

MODELI KOEFICIJENTA AKTIVNOSTI

TSUBOKA-KATAYAMA-WILSON MODEL

$$\ln \gamma_i = \ln \left(\sum_{j=1}^{nk} x_j (v_j/v_i) \right) + \sum_{k=1}^{nk} \frac{x_k (v_i/v_k)}{\sum_{j=1}^{nk} x_j (v_j/v_k)} - \ln \left(\sum_{j=1}^{nk} x_j \Lambda_{ij} \right) - \sum_{k=1}^{nk} \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^{nk} x_j \Lambda_{kj}}$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \left(- \frac{\lambda_{ij}}{RT} \right)$$

$$v_{ij} = v_j/v_i$$

NRTL MODEL

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{nk} x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{li}} + \sum_{j=1}^{nk} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^{nk} x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{l=1}^{nk} x_l G_{lj}} \right)$$

$$\tau_{ij} = (g_{ij} - g_{ji})/RT = \Delta g_{ij} / RT$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$$

Oznake

g_{ij}	Gibbsova energija međudjelovanja molekula i i j
nk	brojnost komponenti
R	opća plinska konstanta
T	termodinamička temperatura
x	molarni udio
α	parametar neslučajnosti rasporeda molekula
γ	koeficijent aktivnosti komponente

Podoznake

i, j, l, m	oznaka komponente
--------------	-------------------

UNIQUAC MODEL

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\Theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^{nk} x_j l_j$$

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

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^{nk} x_j r_j}$$

$$\Theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^{nk} x_j q_j}$$

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

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ij} - u_{ji}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta u_{ij}}{RT}\right)$$

Oznake

l	pomoćna varijabla
nk	brojnost komponenti
q	površinski parametar
r	volumni parametar
R	opća plinska konstanta
T	termodinamička temperatura
u	energijski parametar međudjelovanja
x	molarni udio
z	koordinacijski broj rešetke, $z \approx 10$
γ	koeficijent aktivnosti komponente
Φ	volumni udio
Θ	površinski udio

Podoznake

i, j, k , oznaka komponente

Nadoznake

C	konfiguracijski, kombinatorni entropijski doprinos
R	rezidualni, ostatni, entalpijski doprinos

UNIFAC MODEL

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$$

$$\gamma_i^C \text{ se računa kao } i \text{ za model UNIQUAC uz parametre: } r_i = \sum_{k=1}^{ng} \nu_{ki} R_k \quad q_i = \sum_{k=1}^{ng} \nu_{ki} Q_k$$

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^{ng} \nu_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)})$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \sum_{m=1}^{ng} \Theta_m \psi_{mk} - \sum_{l=1}^{ng} \frac{\Theta_l \psi_{kl}}{\sum_{m=1}^{ng} \Theta_m \psi_{ml}} \right) \quad \ln \Gamma_k^{(i)} = Q_k \left(1 - \ln \sum_{m=1}^{ng} \Theta_m^{(i)} \psi_{mk} - \sum_{l=1}^{ng} \frac{\Theta_l^{(i)} \psi_{kl}}{\sum_{m=1}^{ng} \Theta_m^{(i)} \psi_{ml}} \right)$$

$$X_m = \frac{\sum_{i=1}^{nk} x_i \nu_{mi}}{\sum_{i=1}^{nk} \left(x_i \sum_{l=1}^{ng} \nu_{li} \right)} \quad \Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_{l=1}^{ng} Q_l X_l} \quad X_m^{(i)} = \frac{\nu_{mi}}{\sum_{l=1}^{ng} \nu_{li}} \quad \Theta_m^{(i)} = \frac{Q_m X_m^{(i)}}{\sum_{l=1}^{ng} Q_l X_l^{(i)}}$$

$$\psi_{mk} = \exp\left(-\frac{a_{mk}}{T}\right)$$

Oznake

a	energijski parametar međudjelovanja
ng	brojnost strukturnih grupa
nk	brojnost komponenti
q	površinski parametar molekule
Q	površinski parametar strukturne grupe
r	volumni parametar molekule
R	volumni parametar strukturne grupe
R	opća plinska konstanta
T	termodinamička temperatura
x	molarni udio komponente
X	brojčani udio strukturne grupe
γ	koeficijent aktivnosti komponente
Γ	koeficijent aktivnosti strukturne grupe
ν_{ki}	brojnost strukturne grupe k u molekuli i
Θ	površinski udio strukturne grupe

Podoznake

i, j, k, l, m oznaka komponente ili strukturne grupe

Nadoznake

C	konfiguracijski, kombinatorni entropijski doprinos
R	rezidualni, ostatni, entalpijski doprinos
(i)	čista tvar i , $x_i = 1$ (referentno stanje)

ASOG MODEL

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^S + \ln \gamma_i^G$$

$$\ln \gamma_i^S = 1 + \ln r_i - r_i$$

$$r_i = \frac{v_i}{\sum_{j=1}^{nk} x_j v_j}$$

$$\ln \gamma_i^G = \sum_{k=1}^{ng} v_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)})$$

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln \sum_{l=1}^{ng} X_l A_{kl} - \sum_{l=1}^{ng} \frac{X_l A_{lk}}{\sum_{m=1}^{ng} X_m A_{lm}}$$

$$\ln \Gamma_k^{(i)} = 1 - \ln \sum_{l=1}^{ng} X_l^{(i)} A_{kl} - \sum_{l=1}^{ng} \frac{X_l^{(i)} A_{lk}}{\sum_{m=1}^{ng} X_m^{(i)} A_{lm}}$$

$$X_l = \frac{\sum_{j=1}^{nk} x_j v_{lj}}{\sum_{j=1}^{nk} \left(x_j \sum_{k=1}^{ng} v_{kj} \right)}$$

$$X_l^{(i)} = \frac{v_{li}}{\sum_{k=1}^{ng} v_{ki}}$$

$$A_{kl} = \exp \left(m_{kl} + \frac{n_{kl}}{T} \right)$$

Oznake

m, n	energijski parametri međudjelovanja
ng	brojnost strukturnih grupa
nk	brojnost komponenti
r	parametar veličine molekule
T	termodinamička temperatura
x	molarni udio komponente
X	„veličinski” udio strukturne grupe (veličina grupe izražena je pomoću brojnosti atoma, v)
γ	koeficijent aktivnosti komponente
Γ	koeficijent aktivnosti strukturne grupe
v_i	brojnost atoma u molekuli i , ne računajući vodik
v_{ki}	brojnost atoma strukturne grupe k u molekuli i , ne računajući vodik (pri računanju energijskog doprinosa (G) vrijede sljedeće iznimke kod određivanja brojnosti: $v(\text{H}_2\text{O}) = 1,6$, $v(\text{CH}) = 0,8$, $v(\text{C}) = 0,5$)

Podoznake

i, j, k, l, m oznaka komponente ili strukturne grupe

Nadoznake

S	entropijski doprinos
G	energijski doprinos
(i)	čista tvar i , $x_i = 1$ (referentno stanje)

VAN LAAR MODEL

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

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

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

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