj temperaturi. Primjer prema (SANDLER, 2006.).



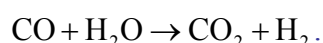
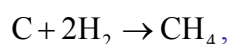
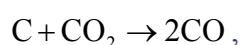
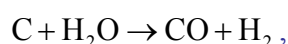
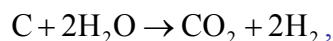
---

**RJEŠENJE:** U primjeru se radi o reakciji proizvodnje vodenog ili sintetskog plina, endotermnom procesu osnovne reakcije:

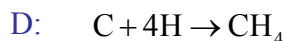
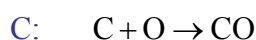
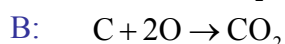
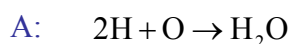


Vodeni se plin koristi kao ogrjevni plin u pogonima kemijske industrije, kao sirovina za proizvodnju metanola, ili za pridobivanje vodika. Vodeni plin je smjesa vodika i CO kao glavnih komponenata, ali sadrži i znatne količine neizreagirane vode, CO<sub>2</sub> i metana.

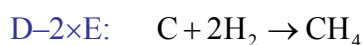
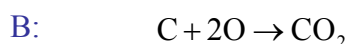
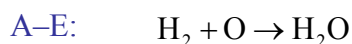
Prvi zadatak ovog primjera jest osmisliti kemijske reakcije koje na zadovoljavajući način opisuju reakciju sinteze. Iz velikog broja mogućih (ali ne i vjerojatnih) reakcija na osnovi iskustva treba izdvojiti one karakteristične za sustav, primjerice:



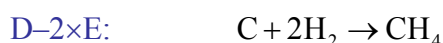
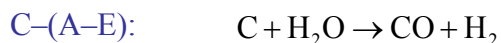
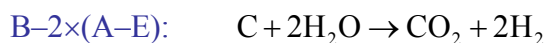
Svođenje kemijskih reakcija na minimalno potrebni broj može se provesti već poznatom Denbighovom metodom. Polazi se od „sinteze“ komponenata iz atomarnog oblika elemenata:



Eliminira se, primjerice, elementarni vodik:



Slijedi eliminacija elementarnog kisika:



Ugljik ne treba eliminirati jer pri reakcijskim uvjetima iz zadatka može postojati u elementarnom stanju.

Tri dobivene reakcije dovoljne su za termodinamički opis ravnoteže u reakcijskom sustavu. Matrica stehiometrijskih koeficijenata je:

	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	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 jednažbi 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 Gibbsove reakcije energije pri zadanoj temperaturi (1000 K).

Zadatkom su zadane Gibbsove energije nastajanja komponenata pri 1000 K, te sastav reakcijske smjese, određen suviškom koksa:

	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	C
$\Delta g_f^\circ / \text{J mol}^{-1}$	19720	-192420	-200240	-395790	0	0
$n_0 / \text{mol}$	0	1	0	0	0	$\infty$

Gibbsova reakcijska energija izračunava se iz Gibbsovih energija nastajanja (za bilo koju temperaturu), prema (11.40):

$$\Delta g_r^\circ = \sum_{i=1}^{nk} v_i \Delta g_{f,i}^\circ.$$

Slijedi, prema (11.47) i (11.48):

$$\ln K_r = -\frac{\sum_{i=1}^{nk} v_i \Delta g_{f,i}^\circ}{RT} = \ln \prod_{i=1}^{nk} (a_i)^{v_i},$$

odnosno:

$$K_r = \exp \left( -\frac{\sum_{i=1}^{nk} v_i \Delta g_{f,i}^\circ}{RT} \right) = \prod_{i=1}^{nk} (a_i)^{v_i}.$$

Prethodna jednažba, 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 <sub>4</sub>	0	ξ <sub>r3</sub>	ξ <sub>r3</sub> /(1+ξ <sub>r1</sub> +ξ <sub>r2</sub> -ξ <sub>r3</sub> )
H <sub>2</sub> O	1	1-2ξ <sub>r1</sub> -ξ <sub>r2</sub>	(1-2ξ <sub>r1</sub> -ξ <sub>r2</sub> )/(1+ξ <sub>r1</sub> +ξ <sub>r2</sub> -ξ <sub>r3</sub> )
CO	0	ξ <sub>r2</sub>	ξ <sub>r2</sub> /(1+ξ <sub>r1</sub> +ξ <sub>r2</sub> -ξ <sub>r3</sub> )
CO <sub>2</sub>	0	ξ <sub>r1</sub>	ξ <sub>r1</sub> /(1+ξ <sub>r1</sub> +ξ <sub>r2</sub> -ξ <sub>r3</sub> )
H <sub>2</sub>	0	2ξ <sub>r1</sub> +ξ <sub>r2</sub> -2ξ <sub>r3</sub>	(2ξ <sub>r1</sub> +ξ <sub>r2</sub> -2ξ <sub>r3</sub> )/(1+ξ <sub>r1</sub> +ξ <sub>r2</sub> -ξ <sub>r3</sub> )
C	∞	∞	∞
ukupno	1	1+ξ <sub>r1</sub> +ξ <sub>r2</sub> -ξ <sub>r3</sub>	1

Treba raspraviti podatke u stupcu ravnotežnih stanja. Metan nastaje trećom reakcijom, i to 1 mol CH<sub>4</sub> 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 CO<sub>2</sub> nastaju drugom, odnosno trećom reakcijom. Vodik nastaje prvom i drugom reakcijom, a troši se trećom, uz odgovarajuće stehiometrijske koeficijente. Pri izračunu molarnih uvjela 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, ( $\hat{\phi}_i = 1$ ;  $\phi_i^\circ = 1$ ). Produkt aktivnosti, prema (11.47) i (11.50):

$$\prod_{i=1}^{nk} a_i^{v_i} = \prod_{i=1}^{nk} \left( \frac{\hat{\phi}_i p y_i}{\phi_i^\circ p^\circ} \right)^{v_i},$$

tada je:

$$\prod_{i=1}^{nk} a_i^{v_i} = \prod_{i=1}^{nk} \left( \frac{p y_i}{p^\circ} \right)^{v_i}.$$

Ukupni tlak zadan zadatku jednak je referentnome tlaku ( $p = p^\circ$ ), 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 ( $a_{\text{C}} = 1$ ), prema konvenciji o standardnim stanjima krutina i kapljevina. 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  $\xi_{r1}$ ,  $\xi_{r2}$  i  $\xi_{r3}$ .

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 smislenog 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:

$$y_{\text{CH}_4} = \frac{\xi_{r3}}{(1 + \xi_{r1} + \xi_{r2} - \xi_{r3})} = 0,0208564$$

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(1 - 2\xi_{r1} - \xi_{r2})}{(1 + \xi_{r1} + \xi_{r2} - \xi_{r3})} = 0,0671625$$

$$y_{\text{CO}} = \frac{\xi_{r2}}{(1 + \xi_{r1} + \xi_{r2} - \xi_{r3})} = 0,363869$$

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{\xi_{r3}}{(1 + \xi_{r1} + \xi_{r2} - \xi_{r3})} = 0,0753184$$

$$y_{\text{H}_2} = \frac{2\xi_{r1} + \xi_{r2} - 2\xi_{r3}}{(1 + \xi_{r1} + \xi_{r2} - \xi_{r3})} = 0,472793$$

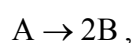
Prema rezultatima, reakcijom nastaje pretežito CO i H<sub>2</sub>, dok su ostale komponente prisutne u znatno manjoj mjeri.

## 11.8. Minimiziranje Gibbsove energije reakcijskog sustava

U zatvorenom sustavu pri stalnom tlaku i temperaturi, mjera odstupanja sustava od ravnotežnog stanja je Gibbsova energija. U stanju termodinamičke ravnoteže ona poprima minimum:

$$G = G(n_1, n_2, n_3, \dots, n_{nk})_{p,T} \rightarrow \min. \quad (11.65)$$

$n_i$  su količine tvari. Međutim, varijable  $n_i$  ne mogu poprimiti bilo kakve iznose, već samo one koji zadovoljavaju određena ograničenja postavljena bilancom tvari. Primjerice, za reakciju raspada komponente A, početne količine  $n_{A0}$ :



prihvatiti se mogu samo ona rješenja za  $n_A$  i  $n_B$  kod kojih vrijedi:

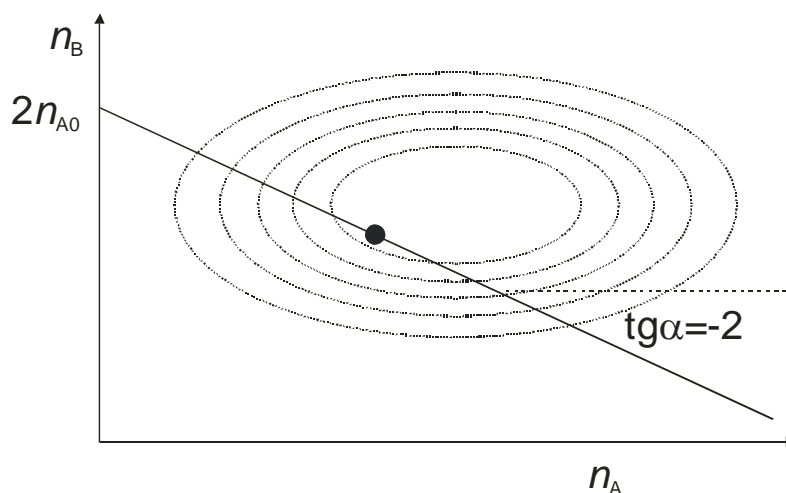
$$n_{A0} = n_A + n_B/2,$$

što proizlazi iz stehiometrije reakcije.

Prethodna jednačba je tzv. ograničenje; ako je Gibbsova energija sustava funkcija dviju varijabli,  $G = f(n_A, n_B)$ , traži se minimum funkcije uzduž bilančne jednačbe pravca:

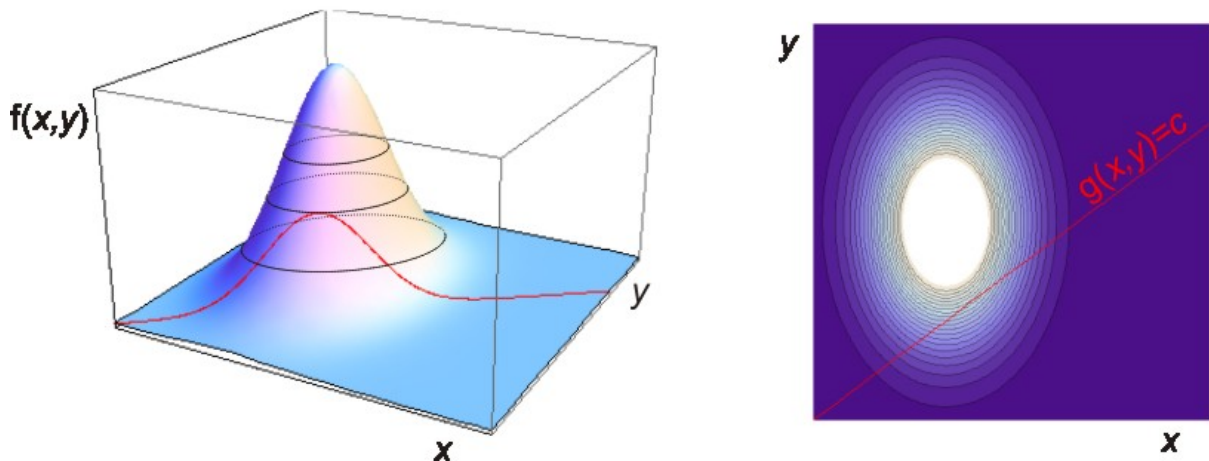
$$n_B = 2n_{A0} - 2n_A,$$

što je ilustrirano slikom 11.2.



**Slika 11.2** Shematski prikaz traženja minimuma Gibbsove energije (prikazane skupom kontura), uzduž bilančnog 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,  $g(x,y) = c$ , u ovom slučaju pravca, 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 konturnom dijagramu:

$$f(x, y) = d, \quad (11.66)$$

zajedno s grafom funkcije  $g$ :

$$g(x, y) = c. \quad (11.67)$$

Pri pomaku uzduž grafa funkcije  $g$  općenito se mijenjaju iznosi funkcije  $f$ , odnosno mijenja se iznos  $d$  ili 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, bilo kakvu singularnu točku) samo u slučaju kada graf funkcije ograničenja dira (tangira) konturu. Ako su dvije funkcije u tangentnom 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 istom pravcu. Gradijenti općenito ne moraju biti istoga iznosa, ali su nužno istoga smjera, pa se može pisati:

$$\nabla_{x,y} f = \lambda \nabla_{x,y} g, \quad (11.68)$$

gdje je:

$$\nabla = \left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad (11.69)$$

a  $\lambda$  je koeficijent razmjernosti, tzv. neodređeni Lagrangeov množitelj.

Uvjet paralelnosti gradijenata može se ugraditi u metodu konstruiranjem pomoćne funkcije:

$$F(x, y, \lambda) = f(x, y) + \lambda [g(x, y) - c]. \quad (11.70)$$

Diferenciranjem pomoćne funkcije po trima varijablama i izjednačavanjem rezultata s nulom dobiva se:

$$\frac{\partial F}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial x} + \lambda \frac{\partial g}{\partial x} = 0, \quad (11.71)$$

$$\frac{\partial F}{\partial y} = \frac{\partial f}{\partial y} + \lambda \frac{\partial g}{\partial y} = 0, \quad (11.72)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = g(x, y) - c = 0. \quad (11.73)$$

Jednadžbe (11.71) i (11.72) rekonstruiraju 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. Dodatnih *no* nepoznanica su neodređeni Lagrangeovi množitelji.

Primjena metode Lagrangeovih množitelja na reakcijske sustave počinje od Gibbsove energije sustava, jednadžba (11.65):

$$G = G(n_1, n_2, n_3, \dots, n_{nk})_{p,T} \rightarrow \min.$$

Ograničenja su bilančne jednadžbe za atome koji se unose u reakcijski sustav. Prema (11.2) dobiva se:

$$\sum_{i=1}^{nk} n_i \beta_{ji} - b_j = 0. \quad (11.74)$$

U sustavu s  $ne$  različitih atoma (1...j... $ne$ ) može se postaviti  $ne$  takvih bilanci, odnosno  $ne$  ograničenja. Svaka se od bilanci množi neodređenim Lagrangeovim množiteljem,  $\lambda_j$ :

$$\lambda_j \left( \sum_{i=1}^{nk} n_i \beta_{ji} - b_j \right) = 0. \quad (11.75)$$

Slijedi njihovo zbrajanje:

$$\sum_{j=1}^{ne} \lambda_j \left( \sum_{i=1}^{nk} n_i \beta_{ji} - b_j \right) = 0. \quad (11.76)$$

Konstruira se, prema metodi neodređenih Lagrangeovih množitelja, nova termodinamička funkcija, prema:

$$F = G + \sum_{j=1}^{ne} \lambda_j \left( \sum_{i=1}^{nk} n_i \beta_{ji} - b_j \right) \rightarrow \min. \quad (11.77)$$

Diferenciranjem po količinama tvari i izjednačavanjem s nulom dobiva se  $nk$  jednadžbi:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} + \sum_{j=1}^{ne} \lambda_j \beta_{ji} = 0. \quad (11.78)$$

U izrazu se prepoznaje definicija kemijskog potencijala; slijedi:

$$\mu_i + \sum_{j=1}^{ne} \lambda_j \beta_{ji} = 0. \quad (11.79)$$

Uvođenjem izraza za kemijski potencijal komponente:

$$\mu_i = g_i^\bullet + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\bullet}. \quad (11.80)$$

dobiva se:

$$g_i^\bullet + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\bullet} + \sum_{j=1}^{ne} \lambda_j \beta_{ji} = 0. \quad (11.81)$$

Za plinove, uobičajeno je kao standardno stanje odabrati čistu tvar (čisti idealni plin) pri temperaturi sustava i referentnom 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 Gibbsovim energijama i entalpijama nastajanja pri 25 °C i 1 bar, odnosno temperaturne ovisnosti toplinskih kapaciteta idealnog plina:

$$g_i^\bullet = f \left[ \Delta g_{f0,i}^\circ, \Delta h_{f0,i}^\circ, c_{p,i}^\circ(T) \right]. \quad (11.82)$$

Raspolaže li se podacima o Gibbsovim energijama nastajanja pri temperaturi sustava i tlaku od 1 atm, tada je:

$$g_i^\bullet = \Delta g_{fi}^\circ. \quad (11.83)$$

Uvođenjem izraza za koeficijente fugacitivnosti, dolazi se do relacija:

$$g_i^\bullet + RT \ln \frac{\hat{\phi}_i p y_i}{\phi_i^\bullet p^\circ} + \sum_{j=1}^{ne} \lambda_j \beta_{ij} = 0, \quad (11.84)$$

odnosno:

$$g_i^\bullet + RT \ln \frac{\hat{\phi}_i p}{\phi_i^\bullet p^\circ} \cdot \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{nk} n_i} + \sum_{j=1}^{ne} \lambda_j \beta_{ij} = 0. \quad (11.85)$$

Za idealne plinove dobiva se:

$$g_i^\bullet + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \cdot \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{nk} n_i} + \sum_{j=1}^{ne} \lambda_j \beta_{ij} = 0. \quad (11.86)$$

Ove 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  $\lambda_j$  i rezultate izjednačiti s nulom:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial \lambda_j} \right)_{p,T,n_i} = \sum_{i=1}^{nk} n_i \beta_{ij} - b_j = 0. \quad (11.87)$$

Diferenciranjem po Lagrangeovim množiteljima rekonstruiraju se, kako je već spomenuto, izvorne bilančne jednadžbe ograničenja.

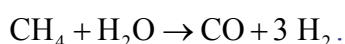


Rješavanjem sustava  $nk$  jednadžbi tipa (11.86) i  $ne$  jednadžbi tipa (11.87) nalazi se minimum Gibbsove energije reakcijskog sustava.

**PRIMJER 11.7:** Treba izračunati sastav plinske smjese  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2$  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  $\text{CH}_4$  i 3 mol  $\text{H}_2\text{O}$ . 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 vodenog ili sintetskog plina, gdje se ugljikovodici, endotermnom reakcijom s vodenom parom, prevode u smjesu  $\text{H}_2$  i  $\text{CO}$  prikladnu za naknadno sagorijevanje, proizvodnju električne struje, ili se smjesa koristi u sintezama metanola i amonijaka.

Osnovna reakcija je:



Potrebni termodinamički podaci su u tablici 11.2. Tablica također sadrži i početne količine komponenata, te vrijednosti  $\beta$ , brojnosti pojedinih atomskih vrsta u komponentama.

**Tablica 11.2** Termodinamički podaci potrebni za proračun, standardne entalpije i Gibbsove energije nastajanja pri referentnom tlaku i temperaturi te polinomni koeficijenti ovisnosti toplinskih kapaciteta o temperaturi pri referentnom tlaku.

	$\text{CH}_4$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}$	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2$
$\Delta g_f^\circ / \text{Jmol}^{-1}$	19720	-192420	-200240	-395790	0
$n_0 / \text{mol}$	2	3	0	0	0
$\beta_{\text{C}}$	1	0	1	1	0
$\beta_{\text{O}}$	0	1	1	2	0
$\beta_{\text{H}}$	4	2	0	0	2

Ukupna količina pojedinih atoma u sustavu izračunava se iz podataka u tablici 11.2. Prema jednadžbi (11.74) slijedi:

$$b_j = \sum_{i=1}^{nk} n_{0i} \beta_{ij},$$

$$b_{\text{C}} = 2 \cdot 1 + 3 \cdot 0 + 0 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 0 \cdot 0 = 2 \text{ mol}$$

$$b_{\text{O}} = 2 \cdot 0 + 3 \cdot 1 + 0 \cdot 1 + 0 \cdot 2 + 0 \cdot 0 = 3 \text{ mol}$$

$$b_{\text{H}} = 2 \cdot 4 + 3 \cdot 2 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 0 + 0 \cdot 2 = 14 \text{ mol}$$

Izračunate su vrijednosti nepromjenjive, vrijede i za ravnotežno stanje i služe za oblikovanje bilančnih jednadžbi ograničenja, izraz (11.74):

$$\sum_{i=1}^{nk} n_i \beta_{ij} - b_j = 0,$$

$$n_1 \cdot 1 + n_2 \cdot 0 + n_3 \cdot 1 + n_4 \cdot 1 + n_5 \cdot 0 - 2 \text{ mol} = 0$$

$$n_1 \cdot 0 + n_2 \cdot 1 + n_3 \cdot 1 + n_4 \cdot 2 + n_5 \cdot 0 - 3 \text{ mol} = 0$$

$$n_1 \cdot 4 + n_2 \cdot 2 + n_3 \cdot 0 + n_4 \cdot 0 + n_5 \cdot 2 - 14 \text{ mol} = 0$$

Pojednostavljanjem se dolazi do:

$$\begin{aligned}n_1 + n_3 + n_4 - 2 \text{ mol} &= 0 \\n_2 + n_3 + 2 \cdot n_4 - 3 \text{ mol} &= 0 \\4 \cdot n_1 + 2 \cdot n_2 + 2 \cdot n_5 - 14 \text{ mol} &= 0\end{aligned}$$

Skup jednažbi za komponente sustava (11.84):

$$g_i^\circ + RT \ln \frac{\hat{\phi}_i p y_i}{\phi_i^\circ p^\circ} + \sum_{j=1}^{ne} \lambda_j \beta_{ij} = 0,$$

u ovom slučaju glasi:

$$\Delta g_{fi}^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \cdot \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{nk} n_i} + \sum_{j=1}^{ne} \lambda_j \beta_{ij} = 0. \quad (11.88)$$

jer su poznate Gibbsove energije nastajanja pri zadanoj temperaturi sustava, a plinska se reakcijska smjesa može smatrati idealnom.

Za konkretan primjer, slijedi:

$$\begin{aligned}19720 + 8,314 \cdot 1000 \cdot \ln \left( \frac{1}{1} \cdot \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5} \right) + \lambda_C \cdot 1 + \lambda_O \cdot 0 + \lambda_H \cdot 4 &= 0 \\-192420 + 8,314 \cdot 1000 \cdot \ln \left( \frac{1}{1} \cdot \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5} \right) + \lambda_C \cdot 0 + \lambda_O \cdot 1 + \lambda_H \cdot 2 &= 0 \\-200240 + 8,314 \cdot 1000 \cdot \ln \left( \frac{1}{1} \cdot \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5} \right) + \lambda_C \cdot 1 + \lambda_O \cdot 1 + \lambda_H \cdot 0 &= 0, \\-395790 + 8,314 \cdot 1000 \cdot \ln \left( \frac{1}{1} \cdot \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5} \right) + \lambda_C \cdot 1 + \lambda_O \cdot 2 + \lambda_H \cdot 0 &= 0 \\0 + 8,314 \cdot 1000 \cdot \ln \left( \frac{1}{1} \cdot \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5} \right) + \lambda_C \cdot 0 + \lambda_O \cdot 0 + \lambda_H \cdot 2 &= 0\end{aligned}$$

odnosno, nakon uređivanja:

$$\begin{aligned}19720 + 8,314 \cdot \ln \left( \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5} \right) + \lambda_C + 4 \cdot \lambda_H &= 0 \\-192420 + 8,314 \cdot \ln \left( \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5} \right) + \lambda_O + 2 \cdot \lambda_H &= 0 \\-200240 + 8,314 \cdot \ln \left( \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5} \right) + \lambda_C + \lambda_O &= 0 \\-395790 + 8,314 \cdot \ln \left( \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5} \right) + \lambda_C + 2 \cdot \lambda_O &= 0 \\8,314 \cdot \ln \left( \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5} \right) + 2 \cdot \lambda_H &= 0\end{aligned}$$

Sustav od 8 nelinearnih jednažbi s osam nepoznanica ( $n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, \lambda_C, \lambda_O, \lambda_H$ ) može se riješiti različitim metodama, daju li se približne vrijednosti početnih pretpostavki rješenja.

---

U ovom su slučaju rezultati:

$$n_1 \rightarrow 0,169605$$

$$n_2 \rightarrow 0,848531$$

$$n_3 \rightarrow 1,50932$$

$$n_4 \rightarrow 0,321074$$

$$n_5 \rightarrow 5,81226$$

$$\lambda_C \rightarrow 6347,83$$

$$\lambda_O \rightarrow 208418$$

$$\lambda_H \rightarrow 1657,96$$

Glavne komponente su, kao što se i očekivalo, vodik i ugljični monoksid.

## 11.9. Heterogena kemijska ravnoteža

Kod problema heterogene kemijske ravnoteže, pored jednačbi kemijske ravnoteže i bilančnih jednačbi treba razmatrati i jednačbe fazne ravnoteže. Za općenitu kemijsku reakciju:



koja se može odvijati u dvije faze sustava (faze I i II, npr.), jednačba kemijske ravnoteže u fazi I može se prikazati na sljedeći način:

$$p\mu_C^I + q\mu_D^I = m\mu_A^I + n\mu_B^I. \quad (11.89)$$

Jednačbe fazne ravnoteže su:

$$\mu_A^I = \mu_A^{II}, \quad (11.90)$$

$$\mu_B^I = \mu_B^{II}, \quad (11.91)$$

$$\mu_C^I = \mu_C^{II}, \quad (11.92)$$

$$\mu_D^I = \mu_D^{II}. \quad (11.93)$$

Izrazi pokazuju da je zadovoljavanjem jednačbe kemijske ravnoteže u jednoj fazi i jednačbi faznih ravnoteža za sve komponente, istodobno automatski zadovoljena i kemijska ravnoteža u drugoj fazi:

$$p\mu_C^{II} + q\mu_D^{II} = m\mu_A^{II} + n\mu_B^{II}. \quad (11.94)$$

Stoga drugu jednačbu kemijske ravnoteže nije potrebno uključivati u formulaciju problema.

Bilančne jednačbe, poput ukupne bilance atoma (11.7):

$$\sum_{j=1}^{ne} \sum_{i=1}^{nk} n_i^F \beta_{ij} = \sum_{j=1}^{ne} \sum_{i=1}^{nk} n_i^I \beta_{ij} + \sum_{j=1}^{ne} \sum_{i=1}^{nk} n_i^{II} \beta_{ij} + \dots + \sum_{j=1}^{ne} \sum_{i=1}^{nk} n_i^{nf} \beta_{ij},$$

bilance pojedinih atoma (11.6):

$$\sum_{i=1}^{nk} n_i^F \beta_{iE} = \sum_{i=1}^{nk} n_i^I \beta_{iE} + \sum_{i=1}^{nk} n_i^{II} \beta_{iE} + \dots + \sum_{i=1}^{nk} n_i^{nf} \beta_{iE},$$

ili bilance sastava ravnotežnih faza (11.8):

$$\sum_{i=1}^{nk} x_i^I = \sum_{i=1}^{nk} x_i^{II} = \dots = \sum_{i=1}^{nk} x_i^{nf} = 1,$$

razmatraju se prema potrebi, ovisno o formulaciji problema.

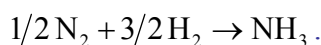
**PRIMJER 11.8:** U zatvoreni spremnik pri stalnoj temperaturi od 25 °C i stalnom tlaku od 13,33 kPa uvedena je smjesa od 3 mola vodika, 1 mola dušika i 5 mola vode. Primjenom prikladnog katalizatora inicirana je reakcija sinteze amonijaka i dovedena do stanja fazno-kemijske ravnoteže. Treba izračunati ukupnu količinu i sastave plinske, odnosno vodene faze, zanemarujući pritom reakciju amonijaka s vodom uz nastajanje amonijevog hidroksida i njegovu naknadnu ionizaciju. Primjer prema (SANDLER, 2006.).

**RJEŠENJE:** Pretpostavke rješenja su idealno vladanje u plinskoj fazi i prikaz topljivosti plinova u kapljevinu (vodi) prema idealnom Henryjevom 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  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  i  $\text{NH}_3$  u  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{NH}_3$  pri 25 °C,  $\Delta g_{\text{f0}}^\circ(\text{NH}_3) = -16450 \text{ J/mol}$ .

Termodinamički podaci govore o razmjerno velikoj nazočnosti vodene pare u parnoj fazi, s obzirom na niski tlak u reaktoru, slaboj topljivosti  $\text{N}_2$  i  $\text{H}_2$  u vodi (velike Henryjeve konstante) i znatno boljoj topljivosti  $\text{NH}_3$ , te o spontanosti reakcije sinteze amonijaka pri niskoj temperaturi (velika 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 količine komponenta u nazočnim fazama,  $n_i^{\text{V}}$  i  $n_i^{\text{L}}$  (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:

$$K_r = \exp\left(-\frac{\sum_{i=1}^{nk} \nu_i \Delta g_{f0,i}^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-16450 \cdot 1 + 0 \cdot (-1/2) + 0 \cdot (-3/2)}{8,314 \cdot (273,2 + 25)}\right) = 761,4. \quad (11.95)$$

Desna strana je produkt aktivnosti potenciranih stehiometrijskim koeficijentima:

$$\prod_{i=1}^{nk} \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\bullet}\right)^{\nu_i} = \prod_{i=1}^{nk} \left(\frac{\hat{\phi}_i p}{\phi_i^\bullet p^\circ} \cdot y_i\right)^{\nu_i}.$$

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:

$$\prod_{i=1}^{nk} \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^\bullet}\right)^{\nu_i} = \left(\frac{13330}{100000}\right)^{1-1/2-3/2} \cdot \frac{y_{\text{NH}_3}}{y_{\text{H}_2}^{1/2} y_{\text{N}_2}^{3/2}} = 7,5019 \cdot \frac{y_{\text{NH}_3}}{y_{\text{H}_2}^{1/2} y_{\text{N}_2}^{3/2}}. \quad (11.96)$$

Jednadžba kemijske ravnoteže u parnoj fazi tada je, iz (11.95) i (11.96):

$$761,4 = 7,5019 \cdot \frac{y_{\text{NH}_3}}{y_{\text{H}_2}^{3/2} y_{\text{N}_2}^{1/2}},$$

$$y_{\text{NH}_3} = 101,49 \cdot y_{\text{H}_2}^{3/2} y_{\text{N}_2}^{1/2}.$$

Konstanta kemijske ravnoteže pri atmosferskom tlaku,  $K_r = 761,4$ , smanjena je 7,5 puta uslijed razmjerno niskog 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:

$$n_{\text{NH}_3}^{\text{V}} \left( n_{\text{H}_2}^{\text{V}} + n_{\text{N}_2}^{\text{V}} + n_{\text{NH}_3}^{\text{V}} + n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{V}} \right) = 101,49 \left( n_{\text{H}_2}^{\text{V}} \right)^{3/2} \left( n_{\text{N}_2}^{\text{V}} \right)^{1/2}. \quad (11.97)$$

Na taj je način dobivena prva od osam jednadžbi potrebnih za opis problema.

Jednadžbe 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 (4.134):

$$\hat{\phi}_i^{\text{V}} y_i p = \gamma_{\text{H}_i} x_i k_{\text{H}_i}.$$

S obzirom 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 količinama tvari, te izmještanja nepoznanica iz nazivnika, još i:

$$n_{\text{H}_2}^{\text{V}} \left( n_{\text{H}_2}^{\text{L}} + n_{\text{N}_2}^{\text{L}} + n_{\text{NH}_3}^{\text{L}} + n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}} \right) = 5,370 \cdot 10^6 n_{\text{H}_2}^{\text{L}} \left( n_{\text{H}_2}^{\text{V}} + n_{\text{N}_2}^{\text{V}} + n_{\text{NH}_3}^{\text{V}} + n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{V}} \right), \quad (11.98)$$

$$n_{\text{N}_2}^{\text{V}} \left( n_{\text{H}_2}^{\text{L}} + n_{\text{N}_2}^{\text{L}} + n_{\text{NH}_3}^{\text{L}} + n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}} \right) = 6,920 \cdot 10^6 n_{\text{N}_2}^{\text{L}} \left( n_{\text{H}_2}^{\text{V}} + n_{\text{N}_2}^{\text{V}} + n_{\text{NH}_3}^{\text{V}} + n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{V}} \right), \quad (11.99)$$

$$n_{\text{NH}_3}^{\text{V}} \left( n_{\text{H}_2}^{\text{L}} + n_{\text{N}_2}^{\text{L}} + n_{\text{NH}_3}^{\text{L}} + n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}} \right) = 7,32 n_{\text{NH}_3}^{\text{L}} \left( n_{\text{H}_2}^{\text{V}} + n_{\text{N}_2}^{\text{V}} + n_{\text{NH}_3}^{\text{V}} + n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{V}} \right). \quad (11.100)$$

Dobivene su nove tri jednadžbe za opis problema.

Jednadžba 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 jednadžbom stanja, a kapljevite modelom koeficijenta aktivnosti, prema izrazu izvedenom iz (7.55):

$$\hat{\phi}_i^{\text{V}} y_i p = x_i \gamma_i^{\text{L}} \phi_i^{\bullet} p_i^{\bullet} (PF)_i.$$

U uvjetima kada se obje faze vladaju idealno, te kada se Poyntingov faktor može zanemariti vrijedi (7.89):

---

$$y_i p = x_i p_i^{\bullet},$$

odnosno:

$$y_i = \frac{p_i^{\bullet}}{p} x_i.$$

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 količinama tvari još i:

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{V}} (n_{\text{H}_2}^{\text{L}} + n_{\text{N}_2}^{\text{L}} + n_{\text{NH}_3}^{\text{L}} + n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}}) = 0,2376 n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}} (n_{\text{H}_2}^{\text{V}} + n_{\text{N}_2}^{\text{V}} + n_{\text{NH}_3}^{\text{V}} + n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{V}}). \quad (11.101)$$

Dobivena je peta ravnotežna jednačba za opis sustava. S obzirom 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:

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{V}} + n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{L}} = 5 \text{ mol}. \quad (11.102)$$

je bilanca tvari za vodu; takvu bilancu moguće je postaviti stoga što voda nije reaktivna komponenta, ali konačni izraz analogan je onom koji bi se dobio da se rutinski postavljala bilanca za atom kisika.

Jednačba:

$$2(n_{\text{N}_2}^{\text{V}} + n_{\text{N}_2}^{\text{L}}) + (n_{\text{NH}_3}^{\text{V}} + n_{\text{NH}_3}^{\text{L}}) = 2 \text{ mol}, \quad (11.103)$$

je iskaz bilance atoma dušika; dušik se raspodjeljuje između molekuskog dušika i amonijaka u obje prisutne faze.

Jednačba:

$$n_{\text{H}_2}^{\text{V}} + n_{\text{H}_2}^{\text{L}} = 3(n_{\text{N}_2}^{\text{V}} + n_{\text{N}_2}^{\text{L}}), \quad (11.104)$$

potječe iz formulacije zadatka; budući da dušik i vodik u reaktor ulaze u stehiometrijskom omjeru, njihov omjer ostaje stalan neovisno o dosegu reakcije. Ova bi se jednačba mogla i formalno izvesti, linearnom kombinacijom bilanci za tri vrste atoma prisutne u sustavu.

Trima bilančnim jednačbama upotpunjen je sustav osam nelinearnih jednačbi s osam nepoznanica, (11.97)–(11.103). 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 toliko koliko bi se očekivalo, jer je tlak u reaktoru nizak. Topljivost vodika i dušika u vodi je

---

zanemariva, dok je topljivost amonijaka 6–7 redova veličine veća. Količina vode u parnoj fazi je znatna, ponovo zbog niskog 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.





---

## 12. Termodinamika nepovrativih procesa

Premda su osnove termodinamike nepovrativih procesa postavljene na prijelazu između 20-ih i 30-ih godina prošlog stoljeća, ni do današnjeg dana nije sasvim prepoznata termodinamička podloga, formalno gledajući, „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 nepovrativih procesa.

Još je Clausius formulirao drugi zakon termodinamike izriječom „entropija izoliranog 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. Ono što se, međutim, svakodnevno opaža, nije ujednačavanje već upravo suprotno, diversifikacija jednostavnog prema složenosti, odnosno postizanju sve kompleksnijih struktura – odnosno evolucija, što se na prvi pogled kosi s drugim zakonom termodinamike.

U ranom razdoblju oblikovanja termodinamike kao znanosti, pozornost se usmjeravala prema stanju termodinamičke ravnoteže karakteriziranog maksimumom entropije izoliranog sustava, odnosno prema termodinamičkoj analizi povrativih procesa kao hipotetskog skupa ravnotežnih stanja u uvjetima bez trenja i toplinskih gubitaka. Neravnotežna stanja smatrala su se privremenim, po iznosima malim, remećenjima stanja ravnoteže, koji služe prvenstveno za približavanje ravnotežnim stanjima ili povrativim procesima. Odstupanja od povrativosti često su rješavana tek uvođenjem koeficijenata djelotvornosti. Situacija se promijenila pojavom Onsagerovih zakona reciprociteta koji su pokazali da, barem u blizini ravnoteže, termodinamička analiza nepovrativih procesa može dati vrlo korisne informacije. Onsagerova otkrića inicirala su tzv. linearnu neravnotežnu termodinamiku, koja se eksperimentalno i teorijski bavi problemima gdje 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, odnosno snizilo je entropiju spremnika u odnosu na ravnotežno stanje potpune izmiješanosti. No, ovdje 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 izoliranom 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 ravnotežnog 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. Primjer usklađenog ponašanja je zagrijavanje mirujuće kapljevine grijalom. U uvjetima male snage grijanja (malog temperaturnog gradijenta), toplina se kroz sloj kapljevine prenosi kondukcijom. Povećanje snage grijanja uzrokuje pojavu nestabilnosti u sustavu, do koje dolazi u jasno

određenom trenutku, definiranom svojstvima kapljevine i geometrijom grijala. Mehanizam prijenosa mijenja se iz konduktivnog u konvektivni. Usklađeno ponašanje (gibanje) većih nakupina čestica proizvodi vrtloge često vidljive golim okom, a ukupni kapacitet prijenosa topline naglo raste. Nastanak vrtloga zapravo je nastanak novih struktura, tzv. disipativnih struktura. Konvektivni vrtlozi novi su stupanj „organizacije“ fluida kroz fluktuacije. Vjerojatnost pojave usklađenog 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 Boltzmannovog izraza za entropiju (1.10):

$$S = k \ln \Omega .$$

Upravo se takvim pojavama evolucije sustava u nova stanja i uređenosti putem fluktuacija bavi nelinearna neravnotežna termodinamika.

## 12.1. Termodinamička analiza otvorenih sustava

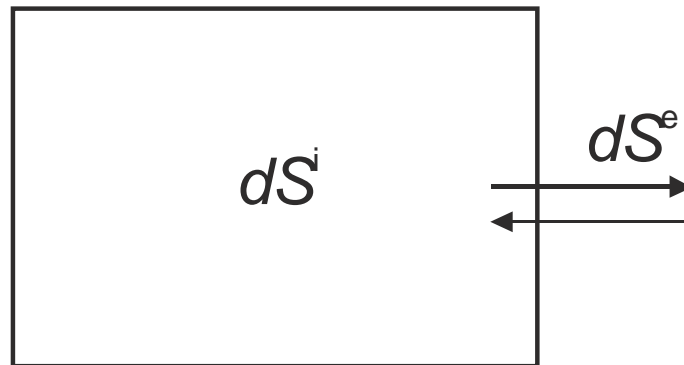
U izoliranim sustavima, mjera postizanja ravnotežnog stanja je iznos entropije,  $S$ , koji u stanju ravnoteže postiže maksimum. Vrijedi stoga (6.52):

$$dS = 0 .$$

Nepovrativi procesi unutar izoliranog sustava, do kojih dolazi uslijed postojanja gradijenata, vode do ravnotežnog stanja i nestanka gradijenata i pritom povećavaju entropiju sustava:

$$\frac{dS^i}{dt} \geq 0 . \quad (12.1)$$

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 otvorenom sustavu kao posljedica nepovrativih procesa unutar sustava, odnosno izmjene energije i tvari s okolinom.

Nepovrativi procesi unutar sustava uvijek vode povećanju entropije; predznak  $dS^e$  nije, međutim, unaprijed definiran. Primjerice, dovođenje topline sustavu podrazumijeva promjenu entropije razmjernu 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:

$$dS = dS^e + dS^i . \quad (12.2)$$

Moguće je, stoga, osmisliti evoluciju sustava iz stanja više u stanje niže entropije (iz manje uređenog 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 intenzivnog 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,  $\sigma$ , prema definiciji:

$$\sigma = \frac{dS^i}{Vdt}. \quad (12.8)$$

Pokazuje se da se prirast entropije u pravilu može prikazati (KONDEPUDI, 1998.) kao produkt termodinamičkog potencijala,  $X$ , i termodinamičkog toka,  $J$ :

$$\sigma = XJ. \quad (12.9)$$

Kao polazište će poslužiti 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 je diferencijal Gibbsove energije kao funkcije temperature, tlaka i količina tvari u višekomponentnim sustavima (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, 4.43) iz opće termodinamike dobiva se (6.94):

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^{nk} \mu_i dn_i$$

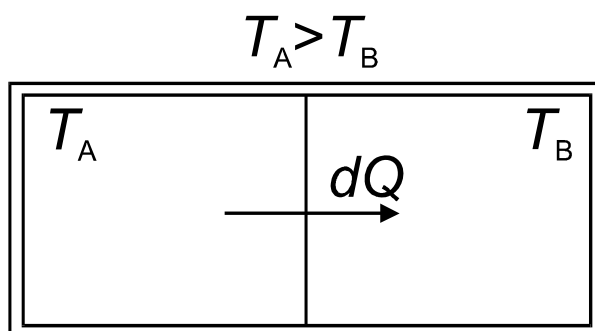
Usporedbom s jednačzbom (6.82) dolazi se do Gibbsove jednačzbe za prirast entropije:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{nk} \mu_i dn_i . \quad (12.10)$$

Jednačzba daje ovisnost entropijskih promjena o promjenama unutrašnje energije, volumena i količina tvari u sustavu.

### 12.3. Prirast entropije za vođenje topline

Izraz za prirast entropije pri vođenju topline izvest će se na osnovi Gibbsove jednačzbe i zamišljenog sustava prikazanog 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 povisuje unutrašnju energiju jednog, a snižava unutrašnju energiju drugog za isti iznos:

$$dU_A = -dU_B . \quad (12.13)$$

Ukupna promjena unutrašnje energije izoliranog 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 jednačzbe (12.10) slijedi, zbog  $dV = 0$  i  $dn = 0$ :

$$dS = \frac{1}{T_A} dU_A + \frac{1}{T_B} dU_B , \quad (12.16)$$

---

odnosno:

$$dS = \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A. \quad (12.17)$$

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 toplinskog 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 unutrašnju energiju podsustava 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 unutrašnju energiju podsustava 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 izoliranog sustava uvijek pozitivna; nepovrativi procesi „proizvode“ entropiju.

Promjena unutrašnje energije može se ostvariti izmjenom topline ili mehaničkim radom (6.8):

$$dU = \delta Q - pdV.$$

U razmatranom sustavu nema mehaničkoga rada:

$$dV = 0. \quad (12.19)$$

Promjena unutrašnje 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 jednodimenzijском vođenju topline (primjerice uzduž štapa), može se pisati  $V = A\Delta x$ , gdje je  $A$  površina poprečnog presjeka, a  $\Delta x$  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 termodinamičkog potencijala i odgovarajućeg toka (12.9):

$$\sigma = XJ.$$

Potencijal je u ovom slučaju temperaturni gradijent, preciznije gradijent recipročne temperature:

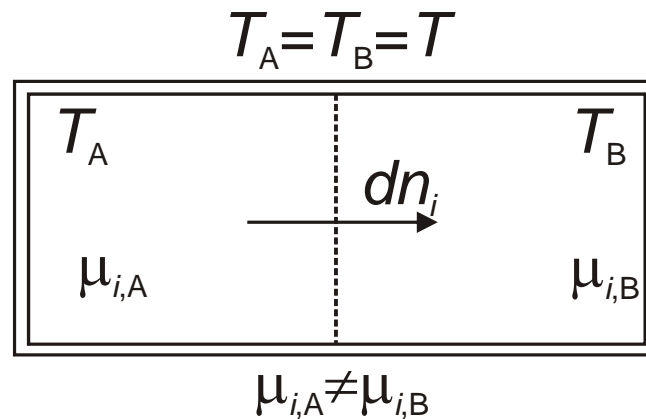
$$X = \frac{d(1/T)}{dx}. \quad (12.25)$$

Temperaturni gradijenti proizvode toplinske tokove. Termodinamički tok je ovdje u formi toplinskog fluksa, tj. prenesene količine topline u jediničnom 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 zamišljenog izoliranog sustava prikazanog 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 količine tvari, može se smatrati da se unutrašnja 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 prikazanom podsustavu jednak je (12.15):

$$dS = dS_A + dS_B ,$$

odnosno, 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:

$$\sigma = \sum_{i=1}^{nk} \frac{\Delta(-\mu_i/T)}{\Delta x} \frac{dn_i}{Adt} . \quad (12.32)$$

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 kemijskog potencijala podijeljen s termodinamičkom temperaturom:

$$X_i = \frac{d(-\mu_i/T)}{dx} . \quad (12.34)$$

Od gradijenta kemijskog potencijala bez poteškoća se može prijeći na gradijent aktivnosti:

$$d(-\mu_i/T) = d \left[ -\left( \mu_i^\circ + RT \ln a_i \right) / T \right] = -Rd \ln a_i , \quad (12.35)$$

odnosno 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 količina tvari u jediničnom vremenu kroz jediničnu površinu, odnosno 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 suprotnom 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, odnosno materiju (tvar).

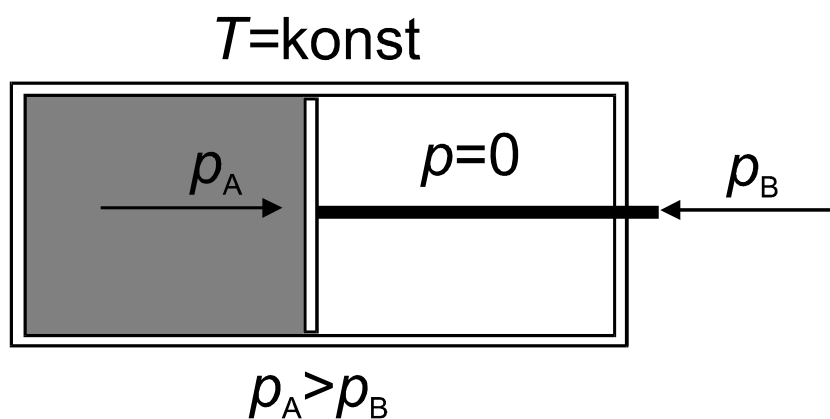
Za istodobnu difuziju tvari i energije u svim smjerovima, vrijedi vektorski izraz:

$$\sigma = \nabla \left( \frac{1}{T} \right) \mathbf{J}_E + \sum_{i=1}^{nk} \left[ \nabla \left( -\frac{\mu_i}{T} \right) \mathbf{J}_{M,i} \right], \quad (12.41)$$

$$\nabla = \left( \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \right). \quad (12.42)$$

## 12.6. Prirast entropije za ekspanziju plina

Prirast entropije za nepovratnu ekspanziju idealnog plina izvodi se na osnovi zamišljenog izoliranog sustava prikazanog 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, odnosno 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 idealnog plina u vakuum, pri čemu se unutrašnja energija plina ne mijenja:

$$dU_A = 0. \quad (12.45)$$

Proces je izoterman:

$$T = \text{konst}. \quad (12.46)$$

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 idealnog 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  $\Delta x$ , 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 poprečnog 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 termodinamičkog potencijala i termodinamičkog toka (12.9):

$$\sigma = XJ.$$

Termodinamički potencijal je gradijent tlaka (podijeljen termodinamičkom temperaturom):

$$X = \frac{d(p/T)}{dx}. \quad (12.53)$$

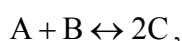
Termodinamički tok je brzina gibanja klipa:

$$J = \frac{dx}{dt}. \quad (12.54)$$

## 12.7. Prirast entropije kod kemijske reakcije

I kemijska reakcija u izoliranom sustavu je nepovrativ 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  $\xi$  povezuje promjene količina 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 je 1922. (DE DONDER, 1922., 1927., 1936.) uveo 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 stehiometrijskog 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 ravnotežnom stanju. Vrijedi, dakle:

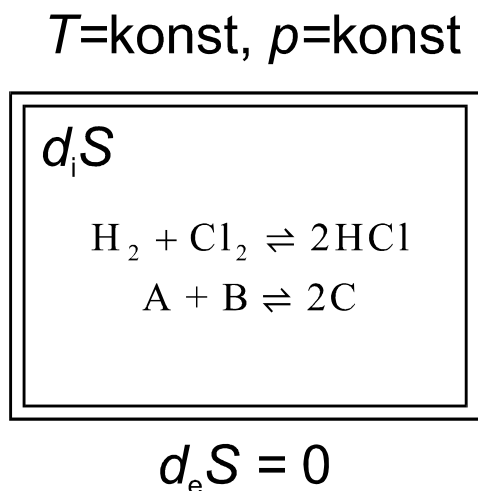
$A > 0$       reakcija udesno

$A < 0$       reakcija ulijevo

$A = 0$       ravnotežno stanje

Za izračunavanje prirasta entropije kemijske reakcije, kao primjer će se odabrati reakcija vodika i klora u plinovitom stanju, slika 12.5, pri čemu nastaje također plinoviti klorovodik.

Reakcijom dviju molekula dvoatomnih plinova nastaju također dvije molekule dvoatomnog plina, pa se entropijske promjene povezane s reakcijom mogu zanemariti. (Kombinatorni entropijski doprinos povezuje se s brojnošću čestica s obje strane kemijske reakcije; u prikazanom slučaju brojnost čestica je jednaka i doprinos se zanemaruje. Entropijski doprinos povezan s razlikom toplinskih kapaciteta komponenata također se može zanemariti, jer dvoatomni plinovi imaju približno jednak toplinski kapacitet.)



Slika 12.5 Izolirani kotlasti kemijski reaktor za reakcije u plinskom 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 unutrašnje energije uslijed kemijske reakcije (promjena unutrašnje 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:

$$d\xi = \frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_C}{\nu_C}, \tag{12.62}$$

odnosno definicije afiniteta (12.56):

$$A = - \sum_{i=1}^{nk} \mu_i \nu_i,$$

dobiva se:

$$dS^i = \frac{A}{T} d\xi, \tag{12.63}$$

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:

$$\sigma = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{nr} A_i \frac{d\xi_i}{Vdt}, \quad (12.65)$$

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 standardnog kemijskog potencijala i doprinosa uslijed 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 standardna 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 standardne 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, odnosno zakona o djelovanju masa, konstanta ravnoteže omjer je konstanti brzine unaprijedne,  $k_1$ , i povratne,  $k_{-1}$ , kemijske reakcije:

$$A = RT \ln \frac{k_1 a_A a_B}{k_{-1} a_C^2}. \quad (12.72)$$

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 – ukupan broj kemijskih pretvorbi u jediničnom vremenu:

$$w_i = \frac{d\xi_i}{dt}; \quad (12.76)$$

brzina reakcije – ukupan broj kemijskih pretvorbi u jediničnom vremenu po jediničnom 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

U najvećem broju slučajeva, sustavi koji se svakodnevno susreću i razmatraju nisu u stanju termodinamičke ravnoteže. I premda su termodinamičke veličine u klasičnom smislu definirane samo za ravnotežna stanja, moguće je govoriti 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 iza tih relacija skriva. Koncept podrazumijeva da su neravnotežni sustavi u svakom od svojih volumnih djelića vrlo blizu ravnotežnog 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. U neravnotežnim sustavima, raspodjela brzina čestica može se, pod djelovanjem vrlo brzih procesa razlikovati od Maxwell-Boltzmannove, pa se temperatura 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 premalog volumnog djelića sustava za identifikaciju termodinamičkih veličina. Naime, iznosi termodinamičkih veličina su i u ravnotežnom stanju podložni mjesnim fluktuacijama, promjenama malih iznosa uslijed termičkog gibanja čestica. Ukoliko je promatrani volumen sustava premalen u odnosu na putanje čestica u sustavu, tada se iznosi termodinamičkih veličina (odnosno 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 neravnotežnog sustava funkcija je samo mjesne temperature i mjesne koncentracije čestica ili gustoće. U okviru tzv. proširene termodinamike (MÜLLER 1993., 2008.), mjesna entropija je funkcija još i mjesnih gradijenata temperature i gustoće, pa se izračunava malena korekcija (snižavanje) entropije uslijed uređenog 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 mjesnog prirasta entropije kao posljedice nepovrativih procesa u sustavu,  $dS^i \geq 0$ . Ukupni prirast entropije u neravnotežnom sustavu dobiva se integriranjem mjesnih prirasta entropije po cijelom 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 postoje istodobno 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 ravnotežnog stanja  $n$ -komponentnog 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 neravnotežnom sustavu.

Prema analogiji, pokušat će se i svaki tok u sustavu opisati kao funkcija sviju termodinamičkih potencijala:

$$J_i = J_i \left( \frac{d(1/T)}{dx}, -\frac{d(\mu_1/T)}{dx}, -\frac{d(\mu_2/T)}{dx}, \dots, -\frac{d(\mu_{nk-1}/T)}{dx}, -\frac{d(\mu_{nk}/T)}{dx} \right), \quad (12.94)$$

$$J_i = J_i(X_1, X_2, X_3, \dots, X_{nk+1}). \quad (12.95)$$



S obzirom da u ravnotežnom stanju iščezavaju i tokovi i potencijali, čini se prikladnim, u „blizini“ ravnotežnog stanja, prikazati termodinamički tok 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 ravnotežna stanja. Radi se, dakle o početnome nagibu krivulje, dakle o konstantnoj vrijednosti:

$$L_{ij} \equiv \left( \frac{\partial J_i}{\partial X_j} \right)_0. \quad (12.102)$$

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 jednom toku tvari i jednom 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 ravnotežnog 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 (Ilya Prigožin) (PRIGOGINE, 1947.) je definirao tzv. načelo simetrije. Primjerice, termodinamički potencijal za kemijsku reakciju, afinitet, je skalarna veličina, koja posjeduje svojstvo visoke simetrije ili izotropije. Kako je već, rečeno, kemijska reakcija se ne odvija uzduž geometrijske, već zamišljene, reakcijske koordinate, u jednoj točki. S druge pak strane, vođenje topline se odvija skalarno, u geometrijskoj koordinati, u prostoru 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, kemijska reakcija ne može proizvesti toplinski tok.

$$L_{QC} = 0. \quad (12.113)$$

U homogenom reakcijskom mediju, kemijska reakcija se 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.)



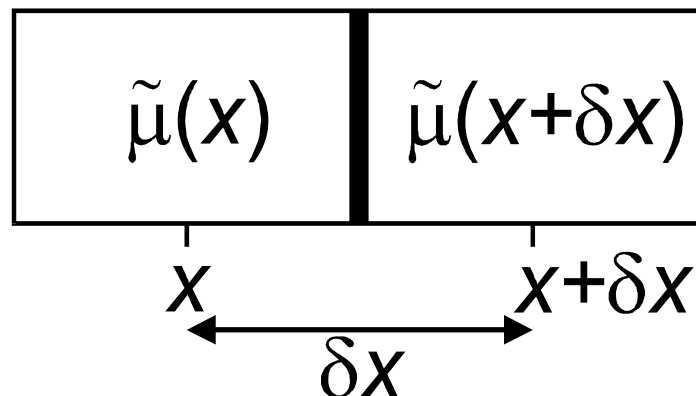
Théophile Ernest de Donder (1872.–1957.)

## 12.10. Vođenje električne struje

Elektrokemijski potencijal nabijene čestice  $k$  u električnom polju može se iskazati jednadžbom:

$$\tilde{\mu}_k = \mu_k + Fz_k\phi. \quad (12.115)$$

Elektrokemijski se potencijal sastoji od „koncentracijskog“ dijela – kemijskog potencijala nabijene čestice, koji mjeri koncentraciju nabijenih čestica, te električnog dijela, povezanog s električnim potencijalom,  $\phi$ , preko Faradayeve konstante  $F$  i naboja čestice,  $z_k$ . Na slici 12.6 shematski je prikazan izduljeni vodič.



**Slika 12.6** Shematski prikaz izduljenog 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 linearnom vodiču posljedica je nepovrativog gibanja nabijenih čestica u električnom polju. Prema analogiji s kemijskom reakcijom, definirat će se afinitet za difuziju nabijene čestice kao razlika elektrokemijskih potencijala na položaju  $x$  i položaju  $x+\delta x$ . Razlika među dvama afinitetima definira stupanj 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 onog 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  $\xi$  zamijenit će se s „dosegom“ prijenosa tvari  $\xi_k$  – brojnošću naboja prenesenih difuzijom u električnom polju s položaja  $x$  na položaj  $x+\delta x$ . Entropija uslijed nepovrativog procesa raste prema:

$$dS^i = \sum_k \frac{\tilde{A}_k}{T} d\xi_k. \quad (12.118)$$

Suma se u jednadžbi pojavljuje zbog toga što u procesu uvijek sudjeluju barem dvije ionske vrste, protuioni. Nakon dijeljenja s  $\delta x$  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 kemijskog i električnog potencijala. Prvi je stalan po duljini vodiča – gustoća vodiča je 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 električnog 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 tokom električne struje kroz metalni vodič razvija toplina, 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 razvijenoj toplini uslijed toka električne struje, podijeljenoj s termodinamičkom temperaturom.

U jednadžbi za prirast entropije prepoznaje se produkt termodinamičkog potencijala za tok električne struje,  $U/T$ , i termodinamičkog toka, odnosno 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 metalnog 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 zapravo je Ohmov zakon, u tradicionalnom obliku prikazan s:

$$I = \frac{U}{R}. \quad (12.134)$$

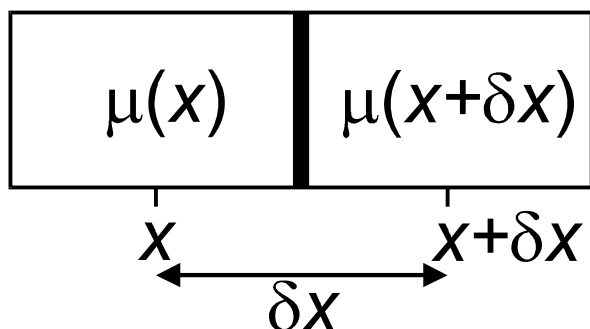
Usporedbom prethodnih dviju jednadžbi dolazi se do izraza za fenomenološki koeficijent:

$$L_e = \frac{T}{R} = TS. \quad (12.135)$$

Linearni fenomenološki koeficijent za tok električne struje zapravo je omjer termodinamičke temperature i električnog otpora vodiča,  $R$ , odnosno produkt termodinamičke temperature i električne vodljivosti,  $S$  (simbole  $R$  i  $S$  ne treba miješati s njihovim najčešćim značenjem u ovim tekstovima, općom plinskom konstantom, odnosno 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, uslijed čega 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 podijeljenog s termodinamičkom temperaturom i broja prenesenih čestica (dosega difuzije,  $\xi$ , analognog 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  $\delta x$  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 kemijskog 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 termodinamičkog potencijala u obliku negativnog gradijenta kemijskog potencijala podijeljenog termodinamičkom temperaturom i termodinamičkog 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:

$$J_{Nk} = -L_k \frac{R}{n_k} \left( \frac{\partial n_k}{\partial x} \right). \quad (12.149)$$

Usporedi li se izraz s Fickovim zakonom 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 linearnom 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:

$$J_{QQ} = -\frac{1}{T^2} L_{QQ} \frac{\partial T}{\partial x} + L_{QE} \frac{E}{T}, \quad (12.156)$$

$$I_E = L_{EE} \frac{E}{T} - \frac{1}{T^2} L_{EQ} \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (12.157)$$

Fenomenološke koeficijente prijenosa topline pod utjecajem temperaturnog gradijenta i vođenja električne struje daju Fourierov zakon kondukcije:

$$J_Q = \frac{\partial Q}{A \partial t} = -\kappa \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad (12.158)$$

odnosno Ohmov zakon (12.134):

$$I = \frac{U}{R}.$$

Usporedbom s fenomenološkim jednačbama dolazi se do:

$$\kappa = \frac{L_{QQ}}{T^2} \Rightarrow L_{QQ} = \kappa T^2, \quad (12.159)$$

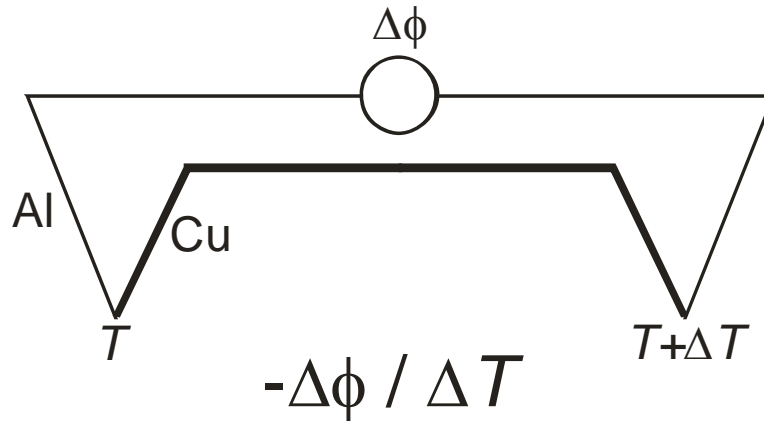
odnosno do:

$$L_{EE} = \frac{T}{(R/l)} = \frac{T}{r}. \quad (12.160)$$

$l$  je duljina vodiča,  $r$  je specifični električni otpor [ $\Omega \text{ m}^{-1}$ ],  $\kappa$  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, otvorenom električnom krugu dvaju metalnih vodiča, kad se spojevi dvaju metala drže na različitim temperaturama, slika 12.8, i primjenjuje se za mjerenje temperature. Mjeri se, zapravo, potencijal otvorenog 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 otvorenog kruga,  $\Delta\phi$ .

Pojam otvorenog kruga znači da kroz strujni krug ne teče električna struja. Jednadžba (12.157) tada se može pisati kao:

$$L_{EE} \frac{E}{T} - \frac{1}{T^2} L_{EQ} \frac{\partial T}{\partial x} = 0. \quad (12.161)$$

Slijedi:

$$L_{EE} E = \frac{1}{T} L_{EQ} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (12.162)$$

i dalje:

$$TEdx = \frac{L_{EQ}}{L_{EE}} dT. \quad (12.163)$$

Integriranjem po duljini vodiča:

$$\int_0^l TEdx = \frac{L_{EQ}}{L_{EE}} \int_T^{T+\Delta T} dT, \quad (12.164)$$

uz pretpostavku male razlike u temperaturama spojišta:

$$T \approx \text{konst},$$

uz:

$$\int_0^l E dx = -\Delta\phi, \quad (12.165)$$

jer je integral električnog polja po duljini vodiča razlika električnih potencijala (napon), dobiva se:

$$-T\Delta\phi = \frac{L_{EQ}}{L_{EE}} \Delta T. \quad (12.166)$$

Slijedi:

$$L_{EQ} = -L_{EE} T \left( \frac{\Delta\phi}{\Delta T} \right)_{I_E=0}. \quad (12.167)$$

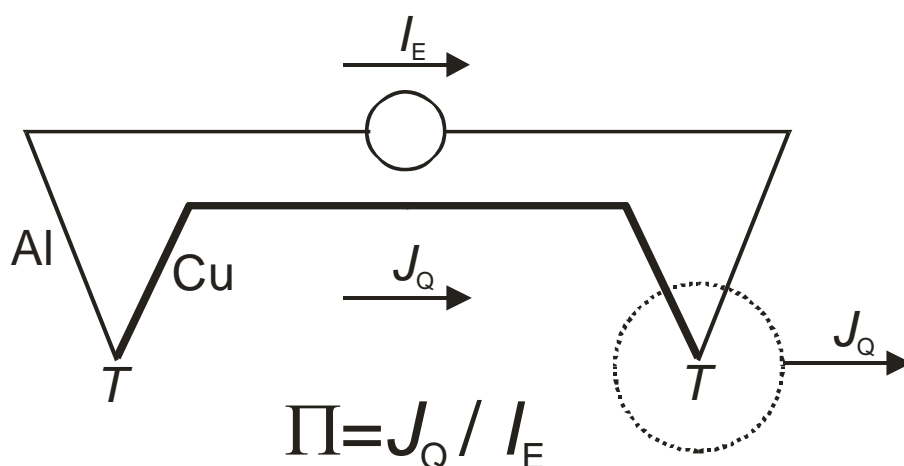
Uz (12.160):

$$L_{EE} = \frac{T}{r},$$

dolazi se do ukrštenog fenomenološkog koeficijenta koji uključuje karakteristiku termopara  $(\Delta\phi/\Delta T)_{I=0}$ :

$$L_{EQ} = -\frac{T^2}{r} \left( \frac{\Delta\phi}{\Delta T} \right)_{I_E=0}. \quad (12.168)$$

Peltierov efekt opaža se u spoju dvaju metalnih vodiča, sličnom onome kod Seebeckovog efekta, slika 12.9.



**Slika 12.9** Shematski prikaz termopara Cu-Al kod Peltierova efekta. Dva spojišta metalnih vodiča su na istoj temperaturi. Strujni krug je zatvoren i kroz njega teče struja  $I_E$ . Budući da se protjecanjem električne struje vodič zagrijava, spojišta se održavaju na stalnoj temperaturi odvođenjem topline  $J_Q$  na jednom 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:

$$J_Q = L_{QE} \frac{E}{T}, \quad (12.169)$$

$$I_E = L_{EE} \frac{E}{T}. \quad (12.170)$$

Peltierova toplina tada je omjer dvaju fenomenoloških koeficijenata:

$$\Pi = \left( \frac{J_Q}{I_E} \right) = \frac{L_{QE}}{L_{EE}}. \quad (12.171)$$

Ukršteni koeficijent je:

$$L_{QE} = \Pi L_{EE}. \quad (12.172)$$

Uvrštavanjem odgovarajućeg izraza za  $L_{EE}$  dolazi se do:

$$L_{QE} = \Pi \frac{T}{r}. \quad (12.173)$$

Usporedbom dvaju ukrštenih fenomenoloških koeficijenata  $L_{EQ}$  i  $L_{QE}$  može se testirati Onsagerova pretpostavka o njihovoj jednakosti. Dobiva se:

$$-\frac{T^2}{r} \left( \frac{\Delta\phi}{\Delta T} \right)_{I_E=0} = \Pi \frac{T}{r}, \quad (12.174)$$

i, nakon kraćenja:

$$-\left( \frac{\Delta\phi}{\Delta T} \right)_{I_E=0} = \frac{\Pi}{T}. \quad (12.175)$$

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	$T/^\circ\text{C}$	$(\Pi/T) / (\mu\text{VK}^{-1})$	$-(\Delta\phi/\Delta T) / (\mu\text{VK}^{-1})$	$L_{QE}/L_{EQ}$
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):

$$A_i = RT \ln \frac{r_{1i}}{r_{-1i}}. \quad (12.176)$$

Također, izveden je i izraz za termodinamički tok, koji je zapravo (neto) brzina kemijske reakcije, prema (12.79):

$$J_i = v_i = \frac{d\xi_i}{Vdt} = r_{1i} - r_{-1i}. \quad (12.177)$$

Izraz pokazuje da se i termodinamički tok može dovesti u vezu s brzinama povratne i unapredne reakcije. Kombiniranjem jednačbi (12.176) i (12.177) dolazi se do izraza:

$$v_i = r_{1i} \left( 1 - e^{-\frac{A_i}{RT}} \right), \quad (12.178)$$

koji ne upućuje na linearnu ovisnost toka o potencijalu, kako predlaže fenomenološki pristup, već eksponencijalnu. To znači da se kemijske reakcije rijetko nalaze u linearnom režimu. Ipak, u uvjetima iznimno malih potencijala, kada je reakcijski sustav sasvim blizu ravnoteže, razvojem eksponencijalnog izraza na desnoj strani prethodne jednačbe u Taylorov red oko ravnotežnog stanja, dolazi se do:

$$v_i = r_{1i} \frac{A_i}{RT} + \dots \quad (12.179)$$

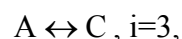
Izraz formalno odgovara linearnom režimu:

$$v_i = L_{Ki} \frac{A_i}{T}. \quad (12.180)$$

Linearni fenomenološki koeficijent za kemijsku reakciju tada je:

$$L_{Ki} = \frac{r_{1i}}{R}. \quad (12.181)$$

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:

$$A_1 + A_2 = A_3. \quad (12.182)$$

Prirast entropije u sustavu jednak je zbroju doprinosa svake pojedine reakcije, odnosno zbroju produkata termodinamičkih tokova i potencijala:

$$\sigma = \sum_{i=1}^{nr} v_i \frac{A_i}{T}, \quad (12.183)$$

$$\sigma = v_1 \frac{A_1}{T} + v_2 \frac{A_2}{T} + v_3 \frac{A_3}{T}. \quad (12.184)$$

Budući da je afinitet za treću reakciju jednak zbroju afiniteta prvih dviju, može se pisati:

$$\sigma = (v_1 + v_3) \frac{A_1}{T} + (v_2 + v_3) \frac{A_2}{T}, \quad (12.185)$$

iz čega slijedi da u sustavu postoje samo dva neovisna procesa (dvije neovisne reakcije) koji doprinose prirastu entropije:

$$\sigma = v'_1 \frac{A_1}{T} + v'_2 \frac{A_2}{T} > 0. \quad (12.186)$$

Jasno je da vrijedi:

$$v'_1 = v_1 + v_3, \quad (12.187)$$

$$v'_2 = v_2 + v_3. \quad (12.188)$$

U linearnom režimu, kada su afiniteti za sve reakcije vrlo mali, odnosno reakcijski sustav je vrlo blizu ravnotežnom stanju, vrijedi linearna ovisnost toka o potencijalu:

$$v'_1 = L_{11} \frac{A_1}{T} + L_{12} \frac{A_2}{T}, \quad (12.189)$$

$$v'_2 = L_{21} \frac{A_1}{T} + L_{22} \frac{A_2}{T}. \quad (12.190)$$

Uvede li se poznata veza toka i potencijala kemijske reakcije (12.178), slijedi:

$$v'_1 = r_{11} \left( 1 - e^{-\frac{A_1}{RT}} \right) + r_{13} \left( 1 - e^{-\frac{A_3}{RT}} \right), \quad (12.191)$$

$$v'_2 = r_{12} \left( 1 - e^{-\frac{A_1}{RT}} \right) + r_{13} \left( 1 - e^{-\frac{A_3}{RT}} \right), \quad (12.192)$$

što se, u uvjetima bliskim ravnotežnom stanju može pisati kao:

$$v'_1 \approx r_{11} \frac{A_1}{RT} + r_{13} \frac{A_3}{RT}, \quad (12.193)$$

$$v'_2 \approx r_{12} \frac{A_2}{RT} + r_{13} \frac{A_3}{RT}. \quad (12.194)$$

Uvrštavanjem izraza za afinitet ukupne kemijske reakcije  $A_3$  kao zbroja afiniteta pojedinačnih (slijednih) reakcija dolazi se do:

$$v_1' \approx \left( \frac{r_{11} + r_{13}}{R} \right) \frac{A_1}{T} + \frac{r_{13}}{R} \frac{A_2}{T}, \quad (12.195)$$

$$v_2' \approx \frac{r_{13}}{R} \frac{A_1}{T} + \left( \frac{r_{12} + r_{13}}{R} \right) \frac{A_2}{T}. \quad (12.196)$$

Usporedbom s jednadžbama (12.189) i (12.190) dolazi se do izraza za linearne fenomenološke koeficijente:

$$L_{11} = \left( \frac{r_{11} + r_{13}}{R} \right), \quad (12.197)$$

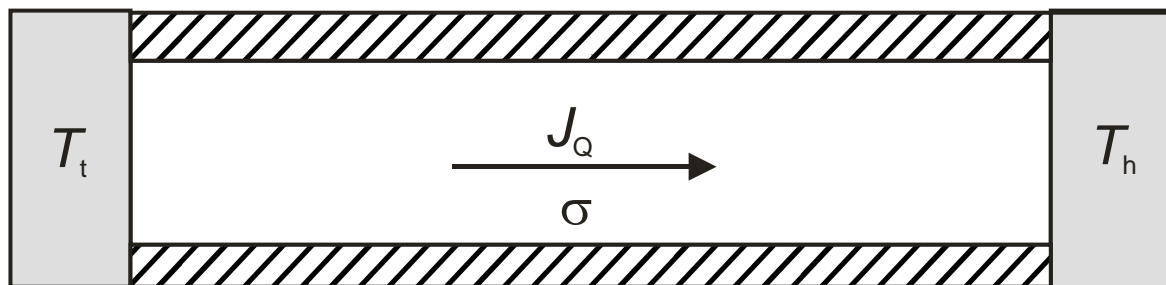
$$L_{22} = \left( \frac{r_{12} + r_{13}}{R} \right), \quad (12.198)$$

$$L_{12} = L_{21} = \frac{r_{13}}{R}. \quad (12.199)$$

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  $T_t$ , odnosno hladnijem spremnikom temperature  $T_h$ . U štapu postoji toplinski tok  $J_Q$  kao nepovrativi proces, praćen odgovarajućim prirastom entropije  $\sigma$ .

Vođenje topline u štapu može se opisati Fourierovim zakonima. Zakon očuvanja energije za vođenje topline glasi:

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial J_{Qx}}{\partial x}. \quad (12.200)$$

$C$  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:

$$J_{Qx} = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (12.201)$$

$\kappa$  je toplinska provodnost.

Kombiniranjem prethodnih dviju jednadžbi dobiva se parcijalna diferencijalna jednadžba vođenja topline:

$$C \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (12.202)$$

koja se, uz odgovarajuće rubne uvjete, primjerice:

$$T_{x=0} = T_t, \quad (12.203)$$

$$T_{x=L} = T_h, \quad (12.204)$$

te početni uvjet:

$$T_{t=0} = T_h, \quad (12.205)$$

može riješiti dajući vremensku i dužinsku raspodjelu temperatura u štapu. Uz pretpostavku da se nakon određenog vremena uspostavi stalni temperaturni profil uzduž štapa, tj. da se temperatura u pojedinoj točki štapa ne mijenja, vrijedi:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0, \quad (12.206)$$

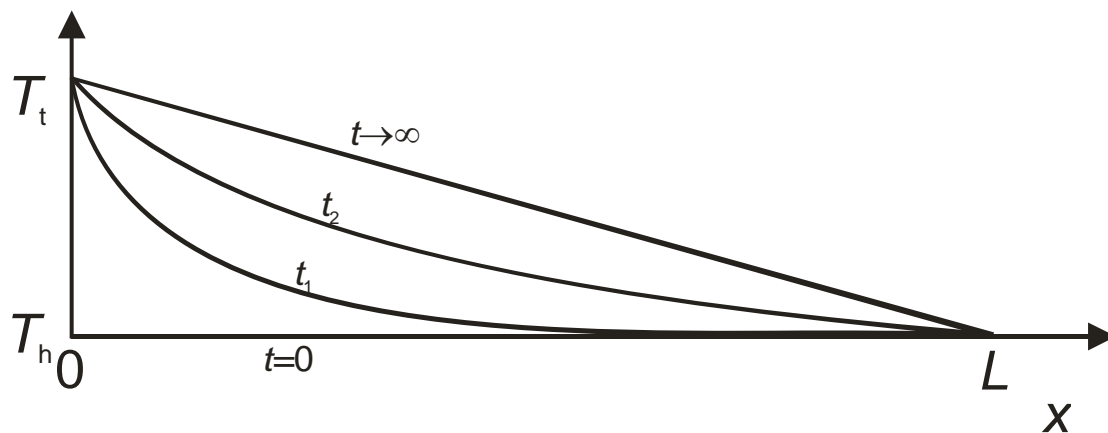
a parcijalna diferencijalna jednadžba vođenja topline svodi se na:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0. \quad (12.207)$$

To znači da je prva derivacija temperature s duljinom stalna:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \text{konst}, \quad (12.208)$$

odnosno temperatura linearno opada uzduž štapa. Upravo se ovo posljednje stanje naziva stacionarnim. U stacionarnom stanju sustava koji izmjenjuje energiju i/ili tvar s okolinom nema promjene iznosa termodinamičkih veličina s vremenom, kako sustava u cjelini, tako i pojedinih djelića sustava, a dopušteni su gradijenti termodinamičkih veličina u geometrijskim koordinatama sustava u smislu njihova mjesnog iznosa. Ostala, vremenski promjenjiva stanja nazivaju se nestacionarnima. Na slici 12.11 shematski su prikazani različiti nestacionarni temperaturni profili, 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 profil temperatura.

Prema Fourierovu zakonu kondukcije, linearnost temperaturnog profila ( $\partial T/\partial x$ ) upućuje na stalnost toplinskog toka,  $J_{Qx} = \text{konst.}$  Prema već utvrđenoj shemi, prirast entropije po jediničnoj duljini štapa jednaka je produktu termodinamičkog, u ovom slučaju toplinskog toka i termodinamičkog potencijala, u ovom slučaju gradijenta recipročne temperature:

$$\frac{dS^i}{\delta x dt} = J_{Qx} \frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{1}{T(x)} \right] = -J_{Qx} \frac{1}{T^2} \frac{\partial T(x)}{\partial x}. \quad (12.209)$$

Ukupan prirast entropije u štapu dobiva se integriranjem po cijeloj duljini štapa:

$$\frac{dS^i}{dt} = \int_0^L J_{qx} \left[ \frac{\partial(1/T)}{\partial x} \right] dx. \quad (12.210)$$

Budući da se u stacionarnom stanju ne mijenja iznos termodinamičkih veličina u sustavu kao cjelini, a nepovrativi proces vođenja topline stalno proizvodi entropiju, proizvedena entropija gubi se u okoliš kao izmijenjena toplina. Vrijedi, prema (12.2):

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS^e}{dt} + \frac{dS^i}{dt} = 0, \quad (12.211)$$

odnosno:

$$\frac{dS^i}{dt} = -\frac{dS^e}{dt}. \quad (12.212)$$

Eksterna promjena entropije je:

$$\frac{dS^e}{dt} = \frac{1}{dt} \left( \frac{dQ_t}{T_t} - \frac{dQ_h}{T_h} \right), \quad (12.213)$$

jer toplina (pa tako i entropija) ulazi na toplom spojištu, a izlazi na hladnom. Budući da je sustav u stacionarnom stanju, jednaka količina topline izlazi i ulazi iz sustava:

$$dQ = dQ_t = dQ_h, \quad (12.214)$$

pa se može pisati:

$$\frac{dS^e}{dt} = \frac{dQ}{dt} \left( \frac{1}{T_t} - \frac{1}{T_h} \right), \quad (12.215)$$

odnosno:

$$\frac{dS^e}{dt} = J_Q \left( \frac{1}{T_t} - \frac{1}{T_h} \right) = \frac{J_Q}{T_t} - \frac{J_Q}{T_h}. \quad (12.216)$$

Vrijedi stoga i:

$$\frac{dS^i}{dt} = \frac{J_Q}{T_h} - \frac{J_Q}{T_t} > 0, \quad (12.217)$$

ili:

$$\frac{J_Q}{T_h} = \frac{J_Q}{T_t} + \frac{dS^i}{dt}. \quad (12.218)$$



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 i/ili energiju s okolinom te koji se nalaze u linearnom 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 stacionarnom stanju:

$$\frac{dS^i}{dt} = \int \sigma dV = \min . \quad (12.219)$$

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:

$$P \equiv \frac{dS^i}{dt} = \int (X_1 J_1 + X_2 J_2) dV . \quad (12.220)$$

Razmatrat će se primjer iz slike 12.11. Neka je  $X_1 = X_Q$  termodinamički potencijal za tok toplinske energije, gradijent recipročne temperature ili razlika recipročnih temperatura hladnog i toplog spremnika iz slike 12.11. Taj je termodinamički potencijal stalan:

$$X_Q = \left( \frac{1}{T_h} - \frac{1}{T_t} \right) = \text{konst} . \quad (12.221)$$

Stalan je, također, i tok toplinske energije u stacionarnom stanju,  $J_Q$ .

Indeksom M označit će se termodinamički potencijal za tok tvari, odnosno sam tok tvari. Iz slike (i iskustva), te kinetičkih razmatranja na mikrorazini, u sustavu će se uspostaviti gradijent kemijskog potencijala, upravo takav da je odgovarajući tok tvari jednak nuli:

$$J_M = 0. \quad (12.222)$$

U linearnom režimu vrijedi:

$$J_Q = L_{QQ}X_Q + L_{QM}X_M, \quad (12.223)$$

$$J_M = L_{MQ}X_Q + L_{MM}X_M, \quad (12.224)$$

$$L_{QM} = L_{MQ}. \quad (12.225)$$

Nakon uvrštavanja jednadžbi (12.223–225) u izraz (12.220) dobiva se za prirast entropije:

$$P = \int (L_{QQ}X_Q^2 + 2L_{QM}X_QX_M + L_{MM}X_M^2) dV. \quad (12.226)$$

Prigogineovo načelo minimuma prirasta entropije u stacionarnom stanju očituje se u izjednačavanju prve derivacije prirasta s nulom. Budući da je  $X_Q$  fiksiran, diferenciranje se provodi po  $X_M$ . Dobiva se:

$$\frac{\partial P}{\partial X_M} = 0, \quad (12.227)$$

odnosno:

$$\frac{\partial P}{\partial X_M} = \int 2(L_{MM}X_M + L_{MQ}X_Q) dV = 0. \quad (12.228)$$

Prikazani integral jednak je nuli kada je podintegralni izraz jednak nuli:

$$L_{MM}X_M + L_{MQ}X_Q = 0. \quad (12.229)$$

Lijeva strana prethodnog izraza zapravo je tok tvari:

$$J_M = L_{MM}X_M + L_{MQ}X_Q = 0. \quad (12.230)$$

Dobiveni rezultat je i intuitivno jasan. Možda je potrebno поближе opisati fizički smisao gradijenta  $X_M$ . Radi se o termodinamičkom potencijalu za tok tvari:

$$X_M = -\frac{\partial(\mu/T)}{\partial x}. \quad (12.231)$$

Iz iskustva, jedini tok tvari koji se u jednokomponentnom sustavu u čvrstom stanju opaža pod djelovanjem prijelaznog temperaturnog gradijenta je toplinska ekspanzija, koja se u ovom slučaju opisuje linearnim ili volumnim koeficijentom toplinske ekspanzije:

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \frac{\partial L}{\partial T}, \quad (12.232)$$

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p. \quad (12.233)$$

U stacionarnom stanju, na krajevima štapa, pod djelovanjem toplinskog gradijenta ostvaruje se razlika gustoća:

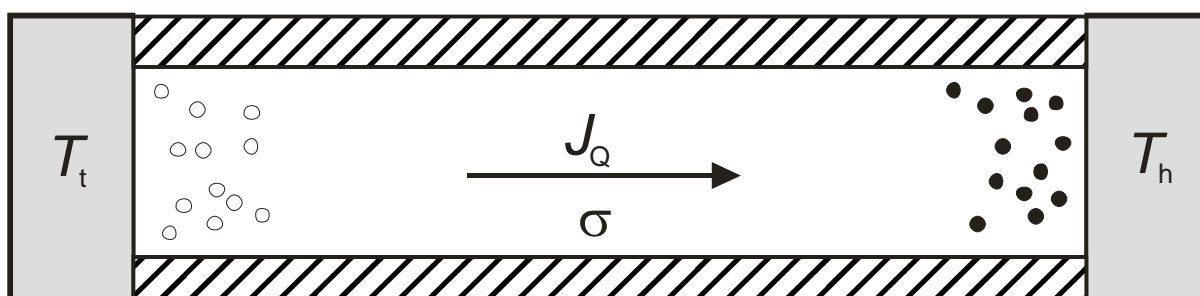
$$\Delta \ln \rho = -\alpha_V \Delta T. \quad (12.234)$$

Gradijent kemijskog potencijala u ovom se sustavu ostvaruje u prvom redu kao gradijent gustoće. Pritom se pretpostavila temperaturno neovisna vrijednost volumnog koeficijenta toplinske ekspanzije,  $\alpha_V$ .

## 12.16. Stacionarno vođenje topline u višekomponentnom 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 jednom kraju štapa topliji spremnik predaje toplinu štapa, a na drugome kraju štap predaje toplinu hladnijem spremniku. Razlika temperatura dvaju spremnika takva je da u cilindru ne dolazi do konvektivnog, već isključivo difuzijskog prijenosa topline – zadovoljen je uvjet malih gradijenata i linearnosti procesa.

Opaženo je da u sustavima sličnim prikazanom dolazi, isključivo pod utjecajem toplinskog gradijenta, do nestacionarnog toka tvari, pri čemu jedna komponenta migrira prema toplijem, a druga prema hladnijem spremniku. Nakon uspostavljanja stacionarnog stanja, koje karakterizira linearni temperaturni profil, zaustavlja se migracija 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. Štap je izoliran, osim na svojim rubovima, gdje se odvija izmjena topline s toplijim spremnikom temperature  $T_t$ , odnosno hladnijim spremnikom temperature  $T_h$ . U štapa postoji toplinski tok  $J_Q$  kao nepovrativi proces, praćen odgovarajućim prirastom entropije  $\sigma$ . U sustavu dolazi do koncentriranja jedne tvari oko hladnijeg, a druge oko toplijeg spremnika i uspostave koncentracijskog 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 hladnog i toplog spremnika iz slike 12.12. Stalan je i tok toplinske energije u stacionarnom stanju,  $J_Q$ . U dvokomponentnom sustavu, brojkama 1 i 2 označit će se tokovi, odnosno potencijali za dvije nazočne komponente. U linearnom režimu vrijedi:

$$J_Q = L_{QQ}X_Q + L_{Q1}X_1 + L_{Q2}X_2, \quad (12.235)$$

$$J_1 = L_{1Q}X_Q + L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \quad (12.236)$$

$$J_2 = L_{2Q}X_Q + L_{21}X_1 + L_{22}X_2. \quad (12.237)$$

Ukršteni koeficijenti su, prema Onsagerovom zakonu recipročnosti, međusobno jednaki.

Prirast entropije je:

$$P = \int (L_{Q_0} X_Q^2 + L_{11} X_1^2 + L_{22} X_2^2 + 2L_{Q_1} X_Q X_1 + 2L_{Q_2} X_Q X_2 + 2L_{12} X_1 X_2) dV. \quad (12.238)$$

Prigogineovo načelo minimuma prirasta entropije u stacionarnom stanju očituje se u izjednačavanju prve derivacije prirasta s nulom. Budući da je  $X_Q$  fiksiran, diferenciranje se provodi po  $X_1$ , odnosno  $X_2$ . Dobiva se:

$$\frac{\partial P}{\partial X_1} = 0, \quad (12.239)$$

$$\frac{\partial P}{\partial X_2} = 0, \quad (12.240)$$

odnosno:

$$\frac{\partial P}{\partial X_1} = \int 2(L_{12} X_2 + L_{11} X_1 + L_{1Q} X_Q) dV = 0, \quad (12.241)$$

$$\frac{\partial P}{\partial X_2} = \int 2(L_{22} X_2 + L_{21} X_1 + L_{2Q} X_Q) dV = 0. \quad (12.242)$$

Kao i u primjeru jednokomponentnoga sustava, podintegralni izrazi u zagradama su tokovi tvari komponenata, koji u stacionarnom stanju iščezavaju:

$$J_1 = L_{12} X_2 + L_{11} X_1 + L_{1Q} X_Q = 0, \quad (12.243)$$

$$J_2 = L_{22} X_2 + L_{21} X_1 + L_{2Q} X_Q = 0. \quad (12.244)$$

Termodinamičkom analizom pokazuje se (DE GROOT, 1962.) da se ostvareni gradijenti kemijskog potencijala očituju kao razlike sastava, odnosno koncentracija, na krajevima cilindra:

$$\Delta x_i = -x_i (1 - x_i) \alpha_{Ti} \frac{\Delta T}{T}, \quad (12.245)$$

gdje je  $T$  srednja temperatura sustava, a  $\alpha_{Ti}$  je koeficijent toplinske difuzije komponente  $i$ . Pokazuje se da se  $\alpha_{T1}$  za dvokomponentne kapljevite smjese, u određenim uvjetima (KEMPERS, 1989.) može izračunati prema:

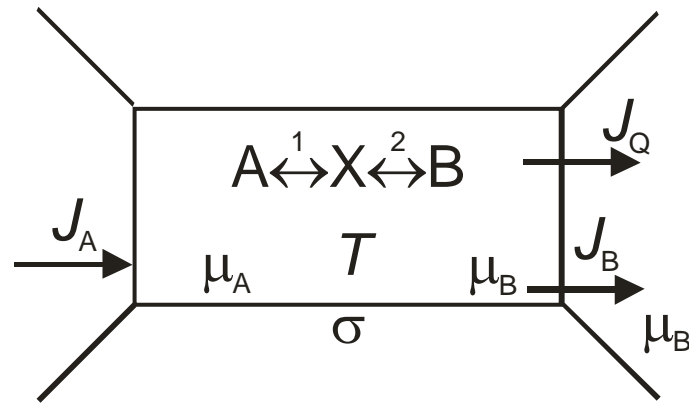
$$\alpha_{T1} = \frac{v_1 v_2}{v_1 x_1 + v_2 x_2} \frac{(h_2/v_2) - (h_1/v_1)}{x_1 (\partial \mu_1 / \partial x_1)}. \quad (12.246)$$

Na raspodjelu komponenata utječu molarni volumeni komponenta,  $v_i$ , molarne entalpije,  $h_i$ , i neidealnost otopine, putem gradijenta kemijskog potencijala,  $\mu_i$ . Komponente s pozitivnim vrijednostima  $\alpha_{Ti}$  koncentriraju se uz hladniji spremnik.

## 12.17. Stacionarno stanje kod slijednih kemijskih reakcija

Na slici 12.13 prikazan je sustav – kemijski reaktor – u stacionarnom stanju. Može se raditi o protočnom kotlastom ili cijevnom reaktoru. U sustavu se odvijaju dvije kemijske reakcije u slijedu, reaktant A se konvertira u međuprodukt X, koji se zatim prevodi u produkt B. Sustav se održava u stacionarnom stanju kontinuiranim uvođenjem reaktanta A te kontinuiranim

odvođenjem produkta B. U slučaju protočnoga kotlastog 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 cijevnog reaktora s čepolikim strujanjem (bez aksijalne disperzije), u reaktoru se u stacionarnom stanju uspostavljaju uzdužni profili koncentracija, odnosno kemijskih potencijala, nepromjenjivi u vremenskoj koordinati.



**Slika 12.13** Shematski prikaz kemijskoga reaktora u stacionarnom stanju (protočni kotlasti ili cijevni). Ulazni je tok reaktanta A:  $J_A$ ; izlazni je tok produkta B:  $J_B$ . 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,  $\mu_A$ , odnosno  $\mu_B$ , su u stacionarnom stanju stalni.  $\sigma$  je ukupni prirast entropije.

Kontinuirana izmjena (ulaz, odnosno izlaz) tvari održavaju sumu afiniteta dviju reakcija stalnom:

$$A_1 + A_2 = (\mu_A - \mu_X) + (\mu_X - \mu_B) = \mu_A - \mu_B \equiv \bar{A}. \quad (12.247)$$

Prirastu entropije pridonose dva nepovrativa procesa, kemijska reakcija 1 i kemijska reakcija 2:

$$\sigma = \frac{dS^i}{Vdt} = X_1 J_1 + X_2 J_2, \quad (12.248)$$

$$\sigma = \frac{A_1}{T} \cdot \frac{d\xi_1}{Vdt} + \frac{A_2}{T} \cdot \frac{d\xi_2}{Vdt}. \quad (12.249)$$

Uvođenjem (neto) brzine reakcije, odnosno broja pretvorbi u jediničnom volumenu i jediničnom vremenu, dolazi se do izraza:

$$\sigma = \frac{A_1}{T} \cdot v_1 + \frac{A_2}{T} \cdot v_2. \quad (12.250)$$

$A_2$  se može zamijeniti s  $\bar{A} - A_1$ :

$$\sigma = \frac{A_1}{T} \cdot v_1 + \frac{(\bar{A} - A_1)}{T} \cdot v_2. \quad (12.251)$$

Prema linearnim fenomenološkim jednadžbama za kemijsku reakciju, brzina reakcije linearna je funkcija afiniteta u slučaju malih odstupanja od stanja ravnoteže:

$$v_1 = L_{11} \frac{A_1}{T}, \quad (12.252)$$

$$v_2 = L_{22} \frac{(\bar{A} - A_1)}{T}. \quad (12.253)$$

Prirast entropije tada je:

$$\sigma(A_1) = L_{11} \frac{A_1^2}{T^2} + L_{22} \frac{(\bar{A} - A_1)^2}{T^2}. \quad (12.254)$$

Minimalni prirast entropije koji odgovara stacionarnom stanju dobiva se diferenciranjem  $\sigma$  po  $A_1$  i izjednačavanjem derivacije s nulom:

$$\frac{\partial \sigma(A_1)}{\partial A_1} = \frac{L_{11}}{T^2} 2A_1 - \frac{L_{22}}{T^2} 2(\bar{A} - A_1) = 0. \quad (12.255)$$

Nakon kraćenja dobiva se:

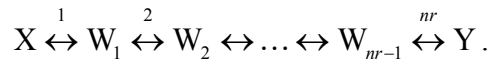
$$\frac{L_{11}A_1}{T} - \frac{L_{22}A_2}{T} = 0. \quad (12.256)$$

U izrazu se prepoznaju brzine dviju reakcija u slijedu:

$$v_1 - v_2 = 0. \quad (12.257)$$

Primjena Prigogineovog načela na slijedne reakcije dovela je do rezultata poznatog iz kemijske kinetike – u stacionarnom su stanju brzine reakcija u slijedu jednake. Brzina ukupne reakcije ograničena je brzinom njena sporijeg stupnja.

Sličan se rezultat izvodi i za  $nr$  kemijskih reakcija u slijedu:



Ukupni prirast entropije je:

$$\sigma = \frac{1}{T} (v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots + v_{nr} A_{nr}). \quad (12.258)$$

Izmjena tvari održava sustav izvan ravnotežnoga stanja. Suma afiniteta sviju kemijskih reakcija je stalna u njegovu stacionarnom neravnotežnom stanju:

$$\bar{A} = \sum_{k=1}^{nr} A_k. \quad (12.259)$$

Slijedi:

$$A_{nr} = \sum_{k=1}^{nr-1} (\bar{A} - A_k). \quad (12.260)$$

Prirast entropije tada je:

$$\sigma = \frac{1}{T} \left[ v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots + v_{nr} \sum_{k=1}^{nr-1} (\bar{A} - A_k) \right]. \quad (12.261)$$

Ponovo je brzine reakcija moguće prikazati produktom linearnog fenomenološkog koeficijenta i afiniteta; jednadžba (12.252) vrijedi za prvu reakciju:

$$v_1 = L_{11} \frac{A_1}{T},$$

a za ostale se dobiva:

$$v_2 = L_{22} \frac{A_2}{T} \dots \quad (12.262)$$

$$v_{nr} = L_{nr,nr} \frac{\sum_{k=1}^{nr-1} (\bar{A} - A_k)}{T}. \quad (12.263)$$

Ukupni prirast entropije je:

$$\sigma = \frac{1}{T^2} \left\{ L_{11} A_1^2 + L_{22} A_2^2 + \dots + L_{(nr-1)(nr-1)} A_{nr-1}^2 + L_{nr,nr} \left[ \sum_{k=1}^{nr-1} (\bar{A} - A_k) \right]^2 \right\}. \quad (12.264)$$

Diferenciranjem po neovisnim afinitetima i izjednačavanjem parcijalnih diferencijala s nulom:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial A_1} = 0, \quad (12.265)$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial A_2} = 0 \dots \quad (12.266)$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial A_{nr-1}} = 0. \quad (12.267)$$

Rezultat primjene Prigogineova načela je:

$$v_1 = v_2 = \dots = v_{nr-1} = v_{nr}. \quad (12.268)$$

Brzine svih reakcija u slijedu jednake su. Brzina ukupne reakcije jednaka je brzini njenoga najsporijeg stupnja.

## 12.18. Stabilnost stacionarnih stanja

Ukoliko se sustav nalazi u linearnome režimu, dakle ako termodinamički potencijali nisu preveliki, tada se sustav može nalaziti samo u jednom stacionarnom stanju, koje je karakterizirano, kako kaže Prigogineov teorem, minimumom 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:

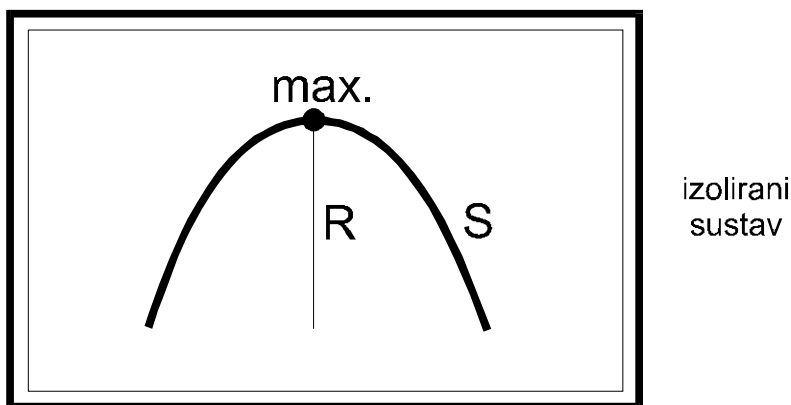
$$(dS)_{U,V} = 0. \quad (12.269)$$

Budući da je diferencijal entropije jednak nuli i kod nestabilne ravnoteže, odnosno minimuma entropije, mora se zadovoljiti i uvjet stabilne ravnoteže:

$$(d^2S)_{U,V} < 0, \quad (12.270)$$

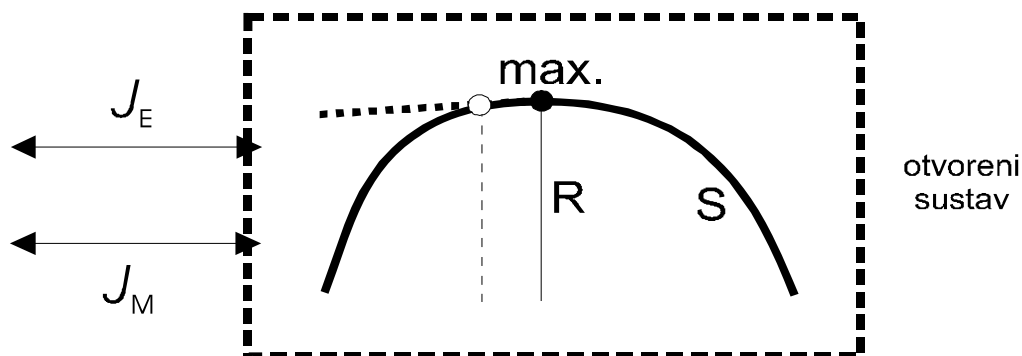
odnosno, prema (6.87):

$$(d^2S)_{U,V} = \left( \frac{\partial^2 S}{\partial p^2} \right)_{U,V} (dp)^2 + 2 \left( \frac{\partial^2 S}{\partial p \partial T} \right)_{U,V} dp dT + \left( \frac{\partial^2 S}{\partial T^2} \right)_{U,V} (dT)^2 < 0.$$



Slika 12.14 Uvjet stabilne ravnoteže u izoliranom sustavu je maksimum entropije.

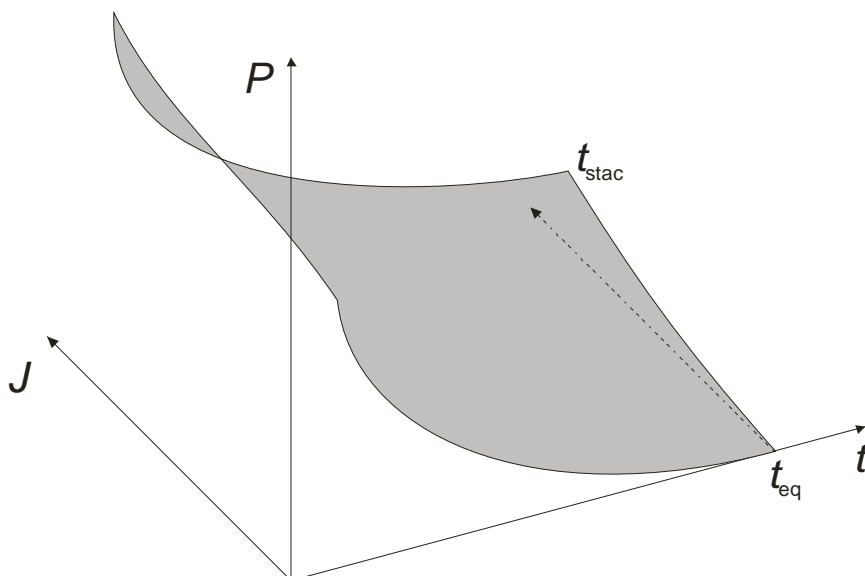
Stacionarna stanja u linearnom režimu bliska su ravnotežnom stanju, pa se može postaviti analogija prema ravnotežnim stanjima, ilustrirana slikom 12.15:



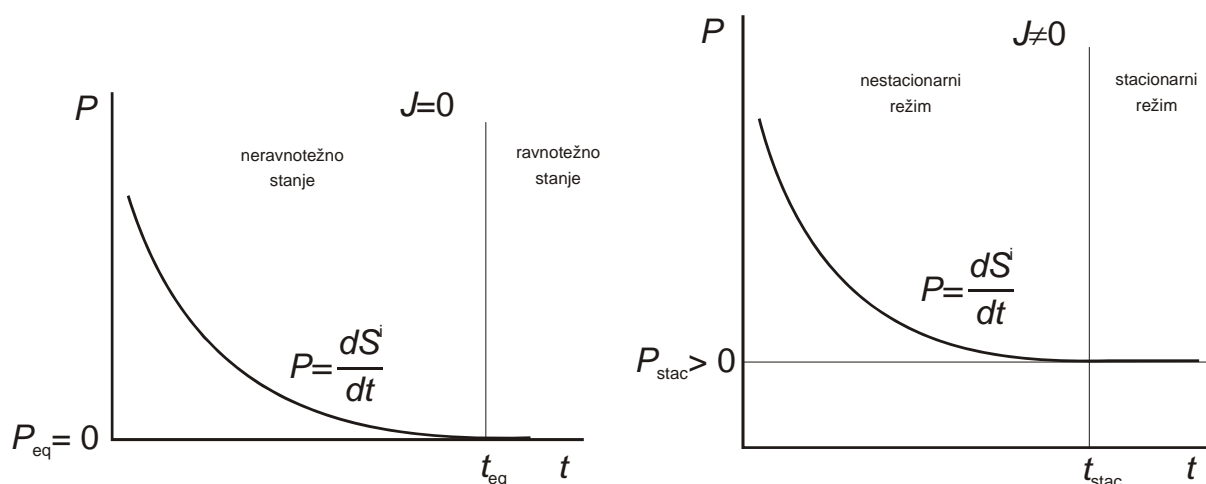
Slika 12.15 Stacionarno stanje u otvorenom sustavu koji se nalazi u linearnom režimu blisko je ravnotežnome stanju u izoliranim sustavima, jer su u linearnom režimu svi termodinamički potencijali i posljedično odgovarajuće termodinamički tokovi razmjerno mali.

U izoliranom sustavu nema termodinamičkih tokova koji bi održavali sustav permanentno izvan ravnoteže. Kako se sustav približava ravnotežnom stanju, tako unutrašnji potencijali i tokovi postaju sve manji, prirast entropije se smanjuje i konačno u ravnotežnom stanju postaje jednak nuli. Analogno tome, smanjivanjem tokova,  $J$ , u linearnom otvorenom sustavu smanjuju se i unutrašnji potencijali i tokovi, ali nikada ne iščezavaju. Sustav se pritom približava stacionarnom stanju, prirast entropije se smanjuje, te u stacionarnom 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 nultog prirasta entropije; linearni sustav s vanjskim tokovima u vremenu  $t_{stac}$  postiže stacionarno stanje minimalnog 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 nultog prirasta entropije  $P_{eq}$ , odnosno maksimuma entropije  $S$ . Na slici desno je analogija za otvoreni sustav u linearnom režimu. Sustav u vremenu  $t_{stac}$  doseže stacionarno stanje minimalnog prirasta entropije. U stacionarnom stanju ukupna entropija (sustav + okolina) i dalje raste.

Prema postavljenoj analogiji, stabilnost stacionarnih stanja u linearnom režimu može se iskazati u okviru kriterija stabilnosti sustava prema Glansdorffu i Prigogineu (GLANSDORFF, 1971.). Prvi kriterij govori o već poznatome, pozitivnom prirastu entropije koji upućuje na postojanje nepovrativih procesa u sustavu:

$$P \equiv \frac{dS^i}{dt} > 0, \quad (12.271)$$

koji vrijedi uz uvjete stacionarnosti, gdje je ukupni prirast entropije sustava jednak nuli:

$$\frac{dS}{dt} = 0, \quad (12.272)$$

---

a sva se entropija proizvedena nepovrativim procesima unutar sustava predaje okolini:

$$J_{s,ulaz} - J_{s,izlaz} + \frac{dS^i}{dt} = 0. \quad (12.273)$$

Drugi kriterij, uvjet stabilnosti takva stacionarna stanja prikazuje se izrazom:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{d^2S^i}{dt^2} < 0, \quad (12.274)$$

koji se grubo može interpretirati kao povećanje prirasta entropije u okolini stacionarnog stanja uslijed lokalnoga nestacionarnog poremećaja. Prema Glansdorffu i Prigoginu, ovi su kriteriji analogni Ljapunovljevim zakonima stabilnosti stacionarnih stanja, 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 konvektivnom prijenosu tvari i topline. Već je spomenuto da se kemijske reakcije rijetko nalaze u linearnom režimu, odnosno tek onda kada je afinitet za kemijsku reakciju malen u usporedbi s produktom  $RT$ :

$$\frac{A_i}{RT} \ll 1. \quad (12.275)$$

Produkt  $RT$  pri 300 K iznosi  $2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , dok se afiniteti brojnih kemijskih reakcija nalaze u području iznad  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  i stoga izrazito u nelinearnome režimu. Zato se većina do sada istraženih pojava povezanih s nelinearnošću odnosi upravo na kemijske reakcije.

Nelinearnost je sasvim u prirodi procesa na Zemlji. Primanje ogromnih količina energije sunčeva zračenja (i emitiranje energije u Svemir) održava Zemlju izvan stanja termodinamičke ravnoteže, približno u stacionarnomu stanju, ali duboko u nelinearnome režimu.

Za nelinearne režime 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.):

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\alpha^3 + \lambda\alpha. \quad (12.276)$$

$\lambda$  je parametar diferencijalne jednačbe, u načelu promjenjive vrijednosti. Prikazana diferencijalna jednačba je simetrična, jer za njena rješenja vrijedi:

$$\alpha(t) = -\alpha(t). \quad (12.277)$$

Drugim riječima, zamjenom  $\alpha$  s  $-\alpha$  ne mijenja se oblik diferencijalne jednačbe.

Stacionarno stanje procesa opaža se kad je zadovoljeno:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 0. \quad (12.278)$$

Stacionarna rješenja diferencijalne jednačbe su:

$$\alpha_s = 0, \quad (12.279)$$

$$\alpha_s = \pm\sqrt{\lambda}. \quad (12.280)$$

Razmatraju li se kao moguća samo realna rješenja, onda rješenje (12.279) vrijedi za svaki  $\lambda$ , a dva rješenja (12.280) samo za pozitivne vrijednosti parametra  $\lambda$ , naime tamo gdje se može izvaditi realni kvadratni korijen.

Za stacionarno rješenje  $\alpha_s = 0$  kaže se da je simetrično, jer vrijedi:

$$\alpha = -\alpha. \quad (12.281)$$

S druge strane, dva rješenja prikazana jednačbom (12.280) remete simetriju, jer vrijedi:

$$\alpha \neq -\alpha, \quad (12.282)$$

$$\pm\sqrt{\lambda} \neq \mp\sqrt{\lambda}. \quad (12.283)$$

Stabilnost dobivenih stacionarnih rješenja može se razmatrati metodom linearne analize. Sasvim pojednostavljeno; u sustav se uvodi mali, vremenski ovisan poremećaj varijable  $\delta$  u odnosu na njeno stacionarno stanje  $\alpha_s$ , tako da vrijedi:

$$\alpha(t) = \alpha_s + \delta(t). \quad (12.284)$$

Rješenje se razvija kao Taylorov red u okolici stacionarnoga stanja:

$$\left[ -(\alpha_s + \delta)^3 + \lambda(\alpha_s + \delta) \right] = \left[ -\alpha_s^3 + \lambda\alpha_s \right] + \left[ \frac{d(-\alpha^3 + \lambda\alpha)}{d\alpha} \right]_s \delta + \dots \quad (12.285)$$

Drugi član reda na desnoj strani prethodne jednačbe, nakon diferenciranja glasi:

$$\left[ \frac{d(-\alpha^3 + \lambda\alpha)}{d\alpha} \right]_s \delta = (-3\alpha_s^2 + \lambda)\delta \quad (12.286)$$

Linearna analiza stabilnosti podrazumijeva, u ovom slučaju, rješavanje linearne diferencijalne jednačbe:

$$\frac{d\delta}{dt} = (-3\alpha_s^2 + \lambda)\delta. \quad (12.287)$$

Rješenja te jednačbe pokazuju kako se ponaša uvedeni poremećaj u sustav. Uvrštavanjem stacionarnoga stanja  $\alpha_s = 0$  dobiva se linearna diferencijalna jednačba:

$$\frac{d\delta}{dt} = \lambda\delta, \quad (12.288)$$

koja se može analitički riješiti; rješenje je:

$$\delta = Ke^{\lambda t}. \quad (12.289)$$

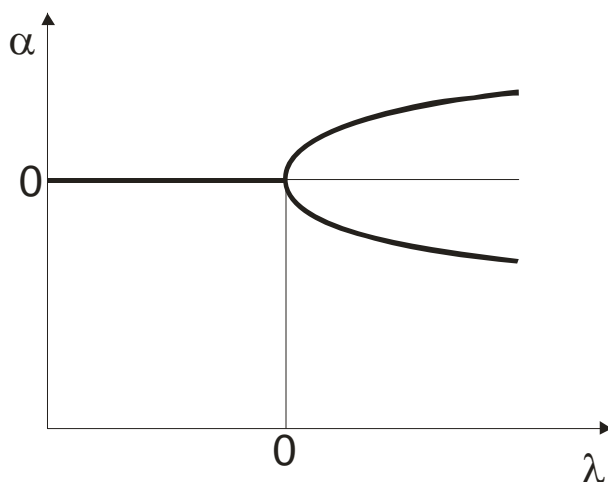
Za negativne vrijednosti parametra  $\lambda$  izvorno stacionarno rješenje  $\alpha_s$  je stabilno jer se uneseni poremećaj  $\delta$  eksponencijalno smanjuje s vremenom i sustav se vraća u izvorno stanje. Za  $\lambda > 0$  izvorno stacionarno stanje je nestabilno jer poremećaj eksponencijalno raste 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  $\lambda$ , za oba rješenja dobiva se ista linearna diferencijalna jednačba:

$$\frac{d\delta}{dt} = -2\lambda\delta, \quad (12.290)$$

s rješenjem:

$$\delta = Ke^{-2\lambda t}, \quad (12.291)$$

koje je dakle stabilno za zahtijevane  $\lambda > 0$ , jer se uneseni poremećaj eksponencijalno smanjuje s vremenom. Na slici 12.18, prema (KONDEPUDI, 1998.), 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  $\lambda$ . 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  $\lambda$  kontinuirano mijenja s vremenom,  $\lambda = f(t)$ , tada u točki  $\lambda = 0$  dolazi do tranzicije iz jednoga stabilnog stacionarnog stanja u bilo koje od dva moguća stabilna stacionarna stanja za pozitivne  $\lambda$ . 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, odnosno pojava jednog od dvaju stacionarnih stanja može se predvidjeti tek s odgovarajućom vjerojatnošću.

Jednadžba slična jednadžbi (12.276):

$$\frac{d\alpha}{dt} = -A\alpha^3 + B(\lambda - \lambda_K)\alpha + Cg + \sqrt{\varepsilon}f(t), \quad (12.292)$$

poslužila je (KONDEPUDI, 1984., 1985.) analizi mogućeg 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 jednog od izomera; obično je vrlo malen, tako da se u normalnome laboratorijskom ciklusu uopće ne može opaziti. Posljednji član na desnoj strani opisuje statističke fluktuacije srednjeg kvadratnog odstupanja  $\sqrt{\varepsilon}$ .  $\lambda_K$  je bifurkacijska točka, u kojoj stacionarno rješenje jednakih koncentracija enantiomera prelazi u rješenje preferiranog nastanka jednog 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  $\lambda_K$ . U uvjetima razmjerno sporog približavanja, čak i vrlo mali  $g$  osigurava, u razumnome vremenskom roku od 10000–

---

100000 godina, potpunu prevlast jednog od enantiomera. Rezultat je prelazak sustava nižeg stupnja organizacije (racemata) u sustav višeg stupnja organizacije, dakle određena vrsta evolucije sustava.

Višestruka stacionarna stanja opažaju se i u kemijskom inženjerstvu, 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 opisuju 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 opisuje se izrazom:

$$\frac{dx}{dt} = \alpha x - \beta xy . \quad (12.293)$$

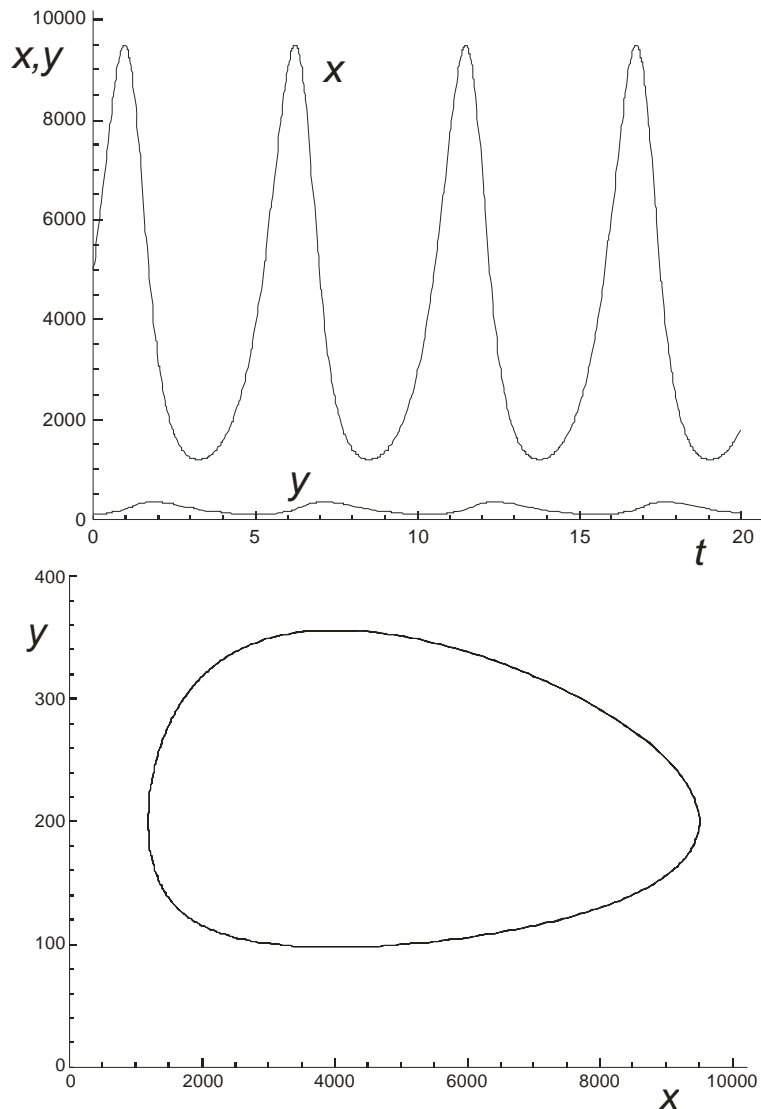
Prvi član,  $\alpha x$ , dao bi – nakon rješavanja diferencijalne jednadžbe – eksponencijalni rast broja zečeva u odsutnosti lovaca, a drugi član,  $\beta xy$ , opisuje susret plijena  $x$  i lovca  $y$  s frekvencijom uspješnosti lova  $\beta$ .

Brojnost lovaca (primjerice vukova) u ekosustavu opisuje se jednadžbom:

$$\frac{dy}{dt} = \delta xy - \gamma y . \quad (12.294)$$

Prvi član,  $\delta xy$ , opisuje rast populacije lovaca uslijed uspješnog lova, tj. susreta plijena  $x$  i lovca  $y$  s frekvencijom uspješnosti  $\delta$ , a drugi,  $\gamma y$ , 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  $\alpha$  opisuje visoku plodnost plijena, mala vrijednost parametra  $\beta$  nisku frekvenciju uspješnog lova, a omjer  $\beta/\delta$  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  $Ce^{4+}$  ionom 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 ravnotežnog stanja. Previdjela se, međutim, mogućnost da kemijska reakcija oscilira oko neravnotežnoga stanja.

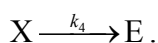
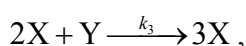
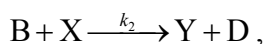
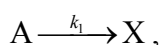


Boris Pavlovič Bjelousov (1893.–1970.)

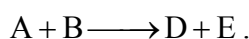
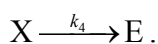


Anatolij Markovič Žabotinski (1938.–2008.)

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 svima 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 protočnom kotlastom reaktoru i zanemaruju se povratne reakcije u sustavu.

Vremensku ovisnost koncentracija međuprodukata daju diferencijalne jednačbe:

$$\frac{dc_X}{dt} = k_1c_A - k_2c_Bc_X - k_3c_X^2c_Y - k_4c_X, \quad (12.295)$$

$$\frac{dc_Y}{dt} = k_2 c_B c_X - k_3 c_X^2 c_Y. \quad (12.296)$$

Stacionarno rješenje sustava diferencijalnih jednačbi je:

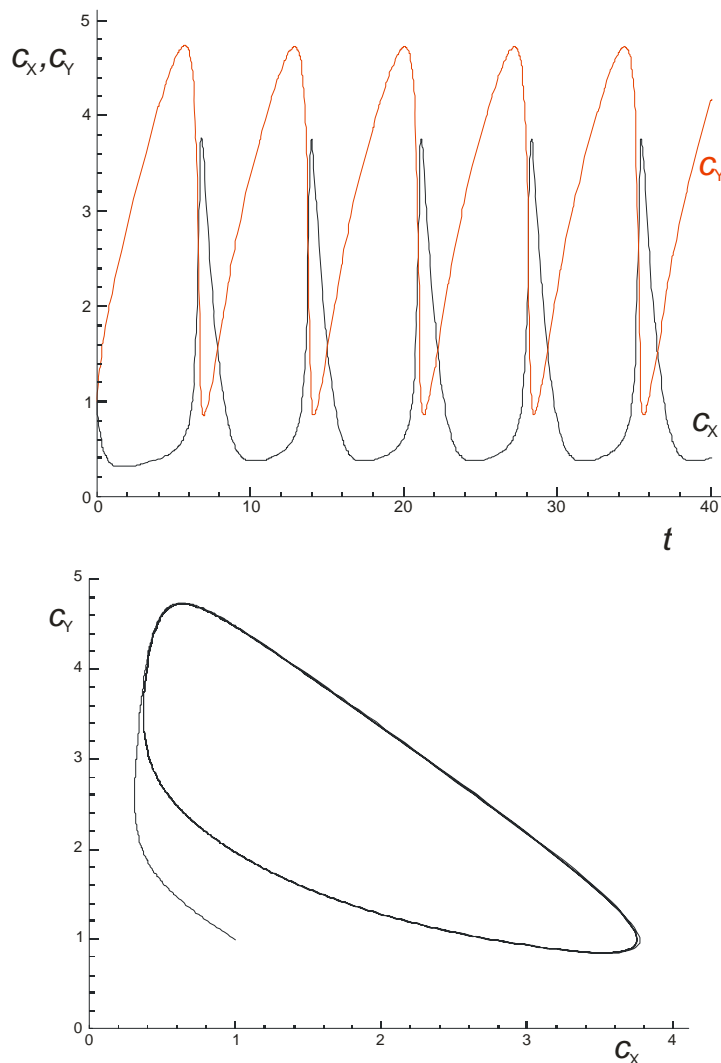
$$c_{X,S} = \frac{k_1}{k_4} c_A, \quad (12.297)$$

$$c_{Y,S} = \frac{k_4 k_2}{k_3 k_1} \frac{c_B}{c_A}. \quad (12.298)$$

Linearna analiza stabilnosti pokazuje da prikazano stacionarno stanje postaje nestabilno kada vrijedi:

$$c_B > \frac{k_4}{k_2} + \frac{k_3 k_1^2}{k_2 k_4^2} c_A^2. \quad (12.299)$$

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 malog 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, koristeći amorfnu smjesu različitih kemikalija, izgrađuje svoj konačni oblik. Premda se odgovor na ovo pitanje čini 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 homogenog medija, uslijed spregnutog 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:

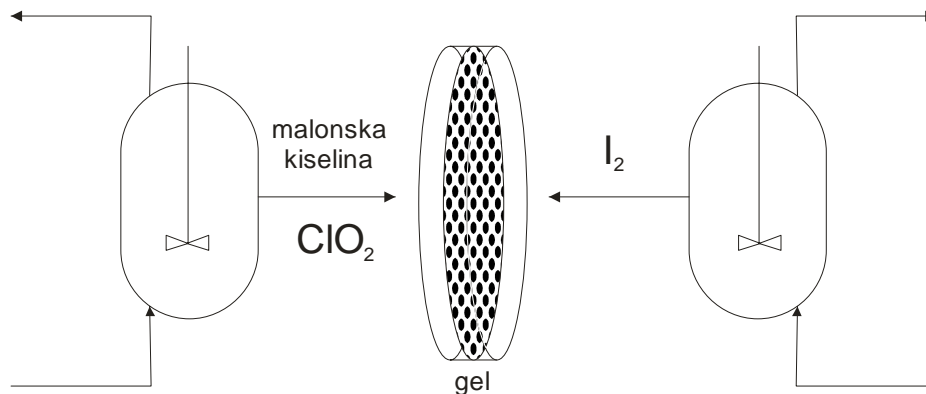
$$\frac{\partial c_X}{\partial t} = D_X \frac{\partial^2 c_X}{\partial r^2} + k_1 c_A - k_2 c_B c_X - k_3 c_X^2 c_Y - k_4 c_X, \quad (12.300)$$

$$\frac{\partial c_Y}{\partial t} = D_Y \frac{\partial^2 c_Y}{\partial r^2} + k_2 c_B c_X - k_3 c_X^2 c_Y. \quad (12.301)$$

Uveo je i rubne uvjete:

$$\left. \frac{\partial c_X}{\partial r} \right|_{r=-L} = \left. \frac{\partial c_X}{\partial r} \right|_{r=L} = \left. \frac{\partial c_Y}{\partial r} \right|_{r=-L} = \left. \frac{\partial c_Y}{\partial r} \right|_{r=L} = 0. \quad (12.302)$$

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.

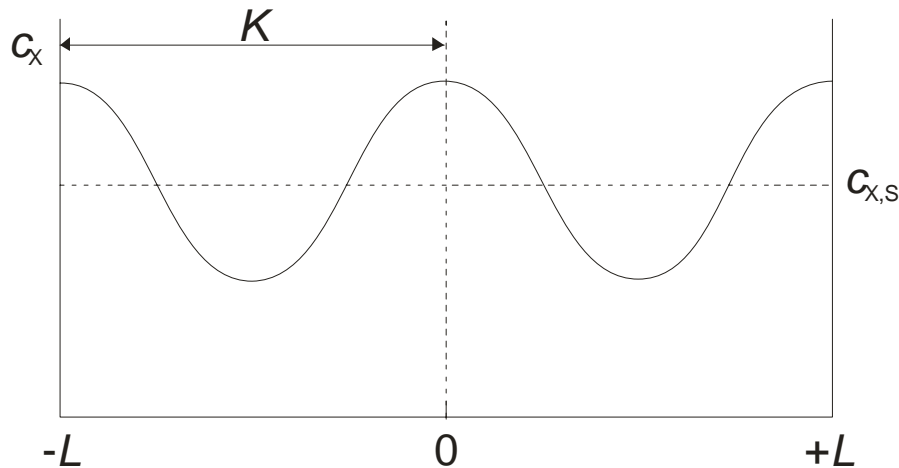


**Slika 12.21** Eksperimentalni dizajn za postizanje Turingovih struktura. U dvije ploče poliakrilamidnoga ili agarnoga gela s dodatkom škroba difuzijom se uvode reaktanti za oscilirajuću reakciju klorita, jodida i malonske kiseline. Suprotnim smjerom difundiraju produkti iz reakcijske zone. Stalna koncentracija 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 (12.297) i (12.298). Međutim, linearna analiza stabilnosti sada uključuje i difuzijske članove. Pokazuje se da će stacionarno stanje sustava koje odgovara homogenoj raspodjeli komponenata u reakcijskom prostoru evoluirati u Turingovu strukturu. Da bi se to dogodilo, mora postojati razlika između difuzijskih koeficijenata međuprodukata X i Y,  $D_X$ , odnosno  $D_Y$ , te treba biti zadovoljena nejednadžba:

$$c_B > \frac{1}{k_2} (k_4 + K^2 D_X) \left( 1 + \frac{k_3 k_1^2 c_A^2}{k_4^2} \right) \frac{1}{K^2 D_Y}. \quad (12.303)$$

$K$  je ovdje 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 viši stupanj. Mnogo češći slučaj od stacionarnoga koncentracijskog profila je pojava putujućih koncentracijskih valova, koju je moguće jednostavno dobiti već i kod oscilirajućih reakcija iz razreda Bjelousova i Žabotinskog.



**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), uz stalan izvor monomera (slično 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, odnosno iščeznut će. U suprotnom, brojnost novih molekula ubrzano će rasti (preživljavanje najbržih) što će dovesti do rasta unutrašnje 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 turbulentnom 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, Etiennette 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,  $(\delta^2 S)_{ss}$  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.
- (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, Paris, 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.



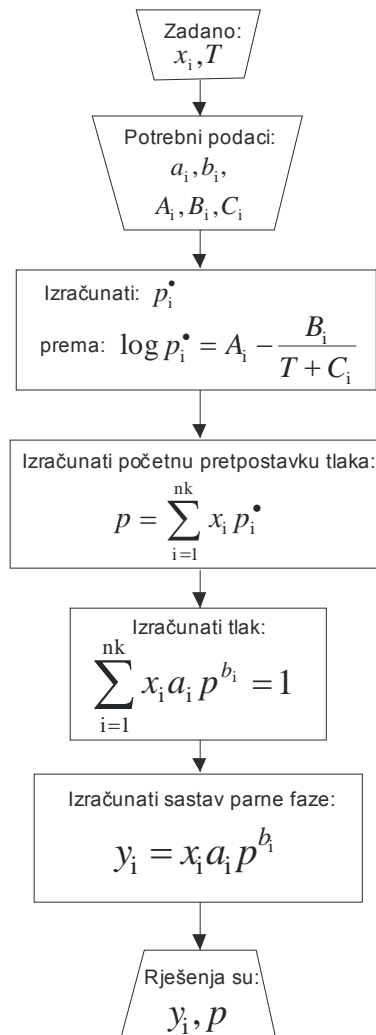
# **PRILOZI**

---

PRILOG 1

Proračun vrelišta uz poznatu temperaturu,  
koeficijent raspodjele ne ovisi o sastavu:

$$x_i, T \rightarrow y_i, p$$

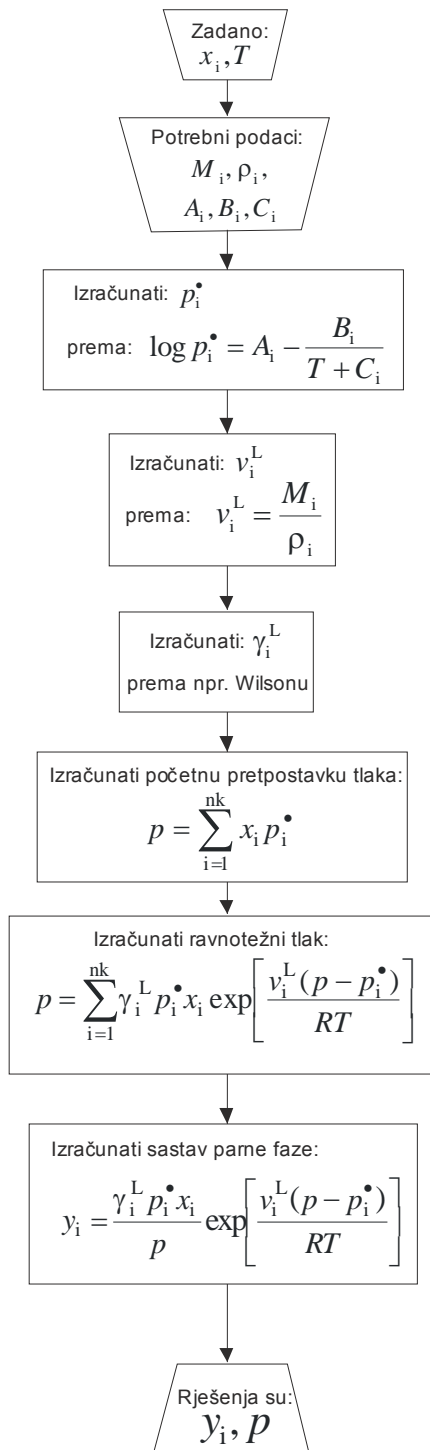


---

PRILOG 2

Proračun vrelišta uz poznatu temperaturu,  
koeficijent raspodjele ovisi o sastavu:

$$x_i, T \rightarrow y_i, p$$



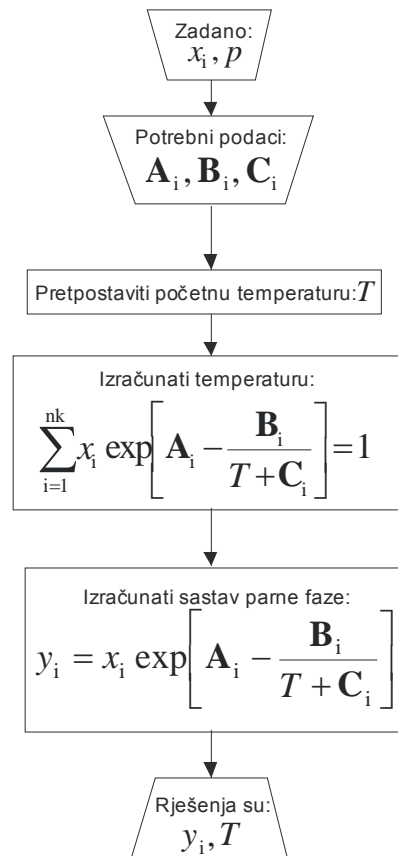


---

PRILOG 3

Proračun vrelišta uz poznati tlak,  
koeficijent raspodjele ne ovisi o sastavu:

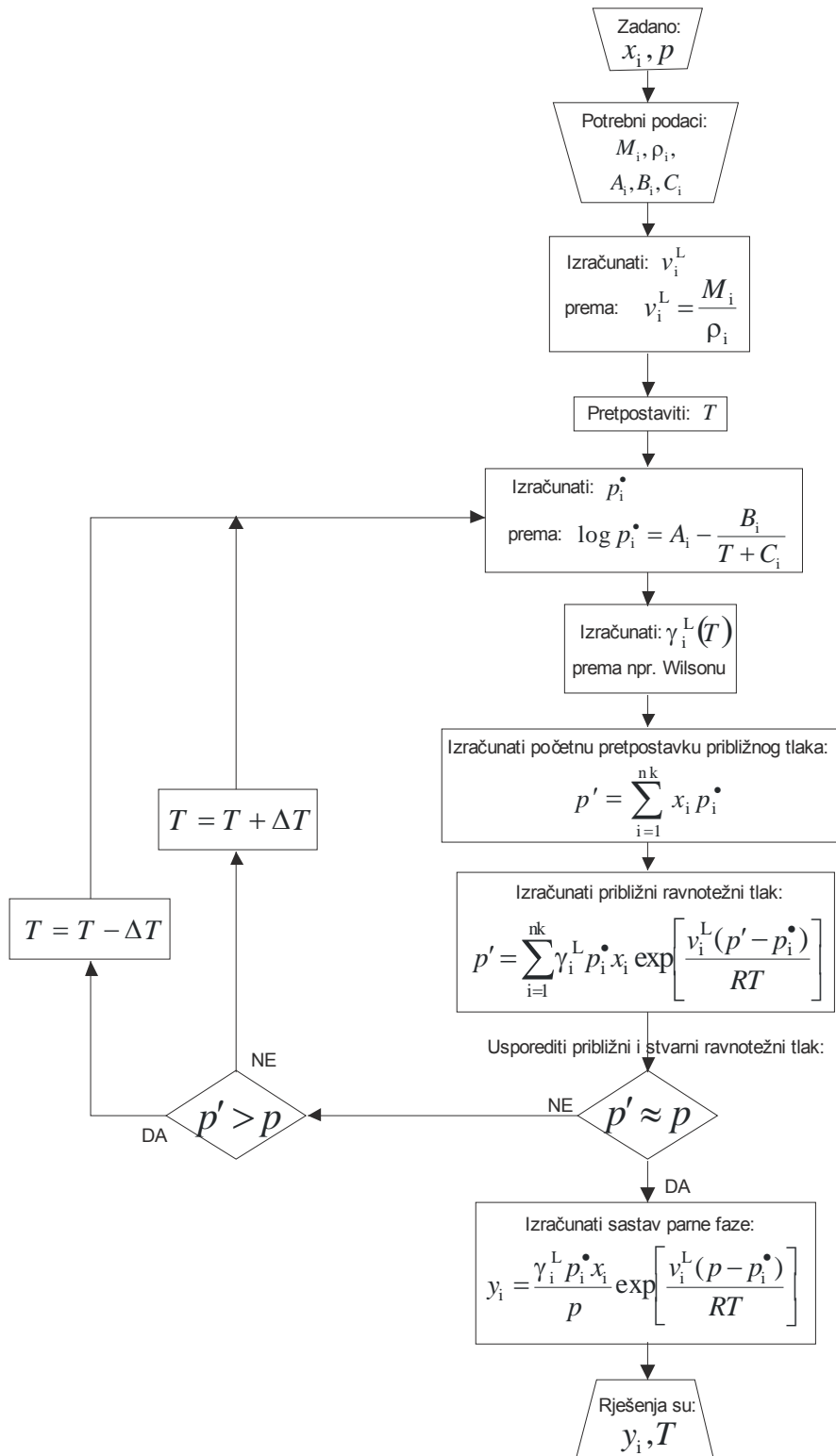
$$x_i, p \rightarrow y_i, T$$



PRILOG 4

Proračun vrelišta uz poznati tlak,  
koeficijent raspodjele ovisi o sastavu:

$$x_i, p \rightarrow y_i, T$$

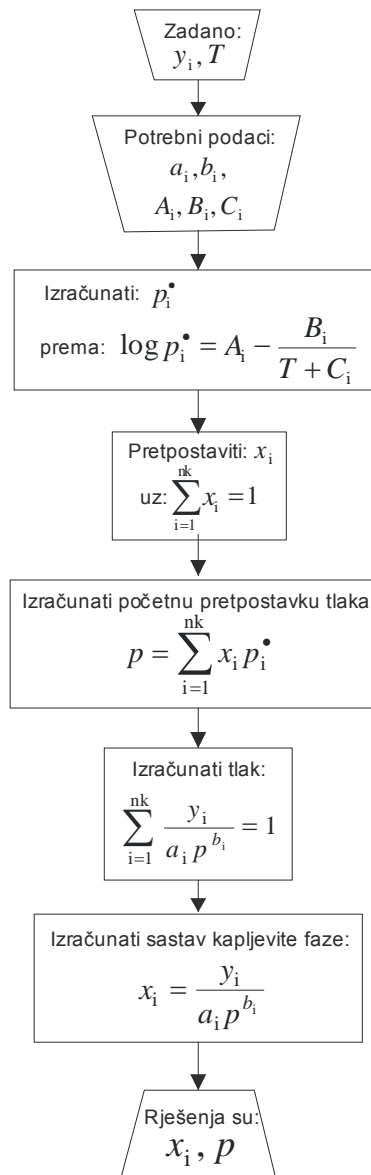


---

PRILOG 5

Proračun kapljišta uz poznatu temperaturu  
koeficijent raspodjele ne ovisi o sastavu:

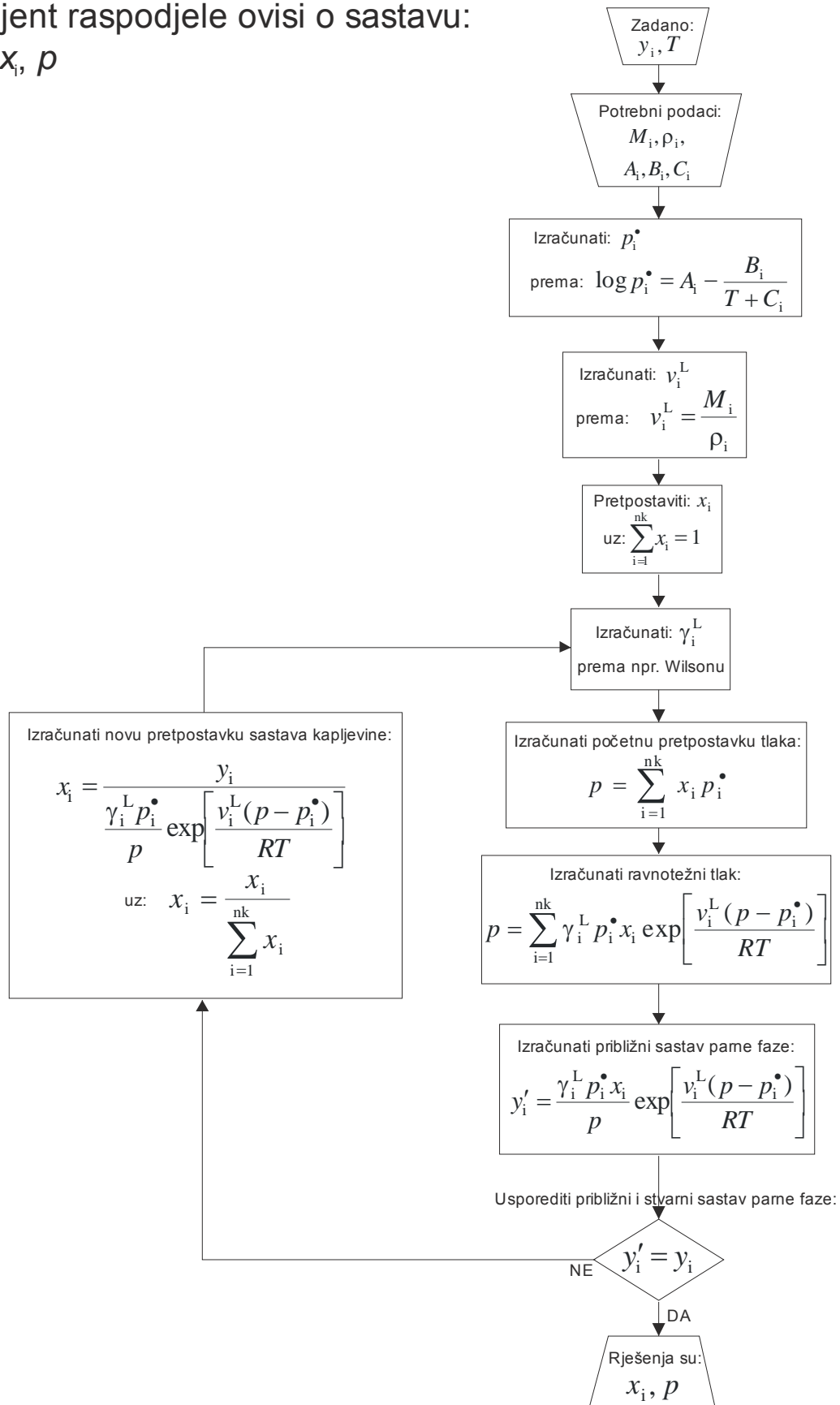
$$y_i, T \rightarrow x_i, p$$



PRILOG 6

Proračun kapljišta uz poznatu temperaturu,  
koeficijent raspodjele ovisi o sastavu:

$$y_i, T \rightarrow x_i, p$$

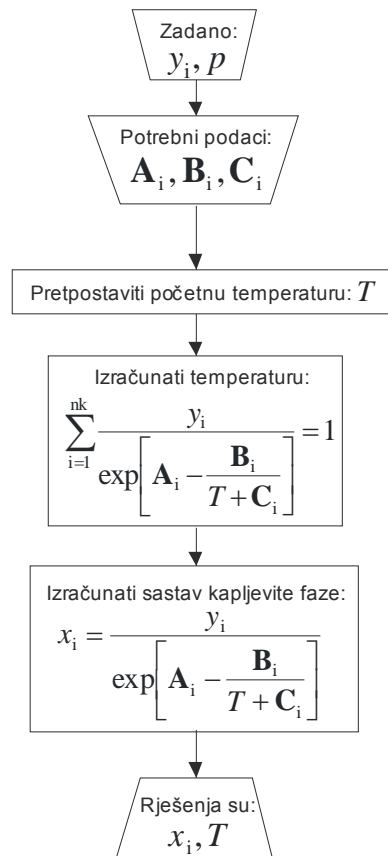


---

PRILOG 7

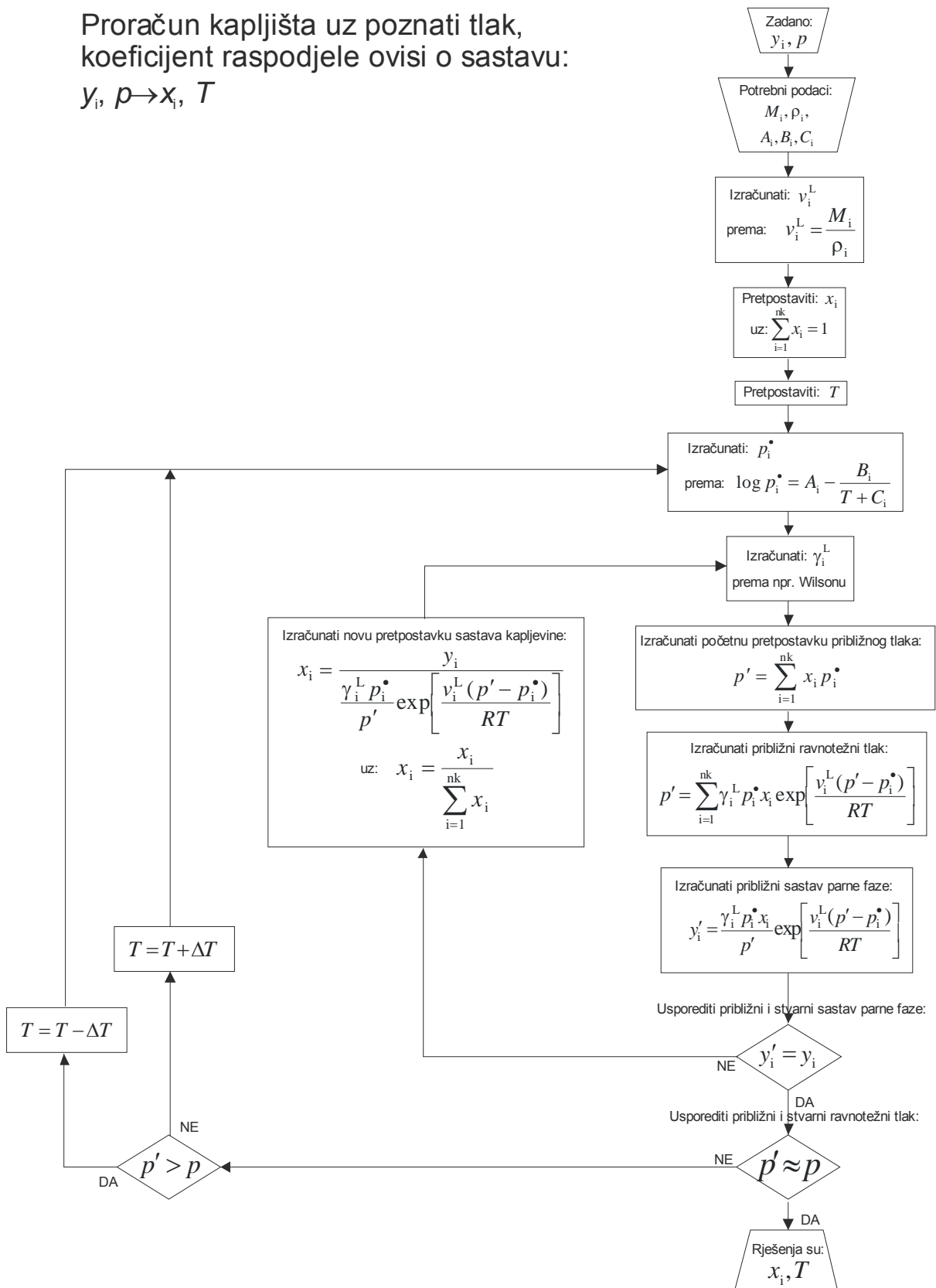
Proračun kapljišta uz poznati tlak,  
koeficijent raspodjele ne ovisi o sastavu:

$$y_i, p \rightarrow x_i, T$$



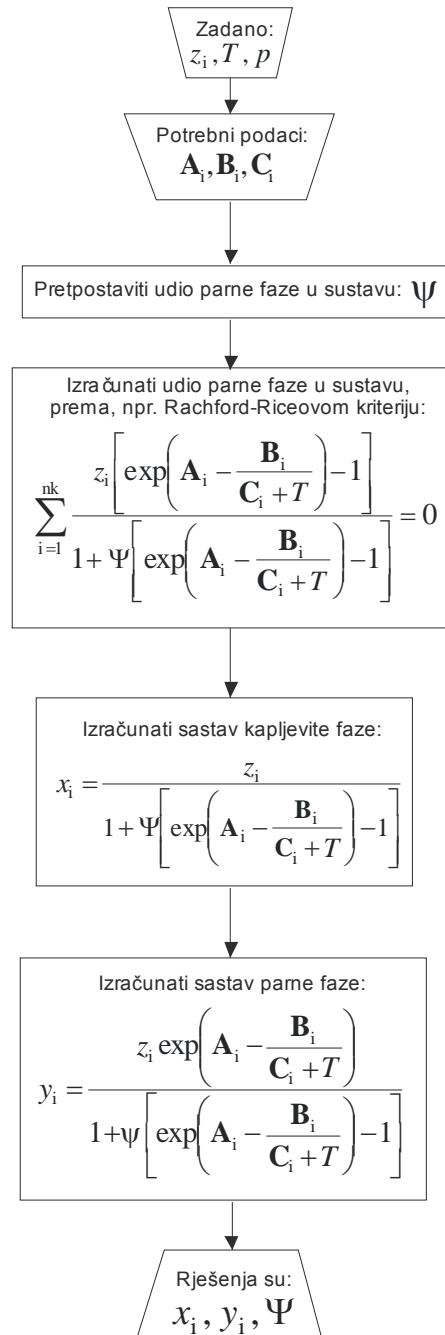
PRILOG 8

Proračun kapljišta uz poznati tlak,  
 koeficijent raspodjele ovisi o sastavu:  
 $y_i, p \rightarrow x_i, T$

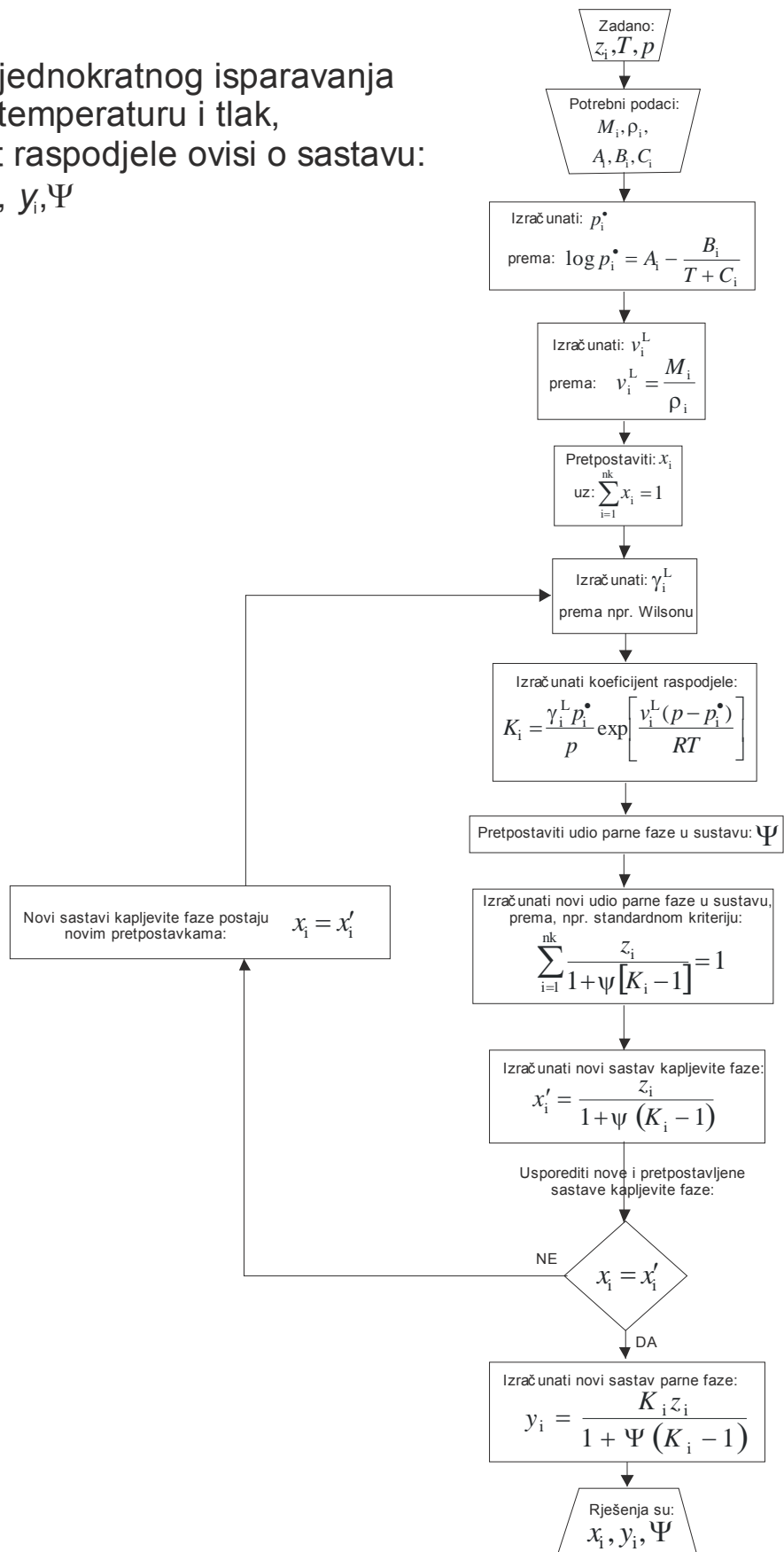


PRILOG 9

Proračun jednokratnog isparavanja  
uz stalnu temperaturu i tlak,  
koeficijent raspodjele ne ovisi o sastavu:  
 $z_i, T, p \rightarrow x_i, y_i, \Psi$



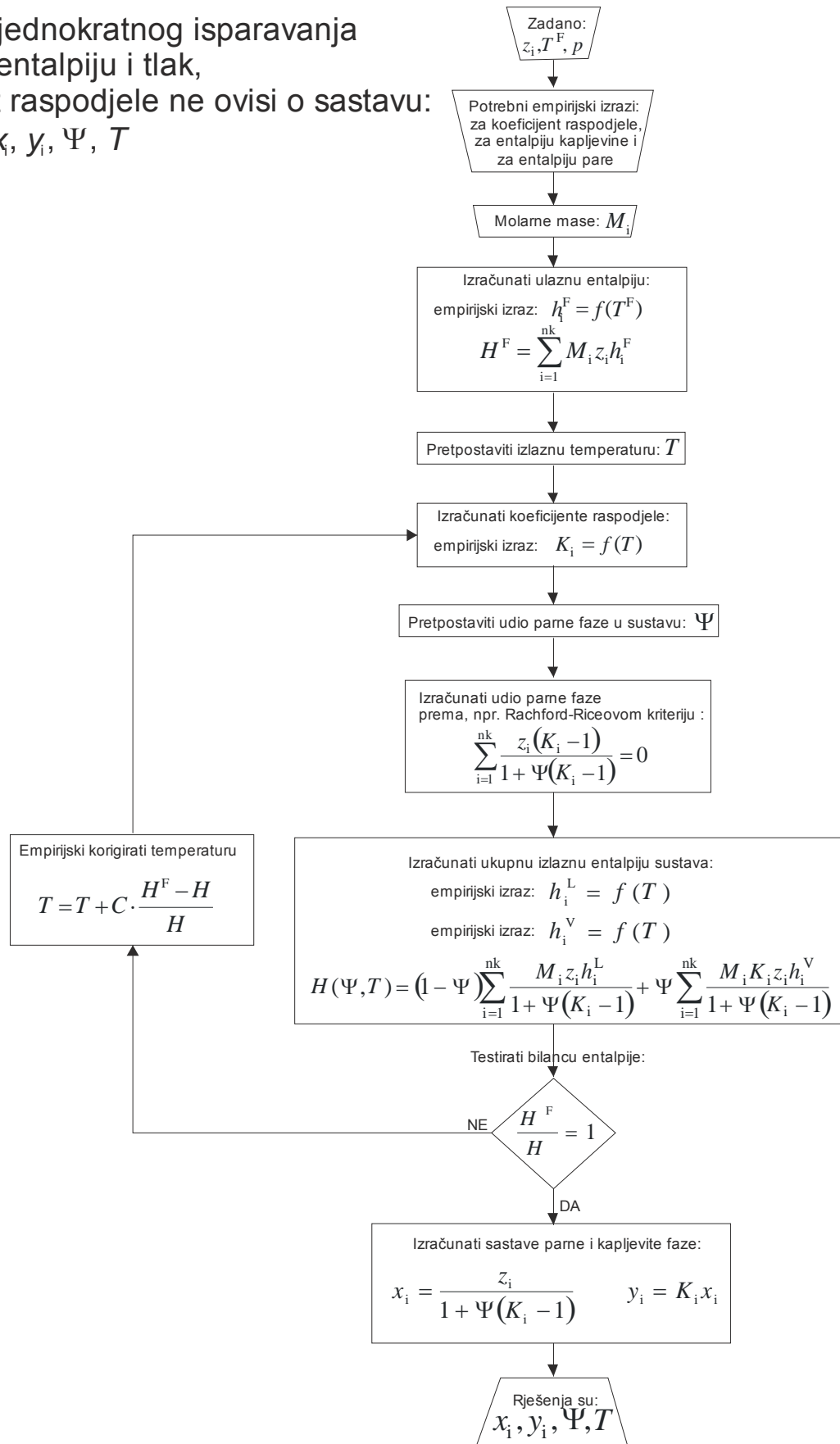
Proračun jednokratnog isparavanja uz stalnu temperaturu i tlak, koeficijent raspodjele ovisi o sastavu:  
 $z_i, T, p \rightarrow x_i, y_i, \Psi$





PRILOG 11

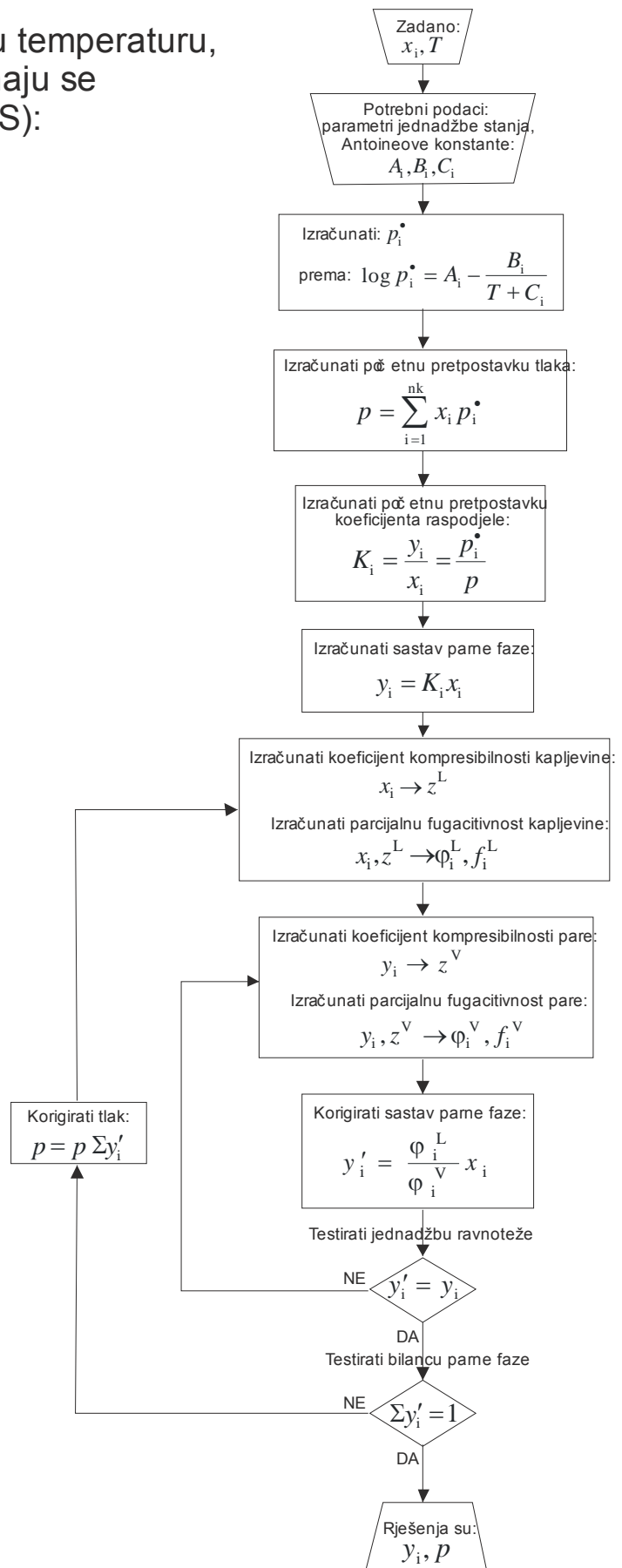
Proračun jednokratnog isparavanja uz stalnu entalpiju i tlak, koeficijent raspodjele ne ovisi o sastavu:  
 $z_i, T^F, p \rightarrow x_i, y_i, \Psi, T$



PRILOG 12

Proračun vrelišta uz poznatu temperaturu, parna i kapljevita faza računaju se prema jednačbi stanja (RKS):

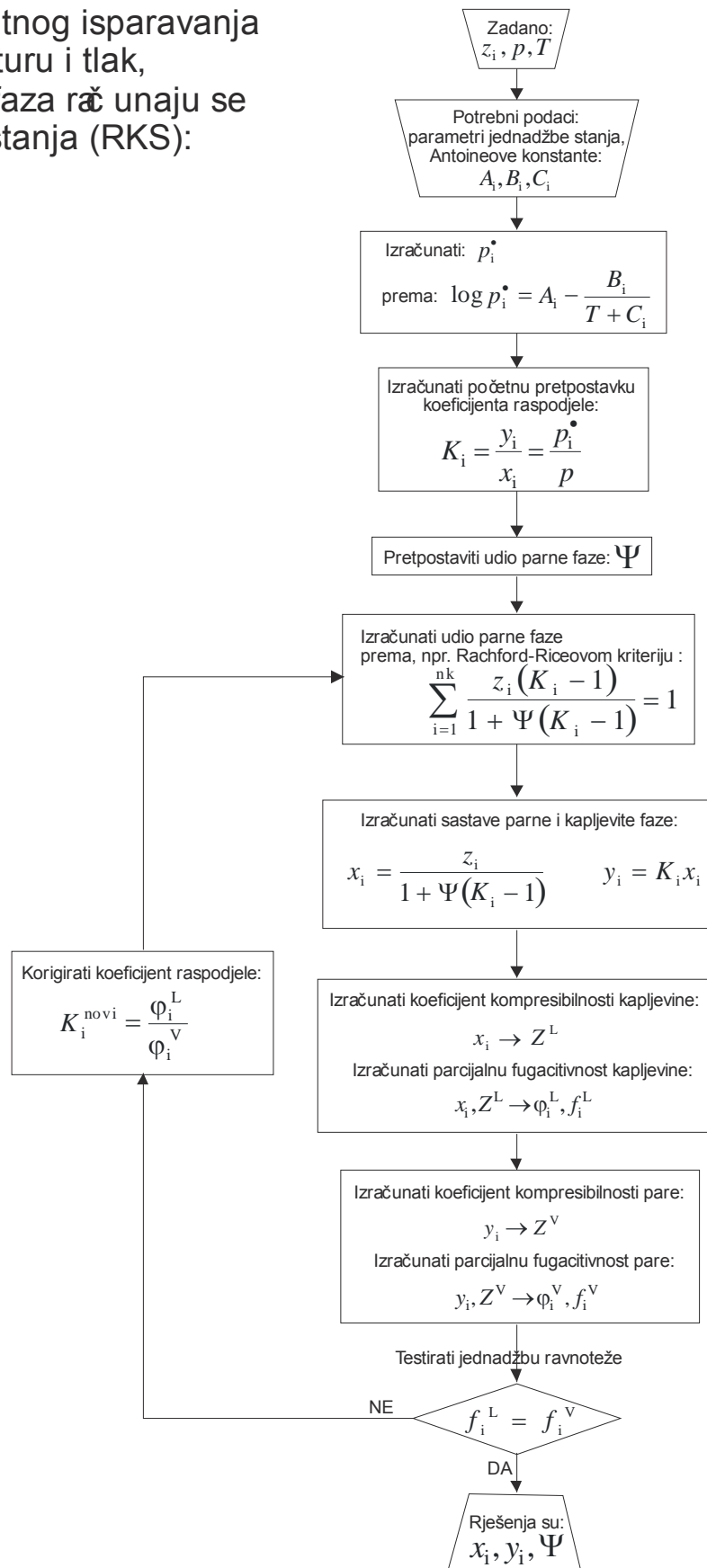
$$x_i, T \rightarrow y_i, p$$



PRILOG 13

Proračun jednokratnog isparavanja uz stalnu temperaturu i tlak, parna i kapljevita faza računaju se prema jednadžbi stanja (RKS):

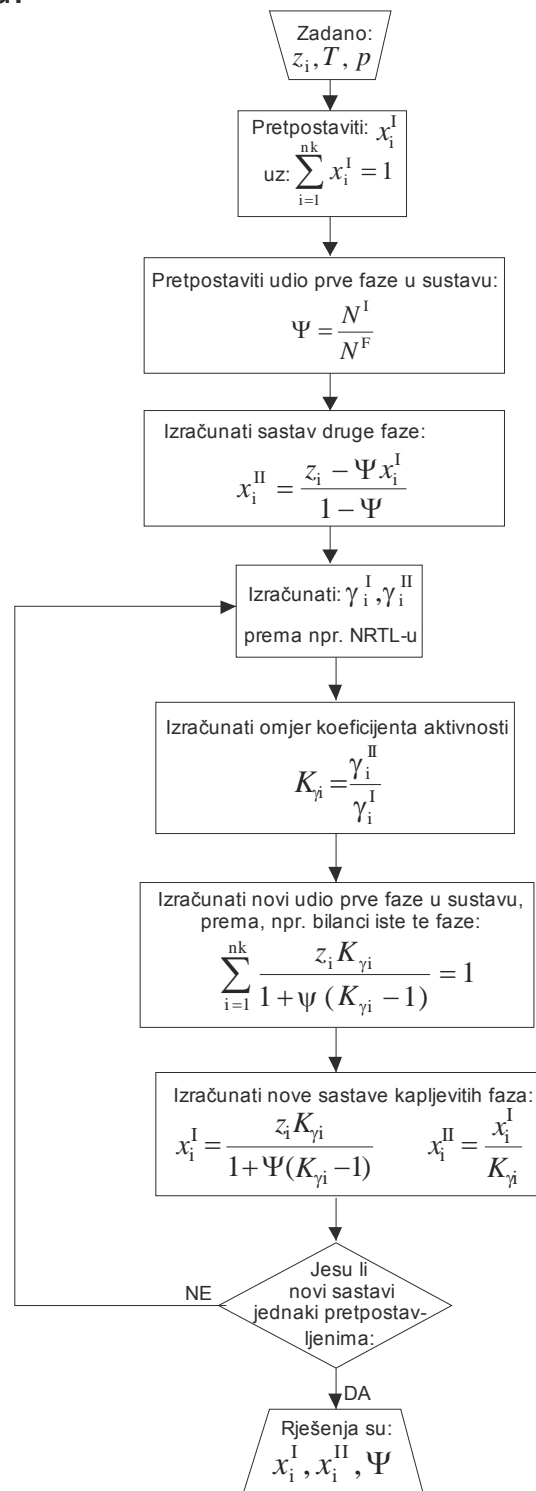
$$z_i, T, p \rightarrow x_i, y_i, \Psi$$

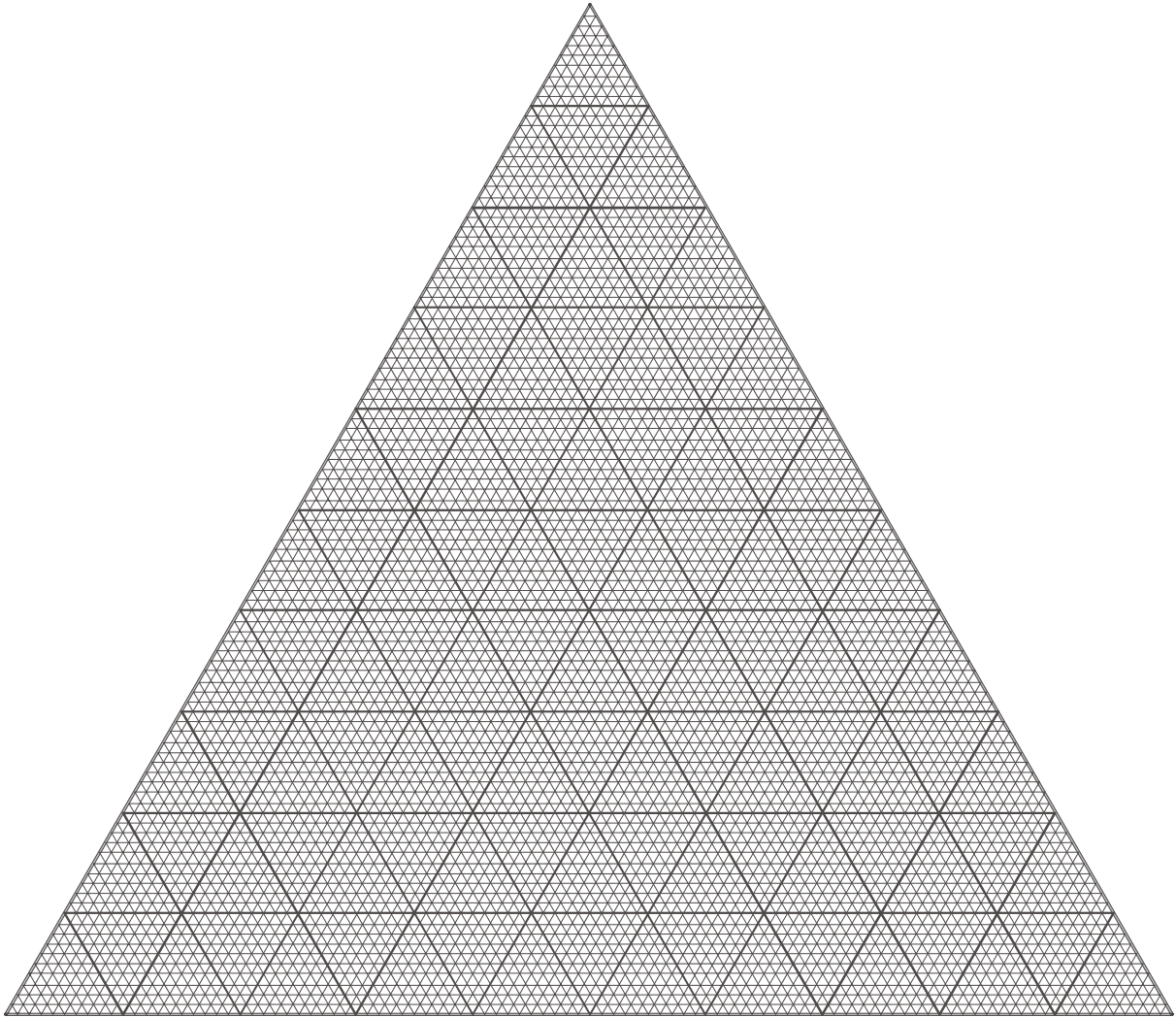


PRILOG 14

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

$$p \rightarrow x_i^I, x_i^{II}, y_i$$

