

# Modeliranje ravnoteže para-kapljevina u dvokomponentnome sustavu aceton(1) - voda(2)

---

Miklečić, Matija

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:926426>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-25**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

Matija Miklečić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2023.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**  
**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**  
**SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**  
**STUDIJ: PRIMIJENJENA KEMIJA**

Matija Miklečić

MODELIRANJE RAVNOTEŽE PARA-KAPLJEVINA U DVOKOMPONENTNOME  
SUSTAVU ACETON (1) – VODA (2)

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Marko Rogošić

Članovi povjerenstva: prof. dr. sc. Marko Rogošić

prof. dr. sc. Jelena Macan

prof. dr. sc. Danijela Ašperger

Zagreb, rujan 2023.

## SAŽETAK

Traženi su znanstveni radovi u kojima su objavljeni eksperimentalni podatci o ravnoteži para-kapljevina u sustavu aceton (1) – voda (2). Pronađeno je 28 skupova podataka od kojih su četiri izmjerena pri izotermnim uvjetima, a ostali pri izobarnim. Pronađeni podatci testirani su integralnim i Van Nessovim testom konzistentnosti, a sedam skupova nije prošlo test konzistentnosti, svi pri višim temperaturama i tlakovima. Zatim su se određivali linearno-temperaturno ovisni parametri za modele koeficijenta aktivnosti: Wilsonov model te modele NRTL i UNIQUAC. Za određivanje parametara modela upotrijebljeni su izotermni podatci Bearea i Ramalha izmjereni pri 25 °C i 75 °C, dok je parametar neslučajnosti u modelu NRTL fiksiran na 0,3. Najmanju vrijednost funkcije cilja dao je model NRTL. Na kraju su se uspoređivali modelni dijagrami vrenja i modelni ravnotežni dijagrami s podacima Al-Sahhafa radi provjere valjanosti modela. Uočeno je malo odstupanje – modelni dijagrami vrenja većinom daju nešto viša kapljišta i vrelišta od eksperimentalnih što je najuočljivije pri 20 000 Pa, a najmanje uočljivo pri atmosferskom tlaku. Modelni se ravnotežni dijagrami pri atmosferskom tlaku, tlaku od 80 000 Pa i 60 000 Pa dobro slažu s Al-Sahhafovim podacima, dok pri tlaku od 40 000 Pa i 20 000 Pa postoji malo odstupanje, tj. pri udjelima acetona većim od približno 10 % modelni ravnotežni dijagrami većinom daju nešto viša kapljišta i vrelišta od eksperimentalnih.

Ključne riječi: ravnoteža para-kapljevina, aceton, voda, NRTL, Wilsonov model, UNIQUAC

## ABSTRACT

### **Vapor-liquid equilibria in the two-component system aceton(1) – water(2)**

Research papers with experimental data on the vapor-liquid equilibrium in the acetone (1) – water (2) system were looked for. 25 data sets were found, four of which were measured under isothermal conditions, and the rest under isobaric conditions. The data found were tested with integral and Van Ness consistency tests, and seven sets did not pass the consistency test, all of them measured at higher temperatures and pressures. The linear temperature-dependent parameters for the Wilson, NRTL and UNIQUAC activity coefficient models were determined. To determine the parameters of the model, the isothermal data of Beare and Ramalho measured at 25 °C and 75 °C, respectively,

were used, while the non-randomness parameter in the NRTL model was fixed at 0.3. The lowest value of the objective function was obtained by the NRTL model. Finally, model temperature-composition phase diagrams and model equilibrium diagrams were compared with Al-Sahhaf data to check the validity of the models. Small deviations were observed – the model boiling diagrams mostly gave slightly higher dew and bubble points than the experimental ones; the difference was most noticeable at 20,000 Pa, and least noticeable at atmospheric pressure. The model equilibrium diagrams at atmospheric pressure, pressure of 80,000 Pa and 60,000 Pa agreed well with Al-Sahhaf's data, while there were small deviations noticeable at pressures of 40,000 Pa and 20,000 Pa, i.e. at acetone mole fractions greater than approximately 10% the model equilibrium diagrams mostly gave slightly higher dew points and bubble points than experimental ones.

Key words: vapor-liquid equilibrium, acetone, water, NRTL, Wilson model, UNIQUAC

## Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO .....	2
2.1. Ravnoteža para-kapljevina .....	2
2.2. Gibbsova energija .....	3
2.3. Kemijski potencijal .....	3
2.4. Gibbsovo fazno pravilo .....	5
2.5. Krivulja isparavanja .....	5
2.6. Zeotropne i azeotropne smjese.....	8
2.7. Aktivnost i koeficijent aktivnosti.....	10
2.8. Ekscesna Gibbsova energija .....	10
2.9. Modeli koeficijenta aktivnosti .....	12
2.10. Testovi konzistentnosti .....	13
2.11. Wilsonov model koeficijenta aktivnosti .....	14
2.12. Model koeficijenta aktivnosti NRTL.....	15
2.13. Model koeficijenta aktivnosti UNIQUAC .....	16
3. LITERATURNI PODATCI .....	18
4. RAČUNSKI DIO, REZULTATI I RASPRAVA .....	37
4.1. Prikaz literaturnih podataka.....	37
4.2. Integralni test konzistentnosti literaturnih podataka .....	40
4.3. Van Nessov test konzistentnosti literaturnih podataka.....	42
4.4. Izračunavanje parametara modela Wilson, NRTL i UNIQUAC za literaturne podatke .....	45
4.5. Usporedba modela Wilson, NRTL i UNIQUAC međusobno i s nekim literaturnim podacima	49
5. ZAKLJUČAK .....	55
6. POPIS OZNAKA .....	57
7. LITERATURA.....	60
PRILOG 1.....	62
ŽIVOTOPIS.....	63

## 1. UVOD

Ravnoteža para-kapljevina je fazna ravnoteža između jednokomponentne ili višekomponentne kapljevine i njezine pare. Za jednokomponentne sustave, u pravilu je moguća samo u temperaturnom području između trojne i kritične točke. U prirodi je važna u nekim meteorološkim pojavama poput nastajanja magle ili stvaranja oblaka. U tehnici je najbitnija za destilaciju gdje se upotrebljava za dizajniranje destilacijskog razdvajanja kapljeviti smjesa. Moguće su još neke druge primjene. Primjerice, može služiti za izračunavanje ravnotežnog tlaka ukapljenog plina za temperature koje se susreću u prirodi kako bi se mogla odrediti potrebna debljina stijenke spremnika plina.

Aceton je organski spoj koji se ubraja u skupinu ketona. IUPAC-ov naziv mu je propan-2-on, a poznat je i kao propanon ili dimetilketon. Dobiva se suhom destilacijom kalcijeva acetata, dehidrogenacijom izopropanola ili provođenjem octene kiseline, alkohola, acetaldehida ili smjese acetilena i vodene pare preko ugrijanih katalizatora, te pri butilnom vrenju škrobnih sirovina. Služi kao otapalo za celulozni nitrat, acetylcelulozu (lakovi, bezdimni barut, acetatna svila) i aceten, te kao sirovina za dobivanje kloroforma, jodoforma, sulfonala i dr. U čovječjem organizmu nastaje razgradnjom masti, normalno nekoliko miligrama dnevno, a u većim količinama, do desetak grama dnevno, može se naći u mokraći osoba oboljelih od šećerne bolesti. [1] Također se upotrebljava kao otapalo za farmaceutske komponente. Kristalizacija aktivnih tvari iz otopina može se provesti dodatkom neotapala, obično vode. Nakon uklanjanja kristala, preostaje smjesa acetona i vode iz koje se isplati izdvojiti i ponovno upotrijebiti aceton.

Budući da je smjesa prilično neidealna, aceton je razmjerno lako odvojiti od vode destilacijom. Eksperimentalno određivanje i modeliranje ravnoteže para-kapljevina u tom sustavu preduvjet je za projektiranje učinkovite destilacijske separacije.

Stoga je vrijedno istražiti modeliranje ravnoteže para-kapljevina u tom sustavu što je predmet ovog završnog rada.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1. Ravnoteža para-kapljevina

Ravnoteža je stanje u kojem se tijekom vremena ne događaju promjene u makroskopskim svojstvima izoliranog sustava. [2] U ravnoteži, svi potencijali koji mogu uzrokovati promjenu točno su uravnoteženi, pa ne postoje pokretačke sile za bilo koju promjenu u sustavu. U izoliranom sustavu koji se sastoji od kapljevite i parne faze u neposrednom dodiru, sustav na kraju dosegne konačno stanje gdje ne postoji težnja za promjenom unutar sustava. Temperatura, tlak i fazni sastavi dosežu konačne vrijednosti nakon koje ostaju fiksni. Sustav je u ravnoteži. Međutim, na mikroskopskoj razini uvjeti nisu statični. Molekule stalno prelaze iz jedne faze u drugu. No, prosječna brzina prelaska molekula je ista u oba smjera i ne dolazi do neto međufaznog prijenosa materijala. [2]

Poznavanje ravnoteže para-kapljevina jako je bitno za projektiranje i optimizaciju procesa destilacije koji je jedan od najvažnijih procesa u kemijskoj industriji. Oko 80 % provedenih separacija uključuje destilaciju i 70 % kapitalnih troškova kemijskog postrojenja odlazi na destilacijsku opremu, te je stoga osobito bitna ispravna primjena ravnoteže para-kapljevina i ispravno dizajniranje. [3]

Destilacija je separacijski proces koji se temelji na isparavanju i kondenzaciji pare dvo- ili višekomponentne smjese pri čemu je barem jedna komponenta kapljevina. Ako se smjesa sastoji od više kapljevina, nužno je da imaju različite temperature vrenja (vrelišta) da bi se mogle razdvojiti destilacijom.

Poznavanje ravnoteže para-kapljevina također je bitno za niz inženjerskih proračuna u kojima treba predvidjeti i spriječiti isparavanje kapljevine ili kondenzaciju pare u nizu situacija poput protjecanja kapljevine kroz cijevi gdje zbog pada tlaka može doći do isparavanja kapljevine i zaustavljanja protjecanja ili isparavanja kapljevine unutar spremnika čije pare mogu biti otrovne ili lako zapaljive.



## 2.2. Gibbsova energija

Gibbsova energija (Gibbsov potencijal, slobodna entalpija) označuje se slovom  $G$  i dobila je ime po Josiahu Willardu Gibbsu, američkom fizičaru, kemičaru i matematičaru. To je fizikalna veličina koja opisuje oslobođenu ili apsorbiranu energiju u nekom reverzibilnom procesu koji se odvija pri stalnoj temperaturi  $T$  i tlaku  $p$ . [4] Definira se kao entalpija  $H$  umanjena za umnožak entropije  $S$  i temperature:

$$G = H - TS = U + pV - TS, \quad (1)$$

gdje je  $V$  volumen, a  $U$  unutarnja energija sustava. Pri minimalnoj promjeni Gibbsove energije ( $\Delta G = 0$ ), uz stalnu temperaturu i tlak, termodinamički sustav je u ravnoteži. U spontanim se procesima Gibbsova energija smanjuje ( $\Delta G < 0$ ), a entropija se povećava. Promjena Gibbsove energije može biti pozitivna ( $\Delta G > 0$ ) samo onda kada se u sustav dovodi energija. Mjerna jedinica Gibbsove energije jest džul (J). [4]

## 2.3. Kemijski potencijal

Ovdje će se definirati nova veličina korisna u analizi ravnoteže. [5] Može se vidjeti da je Gibbsova energija temeljno svojstvo za modeliranje ravnoteže, tako da mora postojati način za njezino kvantificiranje. Kemijski potencijal ( $\mu_i$ ) spoja  $i$  definira se kao parcijalna derivacija Gibbsove slobodne energije s obzirom na broj molova spoja  $i$ : [5]

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}. \quad (2)$$

Prema tome, kemijski potencijal označava promjenu Gibbsove energije sustava kada se sustavu doda mala količina tvari  $i$ , ako se sve ostalo (temperatura, tlak i količine svih spojeva osim  $i$  održava konstantnim. Za čistu tvar, to je jednostavno molarna Gibbsova energija, kao [5]

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \left( \frac{\partial n_i g}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}. \quad (3)$$

Primjena lančanog pravila daje: [5]

$$\mu_i = g \left( \frac{\partial n_i}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} + n_i \left( \frac{\partial g}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}. \quad (4)$$

Derivacija bilo koje varijable u odnosu na samu sebe je jedan, tako da se prvi član na desnoj strani pojednostavljuje do  $g$ . No,  $g$  za čistu tvar je intenzivno svojstvo koje ne ovisi o broju molova, tako da je  $(\partial g/\partial n_i) = 0$  pa vrijedi: [5]

$$\mu_i = g. \quad (5)$$

Stoga, kada se modelira fazna ravnoteža za čistu tvar, malo je važno izražava li se kriterij ravnoteže u terminima Gibbsove slobodne energije ( $g^L = g^V$ ) ili kemijskog potencijala ( $\mu_i^L = \mu_i^V$ ); oni su jednaki. Međutim, za smjese kemijski potencijal je funkcija sastava kao i temperature i tlaka. Za smjese je  $\mu_i$  bitan za modeliranje fazne ravnoteže i nije nužno jednak  $g_i$ . [5]

Za ravnotežu pri konstantnoj  $T$  i  $p$ , Gibbsova energija je minimizirana i u ravnoteži matematički minimum znači da je diferencijal Gibbsove energije jednak nuli,  $dG = 0$ . [3] Ta se jednadžba primjenjuje za bilo koji sustav koji se definira. Treba definirati sustav koji se sastoji od dvije komponente raspodijeljene između dvije faze (pare i kapljevine). Vrijedi stoga:

$$dG = dG^L + dG^V = 0. \quad (6)$$

Za konstantne  $T$  i  $p$ , množine se mogu preraspodijeliti između dvije faze prema sljedećoj jednadžbi: [3]

$$dG^L + dG^V = \mu_1^L dn_1^L + \mu_2^L dn_2^L + \mu_1^V dn_1^V + \mu_2^V dn_2^V = 0. \quad (7)$$

Ako komponenta 1 napusti kapljevitu fazu tada mora ući u parnu fazu (isto vrijedi i za komponentu 2 jer je sustav u cjelini zatvoren): [3]

$$dn_1^L = -dn_1^V, dn_2^L = -dn_2^V. \quad (8)$$

Slijedi:

$$(\mu_1^V - \mu_1^L)dn_1^V + (\mu_2^V - \mu_2^L)dn_2^V = 0. \quad (9)$$

Jedini način da to bude jednako nuli je općenito: [3]

$$\mu_1^V = \mu_1^L, \mu_2^V = \mu_2^L. \quad (10)$$

Postavljanje kemijskih potencijala i  $T$  i  $p$  u svakoj od faza pruža skup ograničenja (simultanih jednadžbi) koja se mogu riješiti po faznim sastavima pod pretpostavkom da se poznaje ovisnost kemijskih potencijala o faznim sastavima. [3] Pretpostavi li se da su funkcijske ovisnosti  $G^L(x, T, p)$  i  $G^V(y, T, p)$  poznate za istraživani binarni sustav, vrijedi:

$$\left(\frac{\partial G^L}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2} = \left(\frac{\partial G^V}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2}; \left(\frac{\partial G^L}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1} = \left(\frac{\partial G^V}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1}; x_2 = 1 - x_1; y_2 = 1 - y_1. \quad (11)$$

To je skup od četiri jednačbe s četiri nepoznanice ( $x_1, x_2, y_1, y_2$ ) koji se u principu može riješiti. [3] Prve dvije jednačbe su jednostavno ekvivalencije kemijskih potencijala u dvije faze.

#### 2.4. Gibbsovo fazno pravilo

Gibbsovo fazno pravilo je važan odnos za određivanje broja stupnjeva slobode termodinamičkog sustava, tj. broja neovisnih varijabli koje se mogu fiksirati i koje će odrediti termodinamičko stanje medija. To se pravilo može napisati kako slijedi: [6]

$$F = N - \Phi + 2 - R, \quad (12)$$

gdje je  $F$  broj stupnjeva slobode,  $N$  je broj komponenti,  $\Phi$  je broj faza, a  $R$  je broj ograničenja (dodatni odnosi, kao što je fiksni sastav, kemijska reakcija, azeotropna točka...). U odsutnosti sustavnih ograničenja dobiva se jednostavniji i klasičniji oblik:

$$F = N - \Phi + 2. \quad (13)$$

#### 2.5. Krivulja isparavanja

Želi se pronaći precizna lokacija granice faza – skup točaka određenih tlakovima i temperaturama pri kojima koegzistiraju dvije faze. Iskoristit će se činjenica da su kemijski potencijali dviju faza u ravnoteži jednaki. [7] Stoga, kada su faze  $\alpha$  i  $\beta$  u ravnoteži, vrijedi:

$$\mu^\alpha(p, T) = \mu^\beta(p, T). \quad (14)$$

Pokazalo se da je o granicama faza najjednostavnije raspravljati u okvirima njihovih nagiba,  $dp/dT$ . [7] Treba infinitezimalno mijenjati  $p$  i  $T$ , ali u smjeru u kojem će faze  $\alpha$  i  $\beta$  biti u ravnoteži. Kemijski potencijali faza na početku su jednaki (dvije faze su u ravnoteži). Oni će ostati jednaki kada se uvjeti promijene u drugu točku na granici faza, gdje dvije faze nastavljaju biti u ravnoteži. Stoga, promjene kemijskih potencijala dviju faza moraju biti jednake, te se može pisati:

$$d\mu^\alpha = d\mu^\beta. \quad (15)$$

Iz jednačbe:

$$dG = Vdp - SdT \quad (16)$$

slijedi:

$$d\mu = -sdT + vdp \quad (17)$$

za svaku fazu i zatim:

$$-s^\alpha dT + v^\alpha dp = -s^\beta dT + v^\beta dp, \quad (18)$$

gdje su  $s^\alpha$  i  $s^\beta$  molarne entropije faza, a  $v^\alpha$  i  $v^\beta$  njihovi molarni volumeni. Dalje slijedi:

$$(v^\beta - v^\alpha)dp = (s^\beta - s^\alpha)dT, \quad (19)$$

što se preuređuje u Clapeyronovu jednadžbu:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s^{\text{tr}}}{\Delta v^{\text{tr}}}. \quad (20)$$

U tom izrazu  $\Delta s^{\text{tr}} = s^\beta - s^\alpha$  i  $\Delta v^{\text{tr}} = v^\beta - v^\alpha$  su entropija i volumen prijelaza. [7] Clapeyronova jednadžba je točan izraz za nagib granice faza i primjenjuje se na svaku faznu ravnotežu bilo koje čiste tvari. Implicira da se termodinamički podatci mogu upotrebljavati za predviđanje izgleda faznih dijagrama i razumijevanje njihovih oblika. Praktičnija primjena je predviđanje odgovora tališta i vrelišta na promjenu tlaka. [7]

Entropija isparavanja na temperaturi  $T$  jednaka je  $\Delta h^{\text{vap}}/T$ ; Clapeyronova jednadžba za granicu para-kapljevina stoga je:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h^{\text{vap}}}{T\Delta v^{\text{vap}}}. \quad (21)$$

Entalpija isparavanja je pozitivna;  $\Delta v^{\text{vap}}$  je velika i pozitivna. [7] Stoga je  $dp/dT$  pozitivan. Zbog toga što je molarni volumen plina mnogo veći od molarnog volumena kapljevine, može se pisati  $\Delta v^{\text{vap}} = v^{\text{V}}$ . Štoviše, ako se plin vlada idealno, vrijedi  $v^{\text{V}} = RT/p$ . S tim dvjema aproksimacijama Clapeyronova jednadžba prevodi se u:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h^{\text{vap}}}{T(RT/p)}, \quad (22)$$

što vodi do Clausius-Clapeyronove jednadžbe za promjenu ravnotežnog tlaka pare s temperaturom:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta h^{\text{vap}}}{RT^2}. \quad (23)$$

Pritom je upotrijebljena jednakost  $dx/x = d \ln x$ . [7] Poput Clapeyronove jednačbe, i Clausius-Clapeyronova jednačba važna je za razumijevanje izgleda faznih dijagrama, te djelomično određuje lokaciju i oblik granice faza para-kapljevina i para-krutina. Omogućuje predviđanje promjene ravnotežnog tlaka pare s temperaturom i vrelišta s tlakom. Na primjer, pretpostavi li se da je entalpija isparavanja neovisna o temperaturi, jednačba se može integrirati prema:

$$\int_{\ln p^*}^{\ln p} d \ln p = \frac{\Delta h^{\text{vap}}}{R} \int_{T^*}^T \frac{dT}{T^2} = -\frac{\Delta h^{\text{vap}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right), \quad (24)$$

gdje je  $p^*$  tlak pare pri temperaturi  $T^*$  i  $p$  je tlak pare pri temperaturi  $T$ . Budući da se integral na lijevoj strani procjenjuje na  $\ln(p/p^*)$ , dva tlaka pare povezana su izrazima: [7]

$$p = p^* e^{-\chi}, \quad (25)$$

$$\chi = \frac{\Delta h^{\text{vap}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right). \quad (26)$$

Krivulja isparavanja ne prelazi kritičnu temperaturu  $T_c$ , jer iznad te temperature kapljevina ne može postojati. [7]

Antoine je predložio jednostavnu modifikaciju Clausius-Clapeyronove jednačbe koja se nažalost često krivo koristi izvan ograničenog raspona tlakova i temperatura: [8]

$$\log_{10} p^{\bullet} = A - \frac{B}{T + C - 273,15}, \quad (27)$$

gdje je  $T$  u kelvinima, a ravnotežni tlak para  $p^{\bullet}$  iskazuje se obično u barima ili mmHg, ovisno o izvoru. (U nekim inačicama dekadski logaritmi zamjenjuju se prirodnim, o čemu treba voditi računa). Kada je  $C = 0$  jednačba odgovara Clausius-Clapeyronovoj jednačbi. Predložena su jednostavna pravila za povezivanje  $C$  s normalnom temperaturom vrenja za određenu klasu materijala, ali ona nisu pouzdana i jedini pouzdani način za dobivanje konstanti  $A$ ,  $B$  i  $C$  je regresija eksperimentalnih podataka. [8] Primjenjiv temperaturni raspon nije velik i u većini slučajeva odgovara rasponu tlakova od 0,01 do 2 bara. Antoineovu jednačbu nikad ne bi trebalo upotrebljavati izvan utvrđenih temperaturnih granica. Ekstrapolacija izvan tih granica može dovesti do apsurdnih rezultata. Nikad se ne smije uzeti jednu konstantu iz jedne tablice i ostale konstante iz drugih tablica.

Wagner je primijenio složenu statističku metodu da razvije jednadžbu koja opisuje tlak para dušika i argona u cijelom temperaturnom rasponu dostupnih eksperimentalnih podataka. [8] U toj metodi, stvarni članovi kao i njihovi koeficijenti bili su varijable, tj. krenulo se od suvišnog broja članova, a prema statističkim kriterijima odabrani su oni najznačajniji. Metoda je rezultirala sljedećom jednadžbom: [8]

$$\ln p_r^{\bullet} = (a\tau + b\tau^{1.5} + c\tau^3 + d\tau^6)/T_r. \quad (28)$$

$p_r^{\bullet}$  je reducirani tlak para,  $T_r$  je reducirana temperatura, a  $\tau$  je  $1 - T_r$ . [8] Međutim, kasnije se počeo preferirati sljedeći oblik jednadžbe:

$$\ln p_r^{\bullet} = (a\tau + b\tau^{1.5} + c\tau^{2.5} + d\tau^5)/T_r. \quad (29)$$

Obje jednadžbe mogu opisati tlak para većine tvari u cijelome faznome području. [8] Predstavljeni su različiti oblici Wagnerove jednadžbe koji upotrebljavaju peti član. Za neke tvari, npr. vodu, kisik, i neke alkohole taj peti član može imati opravdanje. Međutim, u svim ostalim slučajevima peti član nema opravdanje i nije potreban. [8]

## 2.6. Zeotropne i azeotropne smjese

Parcijalni tlakovi para dvokomponentne idealne otopine povezani su sa sastavom kapljevine Raoultovim zakonom: [7]

$$p_1 = x_1 p_1^{\bullet}, \quad p_2 = x_2 p_2^{\bullet}, \quad (30)$$

gdje je  $p_1^{\bullet}$  ravnotežni tlak para čiste komponente 1 i  $p_2^{\bullet}$  ravnotežni tlak para čiste komponente 2. Ukupni tlak pare stoga je: [7]

$$p = p_1 + p_2 = x_1 p_1^{\bullet} + x_2 p_2^{\bullet} = p_2^{\bullet} + (p_1^{\bullet} - p_2^{\bullet})x_1. \quad (31)$$

Izraz pokazuje da se ukupni tlak pare (na nekoj stalnoj temperaturi) mijenja linearno sa sastavom od  $p_2^{\bullet}$  do  $p_1^{\bullet}$  kako se  $x_1$  mijenja od 0 do 1. [7]

Sastavi kapljevine i pare u međusobnoj ravnoteži nisu nužno isti. Zdrav razum sugerira da bi para trebala biti bogatija hlapljivijom komponentom. To se očekivanje može potvrditi kako slijedi. Parcijalni tlakovi komponenata dani su jednadžbom (30). Iz Daltonova zakona slijedi da su molarni udjeli komponenti u pari,  $y_1$  i  $y_2$ : [7]

$$y_1 = p_1/p, y_2 = p_2/p. \quad (32)$$

Pod uvjetom da je otopina idealna, parcijalni i ukupni tlak mogu se iskazati preko množinskih udjela u kapljevinu iz jednadžbi (30) i (31) za ukupni tlak pare  $p$ , što daje:

$$y_1 = \frac{x_1 p_1^{\circ}}{p_2^{\circ} + (p_1^{\circ} - p_2^{\circ})x_1}, y_2 = 1 - y_1. \quad (33)$$

Jednadžba pokazuje kako se ukupni tlak pare smjese mijenja sa sastavom kapljevine. Budući da se sastav kapljevine može povezati sa sastavom pare, i ukupni tlak može se povezati sa sastavom pare: [7]

$$p = \frac{p_1^{\circ} p_2^{\circ}}{p_1^{\circ} + (p_2^{\circ} - p_1^{\circ})y_1}. \quad (34)$$

Iz jednadžbi (31) i (34) mogu se nacrtati krivulja rosišta (*vaporusa*) i krivulja prvog mjehurića (*likvidusa*) za idealnu smjesu pri niskom tlaku. Krivulja *vaporusa* je krivulja koja opisuje pri kojim će se uvjetima para početi ukapljivati, a krivulja *likvidusa* je krivulja koja opisuje pri kojim će uvjetima kapljevinu početi isparavati. Takav sustav daju samo smjese s komponentama koje imaju vrlo malu razliku u veličini i obliku čestica i koje imaju vrlo slična međudjelovanja među česticama. Takvi sustavi su rijetki. Puno češći su sustavi kod kojih su te razlike znatne te dolazi do manjeg ili većeg odstupanja od idealnog ponašanja. Ako se u takvom sustavu vrelišta ili ravnotežni tlakovi smjesa nalaze između vrijednosti za čiste komponente, sustav se naziva zeotropnim. U zeotropnom sustavu dolazi do odstupanja od Raoultova zakona te su tlakovi pri kojima dolazi do isparavanja i tlakovi pri kojima dolazi do ukapljivanja manji ili veći od tlakova koje predviđa Raoultov zakon. Ako su međudjelovanja raznovrsnih molekula jača od idealnih tada je tlak pare smjese manji od idealnog, a ako su međudjelovanja slabija tlak je veći. Mjera odstupanja od idealnosti je koeficijent aktivnosti,  $\gamma_i$ . Ovisnost koeficijenata aktivnosti o koncentraciji opisuju modeli koeficijenata aktivnosti. Ako su odstupanja od idealnosti dovoljno velika dolazi do dodirivanja krivulje rosišta i krivulje prvog mjehurića u točki koja se naziva azeotropna točka, a takav sustav naziva se azeotropnim.

Kod azeotropnih sustava postoji ekstrem krivulje *likvidusa* (ili *vaporusa*) za danu koncentraciju. [6] O pozitivnoj azeotropiji govori se kada je temperatura vrenja smjese niža od temperature vrenja komponente bilo koje vrste, a u suprotnom slučaju govori se o negativnoj azeotropiji. [6] Azeotropija se može pojaviti u jako neidealnim smjesama (na primjer voda +

alkohol) uz veliko odstupanje od Raoultova zakona, [6] uz uvjet da su vrelišta čistih komponenata dovoljno bliska. Drugim riječima, azeotropija se može pojaviti ako se sile međudjelovanja između istih molekula jako razlikuju od onih između različitih molekula. [6] U tablici 1 prikazane su vrste azeotropije u ovisnosti o neidealnosti otopine.

Tablica 1. Vrsta azeotropije ovisno o neidealnosti smjese [6]

	$1-1 = 2-2 = 1-2$	$1-1 \text{ i } 2-2 > 1-2$	$1-1 \text{ i } 2-2 < 1-2$
odstupanje od Raoultova zakona	nema odstupanja	pozitivno	negativno
azeotropija	nema azeotropije	pozitivna	negativna
koeficijent aktivnosti	$\gamma = 1$	$\gamma > 1$	$\gamma < 1$
primjer sustava	metan/etan	voda/alkohol	alkohol/amin

## 2.7. Aktivnost i koeficijent aktivnosti

Aktivnost ili aktivitet (njem. *Aktivität*, prema srednjovj. lat. *activitas*: djelovanje, djelatnost), je kemijska veličina koja, kao mjera odstupanja realnih sustava od idealnog stanja, opisuje djelatnu koncentraciju otopljene tvari u otopini. [9] S povećanjem koncentracije otopljene tvari, promjene fizičkih i kemijskih svojstava otopine razlikuju se od očekivanih u idealnoj otopini zbog međusobnog djelovanja otopljenih čestica. Te su razlike posebno velike u otopini elektrolita zbog privlačnih sila među ionima koje smanjuju slobodu njihova gibanja. Zbog toga je u otopini elektrolita aktivnost jednaka koncentraciji samo u idealnoj otopini, gdje nema privlačnih sila, a inače je od nje manja za bezdimenzijski faktor koji se naziva koeficijentom aktivnosti i označava s  $\gamma_i$ . [9]

## 2.8. Ekscesna Gibbsova energija

Ekscesna energija je razlika u energiji koju ima stvarni sustav od energije koju bi imao idealan sustav pri istoj temperaturi, tlaku i sastavu. Ekscesna Gibbsova energija je: [3]



$$g^{\text{ex}} = g - g^{\text{id}} = \left( g - \sum_i x_i g_i \right) - \left( g^{\text{id}} - \sum_i x_i g_i \right), \quad (35)$$

$$g^{\text{ex}} = (g^{\text{m}} - g^{\text{m,id}}) = \left( g^{\text{m}} - RT \sum_i x_i \ln x_i \right). \quad (36)$$

U jednadžbi (35) dodan je i oduzet zbroj Gibbsovih energija komponenata. U jednadžbi (36) uvršten je dio iz:

$$\frac{g^{\text{m,id}}}{RT} = \frac{h^{\text{m,id}}}{RT} - \frac{s^{\text{m,id}}}{R} = \sum_i x_i \ln x_i. \quad (37)$$

Nadalje, pratit će se izraz za Gibbsovu energiju miješanja (promjenu Gibbsove energije pri miješanju):

$$g^{\text{m}} = g - \sum_i x_i g_i. \quad (38)$$

Kemijski potencijal komponente nema apsolutnu vrijednost, već se izražava s obzirom na neko standardno stanje,  $\mu_i^\circ$ :

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ}. \quad (39)$$

$\hat{f}_i$  i  $f_i^\circ$  su parcijalna fugacitivnost komponente  $i$  u smjesi i u standardnom stanju; pritom se kao standardno stanje u kapljevitim otopinama uobičajeno uzima čista tvar – čista kapljevina. Pri niskim tlakovima parcijalna fugacitivnost komponente  $i$  u smjesi i u standardnom stanju po iznosu su jednake parcijalnom tlaku komponente  $i$  i ravnotežnom tlaku para komponente  $i$  pa njihov omjer termodinamički definira aktivnost komponente  $i$ . K tome, aktivnost se povezuje s množinskim udjelom komponente preko koeficijenta aktivnosti. Stoga se može pisati: [3]

$$a_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} = x_i \gamma_i. \quad (40)$$

Standardni kemijski potencijal jednak je molarnoj Gibbsovoj energiji čiste komponente, a fugacitivnost u standardnom stanju jednaka je fugacitivnosti čiste komponente:

$$\mu_i^\circ = g_i, \quad (41)$$

$$f_i^\circ = f_i. \quad (42)$$

Slijedi: [3]

$$g^m = g - \sum_i x_i g_i = \sum_i x_i (\mu_i - g) = RT \sum_i x_i \ln \left( \frac{\hat{f}_i}{f_i} \right), \quad (43)$$

$$g^m = RT \sum_i x_i \ln a_i = RT \sum_i x_i \ln(x_i \gamma_i). \quad (44)$$

Sada treba prepoznati dio jednadžbe (36) i uvrstiti ga u prethodnu jednadžbu. Dobije se:

$$g^{\text{ex}} \equiv g^m - RT \sum_i x_i \ln x_i = RT \sum_i x_i \ln(x_i \gamma_i) - RT \sum_i x_i \ln x_i = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i, \quad (45)$$

$$g^{\text{ex}} = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i. \quad (46)$$

Treba imati na umu da su koeficijenti aktivnosti i Gibbsove energije povezani – kada su koeficijenti aktivnosti svih komponenti jednaki jedinici, ekscena Gibbsova energija postaje jednaka nuli. Za idealnu otopinu ekscena Gibbsova energija je nula. [3]

## 2.9. Modeli koeficijenta aktivnosti

Pomoću modela koeficijenata aktivnosti opisuje se ovisnost koeficijenta aktivnosti o koncentraciji i kod nekih modela o temperaturi. Modeli koeficijenata aktivnosti temelje se na proračunima ekscenih veličina. [6] Prednost takvih modela je što uzimaju u obzir razna međudjelovanja i različite sile između molekula. Važno je navesti da modeli koeficijenta aktivnosti pretpostavljaju poznavanje termodinamičkih podataka za svaku čistu komponentu, za razliku od jednadžbi stanja. [6] Dije se na korelativne i prediktivne modele. Korelativni modeli imaju jedan ili više parametara koji se nelinearnom regresijom usklađuju sa eksperimentalnim mjerenjima. Korelativni modeli različitih su složenosti i različitih mogućnosti. Primjerice, Margulesov model vrlo je jednostavan i dobro opisuje samo sustave koji malo odstupaju od idealnosti. S druge strane, modeli poput NRTL-a i UNIQUAC-a složeni su i sa zadovoljavajućom točnošću mogu opisati gotovo bilo koji ravnotežni sustav para-kapljevina, kapljevina-kapljevina i para-kapljevina-kapljevina. Korelativni modeli su polinomni model, Wilsonov model, NRTL i UNIQUAC. Kod prediktivnih modela parametri su teorijski izračunati za svaku tvar ili strukturnu grupu pa se zatim mogu upotrijebiti za predviđanje koeficijenata aktivnosti bilo koje smjese bez potrebe za

eksperimentalnim mjerenjima. Predviđanja služe za sužavanje izbora čistog otapala ili smjese otapala za neku namjenu, ali nisu dovoljno točna za inženjerske proračune. Neki od prediktivnih modela su UNIFAC i ASOG.

## 2.10. Testovi konzistentnosti

Podatci koji su dobiveni eksperimentalnim mjerenjem ravnoteže para-kapljevina prvo se trebaju podvrgnuti testovima konzistentnosti. Postoji više testova konzistentnosti od kojih je prvi i najjednostavniji integralni test. Kod njega se na ordinatu ucrtavaju vrijednosti  $\ln(\gamma_2/\gamma_1)$ , a na apscisu  $x_1$  ili se točke aproksimiraju nekom funkcijom te se numerički određuje integral od  $x_1 = 0$  do  $x_1 = 1$ . Vrijednost integrala bi trebala biti nula ili blizu nule da bi se podatci smatrali termodinamički konzistentnima.

Van Nessov test konzistentnosti [10] je najkompliciraniji test konzistentnosti. U okviru testa izračunava se funkcija odstupanja po formuli:

$$\delta\gamma = \left( \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{\text{exp}} - \left( \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{\text{mod}}, \quad (47)$$

pri čemu se prvi dio odnosi na eksperimentalno izmjerene koeficijente aktivnosti, a drugi dio na koeficijente aktivnosti izračunate pomoću modela koeficijenata aktivnosti. Nakon toga se crta graf ovisnosti  $\delta\gamma$  o  $x_1$ . Na grafu se vidi odstupanje modeliranih vrijednosti od eksperimentalnih. Pravilnost u odstupanjima i prosjek odstupanja različit od nule upućuje na nekonzistentnost, tj. vrijednost odstupanja trebala bi se slučajno rasipati oko nule. Raspršenost odstupanja upućuje na slučajnu pogrešku i preciznost mjerenja, a pravilnost u odstupanjima na sustavnu pogrešku.

Na rezultat testa utječe odabrani model koeficijenata aktivnosti te se pomoću Van Nessova testa može odabrati koji model koeficijenata aktivnosti najbolje opisuje izmjerene podatke. Na kraju testa izračunava se RMS-vrijednost pomoću koje se podatci razvrstavaju u razrede termodinamičke konzistentnosti:

$$\text{RMS}(\delta\gamma) = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{n_d} \delta\gamma_j^2}{n_d}}. \quad (48)$$

Ostali testovi konzistentnosti su test beskonačnog razrjeđenja i diferencijalni test.

Eksperimentalni podatci koji ne prođu test konzistentnosti smatraju se lošima te se odbacuju. Za sve te testove ne postoji točno određena granica konzistentnosti iznad koje se podatci odbacuju, nego je to stvar osobne procjene.

## 2.11. Wilsonov model koeficijenta aktivnosti

Važan koncept ovog modela (kojeg dijeli s modelima kao što su UNIQUAC, UNIFAC...) je koncept lokalnog sastava. [6] Taj koncept podrazumijeva da je lokalni sastav oko molekule  $i$  neovisan o lokalnom sastavu oko molekule  $j$  (koncentracija oko molekule je različita od ukupne koncentracije otopine). Treba reći da taj tip modela nije termodinamički dosljedan, a hipoteza lokalnog sastava je netočna. To ih međutim ne sprječava da budu među najboljima u modeliranju odstupanja od idealnosti u kapljevitj fazi.

Izrazi za koeficijente aktivnosti i parametre modela dvokomponentnog sustava su:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right), \quad (49)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right). \quad (50)$$

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp\left(-\frac{a_{21} - a_{11}}{RT}\right), \quad (51)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_1}{v_2} \exp\left(-\frac{a_{12} - a_{22}}{RT}\right), \quad (52)$$

gdje je su  $a_{ij}$  energije međudjelovanja čestica  $i$  i  $j$ . Razlike energija međudjelovanja ponekad se zamjenjuju s  $\lambda_{12}$  i  $\lambda_{21}$ .

$$\lambda_{12} = a_{21} - a_{11}, \quad (53)$$

$$\lambda_{21} = a_{12} - a_{22}, \quad (54)$$

ili s  $A_{12}$  i  $A_{21}$ :

$$A_{12} = \frac{\lambda_{12}}{R}, \quad (55)$$

$$A_{21} = \frac{\lambda_{21}}{R}. \quad (56)$$

Parametri  $A_{ij}$  i  $A_{ji}$  su pozitivni ako je odstupanje od idealnosti pozitivno,  $\gamma_i > 1$ , inače su negativni  $\gamma_i < 1$ . [6] Ako dva parametara imaju suprotni predznak, odstupanje od idealnosti ovisit će o prevladavajućem efektu. Parametar jednak jedinici znači neutralno međudjelovanje dviju čestica. Za određivanje vrijednosti ugodivih parametara nužni su eksperimentalni podatci, što čini Wilsonov model poluempirijskim, korelativnim modelom. U dvokomponentnim otopinama treba odrediti dva parametra:  $A_{12}$  i  $A_{21}$ . Dobivaju se iz eksperimentalnih podataka. [6]

Wilsonov model primjenljiv je za opis neidealnosti kapljevitih otopina vrlo različitih svojstava, uključujući sustave s polarnim komponentama. [11] Primjenjuje se za opis ravnoteže para-kapljevine, ali ne i za opis ravnoteže kapljevine-kapljevine. Model, naime, ne može predvidjeti djelomičnu mješljivost komponenata.

## 2.12. Model koeficijenta aktivnosti NRTL

Model NRTL (engl. *nonrandom two-liquid*) zasnovan je na dvama važnim konceptima: konceptu lokalnog sastava i neslučajne disperzije. [6] Drugi navedeni koncept odražava neslučajni aspekt raspodjele molekula u otopini, uzrokovan efektima koji ne potječu od razlika u energijama međudjelovanja između molekula. Kod NRTL-a, neslučajna raspodjela molekula opisuje se parametrom  $\alpha$ .

Izrazi za koeficijente aktivnosti i parametre modela dvokomponentnog sustava su:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_1 G_{12} + x_2)^2} \right], \quad (57)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right], \quad (58)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}), \quad (59)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}), \quad (60)$$

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT}, \quad (61)$$

$$\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT}, \quad (62)$$

gdje su  $g_{ij}$  energije međudjelovanja, a  $\alpha_{12}$  je parametar neslučajnosti.

Na osnovi podataka u velikom broju sustava uočene su određene pravilnosti u iznosu parametra  $\alpha_{12}$ . [11] Stoga se on uglavnom 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.

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 Wilsonova modela, i ovdje se parametri određeni u binarnim sustavima u načelu mogu prenijeti u višekomponentne, bez potrebe za dopunskim eksperimentiranjem. Rezultati, međutim, nisu uvijek dobri. [11]

### 2.13. Model koeficijenta aktivnosti UNIQUAC

Kratica UNIQUAC dolazi od engl: *UNI*versal *QU*asi *C*hemical. To je još jedan dobro poznat termodinamički model koji se uglavnom primjenjuje za opis ravnoteža kapljevina-kapljevina i para-kapljevina. [6] Također se temelji na konceptu lokalnog sastava. UNIQUAC razdvaja koeficijente aktivnosti na dva doprinosa. Prvi, kombinatorni dio, opisuje entropijski doprinos, a drugi, rezidualni dio, opisuje entalpijski doprinos:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R, \quad (63)$$

Rezidualni doprinos opisuje ostatnu (rezidualnu) neidealnost otopine koja ne potječe od razlika u veličini i obliku čestica komponenata. [11] Radi se, dakle, o neidealnosti otopine koja je posljedica međudjelovanja čestica. Taj se član izvodi iz staničnog modela kapljevine i uključuje lokalne koncentracije čestica, slično kao i Wilsonov model i model NRTL. Karakteristična veličina je Gibbsova interakcijska energija, koja uključuje sve entalpijske efekte miješanja, i nekombinatornu (interakcijsku) entropiju miješanja. [11]

Kombinatorni se doprinos u opisuje nizom jednadžbi:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^{n_k} x_j l_j, \quad (64)$$

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1), \quad (65)$$

$$\Theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^{n_k} x_j q_j}, \quad (66)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^{n_k} x_j r_j}, \quad (67)$$

gdje su  $x_i$ ,  $\Theta_i$  i  $\Phi_i$  molarni, površinski i volumni udio molekule  $i$ , a  $l_i$  je faktor ovisan o van der Waalsovom volumenu,  $r_i$ , i površini,  $q_i$ , molekule  $i$  (bezdimenzijski parametri). [6] Slično,  $\Phi_i$  i  $\Theta_i$  ovise o  $r_i$  i  $q_i$ . Vrijednosti  $r_i$  i  $q_i$  stoga su neophodne za primjenu modela; izračunavaju se iz neovisnih mjerenja i nalaze se u tablicama.

Rezidualni se doprinos izračunava prema:

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left( 1 - \ln \sum_{j=1}^{n_k} \Theta_j \tau_{ji} - \sum_{j=1}^{n_k} \frac{\Theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^{n_k} \Theta_k \tau_{kj}} \right). \quad (68)$$

Parametri međudjelovanja  $\tau_{ij}$  određuju se koreliranjem eksperimentalnih podataka, slično kao kod većine dosad opisanih modela. [11] Njihov fizički smisao je razlika interakcijskih energija heterogenog i homogenog međudjelovanja:

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT}\right). \quad (69)$$

UNIQUAC je, kao i NRTL, primjenjiv kako za mješljive, tako i za djelomično mješljive kapljevine, pa može opisivati ravnoteže para-kapljevina i kapljevina-kapljevina. [11] 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. [11] 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 ekscesnu Gibbsovu energiju sustava.

### 3. LITERATURNI PODATCI

Literaturni podatci o ravnoteži para-kapljevina u sustavu aceton (1) – voda (2) prikazani su u tablicama 2-29.

Al-Sahhaf i Jabbar [12] određivali su izobarne podatke za sustav aceton (1) – voda (2) s dodatkom i bez dodatka soli. Glavni dio destilacijske aparature činila je cilindrična tikvica od 1 L s dvostrukom stjenkom. Magnetska miješalica služila je da bi se homogenizirala kapljevita faza, ubrzalo otapanje soli i u isto vrijeme smanjile nepravilnosti u vrenju. Posuda za vrenje bila je omotana vakuumskim omotačem koji je dodatno posrebn da bi se smanjili gubici topline i time kondenzacija. Temperatura je mjerena dvama živinim termometrima sa točnošću mjerenja od 0,1 K. Tlak je mjeran manometrom sa točnošću od 0,005 bara. Sastav smjese određen je pomoću plinskog kromatografa (Varian 3300). Vjeruje se da je točnost izmjerenih molarnih udjela iznosila  $\pm 0,002$ . U aparaturu je ulijevano 50-80 ml pripremljene smjese. Ravnoteža se postizala cirkuliranjem kapljevine i kondenzirane pare. Prvi uzorci kapljevine i pare uzeti su nakon 30 minuta, a zatim nakon 10-15 minuta više uzoraka kako bi se uvjerali da je ravnoteža postignuta. Rezultati su prikazani u tablicama 2-6.

Tablica 2. Izobarni podatci Al-Sahhafa i Jabbara pri 101 300 Pa. [12]

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$T/^\circ\text{C}$	$T/\text{K}$	$p/\text{bar}$	$p/\text{Pa}$
0,981	0,019	0,984	0,016	56,70	329,85	1,013	101300
0,944	0,056	0,951	0,049	56,80	329,95	1,013	101300
0,912	0,088	0,921	0,079	56,85	330,00	1,013	101300
0,761	0,239	0,886	0,114	57,35	330,50	1,013	101300
0,642	0,358	0,855	0,145	58,55	331,70	1,013	101300
0,526	0,474	0,841	0,159	58,85	332,00	1,013	101300
0,443	0,557	0,829	0,171	59,45	332,60	1,013	101300
0,330	0,670	0,813	0,187	60,55	333,70	1,013	101300
0,155	0,845	0,769	0,231	63,80	336,95	1,013	101300
0,081	0,919	0,713	0,287	70,10	343,25	1,013	101300
0,069	0,931	0,695	0,305	71,85	345,00	1,013	101300
0,036	0,964	0,537	0,463	79,85	353,00	1,013	101300
0,014	0,986	0,350	0,650	90,00	363,15	1,013	101300
0,013	0,987	0,252	0,748	90,35	363,50	1,013	101300
0,004	0,996	0,129	0,871	95,80	368,95	1,013	101300



Tablica 3. Izobarni podatci Al-Sahhafa i Jabbara pri 80 000 Pa. [12]

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$T/^\circ\text{C}$	$T/\text{K}$	$p/\text{bar}$	$p/\text{Pa}$
0,995	0,005	0,991	0,009	50,60	323,75	0,8	80000
0,955	0,045	0,961	0,039	50,80	323,95	0,8	80000
0,899	0,101	0,931	0,069	50,90	324,05	0,8	80000
0,807	0,193	0,905	0,095	51,00	324,15	0,8	80000
0,736	0,264	0,881	0,119	51,40	324,55	0,8	80000
0,650	0,350	0,869	0,131	51,60	324,75	0,8	80000
0,532	0,468	0,849	0,151	51,80	324,95	0,8	80000
0,436	0,564	0,846	0,154	52,00	325,15	0,8	80000
0,313	0,687	0,838	0,162	52,60	325,75	0,8	80000
0,301	0,699	0,831	0,169	52,80	325,95	0,8	80000
0,212	0,788	0,815	0,185	54,90	328,05	0,8	80000
0,093	0,907	0,735	0,265	61,40	334,55	0,8	80000
0,084	0,916	0,702	0,298	63,00	336,15	0,8	80000
0,052	0,948	0,630	0,370	68,90	342,05	0,8	80000
0,039	0,961	0,571	0,429	71,80	344,95	0,8	80000
0,018	0,982	0,358	0,642	81,90	355,05	0,8	80000

Tablica 4. Izobarni podatci Al-Sahhafa i Jabbara pri 60 000 Pa. [12]

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$T/^\circ\text{C}$	$T/\text{K}$	$p/\text{bar}$	$p/\text{Pa}$
0,994	0,006	0,991	0,009	42,10	315,25	0,6	60000
0,969	0,031	0,970	0,030	42,20	315,35	0,6	60000
0,894	0,106	0,932	0,068	42,80	315,95	0,6	60000
0,875	0,125	0,931	0,069	43,00	316,15	0,6	60000
0,797	0,203	0,909	0,091	43,30	316,45	0,6	60000
0,758	0,242	0,899	0,101	43,60	316,75	0,6	60000
0,647	0,353	0,869	0,131	44,00	317,15	0,6	60000
0,515	0,485	0,865	0,135	44,60	317,75	0,6	60000
0,437	0,563	0,858	0,142	44,80	317,95	0,6	60000
0,313	0,687	0,854	0,146	46,10	319,25	0,6	60000
0,278	0,722	0,841	0,159	46,60	319,75	0,6	60000
0,256	0,744	0,840	0,160	47,00	320,15	0,6	60000
0,161	0,839	0,802	0,198	49,10	322,25	0,6	60000
0,130	0,870	0,788	0,212	50,60	323,75	0,6	60000
0,057	0,943	0,662	0,338	59,60	332,75	0,6	60000
0,029	0,971	0,524	0,476	68,70	341,85	0,6	60000
0,016	0,984	0,394	0,606	75,10	348,25	0,6	60000

Tablica 5. Izobarni podatci Al-Sahhafa i Jabbara pri 40 000 Pa. [12]

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$T/^\circ\text{C}$	$T/\text{K}$	$p/\text{bar}$	$p/\text{Pa}$
0,984	0,016	0,984	0,016	32,40	305,55	0,4	40000
0,954	0,046	0,961	0,039	32,50	305,65	0,4	40000
0,891	0,109	0,937	0,063	32,70	305,85	0,4	40000
0,787	0,213	0,900	0,100	33,30	306,45	0,4	40000
0,659	0,341	0,888	0,112	33,70	306,85	0,4	40000
0,494	0,506	0,877	0,123	34,40	307,55	0,4	40000
0,438	0,562	0,866	0,134	34,70	307,85	0,4	40000
0,279	0,721	0,851	0,149	36,20	309,35	0,4	40000
0,231	0,769	0,839	0,161	36,60	309,75	0,4	40000
0,139	0,861	0,791	0,209	38,80	311,95	0,4	40000
0,088	0,912	0,742	0,258	45,00	318,15	0,4	40000
0,049	0,951	0,661	0,339	51,10	324,25	0,4	40000
0,028	0,972	0,520	0,480	58,40	331,55	0,4	40000
0,014	0,986	0,327	0,673	65,80	338,95	0,4	40000

Tablica 6. Izobarni podatci Al-Sahhafa i Jabbara pri 20 000 Pa. [12]

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$T/^\circ\text{C}$	$T/\text{K}$	$p/\text{bar}$	$p/\text{Pa}$
0,999	0,001	0,999	0,001	16,40	289,55	0,2	20000
0,889	0,111	0,851	0,149	16,80	289,95	0,2	20000
0,837	0,163	0,944	0,056	17,00	290,15	0,2	20000
0,754	0,246	0,920	0,080	17,50	290,65	0,2	20000
0,613	0,387	0,908	0,092	17,80	290,95	0,2	20000
0,464	0,536	0,907	0,093	18,10	291,25	0,2	20000
0,273	0,727	0,898	0,102	20,40	293,55	0,2	20000
0,189	0,811	0,856	0,144	21,80	294,95	0,2	20000
0,150	0,850	0,821	0,179	23,00	296,15	0,2	20000
0,084	0,916	0,752	0,248	28,80	301,95	0,2	20000
0,066	0,934	0,724	0,276	31,00	304,15	0,2	20000
0,038	0,962	0,606	0,394	37,80	310,95	0,2	20000
0,009	0,991	0,233	0,767	52,60	325,75	0,2	20000

Beare i suradnici [13] određivali su izotermne podatke o ravnoteži para-kapljevina pri 25 °C. Posuda za vrenje bila je uronjena je izravno u veliku vodenu kupelj okruženu većom zračnom kupelji radi bolje toplinske izolacije. Uzorak poznate mase i sastava uveden je u posudu za vrenje. Nakon zagrijavanja obiju kupelji do željenih temperatura, započeto je cirkuliranje parne faze u sustavu prikladnom pumpom. Nakon ustaljivanja tlaka, ugašena je pumpa, te su očitani ravnotežna

temperatura i tlak. Parna faza zatim je prebačena u staklenu ampulu poznate mase koja je zataljena i nakon hlađenja izvagana. Razlike odvaga omogućile su izračunavanje udjela pare u ravnoteži te, iz mase, temperature i tlaka, izračunavanje sastava pare. Rezultati su prikazani u tablici 7.

Tablica 7. Izotermni podatci Bearea i suradnika pri 25 °C. [13]

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$T/^\circ\text{C}$	$T/\text{K}$	$p/\text{bar}$	$p/\text{Pa}$	$p/\text{mmHg}$
0,0194	0,9806	0,5234	0,4766	25,00	298,15	0,06679	6679	50,10
0,0289	0,9711	0,6212	0,3788	25,00	298,15	0,08239	8239	61,80
0,0449	0,9551	0,7168	0,2832	25,00	298,15	0,10839	10840	81,30
0,0556	0,9444	0,7591	0,2409	25,00	298,15	0,12252	12250	91,90
0,0939	0,9061	0,8351	0,1649	25,00	298,15	0,16812	16812	126,10
0,0951	0,9049	0,8416	0,1584	25,00	298,15	0,16879	16879	126,60
0,1310	0,8690	0,8618	0,1382	25,00	298,15	0,19238	19238	144,30
0,1470	0,8530	0,8768	0,1232	25,00	298,15	0,20078	20078	150,60
0,1791	0,8209	0,8782	0,1218	25,00	298,15	0,21305	21305	159,80
0,2654	0,7346	0,8856	0,1144	25,00	298,15	0,23478	23478	176,10
0,3538	0,6462	0,8954	0,1046	25,00	298,15	0,24585	24585	184,40
0,5808	0,4192	0,9158	0,0842	25,00	298,15	0,26544	26544	199,10
0,7852	0,2148	0,9421	0,0579	25,00	298,15	0,28464	28464	213,50

Brunjes i Bogart [14] izobarno su određivali ravnotežu para-kapljevina u binarnim sustavima etanol – *n*-butanol, aceton – voda i izopropanol – voda pri 760 mmHg. Primjenjivali su Othmerovu destilacijsku aparaturu s recirkulacijom kondenzata, a izvorna aparatura izmijenjena je da bi se omogućilo vanjsko plinsko zagrijavanje sustava, a pomoćno ventilacijsko hladilo trajno je pričvršćeno na odušak. Tijekom destilacije sustava aceton – voda na kraj malog ventilacijskog hladila bilo je izravno pričvršćeno dodatno dugačko hladilo s plaštem. Koncentracija acetona u uzorcima kapljevite faze i kondenzata određena je piknometrijski. Rezultati su prikazani u tablici 8.

Tablica 8. Izobarni podatci Brunjesa i Bogarta pri 760 mmHg (101325 Pa). [14]

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$T/^\circ\text{C}$	$T/\text{K}$	$p/\text{bar}$	$p/\text{Pa}$	$p/\text{mmHg}$
0,9840	0,0160	0,9844	0,0156	56,5	329,7	1,01325	101325	760
0,9747	0,0253	0,9793	0,0207	56,6	329,8	1,01325	101325	760
0,9638	0,0362	0,9715	0,0285	56,8	330,0	1,01325	101325	760
0,9383	0,0617	0,9562	0,0438	57,0	330,2	1,01325	101325	760
0,9237	0,0763	0,9472	0,0528	57,7	330,9	1,01325	101325	760
0,9004	0,0996	0,9353	0,0647	57,6	330,8	1,01325	101325	760
0,8655	0,1345	0,9208	0,0792	57,7	330,9	1,01325	101325	760
0,8208	0,1792	0,9037	0,0963	58,1	331,3	1,01325	101325	760
0,7629	0,2371	0,8871	0,1129	58,4	331,6	1,01325	101325	760
0,7257	0,2743	0,8790	0,1210	58,8	332,0	1,01325	101325	760
0,6829	0,3171	0,8723	0,1277	58,8	332,0	1,01325	101325	760
0,6232	0,3768	0,8603	0,1397	59,4	332,6	1,01325	101325	760
0,5228	0,4772	0,8512	0,1488	59,8	333,0	1,01325	101325	760
0,5096	0,4904	0,8524	0,1476	59,8	333,0	1,01325	101325	760
0,4439	0,5561	0,8421	0,1579	60,3	333,5	1,01325	101325	760
0,3085	0,6915	0,8309	0,1691	60,9	334,1	1,01325	101325	760
0,1727	0,8273	0,8073	0,1927	62,7	335,9	1,01325	101325	760
0,1164	0,8836	0,7777	0,2223	65,3	338,5	1,01325	101325	760
0,0638	0,9362	0,6809	0,3191	72,1	345,3	1,01325	101325	760
0,0221	0,9779	0,4488	0,5512	85,2	358,4	1,01325	101325	760
0,0115	0,9885	0,2791	0,7209	92,0	365,2	1,01325	101325	760

Ramalho i Drolet [15] određivali su izotermne podatke za binarne sustave aceton – 2-propanol, aceton – voda i 2-propanol – voda pri 75 °C i za ternarni sustav aceton – 2-propanol – voda, također pri 75 °C. Eksperimentalna aparatura zasnivala se na ebulliometrima u kojima kapljevina poznatog sastava vrije pri stalnom tlaku uz povrat kondenzata i mjeri se vrelište. Primijenjena je aparatura s trima ebulliometrima koji su istovremeno radili pri istom tlaku, da bi se ubrzalo prikupljanje podataka. Temperatura je mjerena platinskim otporničkim termometrima. Sastav pare nije određivan nego je izračunat iz ravnotežnoga tlaka i temperature. Procjenjuje se da je pogreška u takvom određivanju molarnih udjela iznosila najviše 1 %. Rezultati su prikazani u tablici 9.

Tablica 9. Izotermni podatci Ramalha i Droleta pri 75 °C. [15]

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$T/^\circ\text{C}$	$T/\text{K}$	$p/\text{bar}$	$p/\text{Pa}$	$p/\text{mmHg}$
0,9	0,1	0,92054	0,07946	75	348,15	1,8478	184780	1386,0
0,8	0,2	0,87377	0,12623	75	348,15	1,8009	180090	1350,8
0,7	0,3	0,83909	0,16091	75	348,15	1,7504	175040	1312,9
0,6	0,4	0,82069	0,17931	75	348,15	1,7080	170800	1281,1
0,5	0,5	0,81167	0,18833	75	348,15	1,6447	164470	1233,6
0,4	0,6	0,80977	0,19023	75	348,15	1,5964	159640	1197,4
0,3	0,7	0,79124	0,20876	75	348,15	1,5720	157200	1179,1
0,2	0,8	0,75622	0,24378	75	348,15	1,5099	150990	1132,5
0,1	0,9	0,71079	0,28921	75	348,15	1,178	117800	883,7

Eduljee i suradnici [16] nisu eksperimentalno određivali ravnotežu para-kapljevina u sustavu aceton (1) – voda (2), nego su prikupili i obradili ranije eksperimentalne podatke. Podatci iz njihova rada prikazani su u tablici 10.

Tablica 10. Izobarni podatci Eduljeea i suradnika pri 760 mmHg (101325 Pa). [16]

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$T/^\circ\text{C}$	$T/\text{K}$	$p/\text{bar}$	$p/\text{Pa}$	$p/\text{mmHg}$
0,00	1,00	0,0000	1,0000	100,00	373,15	1,01325	101325	760
0,01	0,99	0,2975	0,7025	90,66	363,81	1,01325	101325	760
0,02	0,98	0,4451	0,5549	84,75	357,90	1,01325	101325	760
0,03	0,97	0,5336	0,4664	80,60	353,75	1,01325	101325	760
0,04	0,96	0,5922	0,4078	77,50	350,65	1,01325	101325	760
0,05	0,95	0,6340	0,3660	75,13	348,28	1,01325	101325	760
0,075	0,93	0,7000	0,3000	70,87	344,02	1,01325	101325	760
0,10	0,90	0,7384	0,2616	68,19	341,34	1,01325	101325	760
0,125	0,88	0,7636	0,2364	66,32	339,47	1,01325	101325	760
0,15	0,85	0,7813	0,2187	65,02	338,17	1,01325	101325	760
0,20	0,80	0,8047	0,1953	63,39	336,54	1,01325	101325	760
0,25	0,75	0,8194	0,1806	62,24	335,39	1,01325	101325	760
0,30	0,70	0,8295	0,1705	61,45	334,60	1,01325	101325	760
0,35	0,65	0,8369	0,1631	60,78	333,93	1,01325	101325	760
0,40	0,60	0,8426	0,1574	60,39	333,54	1,01325	101325	760
0,45	0,55	0,8470	0,1530	60,08	333,23	1,01325	101325	760
0,50	0,50	0,8518	0,1482	59,91	333,06	1,01325	101325	760
0,55	0,45	0,8571	0,1429	59,80	332,95	1,01325	101325	760
0,60	0,40	0,8634	0,1366	59,55	332,70	1,01325	101325	760
0,65	0,35	0,8706	0,1294	59,25	332,40	1,01325	101325	760
0,70	0,30	0,8791	0,1209	58,79	331,94	1,01325	101325	760
0,75	0,25	0,8893	0,1107	58,44	331,59	1,01325	101325	760
0,80	0,20	0,9017	0,0983	58,07	331,22	1,01325	101325	760
0,85	0,15	0,9172	0,0828	57,50	330,65	1,01325	101325	760
0,90	0,10	0,9371	0,0629	57,07	330,22	1,01325	101325	760
0,95	0,05	0,9634	0,0366	56,50	329,65	1,01325	101325	760
1,00	0,00	1,0000	0,0000	54,14	327,29	1,01325	101325	760

Izotermni podatci Griswolda i suradnika nisu bili dostupni u izvornim radovima, nego samo u kompilaciji podataka o ravnoteži para kapljevine koju su priredili Hirata i suradnici. [17]

Izotermni podatci prikazani su u tablicama 11 i 12. Slično je i s izobarnim podacima Kojime i suradnika koji su prikazani u tablici 13. [17]

Tablica 11. Izotermni podatci Griswolda i suradnika na 200 °C. [17]

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$T/^\circ\text{C}$	$T/\text{K}$	$p/\text{bar}$	$p/\text{Pa}$	$p/\text{atm}$
0,0013	0,9987	0,0160	0,9840	200,00	473,15	15,99	1599000	15,78
0,0022	0,9978	0,0245	0,9755	200,00	473,15	16,19	1619000	15,98
0,0182	0,9818	0,1360	0,8640	200,00	473,15	18,19	1819000	17,95
0,0250	0,9750	0,1840	0,8160	200,00	473,15	18,88	1888000	18,63
0,0450	0,9550	0,2680	0,7320	200,00	473,15	21,50	2150000	21,22
0,0920	0,9080	0,3540	0,6460	200,00	473,15	24,19	2419000	23,87
0,2260	0,7740	0,4550	0,5450	200,00	473,15	27,29	2729000	26,93
0,3620	0,6380	0,5020	0,4980	200,00	473,15	28,74	2874000	28,36
0,3930	0,6070	0,5170	0,4830	200,00	473,15	29,01	2901000	28,63
0,4460	0,5540	0,5400	0,4600	200,00	473,15	29,42	2942000	29,04
0,5120	0,4880	0,5750	0,4250	200,00	473,15	29,90	2990000	29,51
0,5510	0,4490	0,5950	0,4050	200,00	473,15	30,25	3025000	29,85
0,6340	0,3660	0,6480	0,3520	200,00	473,15	30,32	3032000	29,92
0,6590	0,3410	0,6650	0,3350	200,00	473,15	30,53	3053000	30,13
0,7350	0,2650	0,7220	0,2780	200,00	473,15	30,46	3046000	30,06
0,7580	0,2420	0,7430	0,2570	200,00	473,15	30,32	3032000	29,92
0,7720	0,2280	0,7530	0,2470	200,00	473,15	30,25	3025000	29,85
0,8160	0,1840	0,7940	0,2060	200,00	473,15	29,97	2997000	29,58
0,8670	0,1330	0,8470	0,1530	200,00	473,15	29,50	2950000	29,11
0,8770	0,1230	0,8580	0,1420	200,00	473,15	29,42	2942000	29,04
0,9300	0,0700	0,9190	0,0810	200,00	473,15	28,46	2846000	28,09
0,9370	0,0630	0,9280	0,0720	200,00	473,15	28,32	2832000	27,95
0,9400	0,0600	0,9310	0,0690	200,00	473,15	28,39	2839000	28,02
0,9780	0,0220	0,9760	0,0240	200,00	473,15	27,90	2790000	27,54
0,9790	0,0210	0,9770	0,0230	200,00	473,15	27,90	2790000	27,54

Tablica 12. Izotermni podatci Griswolda i Wonga pri 150 °C. [17]

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$T/^\circ\text{C}$	$T/\text{K}$	$p/\text{bar}$	$p/\text{Pa}$	$p/\text{mmHg}$
0,024	0,976	0,295	0,705	150,00	423,15	6,7218	672180	5041,8
0,163	0,837	0,525	0,475	150,00	423,15	9,3731	937310	7030,4
0,349	0,651	0,588	0,412	150,00	423,15	11,034	1103400	8276,4
0,430	0,570	0,616	0,384	150,00	423,15	11,277	1127700	8458,8
0,578	0,422	0,677	0,323	150,00	423,15	11,683	1168300	8762,8
0,686	0,314	0,731	0,269	150,00	423,15	11,885	1188500	8914,8
0,722	0,278	0,750	0,250	150,00	423,15	11,946	1194600	8960,4
0,763	0,237	0,777	0,223	150,00	423,15	12,017	1201700	9013,6
0,818	0,182	0,821	0,179	150,00	423,15	12,007	1200700	9006,0
0,854	0,146	0,845	0,155	150,00	423,15	11,987	1198700	8990,8
0,887	0,113	0,877	0,123	150,00	423,15	10,962	1096200	8222,4
0,912	0,088	0,902	0,098	150,00	423,15	11,814	1181400	8861,6
0,960	0,040	0,957	0,043	150,00	423,15	11,612	1161200	8709,6
0,970	0,030	0,968	0,032	150,00	423,15	11,561	1156100	8671,6

Tablica 13. Izobarni podatci Kojime i suradnika pri 760 mmHg (101325 Pa). [17]

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$T/^\circ\text{C}$	$T/\text{K}$	$p/\text{bar}$	$p/\text{Pa}$	$p/\text{mmHg}$
0,0500	0,9500	0,6381	0,3619	74,80	347,95	1,01325	101325	760
0,1000	0,9000	0,7301	0,2699	68,53	341,68	1,01325	101325	760
0,1500	0,8500	0,7716	0,2284	65,26	338,41	1,01325	101325	760
0,2000	0,8000	0,7916	0,2084	63,59	336,74	1,01325	101325	760
0,2500	0,7500	0,8034	0,1966	62,60	335,75	1,01325	101325	760
0,3000	0,7000	0,8124	0,1876	61,87	335,02	1,01325	101325	760
0,3500	0,6500	0,8201	0,1799	61,26	334,41	1,01325	101325	760
0,4000	0,6000	0,8269	0,1731	60,75	333,90	1,01325	101325	760
0,4500	0,5500	0,8326	0,1674	60,35	333,50	1,01325	101325	760
0,5000	0,5000	0,8387	0,1613	59,95	333,10	1,01325	101325	760
0,5500	0,4500	0,8455	0,1545	59,54	332,69	1,01325	101325	760
0,6000	0,4000	0,8532	0,1468	59,12	332,27	1,01325	101325	760
0,6500	0,3500	0,8615	0,1385	58,71	331,86	1,01325	101325	760
0,7000	0,3000	0,8712	0,1288	58,29	331,44	1,01325	101325	760
0,7500	0,2500	0,8817	0,1183	57,90	331,05	1,01325	101325	760
0,8000	0,2000	0,8950	0,1050	57,49	330,64	1,01325	101325	760
0,8500	0,1500	0,9118	0,0882	57,08	330,23	1,01325	101325	760
0,9000	0,1000	0,9335	0,0665	56,68	329,83	1,01325	101325	760
0,9500	0,0500	0,9627	0,0373	56,30	329,45	1,01325	101325	760



Manojkumar i Sivaprakash [18] ispitivali su primjenjivost modela UNIQUAC i UNIFAC za predviđanje azeotropa za sustave binarne sustave etanol – voda, aceton – voda, etanol – benzen i metanol – voda. Zatim su eksperimentalno određivali podatke o ravnoteži para-kapljevina za te sustave. Zaključak je da oba modela dobro opisuju tu ravnotežu za odabrane sustave. Za mjerenje ravnoteže primijenili su Othmerovu destilacijsku aparaturu s recirkulacijom. Kapacitet posude za vrenje bio je oko 100 ml, a uređaj je bio opremljen refluksnim hladilom. Binarna kapljevina poznatog sastava uvedena je u aparaturu i destilirana uz električno grijanje. Para se kondenzirala u povratnom hladilu s cirkulacijom hladne vode. Hladilo je bilo opremljeno kvarcnim termometrom za mjerenje ravnotežne temperature. Nakon uspostavljanja ravnoteže, zagrijavanje je zaustavljeno i uzeti su uzorci kapljevine i kondenzata para. Uzorci su ohlađeni i analizirani plinskom kromatografijom. Podatci su prikazani u tablici 14.

Tablica 14. Izobarni podatci Manojkumara i Sivaprakasha pri 101 325 Pa. [18]

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$T/ ^\circ\text{C}$	$T/\text{K}$	$p/\text{bar}$	$p/\text{Pa}$
0,0615	0,9385	0,5981	0,4019	74,80	347,95	1,01325	101325
0,1253	0,8747	0,7401	0,2599	68,53	341,68	1,01325	101325
0,1492	0,8508	0,7616	0,2384	65,26	338,41	1,01325	101325
0,2124	0,7876	0,7912	0,2088	63,59	336,74	1,01325	101325
0,3214	0,6786	0,8204	0,1796	60,75	333,90	1,01325	101325
0,4201	0,5799	0,8369	0,1631	59,95	333,10	1,01325	101325
0,4961	0,5039	0,8387	0,1613	59,12	332,27	1,01325	101325
0,6126	0,3874	0,8592	0,1408	58,29	331,44	1,01325	101325
0,6971	0,3029	0,8712	0,1288	57,49	330,64	1,01325	101325
0,7838	0,2162	0,8895	0,1105	56,68	329,83	1,01325	101325
0,8923	0,1077	0,9233	0,0767	56,30	329,45	1,01325	101325

Othmer i suradnici [19] određivali su ravnotežu para-kapljevina pri različitim tlakovima u binarnim sustavima aceton – metil-etil-keton, metil-etil-keton – voda i aceton – voda i ternarnom sustavu aceton – metil-etil-keton – voda. Primjenjivali su (Othmerovu) destilacijsku aparaturu s recirkulacijom od nehrđajućeg čelika koja je omogućivala mjerenje do tlakova od 35 bar. Tlak je mjereno serijski spojenim tlakomjerom s utezima i diferencijalnim živinim manometrom, a regulirao se uravnoteživanjem unosa i izlaza topline u prikladnom plinskom spremniku. Temperature u različitim točkama sustava mjerene su termoparovima željezo-konstantan s točnošću  $\pm 0,3$  °C. Sastavi sustava aceton – voda određivani su iz piknometrijskih mjerenja pri

25 °C. Preciznost mjerenja gustoće bila je  $\pm 0,0003$  g/mL što odgovara analitičkoj preciznosti od  $\pm 0,2$  % masenog udjela. Podatci su prikazani u tablicama 15-21.

Tablica 15. Izobarni podatci Othmera i suradnika pri 14,7 psi (101300 Pa). [19]

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$T/^\circ\text{C}$	$T/\text{K}$	$p/\text{bar}$	$p/\text{Pa}$	$p/\text{psi}$
0,850	0,150	0,918	0,082	57,1	330,3	1,013	101300	14,7
0,793	0,207	0,900	0,100	57,4	330,6	1,013	101300	14,7
0,661	0,339	0,860	0,140	58,5	331,7	1,013	101300	14,7
0,609	0,391	0,847	0,153	58,9	332,1	1,013	101300	14,7
0,538	0,462	0,840	0,160	59,5	332,7	1,013	101300	14,7
0,506	0,494	0,837	0,163	59,7	332,9	1,013	101300	14,7
0,444	0,556	0,832	0,168	60,0	333,2	1,013	101300	14,7
0,300	0,700	0,809	0,191	61,1	334,3	1,013	101300	14,7
0,264	0,736	0,802	0,198	61,8	335,0	1,013	101300	14,7
0,120	0,880	0,756	0,244	66,2	339,4	1,013	101300	14,7
0,041	0,959	0,585	0,415	76,5	349,7	1,013	101300	14,7
0,023	0,977	0,462	0,538	83,0	356,2	1,013	101300	14,7
0,010	0,990	0,335	0,665	87,8	361,0	1,013	101300	14,7

Tablica 16. Izobarni podatci Othmera i suradnika pri 50 psi (344800 Pa). [19]

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$T/^\circ\text{C}$	$T/\text{K}$	$p/\text{bar}$	$p/\text{Pa}$	$p/\text{psi}$
0,950	0,050	0,951	0,049	98,2	371,4	3,448	344800	50
0,890	0,110	0,903	0,097	98,4	371,6	3,448	344800	50
0,778	0,222	0,830	0,170	98,6	371,8	3,448	344800	50
0,633	0,367	0,768	0,232	98,8	372,0	3,448	344800	50
0,545	0,455	0,747	0,253	99,0	372,2	3,448	344800	50
0,388	0,612	0,718	0,282	99,9	373,1	3,448	344800	50
0,273	0,727	0,695	0,305	101,3	374,5	3,448	344800	50
0,194	0,806	0,670	0,330	102,8	376,0	3,448	344800	50
0,107	0,893	0,608	0,392	106,0	379,2	3,448	344800	50
0,055	0,945	0,518	0,482	112,0	385,2	3,448	344800	50
0,024	0,976	0,398	0,602	120,0	393,2	3,448	344800	50
0,017	0,983	0,349	0,651	122,5	395,7	3,448	344800	50

Tablica 17. Izobarni podatci Othmera i suradnika pri 100 psi (689500 Pa). [19]

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$T/^\circ\text{C}$	$T/\text{K}$	$p/\text{bar}$	$p/\text{Pa}$	$p/\text{psi}$
0,925	0,075	0,912	0,088	126,0	399,2	6,895	689500	100
0,842	0,158	0,845	0,155	125,4	398,6	6,895	689500	100
0,754	0,246	0,781	0,219	125,7	398,9	6,895	689500	100
0,559	0,441	0,700	0,300	126,6	399,8	6,895	689500	100
0,444	0,556	0,665	0,335	128,3	401,5	6,895	689500	100
0,341	0,659	0,650	0,350	129,0	402,2	6,895	689500	100
0,229	0,771	0,618	0,382	129,6	402,8	6,895	689500	100
0,144	0,856	0,582	0,418	131,1	404,3	6,895	689500	100
0,078	0,922	0,507	0,493	136,4	409,6	6,895	689500	100
0,036	0,964	0,395	0,605	142,3	415,5	6,895	689500	100
0,014	0,986	0,249	0,751	150,7	423,9	6,895	689500	100

Tablica 18. Izobarni podatci Othmera i suradnika pri 200 psi (1379000 Pa). [19]

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$T/^\circ\text{C}$	$T/\text{K}$	$p/\text{bar}$	$p/\text{Pa}$	$p/\text{psi}$
0,863	0,137	0,850	0,150	157,2	430,4	13,79	1379000	200
0,752	0,248	0,758	0,242	157,6	430,8	13,79	1379000	200
0,641	0,359	0,699	0,301	157,8	431,0	13,79	1379000	200
0,590	0,410	0,669	0,331	157,9	431,1	13,79	1379000	200
0,489	0,511	0,632	0,368	158,4	431,6	13,79	1379000	200
0,382	0,618	0,595	0,405	159,1	432,3	13,79	1379000	200
0,372	0,628	0,593	0,407	159,9	433,1	13,79	1379000	200
0,244	0,756	0,561	0,439	160,6	433,8	13,79	1379000	200
0,175	0,825	0,526	0,474	162,5	435,7	13,79	1379000	200
0,136	0,864	0,495	0,505	163,9	437,1	13,79	1379000	200
0,108	0,892	0,477	0,523	164,4	437,6	13,79	1379000	200
0,062	0,938	0,397	0,603	168,9	442,1	13,79	1379000	200
0,020	0,980	0,289	0,711	177,2	450,4	13,79	1379000	200

Tablica 19. Izobarni podatci Othmera i suradnika pri 250 psi (1724000 Pa). [19]

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$T/^\circ\text{C}$	$T/\text{K}$	$p/\text{bar}$	$p/\text{Pa}$	$p/\text{psi}$
0,947	0,053	0,931	0,069	170,4	443,6	17,24	1724000	250
0,903	0,097	0,884	0,116	169,7	442,9	17,24	1724000	250
0,809	0,191	0,784	0,216	168,6	441,8	17,24	1724000	250
0,722	0,278	0,731	0,269	168,4	441,6	17,24	1724000	250
0,608	0,392	0,666	0,334	168,8	442,0	17,24	1724000	250
0,494	0,506	0,612	0,388	170,3	443,5	17,24	1724000	250
0,391	0,609	0,580	0,420	170,6	443,8	17,24	1724000	250
0,274	0,726	0,551	0,449	172,2	445,4	17,24	1724000	250
0,176	0,824	0,505	0,495	174,0	447,2	17,24	1724000	250
0,087	0,913	0,423	0,577	178,6	451,8	17,24	1724000	250
0,044	0,956	0,335	0,665	185,1	458,3	17,24	1724000	250
0,016	0,984	0,206	0,794	193,4	466,6	17,24	1724000	250

Tablica 20. Izobarni podatci Othmera i suradnika pri 500 psi (3448000 Pa). [19]

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$T/^\circ\text{C}$	$T/\text{K}$	$p/\text{bar}$	$p/\text{Pa}$	$p/\text{psi}$
0,939	0,061	0,921	0,079	211,1	484,3	34,48	3448000	500
0,884	0,116	0,853	0,147	209,2	482,4	34,48	3448000	500
0,739	0,261	0,750	0,250	208,5	481,7	34,48	3448000	500
0,669	0,331	0,663	0,337	206,0	479,2	34,48	3448000	500
0,547	0,453	0,585	0,415	207,5	480,7	34,48	3448000	500
0,412	0,588	0,527	0,473	208,6	481,8	34,48	3448000	500
0,291	0,709	0,465	0,535	210,6	483,8	34,48	3448000	500
0,185	0,815	0,408	0,592	212,7	485,9	34,48	3448000	500
0,092	0,908	0,318	0,682	218,9	492,1	34,48	3448000	500
0,023	0,977	0,140	0,860	230,0	503,2	34,48	3448000	500

Othmer i Benenati [20] određivali su ravnotežu para-kapljevina u sustavu aceton (1) – voda (2) i pri sniženim tlakovima, također primjenjujući (Othmerovu) destilacijsku aparaturu s recirkulacijom. Sastave su određivali piknometrijski. Rezultati su prikazani u tablicama 21-24.

Tablica 21. Izobarni podatci Othmera i Benenatija pri 500 mmHg (66700 Pa). [20]

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$T/^\circ\text{C}$	$T/\text{K}$	$p/\text{bar}$	$p/\text{Pa}$	$p/\text{mmHg}$
0,01	0,99	0,325	0,675	79,0	352,2	0,667	66700	500
0,03	0,97	0,530	0,470	70,5	343,7	0,667	66700	500
0,06	0,94	0,694	0,306	63,3	336,5	0,667	66700	500
0,10	0,90	0,766	0,234	57,5	330,7	0,667	66700	500
0,20	0,80	0,826	0,174	52,2	325,4	0,667	66700	500
0,30	0,70	0,846	0,154	50,5	323,7	0,667	66700	500
0,40	0,60	0,854	0,146	49,4	322,6	0,667	66700	500
0,50	0,50	0,860	0,140	48,7	321,9	0,667	66700	500
0,60	0,40	0,866	0,134	48,0	321,2	0,667	66700	500
0,70	0,30	0,882	0,118	47,2	320,4	0,667	66700	500
0,80	0,20	0,905	0,095	46,4	319,6	0,667	66700	500
0,90	0,10	0,941	0,059	45,5	318,7	0,667	66700	500

Tablica 22. Izobarni podatci Othmera i Benenatija pri 760 mmHg (101300 Pa). [20]

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$T/^\circ\text{C}$	$T/\text{K}$	$p/\text{bar}$	$p/\text{Pa}$	$p/\text{mmHg}$
0,015	0,985	0,325	0,675	89,6	362,8	1,013	101300	760
0,036	0,964	0,564	0,436	79,4	352,6	1,013	101300	760
0,074	0,926	0,734	0,266	68,3	341,5	1,013	101300	760
0,175	0,825	0,800	0,200	63,7	336,9	1,013	101300	760
0,259	0,741	0,831	0,169	61,1	334,3	1,013	101300	760
0,377	0,623	0,84	0,160	60,5	333,7	1,013	101300	760
0,505	0,495	0,849	0,151	59,9	333,1	1,013	101300	760
0,671	0,329	0,868	0,132	59,0	332,2	1,013	101300	760
0,804	0,196	0,902	0,098	58,1	331,3	1,013	101300	760
0,899	0,101	0,938	0,062	58,4	331,6	1,013	101300	760

Tablica 23. Izobarni podatci Othmera i Benenatija pri 350 mmHg (46700 Pa). [20]

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$T/^\circ\text{C}$	$T/\text{K}$	$p/\text{bar}$	$p/\text{Pa}$	$p/\text{mmHg}$
0,021	0,979	0,471	0,529	66,6	339,8	0,467	46700	350
0,065	0,935	0,716	0,284	53,0	326,2	0,467	46700	350
0,112	0,888	0,765	0,235	48,5	321,7	0,467	46700	350
0,108	0,892	0,784	0,216	47,4	320,6	0,467	46700	350
0,136	0,864	0,801	0,199	45,8	319,0	0,467	46700	350
0,130	0,870	0,808	0,192	46,2	319,4	0,467	46700	350
0,254	0,746	0,841	0,159	41,9	315,1	0,467	46700	350
0,379	0,621	0,863	0,137	40,1	313,3	0,467	46700	350
0,512	0,488	0,870	0,130	39,4	312,6	0,467	46700	350
0,651	0,349	0,880	0,120	37,9	311,1	0,467	46700	350
0,788	0,212	0,906	0,094	37,1	310,3	0,467	46700	350
0,915	0,085	0,947	0,053	36,2	309,4	0,467	46700	350

Tablica 24. Izobarni podatci Othmera i Benenatija pri 200 mmHg (26700 Pa). [20]

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$T/^\circ\text{C}$	$T/\text{K}$	$p/\text{bar}$	$p/\text{Pa}$	$p/\text{mmHg}$
0,034	0,966	0,601	0,399	48,1	321,3	0,267	26700	200
0,055	0,945	0,715	0,285	41,5	314,7	0,267	26700	200
0,154	0,846	0,792	0,208	33,2	306,4	0,267	26700	200
0,177	0,823	0,839	0,161	30,7	303,9	0,267	26700	200
0,311	0,689	0,862	0,138	27,6	300,8	0,267	26700	200
0,468	0,532	0,876	0,124	25,9	299,1	0,267	26700	200
0,612	0,388	0,885	0,115	24,8	298,0	0,267	26700	200
0,780	0,220	0,909	0,091	23,8	297,0	0,267	26700	200
0,903	0,097	0,947	0,053	22,8	296,0	0,267	26700	200
0,968	0,032	0,982	0,018	22,3	295,5	0,267	26700	200

W. Reinders i C. H. de Minjer [21] istraživali su heterogenu ravnotežu u sustavu voda – aceton – kloroform pri tlaku od 760 mmHg. Pri tome su određivali ravnotežne podatke i za binarne podsustave voda – aceton, aceton – kloroform i voda – kloroform. Autori ne spominju način eksperimentalne provedbe destilacije. U većini slučajeva sastav ravnotežnih faza određivali su pomoću mjerenja gustoće i indeksa loma na 25 °C. Podatci su prikazani u tablici 25.

Tablica 25. Izobarni podatci Reindersa i de Minjera pri 760 mmHg (101325 Pa). [21]

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$T/^\circ\text{C}$	$T/\text{K}$	$p/\text{bar}$	$p/\text{Pa}$	$p/\text{mmHg}$
0	1	0	1	100,0	373,2	1,01325	101325	760
0,008	0,992	0,138	0,862	95,1	368,3	1,01325	101325	760
0,016	0,984	0,277	0,723	90,1	363,3	1,01325	101325	760
0,033	0,967	0,479	0,521	82,1	355,3	1,01325	101325	760
0,052	0,948	0,604	0,396	76,2	349,4	1,01325	101325	760
0,072	0,928	0,675	0,325	72,2	345,4	1,01325	101325	760
0,094	0,906	0,719	0,281	69,5	342,7	1,01325	101325	760
0,117	0,883	0,738	0,262	67,6	340,8	1,01325	101325	760
0,171	0,829	0,776	0,224	65,0	338,2	1,01325	101325	760
0,237	0,763	0,800	0,200	63,3	336,5	1,01325	101325	760
0,318	0,682	0,822	0,178	62,0	335,2	1,01325	101325	760
0,420	0,580	0,839	0,161	61,0	334,2	1,01325	101325	760
0,554	0,446	0,863	0,137	59,9	333,1	1,01325	101325	760
0,736	0,264	0,909	0,091	58,2	331,4	1,01325	101325	760
1	0	1	0	56,2	329,4	1,01325	101325	760

Stockett se u svome diplomskom radu iz 1958. [22] ne osvrće na način pridobivanja eksperimentalnih podatka o ravnoteži para-kapljevina, nego na računalne metode za obradu tih podataka. Zapravo, nije moguće utvrditi jesu li to uopće njegovi eksperimentalni podatci. Ipak, donosi dva skupa izobarnih podataka određenih pri atmosferskom tlaku koji su prikazani u tablicama 26 i 27.

Tablica 26. Prvi skup izobarnih podataka A. L. Stocketta pri 760 mmHg (101325 Pa). [22]

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$T/^\circ\text{C}$	$T/\text{K}$	$p/\text{bar}$	$p/\text{Pa}$	$p/\text{mmHg}$
0,015	0,985	0,325	0,675	89,6	362,8	1,01325	101325	760
0,036	0,964	0,564	0,436	79,4	352,6	1,01325	101325	760
0,074	0,926	0,734	0,266	68,3	341,5	1,01325	101325	760
0,175	0,825	0,800	0,200	63,7	336,9	1,01325	101325	760
0,259	0,741	0,831	0,169	61,1	334,3	1,01325	101325	760
0,377	0,623	0,800	0,200	60,5	333,7	1,01325	101325	760
0,505	0,495	0,849	0,151	59,9	333,1	1,01325	101325	760
0,671	0,329	0,868	0,132	59,0	332,2	1,01325	101325	760
0,804	0,196	0,902	0,098	58,1	331,3	1,01325	101325	760
0,899	0,101	0,938	0,062	57,4	330,6	1,01325	101325	760

Tablica 27. Drugi skup izobarnih podataka A. L. Stocketta pri 760 mmHg (101325 Pa). [22]

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$T/^\circ\text{C}$	$T/\text{K}$	$p/\text{bar}$	$p/\text{Pa}$	$p/\text{mmHg}$
0,050	0,950	0,620	0,380	74,0	347,2	1,01325	101325	760
0,082	0,918	0,720	0,280	68,9	342,1	1,01325	101325	760
0,125	0,875	0,771	0,229	65,8	339,0	1,01325	101325	760
0,220	0,780	0,800	0,200	62,9	336,1	1,01325	101325	760
0,445	0,555	0,831	0,169	62,0	335,2	1,01325	101325	760
0,660	0,340	0,866	0,134	58,3	331,5	1,01325	101325	760
0,760	0,240	0,888	0,112	57,8	331,0	1,01325	101325	760
0,865	0,135	0,930	0,070	57,3	330,5	1,01325	101325	760
0,930	0,070	0,960	0,040	56,7	329,9	1,01325	101325	760

Verhoeve i de Schepper [23] su određivali podatke o ravnoteži para-kapljevina za sve binarne, ternarne i kvarterne sustave koji se mogu dobiti kombinacijom acetona, metanola, propan-2-ola i vode. Upotrebljavali su aparaturu za ravnotežnu destilaciju dizajniranu po Gillespiejevu načelu. Aparatura je opremljena Cottrellovom pumpom koja omogućuje da obje faze cirkuliraju prema separacijskoj komori s dvije pregrade, nakon čega kapljevita faza odmah teče prema dolje u ugrađen spremnik sa slavinom za uzorkovanje, a parna se faza odvodi u hladilo i odatle u spremnik kondenzata, također sa slavinom za uzorkovanje. Oba spremnika opremljena su s preljevnim cijevima koje se spajaju i odvođe kapljevinu pomiješanu sa kondenzatom natrag u posudu za vrenje. Smjesa pare i kapljevine koja izlazi iz Cottrellove pumpe dolazi u kontakt sa spremnikom žive u koju je uronjen termometar. Uzoraka su analizirani na plinskom kromatografu Varian 2000. Iz analize testnog uzorka zaključeno je da je točnost analize unutar granica  $\pm 1$  %. Podatci su prikazani u tablici 28.



Tablica 28. Izobarni podatci Verhoeyea i de Scheppera pri 760 mmHg (101325 Pa). [23]

$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$T/^\circ\text{C}$	$T/\text{K}$	$p/\text{bar}$	$p/\text{Pa}$	$p/\text{mmHg}$
0,049	0,951	0,605	0,395	76,25	349,40	1,01325	101325	760
0,069	0,931	0,678	0,322	72,40	345,55	1,01325	101325	760
0,127	0,873	0,753	0,247	66,45	339,60	1,01325	101325	760
0,200	0,800	0,790	0,210	62,75	335,90	1,01325	101325	760
0,276	0,724	0,804	0,196	62,34	335,49	1,01325	101325	760
0,400	0,600	0,826	0,174	60,90	334,05	1,01325	101325	760
0,495	0,505	0,832	0,168	60,17	333,32	1,01325	101325	760
0,650	0,350	0,855	0,145	58,80	331,95	1,01325	101325	760
0,694	0,306	0,862	0,138	58,47	331,62	1,01325	101325	760
0,750	0,250	0,876	0,124	57,95	331,10	1,01325	101325	760
0,829	0,171	0,903	0,097	57,25	330,40	1,01325	101325	760
0,900	0,100	0,936	0,064	56,75	329,90	1,01325	101325	760
0,940	0,060	0,959	0,041	56,45	329,60	1,01325	101325	760

York i Holmes [24] određivali su ravnotežu para-kapljevina u binarnim sustavima aceton – voda, aceton – octena kiselina i octena kiselina – voda te u ternarnom sustavu aceton – octena kiselina – voda. Upotrebljavali su Othmerovu aparaturu za destilaciju s izmijenjenim položajem refluksnog hladila. Uzorci željenih sastava dodani su u posudu za vrenje i spremnik kondenzata. Uključene su električne grijače zavojnice, a struja je ugađana reostatima da bi se dobila željena brzina vrenja. Sa svakim uzorkom aparatura je radila približno 20 sati. Ciklus rada bio je puno dulji nego što je bilo potrebno, zbog toga što se uzorci nisu praktično mogli uzimati češće od jednom dnevno. Prilikom zaustavljanja rada aparature za destilaciju prvo su se isključivale grijače zavojnice. Poslije hlađenja aparatura je isključivanjem manostata dovedena na atmosferski tlak. Uzorci su tada izvučeni kroz odgovarajuće cijevi opremljene čepovima umetnutim u spojeve od brušenog stakla, kako na posudi za vrenje tako i na spremniku destilata. Tlak manostata poslužio je istiskivanju uzorka iz aparature za destilaciju. Uzorci su prije analize čuvani u ledom hlađenim bocama sa staklenim čepom da bi se izbjeglo gubljenje isparavanjem. Sastavi ravnotežnih faza određivani su piknometrijski. Rezultati su prikazani u tablici 29.

Tablica 29. Izobarni podatci Yorka i Holmesa pri 760 mmHg (101325 Pa). [24]

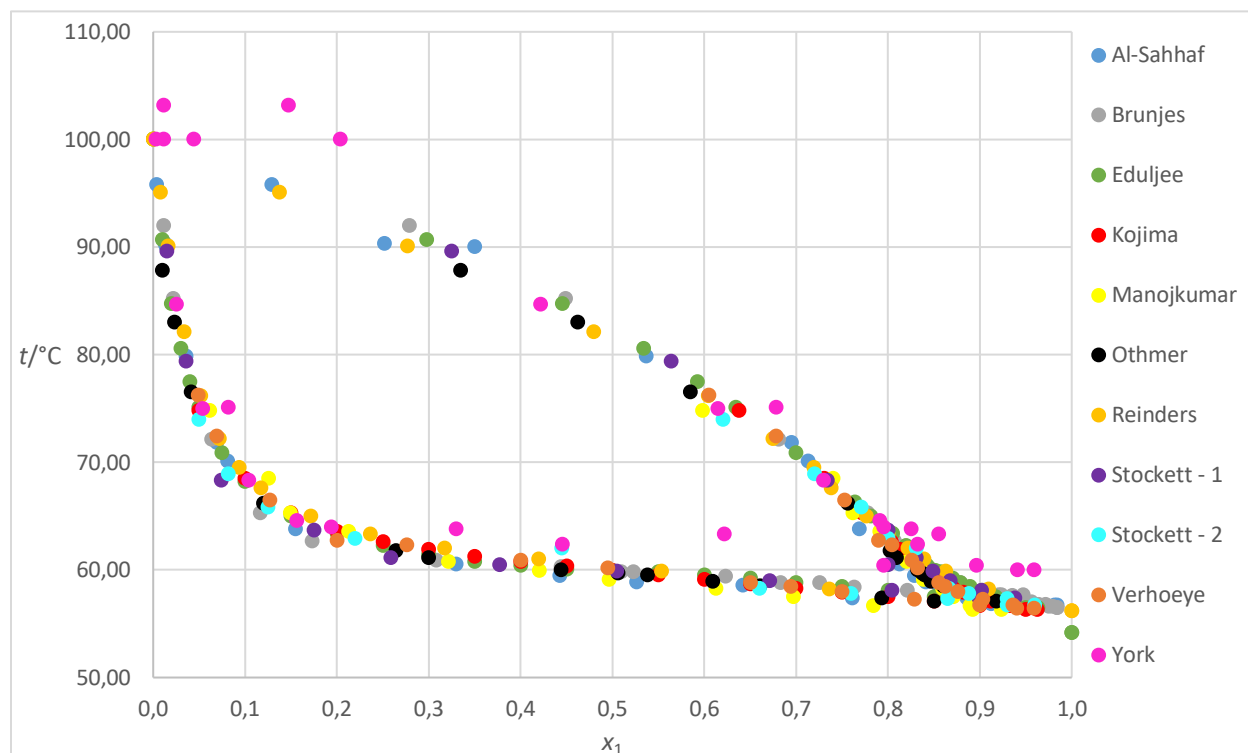
$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$T/ ^\circ\text{C}$	$T/\text{K}$	$p/\text{bar}$	$p/\text{Pa}$	$p/\text{mmHg}$
0,003	0,997	0,044	0,956	100,0	373,2	1,01325	101325	760
0,011	0,989	0,147	0,853	103,2	376,4	1,01325	101325	760
0,011	0,989	0,204	0,796	100,0	373,2	1,01325	101325	760
0,025	0,975	0,422	0,578	84,7	357,9	1,01325	101325	760
0,054	0,946	0,615	0,385	75,0	348,2	1,01325	101325	760
0,082	0,918	0,678	0,322	75,1	348,3	1,01325	101325	760
0,104	0,896	0,730	0,270	68,3	341,5	1,01325	101325	760
0,156	0,844	0,791	0,209	64,6	337,8	1,01325	101325	760
0,194	0,806	0,795	0,205	64,0	337,2	1,01325	101325	760
0,330	0,670	0,825	0,175	63,8	337,0	1,01325	101325	760
0,445	0,555	0,832	0,168	62,4	335,6	1,01325	101325	760
0,622	0,378	0,855	0,145	63,3	336,5	1,01325	101325	760
0,795	0,205	0,896	0,104	60,4	333,6	1,01325	101325	760
0,941	0,059	0,959	0,041	60,0	333,2	1,01325	101325	760

#### 4. RAČUNSKI DIO, REZULTATI I RASPRAVA

Cijeli proračun je proveden u programskom paketu Wolfram Mathematica, a svi grafovi izrađeni su u programu MS Excel.

##### 4.1. Prikaz literaturnih podataka

Na slici 1 grafički su uspoređeni literaturni podatci različitih autora određeni pri atmosferskom tlaku.

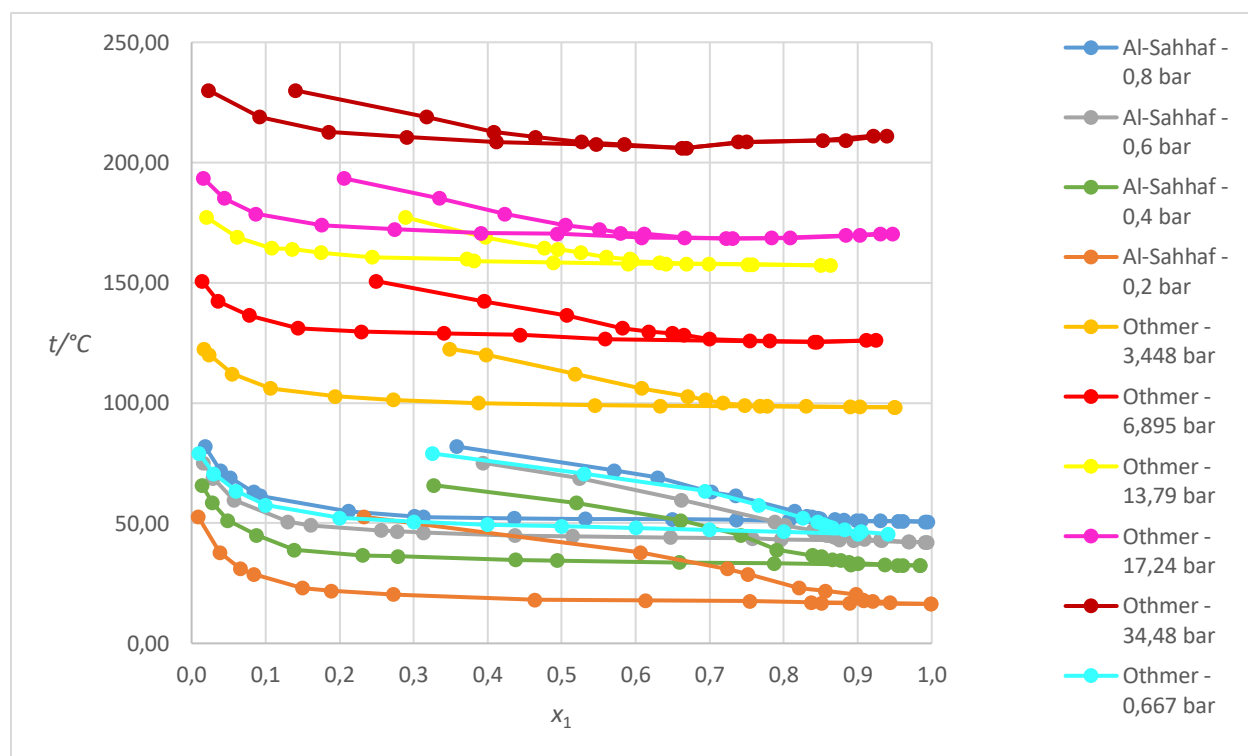


Slika 5.1. Fazni dijagram za sustav aceton (1) – voda (2) pri atmosferskom tlaku.

Na slici 1 vidi se da je većina autora dobila slične rezultate. Eksperimentalne točke Yorka i Holmesa [24] nešto su raspršenije i točke koje odskaku većinom su pri višim temperaturama u odnosu na podatke ostalih autora. Vidi se također da je područje sastava s malim udjelima vode u mnogo slabije pokriveno eksperimentalnim mjerenjima od područja s velikim udjelima vode u parnoj fazi, dok su za kapljevitu fazu mjerenja mnogo ravnomjernije raspoređena i nešto gušća za niske udjele vode. To je zbog toga što je aceton mnogo hlapljiviji pa je parna faza mnogo bogatija

acetonom. Iz slike se također vidi da je sustav pri atmosferskom tlaku zeotropan i da su odstupanja od idealnosti pozitivna, što znači da su privlačne međumolekulske sile među istovrsnim molekulama jače nego među raznovrsnim molekulama.

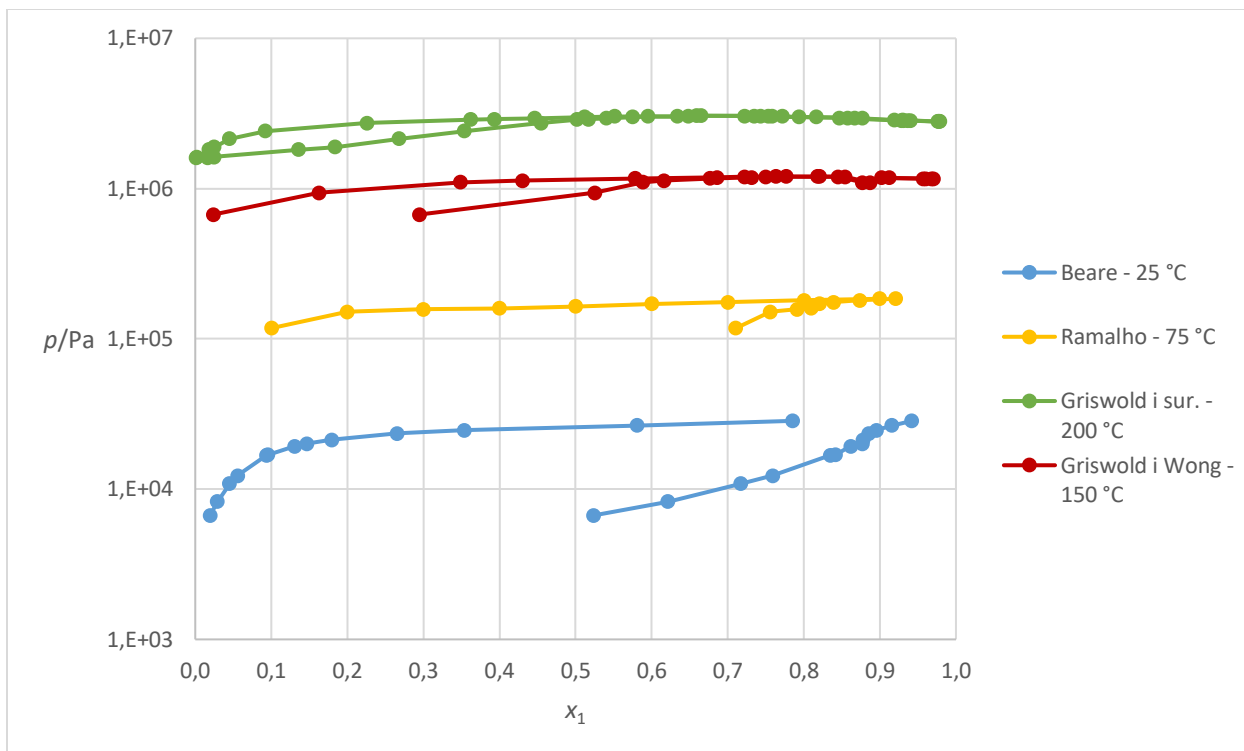
Na slici 2 uspoređeni su literaturni podatci različitih autora za različite tlakove.



Slika 2. Fazni dijagrami za sustav aceton (1) – voda (2) pri različitim tlakovima.

Iz slike 2 vidi se da se s povećanjem tlaka povećava temperatura vrenja. Također se vidi da se s povećanjem tlaka sustav ponaša sve neidealnije te se kod tlaka od 6,9 bar počinje nazirati azeotropna točka. To znači da kod tlaka od približno 6,9 bar sustav prelazi iz zeotropnoga u azeotropni.

Na slici 3 uspoređeni su podatci izmjereni pri različitim temperaturama.



Slika 3. Fazni dijagrami za sustav aceton (1) – voda (2) pri različitim temperaturama.

Iz slike 3 vidi se da se s povećanjem temperature povećava ravnotežni tlak. Također se vidi da je pri niskim udjelima acetona parna faza mnogo bogatija acetonom nego kapljevita faza. Razlika sastava znatno se smanjuje s povećanjem temperature. Pri temperaturama od 150 i 200 °C pojavljuje se azeotropna točka, što znači da je sustav pri tim temperaturama azeotropan.

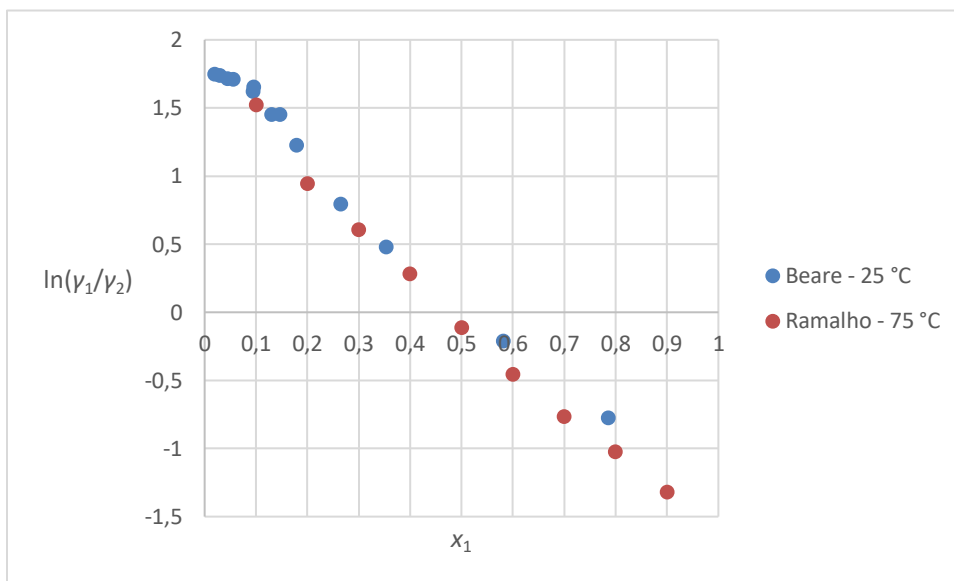
#### 4.2. Integralni test konzistentnosti literarnih podataka

Eksperimentalne vrijednosti koeficijenta aktivnosti računati su po formuli:

$$\gamma_i = \frac{y_i p}{x_i p_i^*}, \quad (70)$$

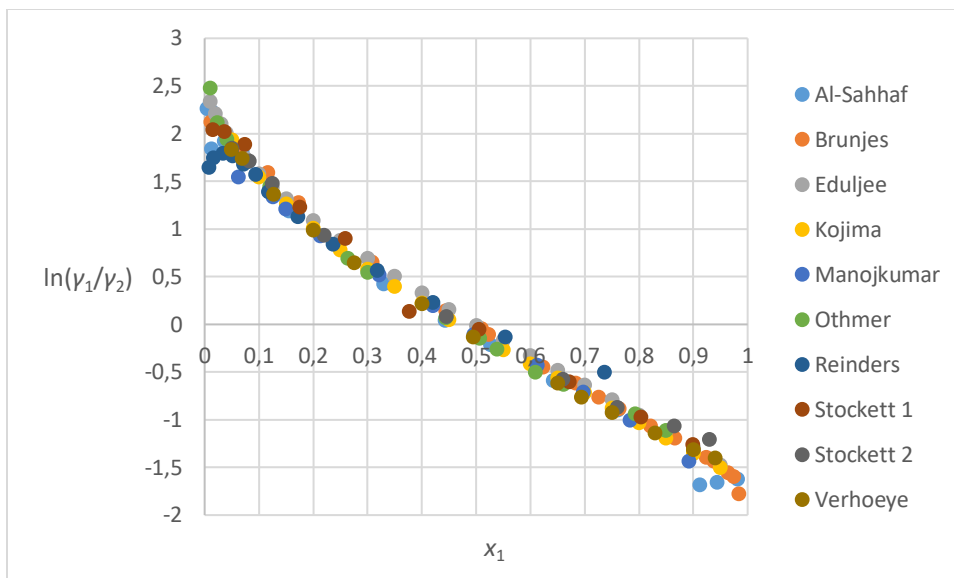
pri čemu je  $\gamma_i$  koeficijent aktivnosti  $i$ -te komponente,  $y_i$  je molarni udio  $i$ -te komponente u pari,  $x_i$  je molarni udio  $i$ -te komponente u kapljevini,  $p$  je ukupni tlak i  $p_i^*$  je ravnotežni tlak pare  $i$ -te komponente.

Na slikama 4-6 grafički su prikazi integralnog testa konzistentnosti za izotermne i izobarne literaturne podatke.



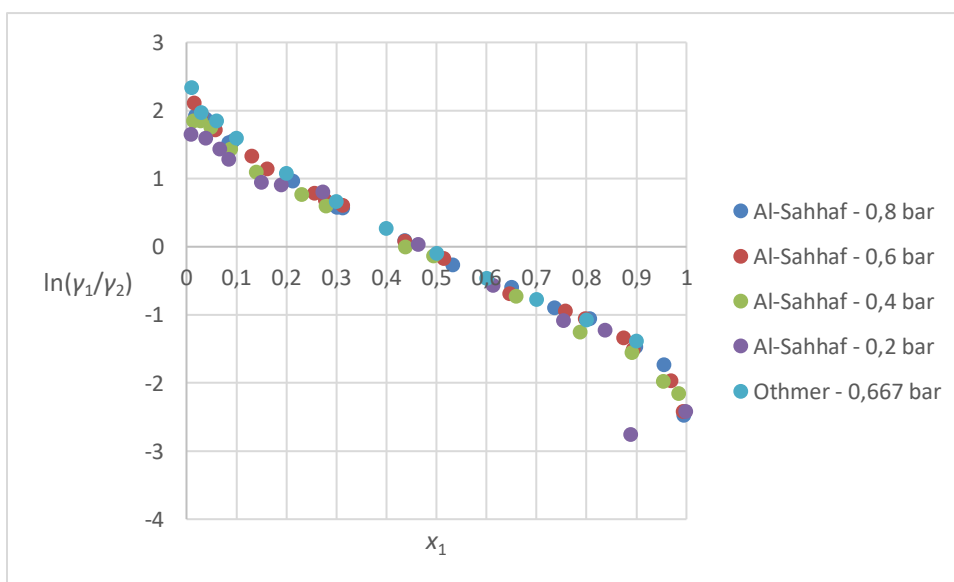
Slika 4. Integralni test izotermnih podataka pri različitim temperaturama.

Prema slici 4 vidi se da oba skupa prikazanih podataka prolaze integralni test, pri čemu su podatci Ramalho i Droleta [15] nešto konzistentniji.



Slika 5. Integralni test izobarnih podataka pri atmosferskom tlaku.

Na slici 5 vidi se da svi skupovi podataka prolaze integralni test, pri čemu nekoliko eksperimentalnih točaka znatnije odstupaju od dobivenog trenda i vjerojatno sadrže slučajnu pogrešku.



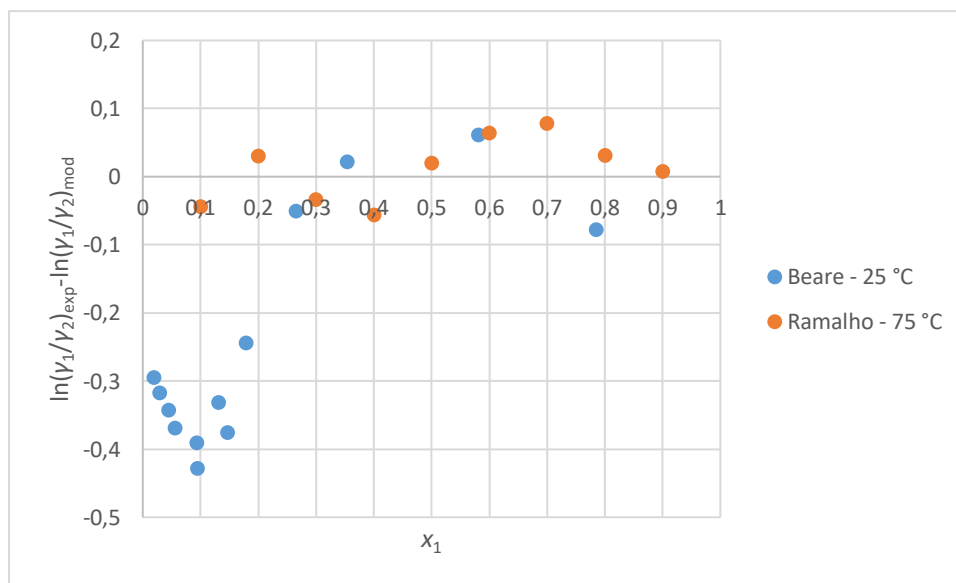
Slika 6. Integralni test izobarnih podataka pri različitim tlakovima.

Na slici 6. se vidi da svi prikazani skupovi podataka prolaze integralni test i da za različite tlakove daju približno istu krivulju. Ponovo neke eksperimentalne točke znatnije odstupaju od dobivenog trenda i vjerojatno sadrže slučajnu pogrešku.

Na slikama nisu prikazani podatci koji ne prolaze integralni test konzistentnosti. Na testu nisu prošli podatci Griswolda i suradnika [17], Griswolda i Wonga [17] i Othmera i suradnika iz 1952. [19] pri tlakovima većim od atmosferskih. U izračunima nije uzet u obzir Poyntingov faktor niti je razmatrana neidealnost parne faze, što je vjerojatno razlog zbog kojeg ti podatci nisu prošli test konzistentnosti.

#### 4.3. Van Nessov test konzistentnosti literaturnih podataka

Za izračunavanje modelnih koeficijenata aktivnosti kod Van Nessova testa konzistentnosti primijenjen je Wilsonov model. Kod izobarnih skupova podataka primijenjeni su temperaturno ovisni parametri koji su se aproksimirali polinomom 2. stupnja. Rezultati su prikazani na slikama 7-9.

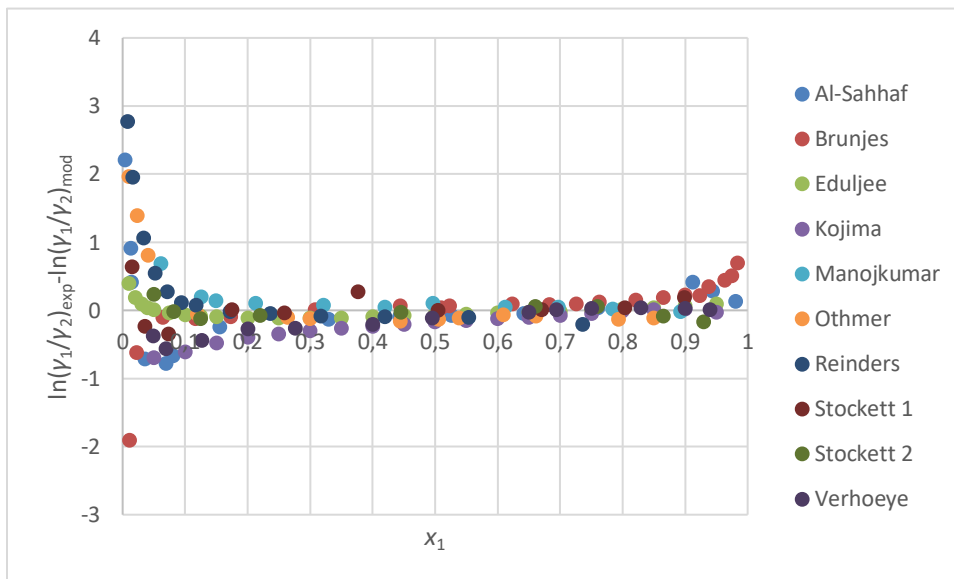


Slika 7. Van Nessov test izotermnih podataka pri različitim temperaturama.

Iz slike 7. vidi da se podatci Bearea i suradnika [13] ne rasipaju slučajno oko nule pri udjelima acetona do 20 % nego pokazuju karakterističan trend u području negativnih vrijednosti ordinate.

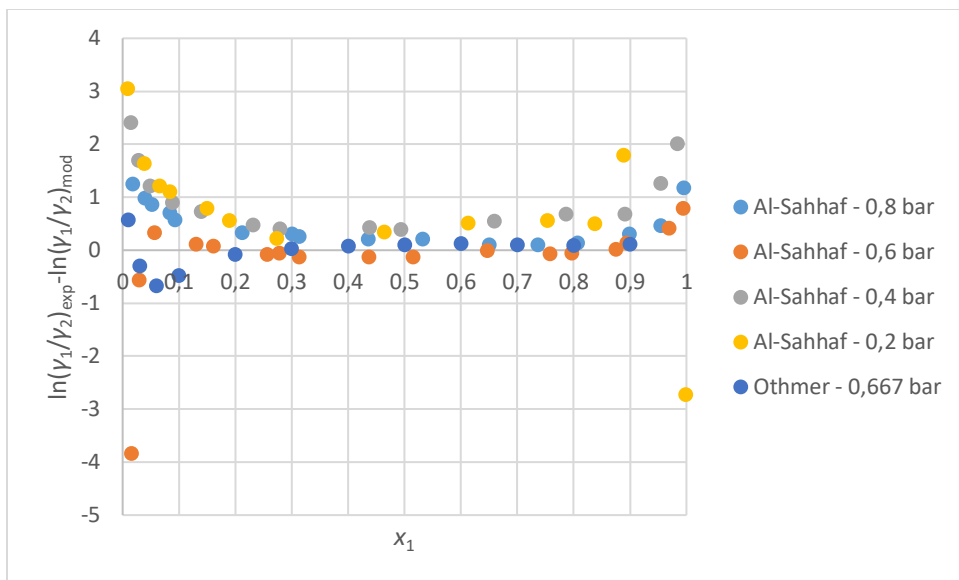


To vjerojatno znači da su podatci nekonzistentni i da eksperiment sadrži neku sistematsku pogrešku, osobito u tom području sastava. Podatci Ramalha i Droleta [15] rasipaju se oko nule u cijelom području sastava.



Slika 8. Van Nessov test izobarnih podataka pri atmosferskom tlaku.

Iz slike 8. vidi se da se podatci u području koncentracija acetona od 15 % do 90 % uglavnom rasipaju oko nule, dok su kod rubnih sastava (malih i velikih udjela acetona) u pravilu iznad nule i pokazuju jasan trend. To vjerojatno znači da većina podataka sadrži sistematsku pogrešku određivanja sastava koja se osobito iskazuje kod rubnih sastava. Odstupanje od nule kod niskih udjela acetona za većinu je podataka puno izraženije nego kod visokih udjela acetona.



Slika 9. Van Nessov test izobarnih podataka pri različitim tlakovima.

Iz slike 9 vidi se da gotovo svi podatci osim onih Al-Sahhafa i Jabbara [12] izmjerenih pri 0,6 bara pokazuju jasan trend u području pozitivnih vrijednosti. Ponovo su problematičniju rubni sastavi.

U tablici 30. prikazane su RMS-vrijednosti i pripadajući razredi termodinamičke konzistentnosti analiziranih podataka. Prema Van Nessovu testu najbolji su podatci su od Ramalha i Droleta [15] koji imaju najmanju RMS-vrijednost i vrijednosti se slučajno rasipaju oko nule. Svi ostali podatci imaju puno veću RMS-vrijednosti. Većina podataka pokazuje određenu pravilnost (trend) na Van Nessovu testu i većina podataka ima gotovo sve točke ili sve točke iznad nule.

Tablica 27. RMS vrijednosti literaturnih podataka i pripadajući razredi testa konzistentnosti po Van Nessu.

Skup podataka	RMS-vrijednost (srednje kvadratno odstupanje)	razred konzistentnosti
Beare i suradnici	0,290895	10
Ramalho i Drolet	0,0457007	2
Al-Sahhaf i Jabbar – 1,013 bar	0,720707	10
Al-Sahhaf i Jabbar – 0,8 bar	0,623199	10
Al-Sahhaf i Jabbar – 0,6 bar	0,97056	10
Al-Sahhaf i Jabbar – 0,4 bar	1,16707	10
Al-Sahhaf i Jabbar – 0,2 bar	1,4471	10
Brunjes i Bogart	0,504197	10
Eduljee i suradnici	0,112753	5
Kojima i suradnici	0,301514	10
Manojkumar i Sivaprakash	0,225335	10
Othmer i suradnici	0,711056	10
Othmer i Benenati 0,6666 bar	0,312188	10
Reinders	1,00233	10
Stockett – 1	0,263632	10
Stockett – 2	0,114269	5
Verhoeye	0,257413	10

#### 4.4. Izračunavanje parametara modela Wilson, NRTL i UNIQUAC za literaturne podatke

Za izračunavanje temperaturno ovisnih parametara modela poslužili su izotermni podatci od Bearea i suradnika [13] te Ramalha i Droleta [15] mjereni pri 25 i 75 °C. Temperaturna ovisnost interakcijskih parametara opisana je izrazom:

$$\lambda_{ij} = a_{i0} + a_{i1}T \quad (71)$$

za Wilsonov model i:

$$\Delta g_{ij} = a_{i0} + a_{i1}T \quad (72)$$

za modele NRTL i UNIQUAC.

Pri izračunavanju parametara Wilsonova modela upotrijebljene su jednadžbe (49-52), za model NRTL jednadžbe (57-62) i za model UNIQUAC jednadžbe (63-69). Parametar neslučajnosti  $\alpha_{12}$  za model NRTL postavljen je na 0,3. Koordinacijski broj rešetke  $z$  postavljen na 10 za model UNIQUAC; volumni i površinski parametri modela UNIQUAC izračunati su iz literaturnih tablica [25] i iznosili su  $r_1 = 2,5735$ ,  $r_2 = 0,92$ ,  $q_1 = 2,336$ ,  $q_2 = 1,40$ . Ostale jednadžbe nisu vezane za pojedinačni model nego su općenite. Tlakovi pare čistih komponenata računali su se pomoću

Antoineove jednadžbe. Parametri jednadžbe uzeti su iz petog izdanja priručnika The Properties of Gases and Liquids [8] i prikazani su u tablici 28.

Tablica 28. Parametri Antoineove jednadžbe za aceton i vodu.

	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
Aceton	4.2184	1197.01	228.06
Voda	5.11564	1687.537	230.17

Ukupni tlak sustava računao se pomoću jednadžbe:

$$p_{\text{mod}} = (1 - x_2)\gamma_1 p_1^* + x_2 \gamma_2 p_2^* \quad (73)$$

Interakcijski parametri modela računati su iterativno u programskom paketu Mathematica pomoću funkcije FindMinimum. Za početne uvjete postavljene su sljedeće vrijednosti:  $a_{10} = 1000$ ,  $a_{11} = 1$ ,  $a_{20} = 1000$  i  $a_{21} = 1$ .

Funkcija cilja bila je:

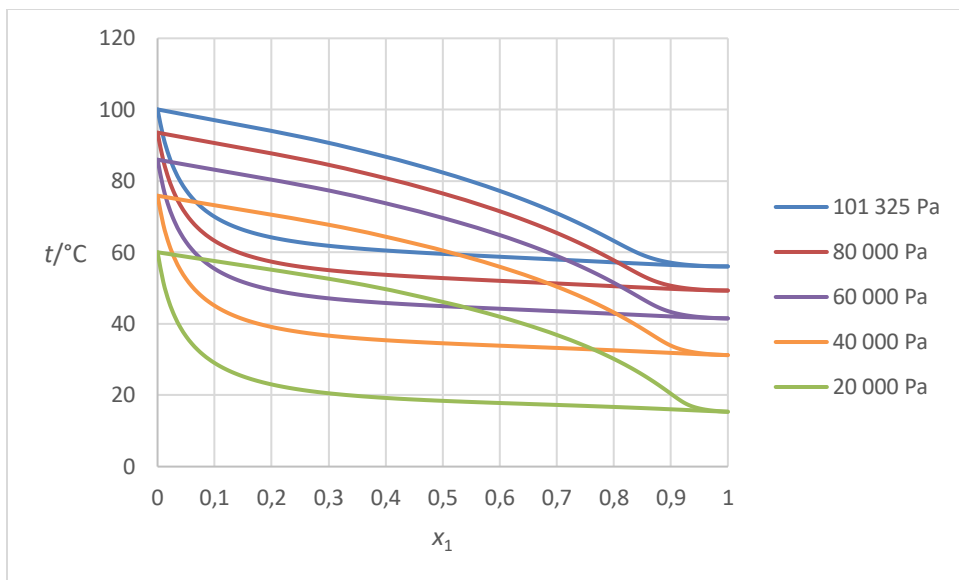
$$OF_{\text{mod}} = \sum_{i=1}^{i=n} \left( \frac{p_i - p_{\text{mod},i}}{p_i} \right)^2 \quad (74)$$

Optimalni parametri modela prikazani su u tablici 29. Najmanji iznos funkcije cilja dobiven je za model NRTL koji prema tome najbolje opisuje eksperimentalne podatke. Razlike, međutim, nisu velike.

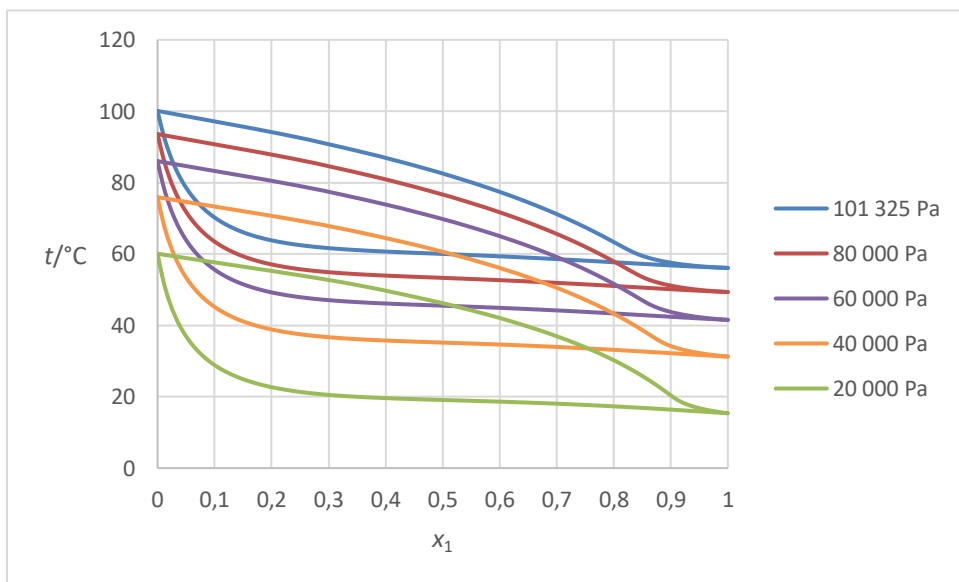
Tablica 29. Izračunati interakcijski parametri za sustav aceton (1) – voda (2) za Wilsonov model, model NRTL i model UNIQUAC s odgovarajućim iznosima funkcije cilja.

Model	$a_{10}$	$a_{11}$	$a_{20}$	$a_{21}$	$OF_{\text{mod}}$
Wilson	-6154.6	19.1925	8173.38	-4.43092	0.0139715
NRTL	5035.62	-9.57297	-4352.8	25.0408	0.00622817
UNIQUAC	10 652.2	-21.1785	-3345.3	7.67602	0.0207584

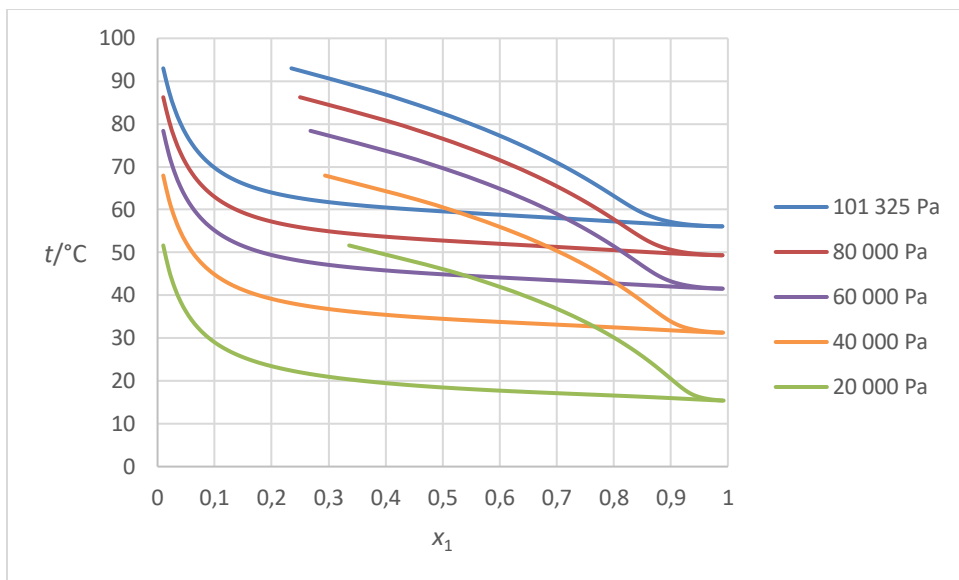
Na slikama 10-12 prikazani su dijagrami vrenja konstruirani za različite tlakove pomoću triju modela koeficijenta aktivnosti. Iz slika je vidljivo da se povećanjem tlaka povećava vrelište i da je pri višim tlakovima nešto manja razlika u sastavu tekuće i parne faze.



Slika 10. Dijagram vrenja konstruiran pomoću Wilsonova modela za tlakove od 20 000 Pa, 40 000 Pa, 60 000 Pa, 80 000 Pa i 101 325 Pa.



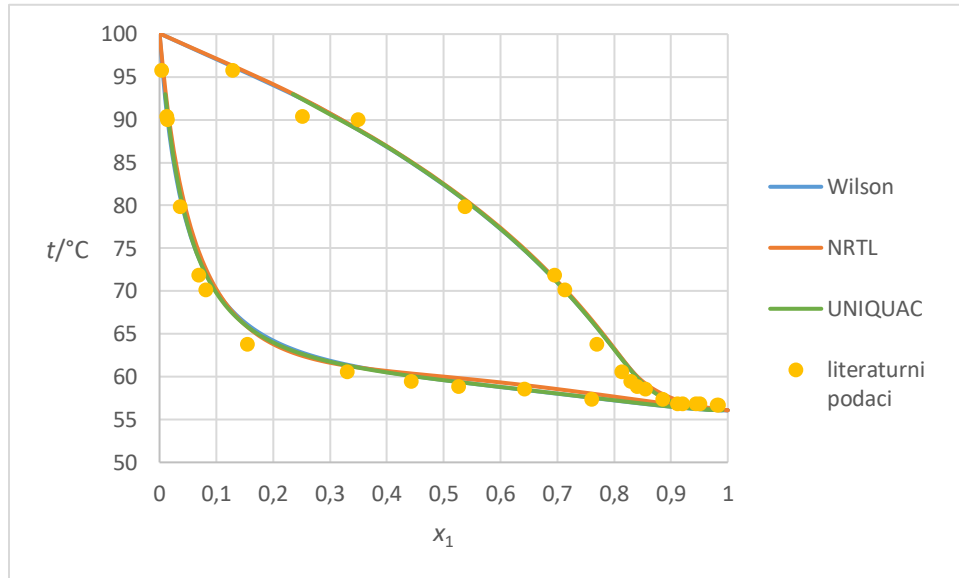
Slika 11. Dijagram vrenja konstruiran pomoću modela NRTL za tlakove od 20 000 Pa, 40 000 Pa, 60 000 Pa, 80 000 Pa i 101 325 Pa.



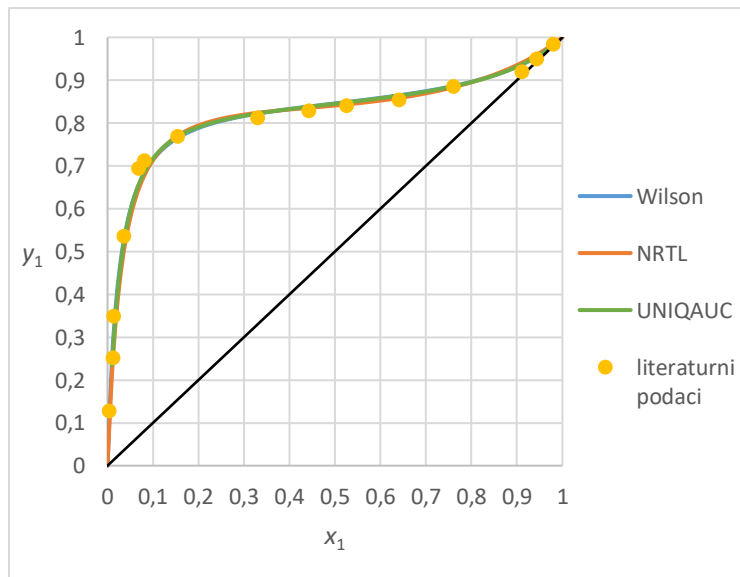
Slika 12. Dijagram vrenja konstruiran pomoću modela UNIQUAC za tlakove od 20 000 Pa, 40 000 Pa, 60 000 Pa, 80 000 Pa i 101 325 Pa.

#### 4.5. Usporedba modela Wilson, NRTL i UNIQUAC međusobno i s nekim literaturnim podacima

Na slikama 13-22 dijagrami vrenja i ravnotežni dijagrami konstruirani pomoću Wilsonova modela te modela NRTL i UNIQUAC uspoređeni su s eksperimentalnim podacima Al-Sahhafa i Jabbara. [12]

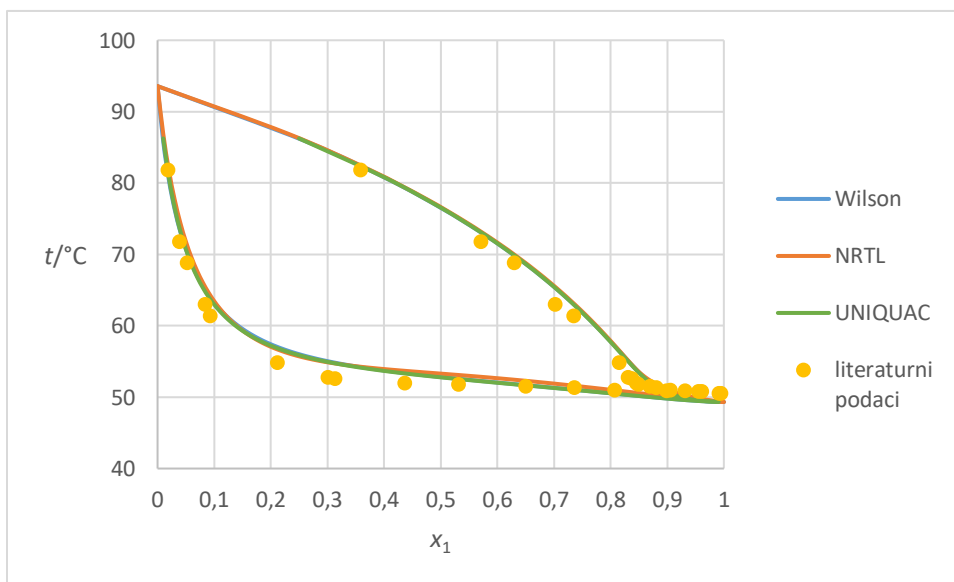


Slika 13. Usporedba modelnih dijagrama vrenja s podacima Al-Sahhafa i Jabbara [12] izmjerenima pri atmosferskom tlaku.



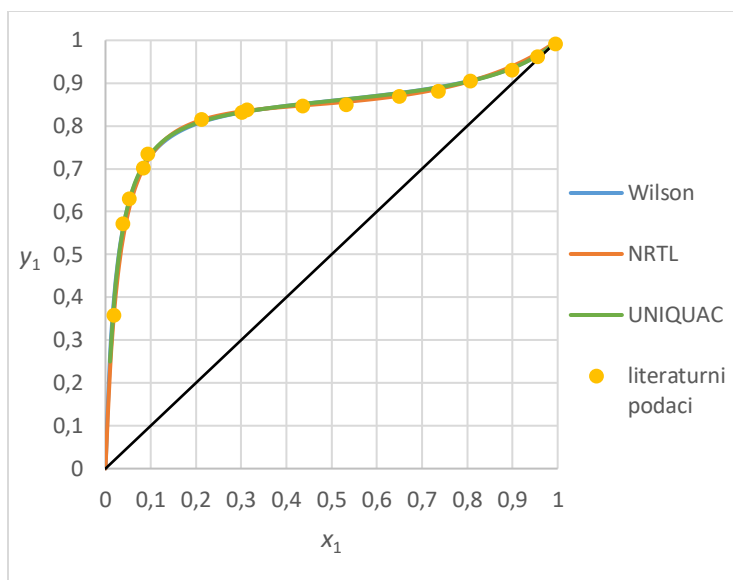
Slika 14. Usporedba modelnih ravnotežnih dijagrama s podacima Al-Sahhafa i Jabbara [12] izmjerenima pri atmosferskom tlaku.

Iz slike 13 vidi se da sve krivulje *likvidusa* izračunate pomoću modela pokazuju viša vrelišta od eksperimentalnih podataka Al-Sahhafa i Jabbara [12] dobivenih mjerenjem pri atmosferskom tlaku. Eksperimentalni podatci za parnu fazu nešto su raspršeniji. Modeli daju krivulje *vaporusa* koje kod visokih udjela acetona ukazuju na nešto viša, a kod vrlo visokih udjela acetona nešto niža kapljišta u odnosu na eksperimentalne vrijednosti. Na slici 13 ne vidi se krivulja za Wilsonov model koju zaklanjaju krivulje drugih dvaju modela. Iz slike 14 vidi se da modeli do oko 20 % molarnog udjela acetona u kapljevinu daju sastave s manje acetona u parnoj fazi u odnosu na eksperimentalne vrijednosti, a preko 20 % daju sastave s više acetona u parnoj fazi u odnosu na eksperiment, ali je razlika modela i eksperimenta općenito jako mala. Svi modeli dobro opisuju eksperimentalne podatke.



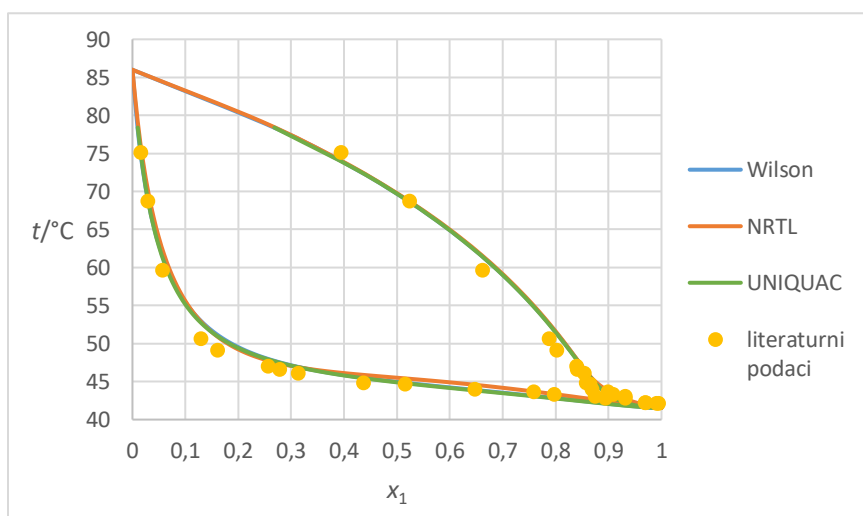
Slika 15. Usporedba modelnih dijagrama vrenja s podacima Al-Sahhafa i Jabbara [12] izmjerenima pri tlaku od 80 000 Pa.



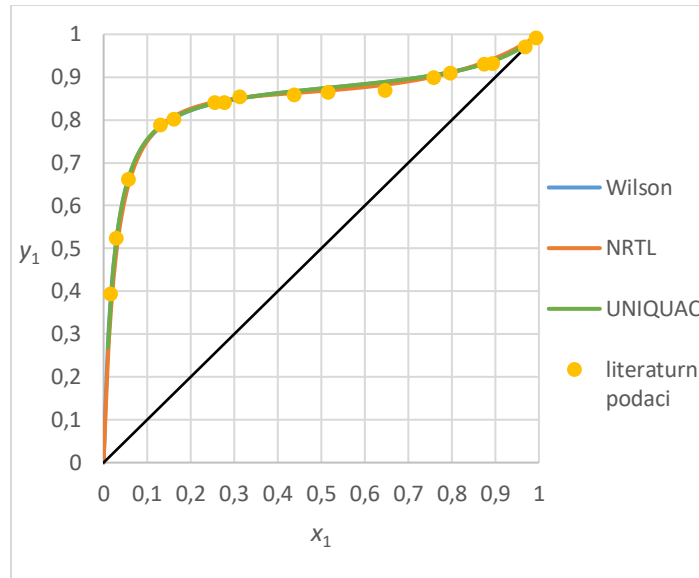


Slika 16. Usporedba modelnih ravnotežnih dijagrama s podacima Al-Sahhafa i Jabbara [12] izmjerenima pri 80 000 Pa.

Iz slike 15 vidi se da sve krivulje konstruirane pomoću modela daju viša vrelišta i kapljišta u odnosu na prikazane eksperimentalne točke, osim za koncentracije acetona veće od približno 90 %. Odstupanja između eksperimentalnih točki i dijagrama vrenja veća su za kapljevitu fazu. Iz slike 16 vidi se da ravnotežni dijagrami konstruirani pomoću modela dobro opisuju prikazane eksperimentalne podatke.

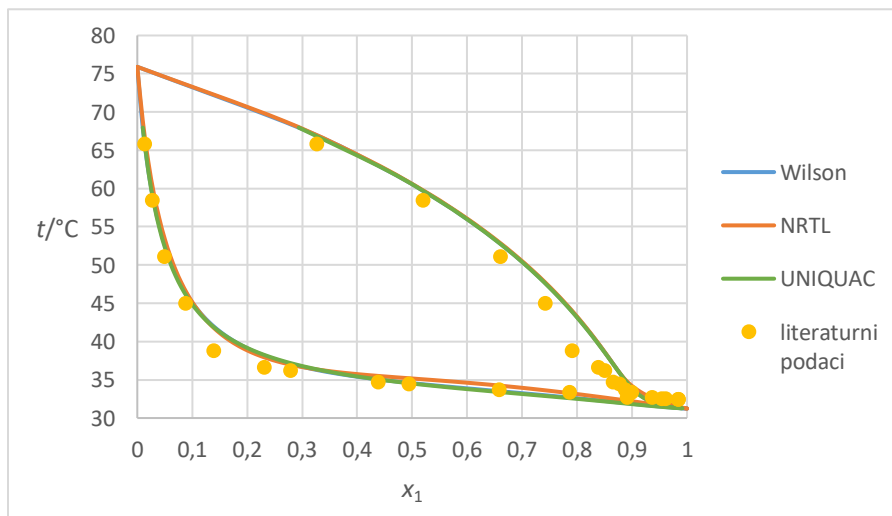


Slika 17. Usporedba modelnih dijagrama vrenja s podacima Al-Sahhafa i Jabbara [12] izmjerenima pri tlaku od 60 000 Pa.

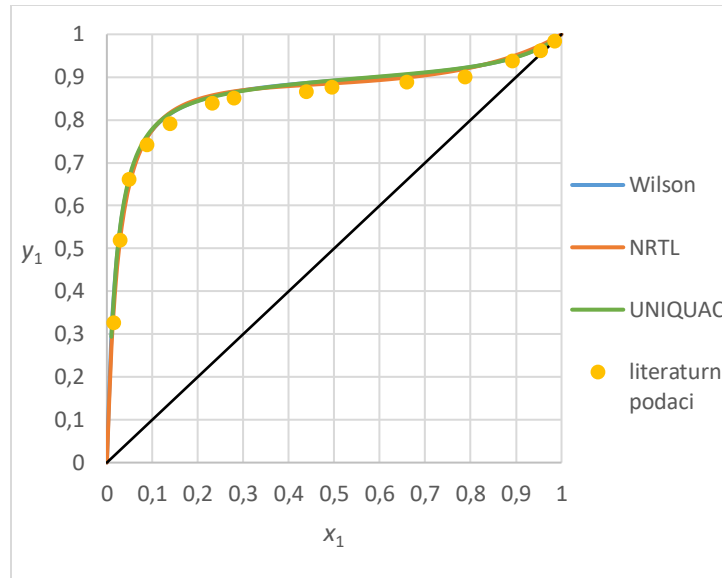


Slika 18. Usporedba modelnih ravnotežnih dijagrama s podacima Al-Sahhafa i Jabbara [12] izmjerenima pri 60 000 Pa.

Iz slike 17 vidi se da krivulje *likvidusa* dobivene pomoću Wilsonova modela i modela UNIQUAC daju viša vrelišta u odnosu na većinu literaturnih točaka, dok model NRTL daje viša vrelišta u odnosu na gotovo sve literaturne točke. Krivulje *vaporusa* također daju viša kapljišta od većine literaturnih točki. Iz slike 18. se vidi da ravnotežni dijagram dobro opisuje prikazane točke. Literaturne točke na ravnotežnom dijagramu nešto su raspršenije nego na slikama 14. i 16.

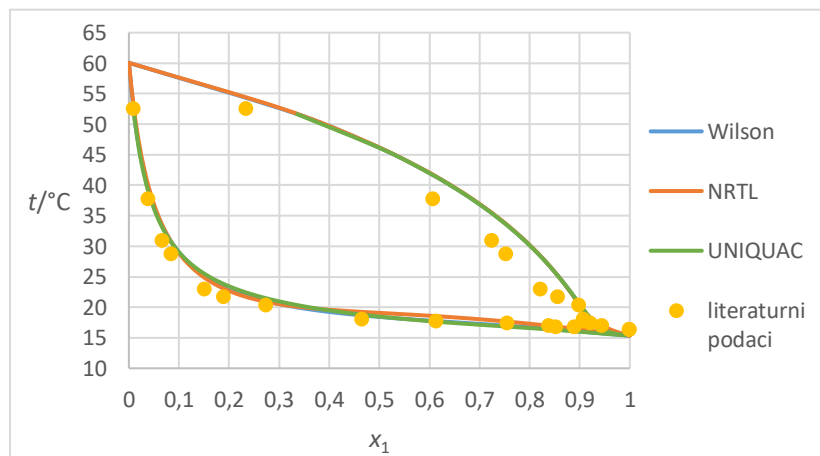


Slika 19. Usporedba modelnih dijagrama vrenja s podacima Al-Sahhafa i Jabbara [12] izmjerenima pri tlaku od 40 000 Pa.

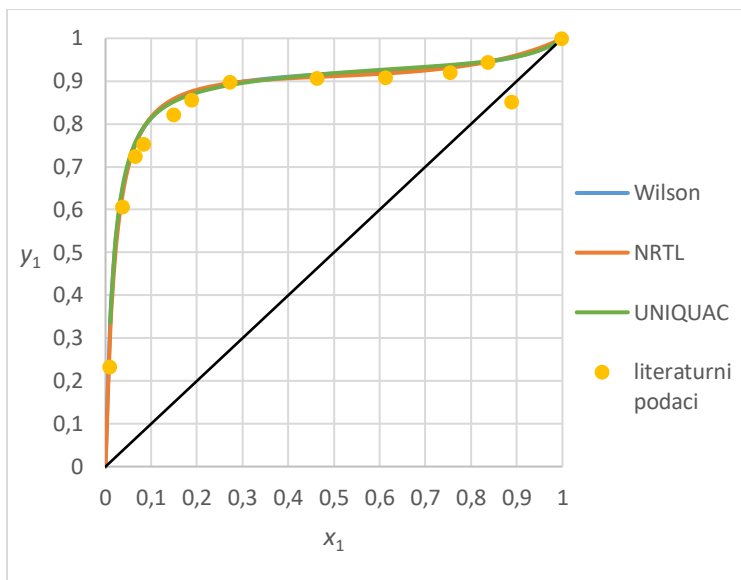


Slika 20. Usporedba modelnih ravnotežnih dijagrama s podacima Al-Sahhafa i Jabbara [12] izmjerenima pri 40 000 Pa.

Iz slike 19. vidi se da krivulje na dijagramima vrenja dobivene pomoću Wilsonova modela i modela UNIQUAC daju viša vrelišta i kapljišta u odnosu na većinu literaturnih (eksperimentalnih) točki, dok model NRTL daje viša vrelišta i kapljišta u odnosu na gotovo sve točke. Odstupanja su veća za parnu fazu. Iz slike 20. vidi se da ravnotežni dijagram nešto lošije opisuje literaturne točke nego na slikama 18., 16. i 14., ali je slaganje još uvijek dobro. Svi dobiveni ravnotežni dijagrami daju veće udjele acetona u parnoj fazi u odnosu na literaturne točke kod koncentracija acetona većih od približno 8 %.



Slika 21. Usporedba modelnih dijagrama vrenja s podacima Al-Sahhafa i Jabbara [12] izmjerenima pri tlaku od 20 000 Pa.



Slika 20. Usporedba modelnih ravnotežnih dijagrama s podacima Al-Sahhafa i Jabbara [12] izmjerenima pri 20 000 Pa.

Iz slike 21. vidi se da krivulje *likvidusa* izračunate pomoću Wilsonova modela i modela UNIQUAC daju viša vrelišta u odnosu na prikazane literaturne točke do množinskog udjela acetona od približno 50 %, dok kod većih koncentracija daju niža vrelišta u odnosu na prikazane literaturne točke. Krivulje *likvidusa* dobivene pomoću modela NRTL daju viša vrelišta u odnosu na gotovo sve prikazane literaturne točke. Sve dobivene krivulje *vaporusa* daju viša kapljišta u odnosu na prikazane literaturne podatke, te je slaganje između krivulja *vaporusa* i literaturnih podataka loše.

Svi modeli kod svih prikazanih tlakova daju vrlo slične dijagrame vrenja i ravnotežne dijagrame. Razlike u dijagramima vrenja su veće kod krivulja *likvidusa*. Kod manjih tlakova te su razlike veće. Ravnotežni dijagrami dobiveni pomoću različitih modela manje se razlikuju nego odgovarajući dijagrami vrenja. Ravnotežni dijagrami dobiveni pomoću različitih modela aktivnosti više se međusobno razlikuju kod manjih nego kod viših tlakova. Wilsonov model i model UNIQUAC daju međusobno sličnije dijagrame nego u usporedbi s modelom NRTL.

## 5. ZAKLJUČAK

U ovom radu prikupljeni su literaturni podaci o mjerenjima ravnoteže para-kapljevina u sustavu aceton (1) – voda (2). Nacrtani su dijagrami vrenja iz kojih se vidi da je pri temperaturama od 150 i 200 °C te pri tlakovima većim od otprilike 6,9 bar sustav aceton (1) – voda (2) azeotropan te da pokazuje minimum vrelišta.

Na prikupljeni podatci analizirani su integralnim i Van Nessovim testom konzistentnosti. Podatci Ramalha i Droleta čine se najkonzistentnijima, dok podatci Griswolda i suradnika, Griswolda i Chena te Othmera i suradnika (iz 1952.) za tlakove veće od atmosferskog nisu prošli Van Nessov test konzistentnosti. Vjerojatni razlog je taj što se kod izračunavanja koeficijenata aktivnosti nije uzeo u obzir i koeficijent fugacitivnosti pa zbog toga nije bila uračunata neidealnost parne faze.

Za izračunavanje temperaturno ovisnih parametara modela koeficijenata aktivnosti upotrijebljeni su izotermni podatci Bearea te Ramalha i Droleta. Funkcija cilja bila je relativna razlika tlakova literaturnih i modelnih vrijednosti. Najnižu vrijednost funkcije dao je model NRTL, što znači da je taj model najbolje opisao podatke upotrijebljene za izračunavanje parametara – ravnotežne tlakove.

Pomoću parametara modela konstruirani su modelni dijagrami vrenja za atmosferski tlak i tlakove od 80 000 Pa, 60 000 Pa, 40 000 Pa i 20 000 Pa. Modelni dijagrami uspoređeni su s podacima Al-Sahhafa i Jabbara radi provjere valjanosti modela. Slaganje literaturnih podataka i modelnih dijagrama vrenja nije bilo osobito dobro, osim za atmosferski tlak. Pritom je krivulja *likvidusa* bila bolje opisana u odnosu na krivulju *vaporusa*. Modelni dijagrami vrenja davali su viša kapljišta u odnosu na literaturne podatke kod svih modela i kod svih tlakova osim za atmosferski tlak. Što se tiče kapljevite faze, viša vrelišta u odnosu na eksperimentalne podatke u pravilu su dobivana pri nižim i srednjim udjelima acetona. Najveće odstupanje između literaturnih podataka i modelnih dijagrama vrenja opaženo je kod tlaka od 20 000 Pa, a najmanje za atmosferski tlak.

Modelni dijagrami vrenja dobiveni pomoću različitih modela međusobno su dosta slični i za parnu fazu preklapaju se u cijelom području sastava. Modelni ravnotežni dijagrami dobiveni pomoću različitih modela vrlo su slični i također se većinom preklapaju. Slaganje ravnotežnih dijagrama s literaturnim podacima nešto je bolje nego kod modelnih dijagrama vrenja. Wilsonov model i model UNIQUAC međusobno su sličniji nego s NRTL-om te se na slikama ne mogu razlučiti. Dijagrame vrenja najbolje je opisao model UNIQUAC za sve tlakove osim za 20 000 Pa. Pri

20 000 Pa najboljim se pokazao Wilsonov model. Pri svim tlakovima najlošiji je bio model NRTL. S druge pak strane, ravnotežne dijagrame najbolje je modelirao NRTL, a Wilsonov model i model UNIQUAC u potpunosti su se preklapali.

## 6. POPIS OZNAKA

$A$	parametar Antoineove jednađbe
$a$	parametar Wagnerove jednađbe
$a_i$	aktivnost komponente $i$
$B$	parametar Antoineove jednađbe
$b$	parametar Wagnerove jednađbe
$C$	parametar Antoineove jednađbe
$c$	parametar Wagnerove jednađbe
$d$	parametar Wagnerove jednađbe
$f_i$	fugacitivnost komponente $i$
$\hat{f}_i$	fugacitivnost komponente $i$ u smjesi
$f_i^\circ$	fugacitivnost komponente $i$ pri standardnom stanju
$G$	Gibbsova energija
$G^L$	Gibbsova energija kapljevite faze
$G^V$	Gibbsova energija parne faze
$g$	molarna Gibbsova energija
$g^L$	molarna Gibbsova energija kapljevite faze
$g^V$	molarna Gibbsova energija parne faze
$g^{\text{ex}}$	molarna ekscena Gibbsova energija
$g^{\text{id}}$	molarna Gibbsova energija za idealnu otopinu
$g^{\text{m}}$	molarna Gibbsova energija miješanja
$\Delta G$	razlika Gibbsove energije
$G_{ij}$	parametar modela NRTL
$H$	entalpija

$h$	molarna entalpija
$\Delta h^{\text{vap}}$	entalpija isparavanja
$l_i$	pomoćna varijabla koja ovisi o van der Waalsovom volumenu
$n_i$	množina komponente $i$
$n_d$	broj eksperimentalnih točaka
$OF$	funkcija cilja
$P$	tlak
$p_i$	parcijalni tlak
$p^\bullet$	ravnotežni tlak pare
$p_r^\bullet$	reducirani ravnotežni tlak pare
$p_{\text{mod}}$	tlak izračunan modelom
$r_i$	bezdimenzijski van der Waalsov volumen molekule $i$
$R$	opća plinska konstanta
RMS	drugi korijen srednjeg kvadratnog odstupanja
$S$	Entropija
$S$	molarna entropija
$\Delta s^{\text{tr}}$	entropija faznog prijelaza
$T$	termodinamička temperatura
$T_r$	reducirana temperatura
$U$	unutarnja energija
$V$	volumen
$V$	molarni volumen
$v_r$	reducirani molarni volumen
$\Delta v^{\text{tr}}$	razlika u molarnim volumenima pri faznom prijelazu



$\Delta v^{\text{vap}}$	razlika u molarnom volumenu pare i kapljevine
$z$	koordinacijski broj rešetke u modelu UNIQUAC
$q_i$	bezdimenzijska van der Waalsova površina molekule $i$
$x_i$	molarni udio komponente $i$ u tekućoj fazi
$y_i$	molarni udio komponente $i$ u parnoj fazi
$\alpha_{ij}$	faktor neslučajnosti
$\gamma$	koeficijent aktivnosti
$\delta\gamma$	odstupanje eksperimentalnog od modelnog koeficijenta aktivnosti
$\gamma_i^{\text{C}}$	kombinatorni dio koeficijenta aktivnosti
$\gamma_i^{\text{R}}$	rezidualni dio koeficijenta aktivnosti
$\Theta_i$	površinski udio komponente $i$
$\Lambda_{ij}$	parametar Wilsonova modela
$\lambda_{ij}$	razlika interakcijskih energija
$\mu_i$	kemijski potencijal komponente $i$
$\mu_i^{\circ}$	kemijski potencijal komponente $i$ u standardnom stanju
$\mu_i^{\text{L}}$	kemijski potencijal komponente $i$ u kapljevitoj fazi
$\mu_i^{\text{V}}$	kemijski potencijal komponente $i$ u parnoj fazi
$\tau_{ij}$	interakcijski parametar u modelima NRTL i UNIQUAC
$\Phi_i$	volumni udio komponente $i$

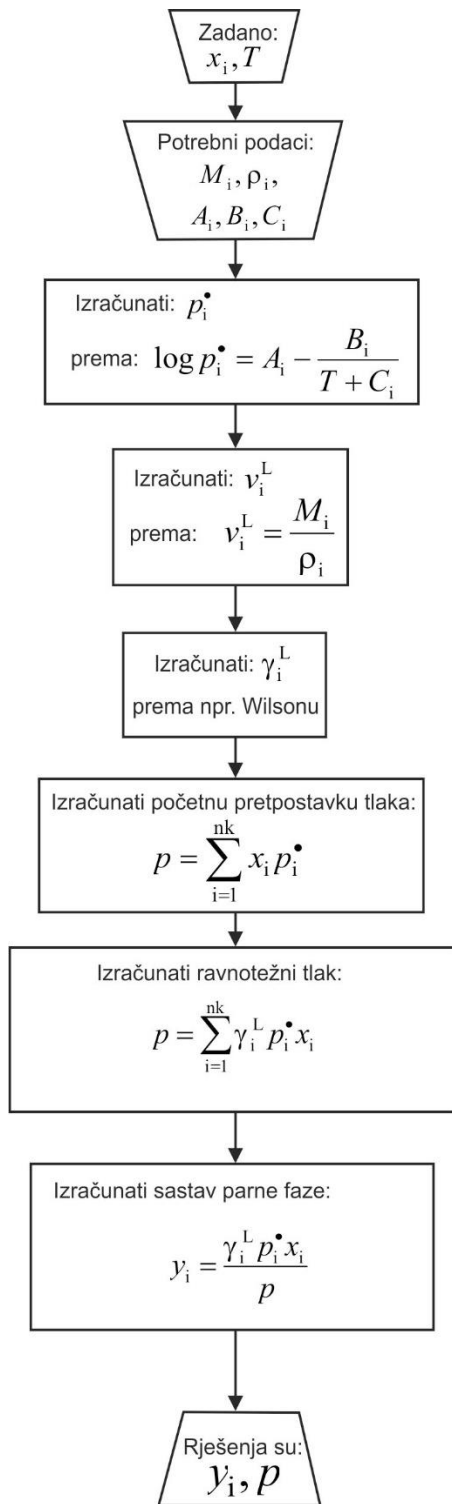
## 7. LITERATURA

- [1] Aceton, Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021., pristupljeno 23. 8. 2023. <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=268>
- [2] J. M. Smith, H. C. Van Ness, M. M. Abbott, M. T. Swihart, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, eighth edition, McGraw-Hill Education, New York, 2018.
- [3] J. R. Elliott, C. T. Lira, Introductory Chemical Engineering Thermodynamics, second edition, Prentice Hall, Hoboken, New Jersey, 2012.
- [4] Gibbsova energija, Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021., pristupljeno 2. 5. 2023. <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=69871>
- [5] K. D. Dahm, D. P. Visco Jr., Fundamentals of Chemical Engineering Thermodynamics, Cengage Learning, Boston, Massachusetts, 2015.
- [6] B. Bouillot, Introduction to Thermodynamics Methods for Process Engineering, Mines Saint-Etienne, 2020.
- [7] P. Atkins, J. de Paula, Atkins' Physical Chemistry, eighth edition, W. H. Freeman and Company, New York, 2006.
- [8] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell, The Properties of Gases and Liquids, fifth edition, McGraw-Hill, New York, 2001.
- [9] Aktivitet, Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021., pristupljeno 2. 5. 2023. <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=1225>
- [10] H. C. Van Ness, Thermodynamics in the Treatment of Vapor/Liquid Equilibrium (VLE) Data, Pure Appl. Chem. 1995, 67, 859-872.
- [11] M. Rogošić, Kemijsko inženjerska termodinamika, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2021.
- [12] T. A. Al-Sahhaf, N. J. Jabbar, Vapor-Liquid Equilibrium of the Acetone-Water-Salt System, J. Chem. Eng. Data 1993, 38, 522-526.
- [13] W. G. Beare, G. A. McVicar, J. B. Ferguson, The Determination of Vapour and Liquid Compositions in Binary Systems, II Acetone-Water at 25 °C, J. Phys. Chem. 1930, 34, 1310-1318.

- [14] A. S. Brunjes, M. J. P. Bogart, The Binary Systems Ethanol-*n*-Butanol, Acetone-Water and Isopropanol-Water, *Ind. Eng. Chem.* 1943, 35, 255-260.
- [15] R. S. Ramalho, J. F. Drolet, Vapor-liquid Equilibrium Data for the Ternary System Acetone-2-Propanol-Water and Corresponding Binaries from Total Pressure Measurements, *J. Chem. Eng. Data*, 1971, 16, 12-15.
- [16] H. E. Eduljee, V. N. Kumarkrishnarao, M. Narasinga Rao, Correlation of Vapor-Liquid Equilibrium Data for Acetone-Water System, *Ind. Eng. Chem.* 1958, 3, 44-50.
- [17] M. Hirata, C. Ohe, K. Nagahama, Computer Aided Data Book of Vapor-Liquid Equilibria, Kodansha/Elsevier, Tokyo, 1975.
- [18] M. S. Manojkumar, B. Sivaprakash, VLE Prediction of Azeotropic Systems Using UNIQUAC and UNIFAC Models and Experimental Validation Using Othmer VLE Still, *Res. J. Applied Sci.* 2018, 13, 216-224.
- [19] D. F. Othmer, M. M. Chudgar, S. L. Levy, Binary and Ternary Systems of Acetone, Methyl Ethyl Ketone, and Water, *Ind. Eng. Chem.* 1952, 44, 1872-1881.
- [20] D. F. Othmer, R. F. Benenati, Composition of Vapors from Boiling Binary Solutions, Aqueous Systems of Acetone, *Ind. Eng. Chem.* 1945, 37, 299-303.
- [21] W. Reinders, C. H. de Minjer, Vapour-Liquid Equilibria in Ternary System.VI. The System Water-Acetone-Chloroform, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 1947, 66, 573-604.
- [22] A. L. Stockett, Testing Vapor-Liquid Equilibrium Data with Thermodynamic Relations, diplomski rad, Oregon State College, Corvallis, Oregon 1958.
- [23] L. Verhoeve, H. de Schepper, The Vapour-Liquid Equilibria of the Binary, Ternary and Quaternary Systems Formed by Acetone, Methanol, Propan-2-ol, and Water, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 1973, 23, 607-619.
- [24] R. York, Jr., R. C. Holmes, Vapor-Liquid Equilibria of the System Acetone-Acetic Acid-Water, *Ind. Eng. Chem.* 1942, 34, 345-350.
- [25] T. Magnussen, P. Rasmussen, A. Fredenslund, UNIFAC Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1981, 20, 331-339.

## PRILOG 1

Algoritam proračuna vrelišta uz poznatu temperaturu s koeficijentom raspodjele koji ovisi o sastavu.



## ŽIVOTOPIS

Matija Miklečić [REDACTED] Živi u Mokricama Miholečkim. Osnovnu školu upisuje i završava u Fodrovcu i Svetom Petru Orehovcu. Zatim upisuje Graditeljsku, prirodoslovnu i rudarsku školu u Varaždinu: smjer ekološki tehničar. Godine 2017. na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije upisuje studij primijenjene kemije.