

Technická univerzita v Liberci

Semestrální práce



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI  
Fakulta mechatroniky, informatiky  
a mezioborových studií



# Ověření výpočtů aktivitních koeficientů a Gibbsovy energie

**Předmět:** Modelování ve fyzikální chemii

Datum:

26. 3. 2020

Jména a příjmení:

Pavel DVOŘÁK

# ÚKOL

Úkolem této práce bylo ověřit numerické zpracování dat ve článku „*Phase equilibrium and excess Gibbs energy functions of acetophenone with 1,1,2-trichloroethene and cyclohexane binary mixtures by using NRTL, UNIQUAC, UNIFAC and VANLAAR models at a local atmospheric pressure of 95.3kPa*“ (Anila et al. 2015). Z metod použitých ve článku byly vybrány metody Van Laar a NRTL, pomocí nichž byly spočítány údaje pro obě ve článku zkoumané směsi, acetofenon + 1,1,2-trichloroethen (dále směs první) a acetofenon + cyklohexan (dále směs druhá). Výpočty byly provedeny pomocí programovacího jazyka Python a knihoven Sympy a Numpy. Grafické znázornění pak bylo provedeno pomocí knihovny Matplotlib.

## METODA VAN LAAR

Van Laarovy rovnice jsou běžně používány k popisu koncentrační závislosti aktivitních koeficientů binárních roztoků (Dohnal et al. 1997). Jsou velmi populární, zejména pro svoji univerzálnost.

Pro Gibbsovu energii zde platí následující vztah:

$$Q = \frac{A * B * x_1 * x_2}{A * x_1 + B * x_2}$$

příčemž jej lze do tohoto bezrozměrného tvaru převést pomocí:

$$Q = \frac{G^E}{R * T}$$

Nastavitelné parametry A a B souvisí s limitními aktivitními koeficienty:

$$\ln \gamma_1^\infty = A; \ln \gamma_2^\infty = B$$

Anila et al. pro jejich výpočet použil následující vztahy:

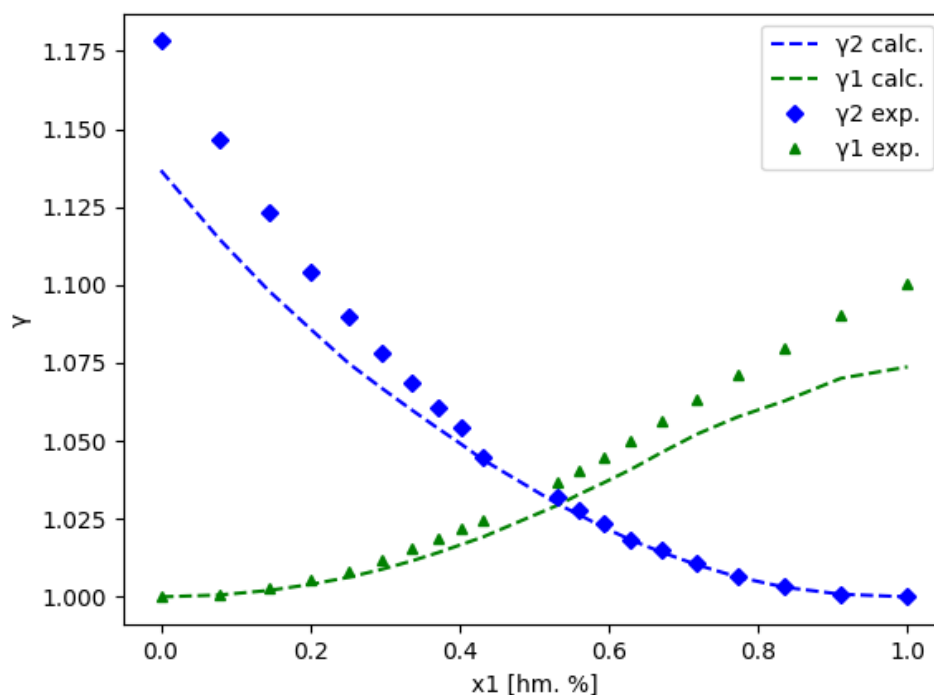
$$\frac{M_1}{\rho_1} = A; \frac{M_2}{\rho_2} = B$$

Do těchto vztahů byly dosazeny hustoty experimentálně zjištěné autory článku. K výpočtu aktivitních koeficientů pak byly ve článku použity následující vztahy:

$$R * T * \ln \gamma_1 = \frac{A}{\left(1 + \frac{A * x_1}{B * x_2}\right)^2}$$
$$R * T * \ln \gamma_2 = \frac{B}{\left(1 + \frac{B * x_2}{A * x_1}\right)^2}$$

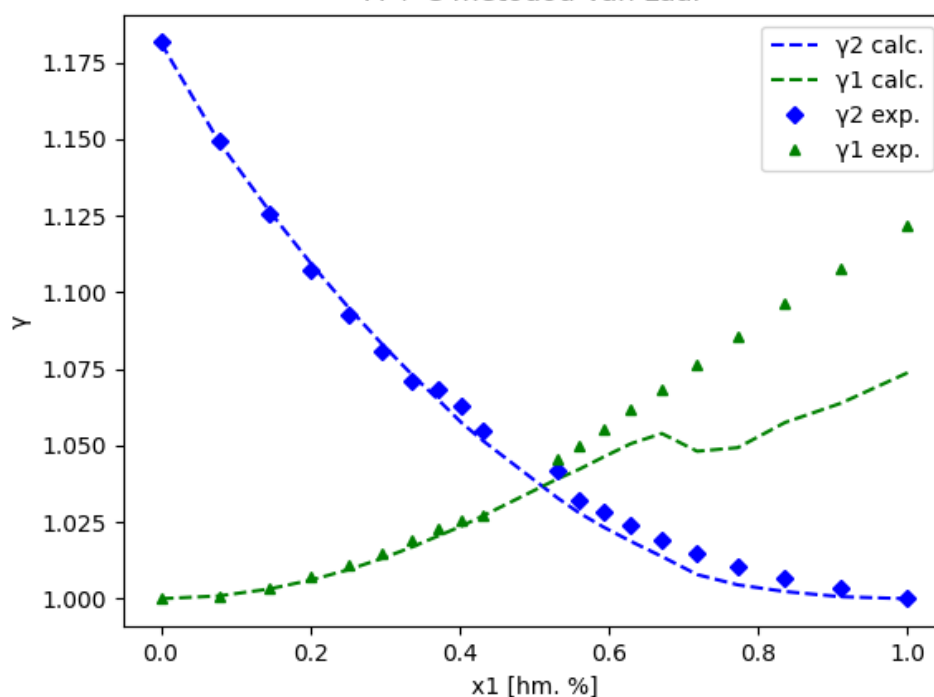
Graf níže ukazuje závislost aktivitních koeficientů na poměru složek první směsi. Graf srovnává autory naměřené experimentální hodnoty s teoretickými hodnotami vypočítanými v této semestrální práci. Od experimentálních dat se vypočítané hodnoty liší především u převažující složky směsi, teoretická křivka v tomto případě stoupá pomaleji než experimentální hodnoty.

Závislost aktivitních koeficientů na poměru složek směsi  
A + T metodou Van Laar

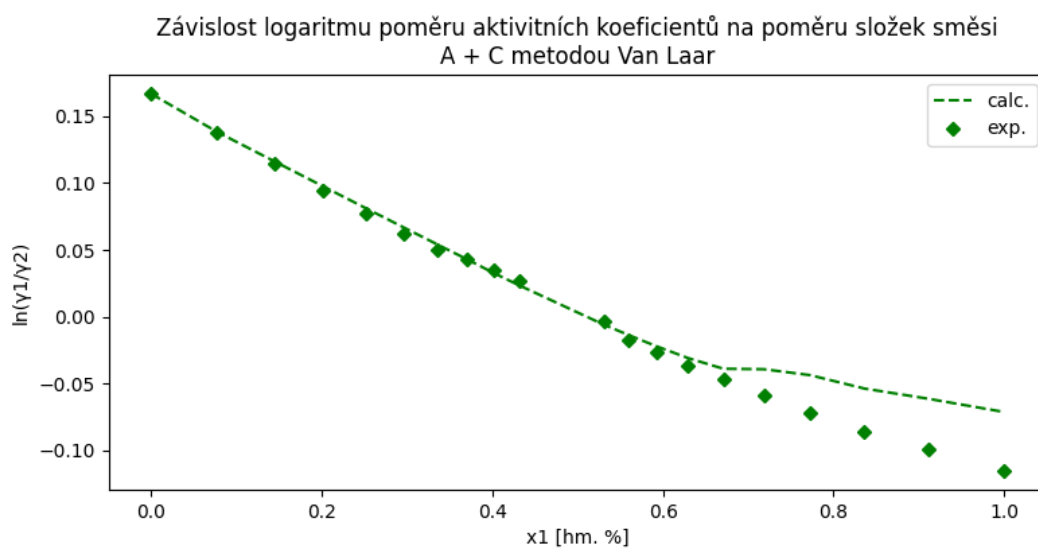
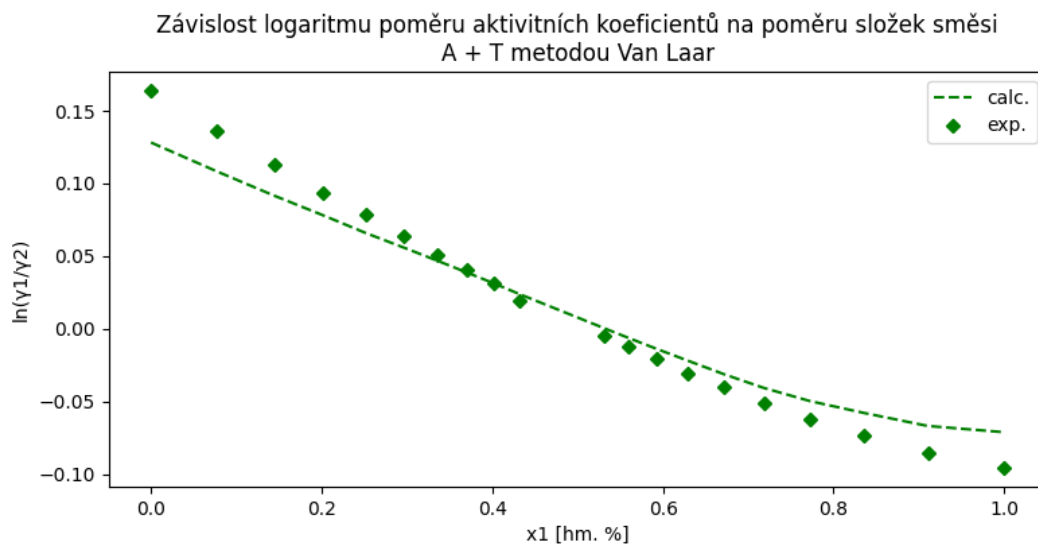


V grafu pro druhou směs odpovídají experimentální hodnoty teoretickým lépe i pro převažující acetofenon. V případě převažujícího cyklohexanu však je patrný skok v průběhu funkce  $\gamma_1$  v oblasti  $x_1 > 0,65$ , kdy teoretické hodnoty jsou výrazně nižší oproti experimentálním. Je velmi pravděpodobné, že v případě převažujícího cyklohexanu ve směsi není metoda Van Laar vhodná.

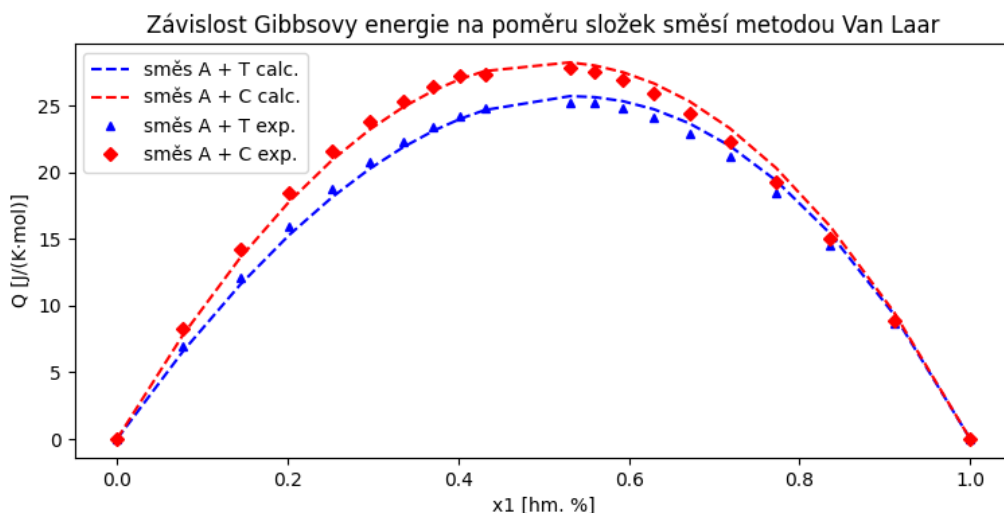
Závislost aktivitních koeficientů na poměru složek směsi  
A + C metodou Van Laar



Nejinak tomu je i u logaritmovaného poměru obou aktivit. U první směsi sklon teoretické funkce neodpovídá zcela experimentálním hodnotám, u druhé směsi je patrná odchylka v oblasti  $x_1 > 0,65$ .



V posledním grafu závislosti Gibbsovy energie na poměru složek průběh teoretických hodnot dokonale kopíruje experimentální data ze zdrojového článku. Je třeba dodat, že autoři pracují s Gibbsovou energií jako s bezrozměrnou, ačkoliv tuto skutečnost neuvádějí.



## METODA NRTL

Metoda NRTL (Non random two liquid) vychází z tzv. mřížkové teorie roztoků (Dohnal et al. 1997). Uplatňuje se zde princip tzv. lokálního složení, kdy si molekuly vybírají svoje sousedy dle síly interakcí. Renon a Prausnitz tyto myšlenky rozvedli do NRTL rovnice, kterou je možné navíc aplikovat na omezeně mísitelné směsi (Renon a Prausnitz 1968).

Gibbsova energie je podle této metody počítána pomocí následující rovnice:

$$Q = x_1 * x_2 * \left( \frac{\tau_{21} * g_{21}}{x_1 + x_2 * g_{21}} + \frac{\tau_{12} * g_{12}}{x_2 + x_1 * g_{12}} \right)$$

kde platí následující subrovnice:

$$\tau_{21} = \frac{b_{21}}{R * T}; \tau_{12} = \frac{b_{12}}{R * T}$$

$$g_{21} = \exp(-\alpha * \tau_{21}); g_{12} = \exp(-\alpha * \tau_{12})$$

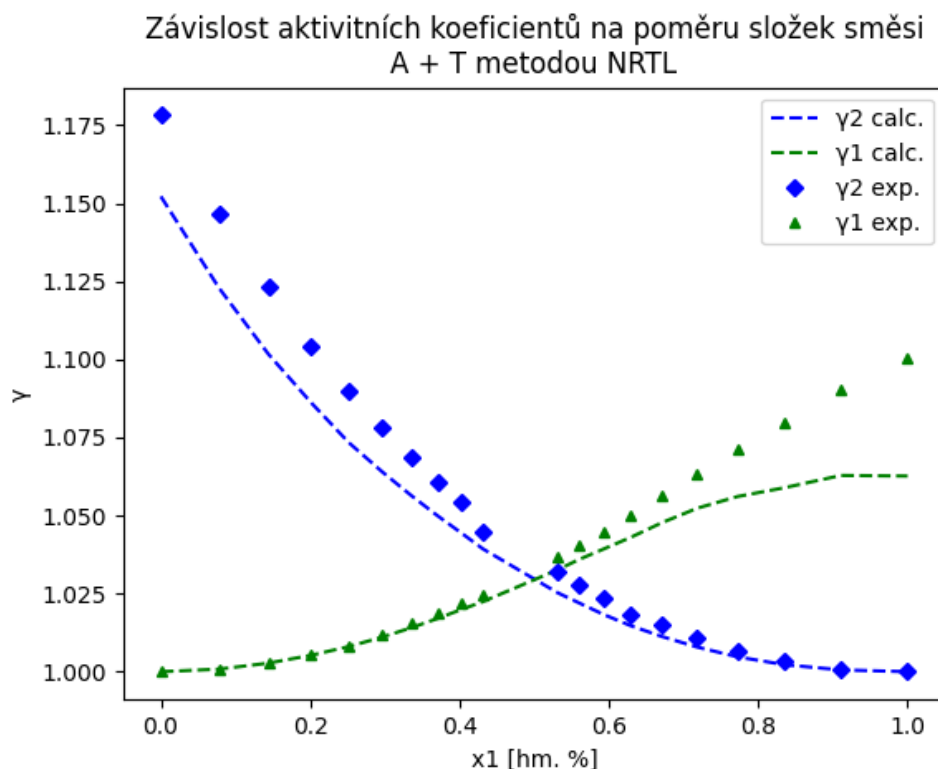
Parametry  $b_{12}$  a  $b_{21}$  jsou teplotně nezávislé a mají význam charakteristických energetických rozdílů. Autoři oba parametry pro obě směsi uvádí. Parametr  $\alpha$  popisuje nahodilost směsi, kdy hodnota 0 představuje plnou nahodilost. Běžně je volen na základě předchozí zkušenosti. Autoři článku použili hodnotu 0,3. Teplotu autoři uvádí jak experimentálně změřenou pro každou hodnotu  $x_1$ , tak vypočtenou. Následující výpočty jsou založeny na experimentálních hodnotách.

Rovnice pro výpočet aktivitních koeficientů bohužel ve článku byly chybně natištěny. K výpočtu tedy byly využity rovnice popsané přímo Renonem a Prausnitzem (Renon a Prausnitz 1968):

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 * \left( \frac{\tau_{21} * g_{21}^2}{(x_1 + x_2 * g_{21})^2} + \frac{\tau_{12} * g_{12}}{(x_2 + x_1 * g_{12})^2} \right)$$

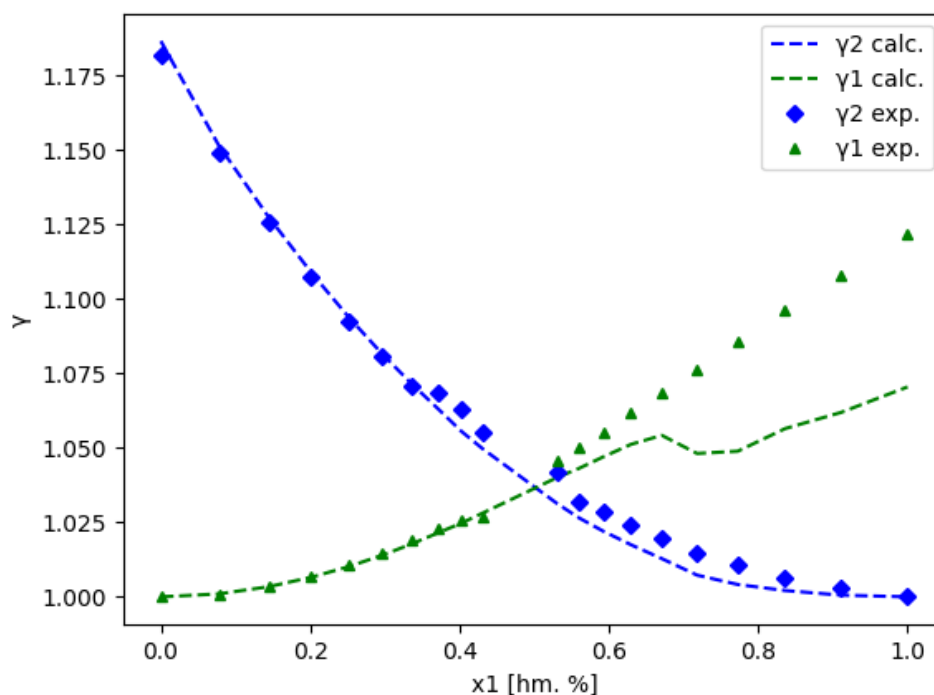
$$\ln \gamma_2 = x_1^2 * \left( \frac{\tau_{12} * g_{12}^2}{(x_2 + x_1 * g_{12})^2} + \frac{\tau_{21} * g_{21}}{(x_1 + x_2 * g_{21})^2} \right)$$

Odchyly teoretických a experimentálních hodnot u výsledného grafu první směsi jsou velmi podobné, jako tomu bylo u metody Van Laar. Projevuje se zde však vyšší odchylka teoretických hodnot od experimentálních v případě převahy trichlorethylenu, teoretická data stoupají více pozvolna.



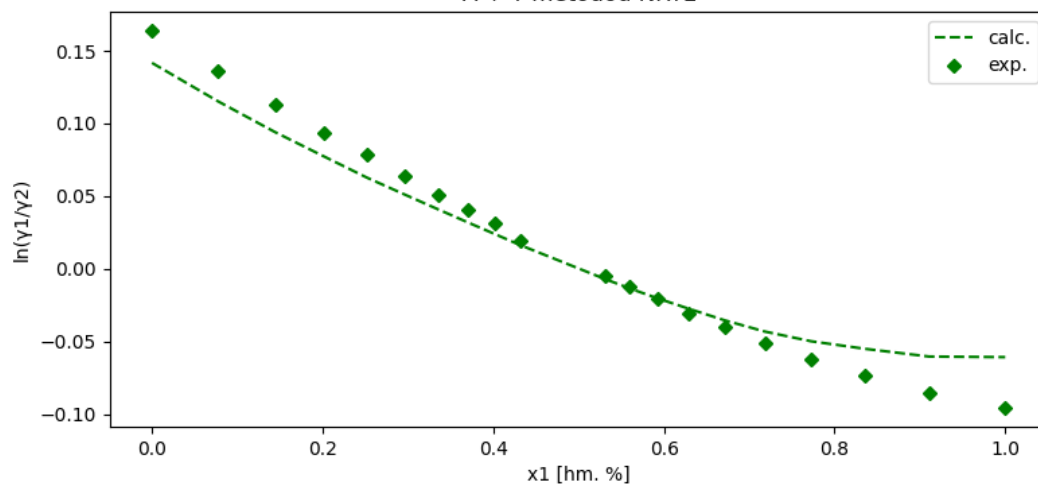
Graf druhé směsi pak také velmi dobře odpovídá grafu u metody Van Laar. Je však třeba dodat, že autory uvedené koeficienty  $b_{12}$  a  $b_{21}$  pro tuto směs nebylo možné použít. Na rozdíl od hodnot pro směs A + T a od koeficientů vypočítaných v případě metody Van Laar bylo v tomto případě nutné koeficienty získat pomocí regrese. Rychlým výpočtem pomocí softwaru Microsoft Excel bylo zjištěno, že autory poskytnuté koeficienty byly v tomto případě přibližně 6,4× vyšší, než by odpovídalo experimentálním hodnotám. V této semestrální práci tedy byly použity upravené hodnoty 52,14 a 61,08.

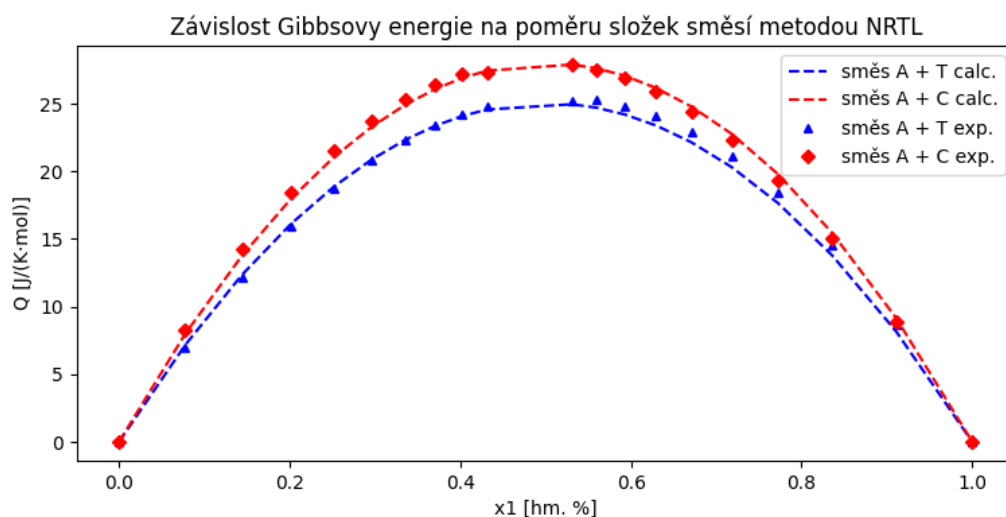
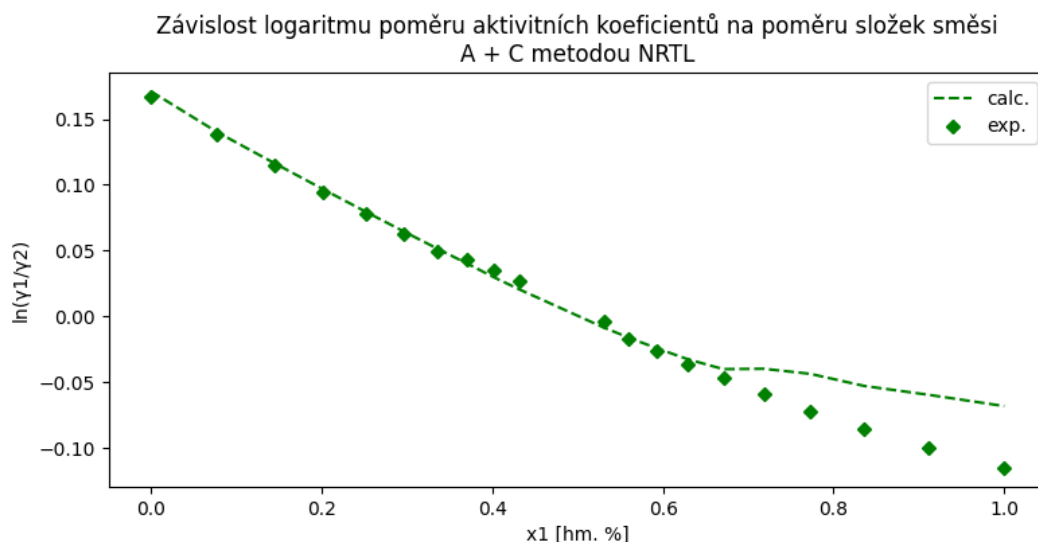
Závislost aktivitních koeficientů na poměru složek směsi  
A + C metodou NRTL



Logaritmovaný poměr obou směsí zcela odpovídá poměru u metody Van Laar, stejně tak odpovídá i graf Gibbsovy energie. Znovu je třeba připomenout, že v případě směsi A + C bylo nutné použít upravené koeficienty  $b_{12}$  a  $b_{21}$ , v případě použití autory poskytnutých koeficientů by křivka Gibbsovy energie pro tuto směs u této metody vyšla výrazně vyšší.

Závislost logaritmu poměru aktivitních koeficientů na poměru složek směsi  
A + T metodou NRTL





## ZÁVĚR

Ze srovnání vypočítaných teoretických hodnot a experimentálních hodnot poskytnutých autory pomocí vynesení grafů vyplývá, že experimentální data velmi dobře odpovídají teorii. Významnou odlišnost lze pozorovat pouze v případě převažujícího cyklohexanu ve směsi, kdy se teoretická funkce velmi odchyluje od experimentálních dat. Autoři poskytli zavádějící údaj pro hodnoty NRTL koeficientů  $b_{12}$  a  $b_{21}$  v případě směsi s cyklohexanem, se kterými nebylo možné počítat. Zároveň bylo třeba pro úspěšnou aplikaci metody NRTL kvůli tiskové chybě ve vzorci použít vzorce popsané přímo autory metody, Renonem a Prausnitzem.

## ZDROJE

ANILA, P., K. RYAPA REDDY, G. SRINIVASA RAO, P. V. S. SAI RAM, D. RAMACHANDRAN a C. RAMBABU, 2015. Phase equilibrium and excess Gibbs energy functions of acetophenone with 1,1,2-trichloroethene and cyclohexane binary mixtures by using NRTL, UNIQUAC, UNIFAC and VANLAAR models at a local atmospheric pressure of 95.3kPa. *Journal of Molecular Liquids* [online]. **202**, 107–114. ISSN 0167-7322. Dostupné z: doi:10.1016/j.molliq.2014.12.026



DOHNAL, Vladimír, Jaroslav MATOUŠ a Josef NOVÁK, 1997. *Chemická termodynamika II.* 1. Praha: Vydavatelství VŠCHT. ISBN 978-80-7080-275-5.

RENON, Henri a J. M. PRAUSNITZ, 1968. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal* [online]. **14**(1), 135–144. ISSN 1547-5905. Dostupné z: doi:10.1002/aic.690140124