|  |  |
| --- | --- |
| Technická univerzita v Liberci | |
| **Semestrální práce** | |
|  | |
| **Ověření výpočtů aktivitních koeficientů a Gibbsovy energie** | |
|  | |
| **Předmět:** Modelování ve fyzikální chemii | |
| Datum: | Jména a příjmení: |
| **26. 3. 2020** | **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:

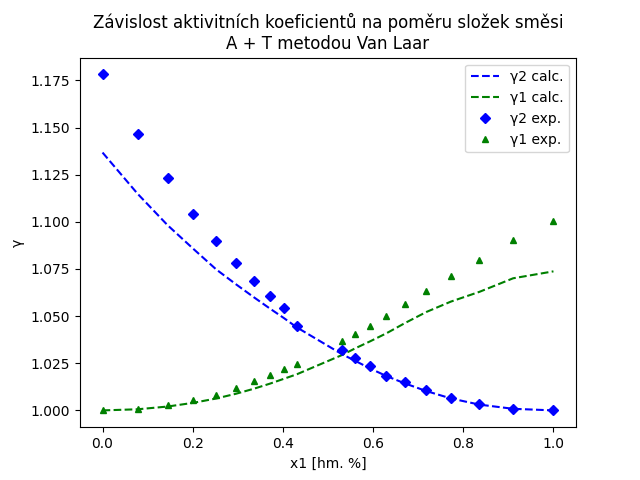
přičemž jej lze do tohoto bezrozměrného tvaru převést pomocí:

Nastavitelné parametry A a B souvisí s limitními aktivitními koeficienty:

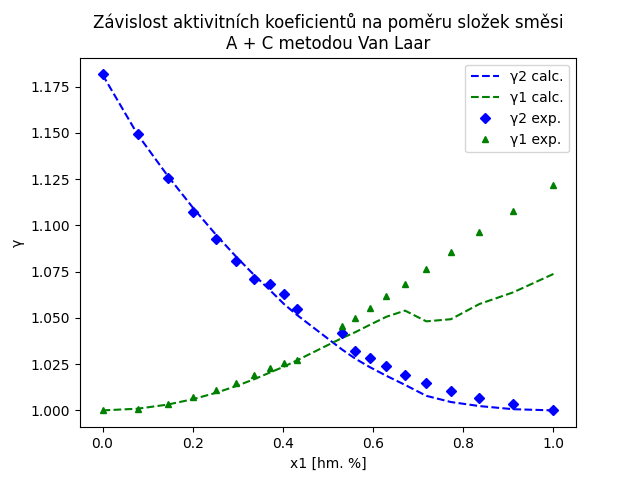
Anila et al. pro jejich výpočet použil následující vztahy:

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

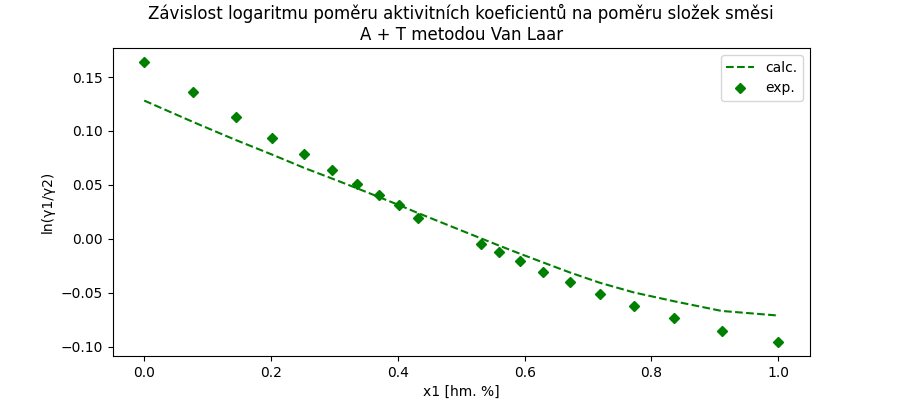
Graf níže ukazuje závislost aktivitních koeficientů na poměru složek první směsi. Graf srovnává autory naměřené experimentální hodnoty s teoretickými hodnotami vypočítanými v této semestrální práci. Od experimentálních dat se vypočítané hodnoty liší především u převažující složky směsi, teoretická křivka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

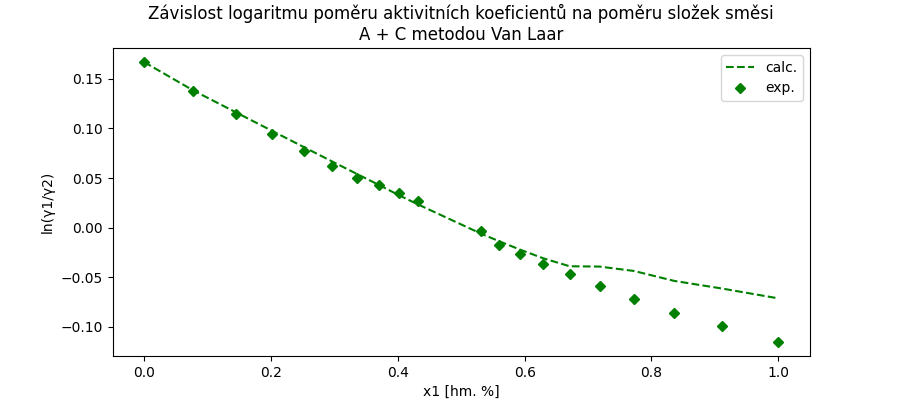


V grafu pro druhou směs odpovídají experimentální hodnoty teoretickým lépe i pro převažující acetofenon. V případě převažujícího cyklohexanu však je patrný skok v průběhu funkce γ1 v oblasti x1 > 0,65, kdy teoretické hodnoty jsou výrazně nižší oproti experimentálním. Je velmi pravděpodobné, že v případě převažujícího cyklohexanu ve směsi není metoda Van Laar vhodná.

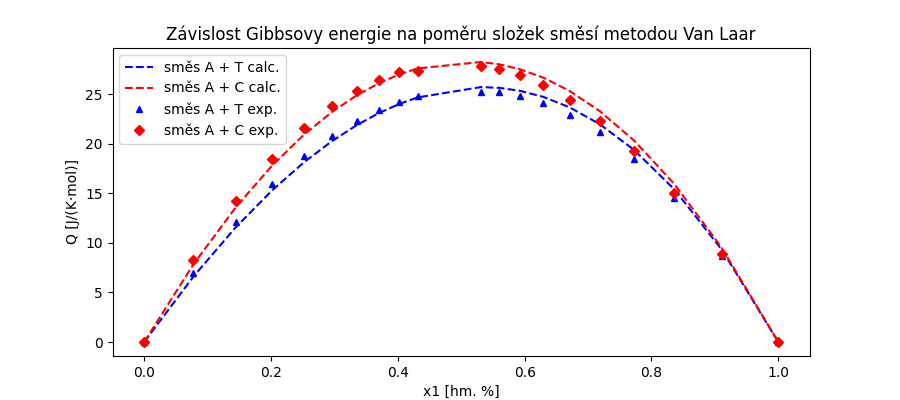


Nejinak tomu je i u logaritmovaného poměru obou aktivit. U první směsi sklon teoretické funkce neodpovídá zcela experimentálním hodnotám, u druhé směsi je patrná odchylka v oblasti x1 > 0,65.





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).

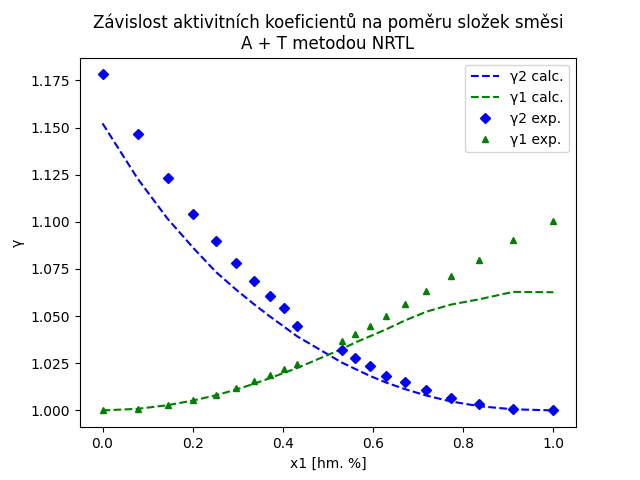
Gibbsova energie je podle této metody počítána pomocí následující rovnice:

kde platí následující subrovnice:

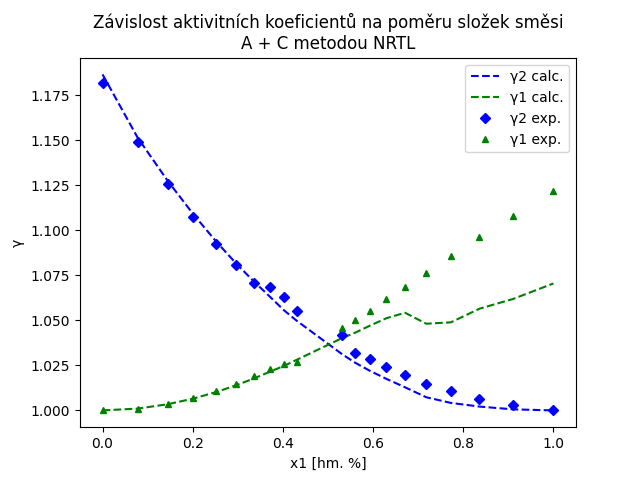
Parametry b12 a b21 jsou teplotně nezávislé a mají význam charakteristických energetických rozdílů. Autoři oba parametry pro obě směsi uvádí. Parametr α popisuje nahodilost směsi, kdy hodnota 0 představuje plnou nahodilost. Běžně je volen na základě předchozí zkušenosti. Autoři článku použili hodnotu 0,3. Teplotu autoři uvádí jak experimentálně změřenou pro každou hodnotu x1, 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):

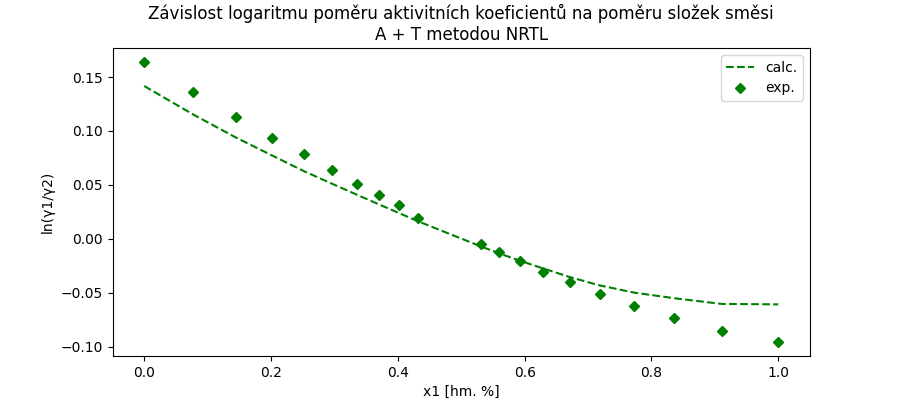
Odchylky teoretických a experimentálních hodnot u výsledného grafu první směsi jsou velmi podobné, jako tomu bylo u metody Van Laar. Projevuje se zde však vyšší odchylka teoretických hodnot od experimentálních v případě převahy trichlorethylenu, teoretická data stoupají více pozvolna.

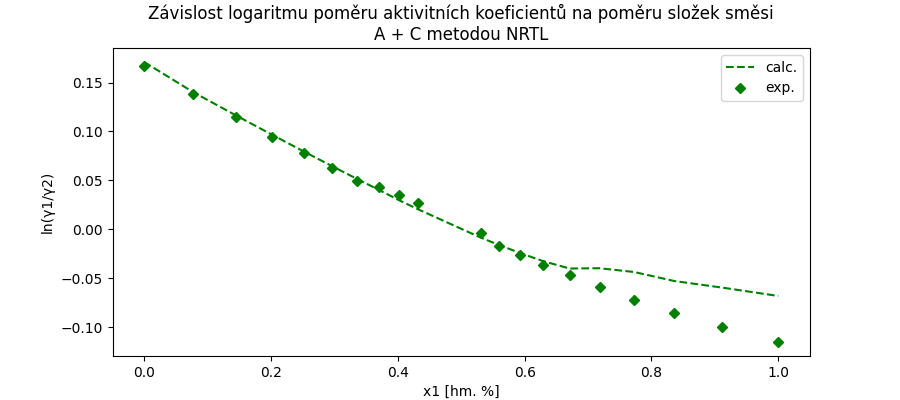


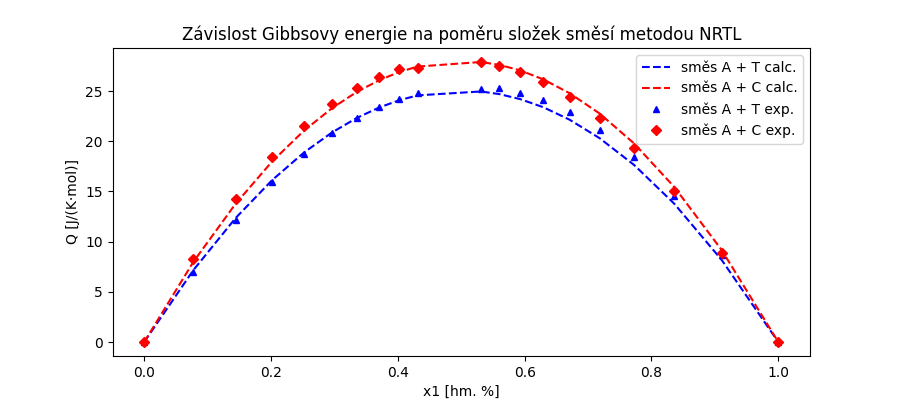
Graf druhé směsi pak také velmi dobře odpovídá grafu u metody Van Laar. Je však třeba dodat, že autory uvedené koeficienty b12 a b21 pro tuto směs nebylo možné použít. Na rozdíl od hodnot pro směs A + T a od koeficientů vypočítaných v případě metody metody Van Laar bylo v tomto případě nutné koeficienty 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.



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 b12 a b21, v případě použití autory poskytnutých koeficientů by křivka Gibbsovy energie pro tuto směs u této metody vyšla výrazně vyšší.







# Závěr

Ze srovnání vypočítaných teoretických hodnot a experimentálních hodnot poskytnutých autory pomocí vynesených 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 b12 a b21 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